

1995-05-28

A Surface-enhanced Raman Spectroscopic Study on the Inhibition Mechanism of BMAT on Stainless Steel in Hydrochloric Acid Solutions

Yinghua Zha

Baoming Wei

Recommended Citation

Yinghua Zha, Baoming Wei. A Surface-enhanced Raman Spectroscopic Study on the Inhibition Mechanism of BMAT on Stainless Steel in Hydrochloric Acid Solutions[J]. *Journal of Electrochemistry*, 1995, 1(2): 152-158.

DOI: 10.61558/2993-074X.1276

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol1/iss2/4>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

用表面增强拉曼光谱研究BMAT 对不锈钢的缓蚀机理^①

查英华* 魏宝明 田中群 林昌健

(南京化工学院应用化学系, 南京 210009) (厦门大学化学系, 厦门 361005)

摘要 应用表面增强拉曼散射光谱(SERS)技术, 研究0.5% HCl 体系中缓蚀剂在18-8 不锈钢表面的吸附. 谱图是在不锈钢表面电沉积不连续Ag 颗粒条件下测得的. 缓蚀剂BMAT 通过电极表面与缓蚀剂中的N 原子, 以及苯并咪唑环的共轭大 π 键形成化学吸附, BMAT 斜卧于电极表面. 其烯丙基起到空间的阻碍的作用.

关键词 拉曼光谱, 不锈钢, 缓蚀

研究有机缓蚀剂在金属表面的取向, 对深入探讨缓蚀机理有重要意义. 以往多采用XPS、AES 等非现场表面谱的方法, 结合电化学测试结果来推测缓蚀剂的分子取向. 但这些非现场方法, 受环境影响很大, 测试结果不一定能反映真实情况. 随着光谱电化学的迅速发展, 使现场测试成为可能.

文献报道^[1~3], 利用表面增强拉曼散射(SERS) 效应与电化学方法结合可探讨各种有机分子对金属的缓蚀作用. 但具有高SERS 活性的金属只局限于Au、Ag 和Cu. 目前常采用电化学或真空蒸镀在Ag 或Au 电极上镀一层极薄的镀金属, 以获得该金属的增强光谱信号. Gui 等^[4]则在Fe 等过渡金属上电沉积Ag, 从而用SERS 研究铁表面的钝化膜.

本工作应用微区显微拉曼技术, 通过测量Ag 沉积的不锈钢电极表面的SERS 效应, 研究盐酸体系缓蚀剂的吸附行为.

1 实验方法

试样为18-8 奥氏体不锈钢, 成分见表1.

采用WF-III 微区腐蚀电位测试系统(厦门大学研制)测量电极表面的微区电位分布, 扫描双微电极采用Ag-AgCl 电极. 实验步骤参见文献[5], 电极电位以Ag-AgCl 电极为参比.

实验仪器为Jobin-Yvon 公司配有显微系统的U1000 型拉曼光谱仪, 采用美国Coherent Innova 200 型Ar⁺ 激光器和Spectra Physics 公司的164 型Ar⁺ 激光器, 激光线的波长为514.532 (绿光), 输出功率为60~300 mW, 电解池用有机玻璃制成. 应用激光拉曼微区显微技术, 即用聚焦系统把激光光斑缩小到10~20 μm 左右. Ag 电极的电化学ORC 粗糙处理及电解池的构造

^① 本文1994-07-28 收到初稿, 1994-09-10 收到修改稿; 厦门大学固体表面物理化学重点实验室资助项目

与文献[6]相同.

表1 18-8 不锈钢的化学成分

Tab. 1 The chemical composition of tested 18-8 SS

C	Cr	Ni	Si	Mn	P	S	Ti
0.03	18.18	8.95	0.76	0.36	0.03	0.01	0.29

2 结果与讨论

2.1 Ag 沉积对极化曲线的影响

图1示出在缓蚀剂的0.5% HCl 溶液中, 18-8 不锈钢电极未沉积Ag 和沉积Ag 以后的极化曲线. 如图, 两极化曲线的形状和变化趋势相同, 但沉积Ag 的AA 稍负(大约5 mV), 与Mengoli 等^[1]测得的结果一致. 说明, Ag 在18-8 不锈钢表面的沉积不影响其宏观电化学行为.

Ag 是一种贵金属, 一般情况下能稳定存在. 本实验测定的极化曲线电位范围内未发现Ag 的氧化还原峰. 其沉积的Ag 颗粒既不与电极形成合金, 也未显示出宏观的电偶腐蚀, 因此不影响18-8 钢的电化学行为.

电极表面沉积Ag 后的扫描电镜(SEM)形貌见图2. 可以看出, Ag 颗粒以不连续膜的形式沉积在不锈钢表面, 而且是分散的, 近似呈球形. 其颗粒的大小和数量会因沉积的时间, 即阴极通过的电量不同而有一些变化.

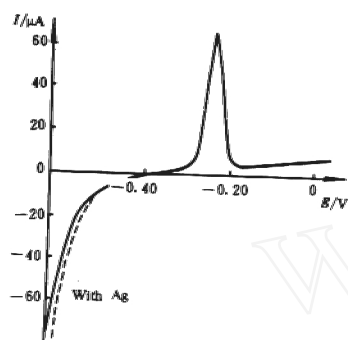


图1 沉积和未沉积Ag 的18-8 不锈钢电极在0.5% HCl+0.4 m mol/L BMAT 中的极化曲线

Fig. 1 Polarization curves of 18-8 SS with and without Ag electrodeposition in 0.5% HCl + 0.4 m mol/L BMAT



图2 电量为 $32 \text{ mC} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的Ag 沉积18-8 不锈钢表面的SEM 照片

Fig. 2 The SEM photograph of Ag electrodeposited on 18-8 SS surface with $32 \text{ mC} \cdot \text{cm}^{-2}$

2.2 缓蚀剂对 18-8 不锈钢电化学行为的影响

图 3 为 18-8 不锈钢在 0.5% HCl 溶液中加入与不加缓蚀剂时的极化曲线. 18-8 不锈钢在 0.5% HCl 溶液中阳极极化时出现钝化现象, 表面有钝化膜生成. 加入缓蚀剂以后, 在阳极极化区出现明显的电流峰. 我们认为相应的电极从强阴极极化开始起扫时, 电极表面的钝化膜基本被溶解, 缓蚀剂能有效地吸附在裸露的金属表面. 由于钝化膜须在“清洁”的电极表面上生成, 故在阳极极化下, 将有较大的阳极电流先将表面吸附的缓蚀剂推向溶液, 直至表面缓蚀剂分子几乎完全被推离电极, 阳极电流达到最大, 这对应于 5% HCl 溶液中, 奥氏体不锈钢上缓蚀剂的阳极脱附电位^[9]. 根据阴极极化曲线, BMAT 具有缓蚀作用, 它属于以阻滞阴极反应为主的吸附型缓蚀剂.

2.3 18-8 不锈钢在 BMAT 的 HCl 溶液中的拉曼光谱

图 4 是不同电位下, 18-8 不锈钢电极在 0.5% HCl 溶液中, 表面吸附了 BMAT 以后的 SERS 谱, 并与固体 BMAT 和纯 Ag 电极在该体系中 -350 mV 电位下的 SERS 谱比较. 可以看出, 纯 Ag 电极的谱图和 18-8 的较接近, 而与固体 BMAT 的谱图差别甚大.

表 2 列出图中各个谱峰的波数及其属性^[1-3, 9-11].

从表中还可看出, 咪唑环 C=N 伸缩振动、苯环 C-H 面内弯曲振动的相对强度都较强, 说明 BMAT 在电极表面的吸附取向是以垂直取向为主, 而面外振动形式较弱, 表明 BMAT 中的苯并咪唑环的共轭大 π 键与电极表面形成了 π 电子的配位键, 因此缓蚀剂是斜卧于电极表面上的. 图 5 是 18-8 不锈钢电极吸附 MBI (2-巯基苯并咪唑) 与吸附 BMAT 后的谱图比较, 两者的 SERS 谱很相似, 说明 MBI 和 BMAT 是以同一物种形式吸附在电极表面, 即 BMAT 中的烯丙基不参与吸附, 只起到空间阻碍的作用.

需要注意的是, 在固体 BMAT 的谱图中不出现 1180 cm^{-1} 的谱峰, 与其接近的强峰如 1236 cm^{-1} . 在 Ag 和 18-8 不锈钢的谱图上, 这个谱峰是相对最强的, 而且它的半峰宽异常大. 据此推测: 如此强且宽的谱峰很可能是 BMAT 分子的咪唑环振动峰 1236 cm^{-1} 由于环中的 N 原子和分子中的 S 原子与电极表面相互作用而位移的结果, 也可能是苯环以大 π 键形式作用于电极表面的结果. 但从吸附有 MBI 或 BMAT 电极的 SERS 谱的相似性看, 咪唑环上的 N 原子与电极表面相互作用的可能性似应更大.

从图中还可看到, 在电位 -0.50 ~ -0.00 V 范围内, SERS 谱的特征峰没有明显变化, 说明在所测电位范围内, BMAT 在电极表面的吸附没有改变.

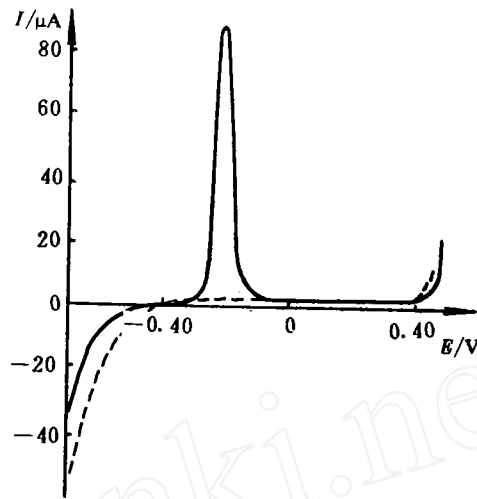


图 3 18-8 不锈钢在含与不含 BMAT 盐酸溶液中的极化曲线

Fig. 3 Polarization curve for 18-8 SS in 0.5% HCl with (—) and without (---) BMAT

对用Ag颗粒[岛]诱导产生拉曼表面增强效应的电极来说,激光束投射到电极表面上不外乎如下三个位置(图6).

1)激光束射到没有Ag颗粒的电极表面,不能诱导SERS效应. 2)激光束射到Ag颗粒边缘的表面上,测得的SERS谱图能反映缓蚀剂的吸附行为. 3)激光束完全射在Ag颗粒上,其激发得到的SERS谱并非希望的. 实验中可通过目镜观察调整激光束,使射入位置处于第二种情况. 根据在同一体系中纯Ag电极的SERS谱图(见图7)与不锈钢SERS谱图之间所存在的一些差别看,可推断对沉积Ag的不锈钢激光束并不完全射到Ag颗粒上,而是射到Ag颗粒边缘地点的可能性最大. 当然由此得到的拉曼谱图与Ag颗粒有一定的关系. 目前用现场拉曼光谱研究缓蚀剂在不锈钢表面的吸附还不能脱离Ag颗粒诱导的SERS效应.

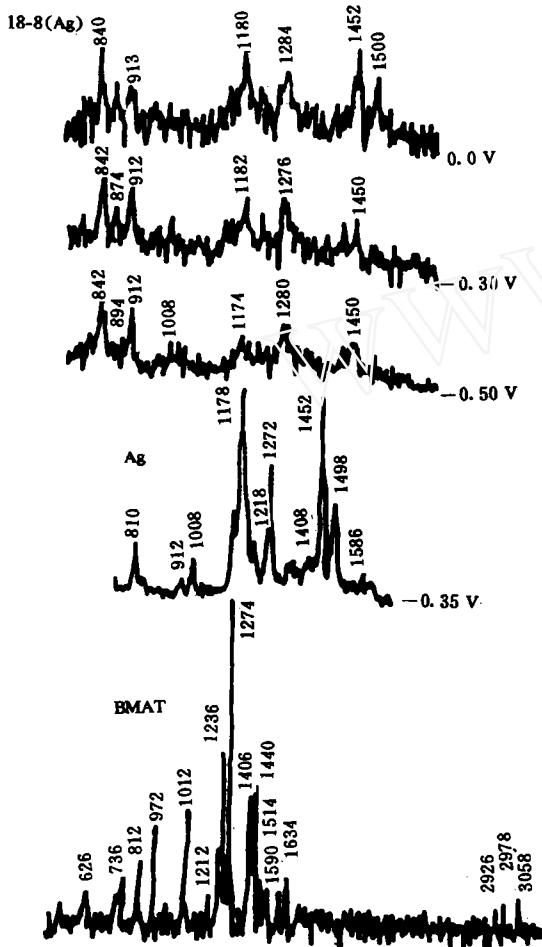


图4 18-8 不锈钢在0.5% HCl 溶液中不同电位下吸附BMAT的SERS谱
Fig. 4 SERS spectra of BMAT adsorbed on 18-8 SS in 0.5% HCl at different potential



图5 18-8 不锈钢在含BMAT(0.4 m mol/L, a)和MBI(1.0 m mol/L, b)溶液中的SERS谱
Fig. 5 SERS spectra of 18-8 SS in 0.5% HCl with BMAT (0.4 m mol/L, a) and MBI (1.0 m mol/L, b)

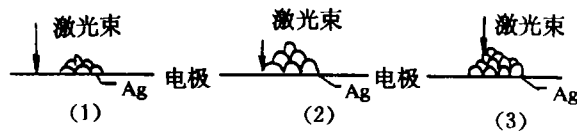


图6 激光束投射在18-8 不锈钢表面的三种位置
Fig. 6 The three different position of laser beam on 18-8 SS surface

表2 18-8 不锈钢中加入缓蚀剂后的Raman 谱归属

Tab. 2 Vibrational spectra of BMAT and Ag and 18-8 SS (Ag) in 0.5% HCl+4×10⁻⁴mol·L⁻¹BMAT (波数:cm⁻¹)

Classy	BMAT	Ag			
		-0.35 V	-0.50 V	-0.30 V	0.0 V
out-of-plane NH deformation	626(W)	658(M)			
out-of-plane C-H deformation(C ₆ H ₅)	736(M)				
C-S vibrating	812(S)	810(W)	842(M)	842(M)	840(M)
In-plane ring deformation		894(W)	874(M)		
In-plane ring deformation	972(W)	912(M)	912(M)	912(M)	918(M)
In-plane ring deformation(C ₆ H ₅)	1 012(S)	1 008(W)	1 006(W)		
		1 178(S)	1 174(S)	1 182(S)	1 180(S)
In-plane CH deformation(C ₆ H ₅)	1 212(W)	1 218(M)			
Ring stretching	1 236(S)				
In-plane CH deformation(C ₆ H ₅)	1 274(VS)	1 272(S)	1 280(S)	1 276(S)	1 284(S)
Ring stretching	1 406(S)	1 408(S)			
C=N vibrating	1 440(S)	1 452(S)	1 450(M)	1 450(M)	1 452(S)
C=C vibrating (C ₆ H ₅)	1 514(W)	1 496(W)			
C=C vibrating (C ₆ H ₅)	1 596(VW)	1 586(W)			
C=C vibrating (C ₂ H ₄)	1 634(W)				
C-H vibrating (CH ₂)	2 926(W)				
C-H vibrating (C ₆ H ₅)	2 978(W)				
C-H vibrating (C ₆ H ₅)	3 058(W)	3 062(M)			

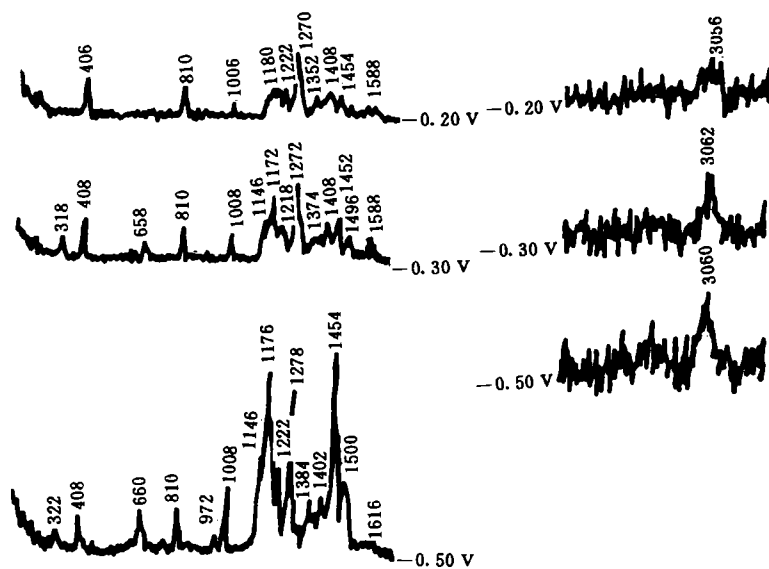


图7 Ag 电极在0.5% HCl+0.4 mol/L BMAT 溶液中的SERS 谱

Fig. 7 SERS spectras of Ag electrode in 0.5% HCl+0.4 mol/L BMAT

2.4 微区电位分布图的测量

由于沉积Ag的18-8不锈钢和Ag电极的SERS谱较相似,这就可能产生疑问:即测到的SERS谱是否反映了不锈钢表面的信息,以及缓蚀剂在18-8不锈钢表面的取向会不会受到Ag颗粒的影响而改变?以下从微区腐蚀的电位分布进一步讨论这个问题.

图1已表明,沉积在不锈钢表面的Ag颗粒之间虽未呈腐蚀电偶,但可采用微区电位扫描方法测量由18-8不锈钢和纯Ag丝组成的电偶电位差,并通过电偶作用研究缓蚀剂在表面的吸附行为,得到的结果见图8.

可以看出,当电极浸入0.5% HCl溶液1 min后,即有很高的腐蚀电位峰出现.最高点的电位达2.1 mV,电极中嵌入的Ag丝被阴极保护,说明电极发生了电偶腐蚀.

加入缓蚀剂后,18-8不锈钢和Ag丝之间的电位差明显减小,说明BMAT不仅能有效地吸附在18-8不锈钢表面和Ag丝上,而且这种吸附在1 min内便可完成.

由此说明,SERS谱应能反映缓蚀剂在18-8不锈钢表面的吸附行为.然而,关于缓蚀剂分子在18-8不锈钢表面的吸附取向是否受到Ag颗粒的影响,目前还未能证实.

3 结论

通过SERS谱图和极化曲线的测量,可以获得关于缓蚀剂在18-8不锈钢表面的吸附行为的有用信息,缓蚀剂在不锈钢表面的SERS谱图可通过在不锈钢表面沉积不连续的Ag颗粒得到.

BMAT在18-8不锈钢表面的吸附是通过金属表面与缓蚀剂中的N原子产生化学吸附,以及苯并咪唑环的共轭大 π 键的化学吸附共同完成的.BMAT和烯丙基是通过空间阻碍作用来加强缓蚀作用.缓蚀剂在不锈钢表面的吸附可能是采用斜卧的方式.

A Surface-enhanced Raman Spectroscopic Study on the Inhibition Mechanism of BMAT on Stainless Steel in Hydrochloric Acid Solutions

Zha Yinghua Wei Baoming

(Nanjing Institute of Chemical Technology, Nanjing 210009)

Tian Zhongqun Lin Changjian

(Xiamen University, Xiamen 361005)

Abstract The absorption of some nitrogen and sulfur compounds such as BMAT on 18-8

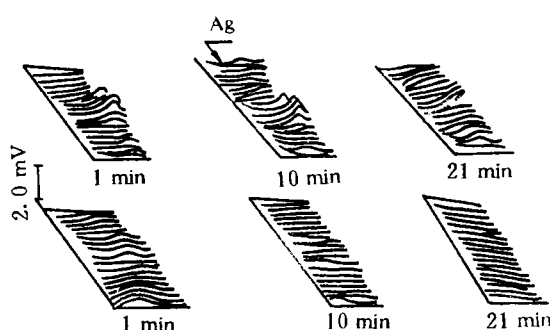


图8 18-8 不锈钢在不含(上部)和含BMAT(下面)的微区电位分布

Fig. 8 The potential distribution maps of 18-8 SS in solution without (up) and with BMAT (down.)

stainless steel (SS) in 0.5% HCl were investigated by surface enhanced Raman scattering (SERS) spectroscopy. The SERS spectra of BMAT adsorbed on SS were measured using a SS electrodeposited with discontinuous silver micro-islands. The results show that the inhibitor, BMAT, is chemisorbed on the SS surface through the N atom. Under the influence of π -electron interaction, BMAT can be adsorbed on SS surface at an angle. The allyls in BMAT molecules play the role of steric hindrance in the inhibition effect.

Key words Raman spectroscopy, stainless steel, inhibition

References

- 1 Fleischmann M, Hill I R, Mengoli G et al. A comparative study of the efficiency of some organic inhibition for the corrosion of copper in aqueous chloride media using electrochemical and surface enhanced Raman scattering techniques. *Electrochim. Acta*, 1985, 30:879
- 2 Thierry D, Leygraf C. Simultaneous Raman spectroscopy and electrochemical studied of corrosion inhibiting molecules on copper. *J. Electrochem. Soc.*, 1985, 132:1 009
- 3 Mengoli G, Musiani M M, Fleischmann M et al. An electrochemical and SERS investigation of the influence of PH on the effectiveness of some corrosion inhibitors of copper. *J. Electroanal. Chem.*, 1987, 217:187
- 4 Gui J, Devine T M. In Situ vibrational spectra of the passive film on iron in buffered borate solution corrosion science. *Corrosion Science*, 1991, 32:1 105
- 5 田昭武等编著. 电化学实验方法进展. 厦门:厦门大学出版社, 1988, 256
- 6 Tian Z Q, Fleischmann M. *Chem. J. Chinese Univ.*, 1989, 5:265
- 7 Mengoli G, Musiani M M, Fleischmann M et al. Enhanced Raman scattering from iron electrodes, *Electrochim. Acta*, 1987, 32:1 239
- 8 潘献辉. 不锈钢盐酸洗缓蚀剂的研究:[硕士学位论文]. 南京:南京化工学院, 1990
- 9 Jun Uehara, Kunitsugu Aramaki. A surface enhanced Raman spectroscopy study on adsorption of some sulfur-containing corrosion inhibitors on iron in hydrochloric acid solutions. *J. Electrochem. Soc.*, 1991, 138:3 255
- 10 Jun Uehara, Hirishi nishihara, Kunitsugu Aramaki. An investigation of adsorption and orientation of some nitrogen compounds at iron surface in an acid solution by surface-enhanced scattering spectroscopy. *J. Electrochem. Soc.*, 1990, 137:2 677
- 11 Tornkvist C, Thiény D, Liedberg B et al. Methyl substitution in benzotriazole and its influences on surface structure and corrosion inhibition. *J. Electrochem. Soc.*, 1985, 136:58