

2008-08-28

Corrosion Inhibition of Self-assembled Films on Iron by Electrochemical Impedance Spectroscopy

Yuan-yuan FENG

Shen-hao CHEN

Juan-juan ZHOU

Wen-juan GUO

Recommended Citation

Yuan-yuan FENG, Shen-hao CHEN, Juan-juan ZHOU, Wen-juan GUO. Corrosion Inhibition of Self-assembled Films on Iron by Electrochemical Impedance Spectroscopy[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2008 , 14(3): 343-346.

DOI: 10.61558/2993-074X.1919

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol14/iss3/23>

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.

铁表面自组装缓蚀功能膜的电化学阻抗谱研究

冯媛媛^{1, 2*}, 陈慎豪², 周娟娟², 郭文娟^{2, 3}

(1. 曲阜师范大学化学科学学院, 山东 曲阜, 273165;

2. 山东大学化学与化工学院, 山东 济南, 250100;

3. 济南大学化学化工学院, 山东 济南, 250022)

摘要: 在铁表面自组装十四烷基胺膜, 研究该膜在 0.5 mol/L H₂SO₄ 溶液中对铁的缓蚀性能. 电化学阻抗谱测试表明, 随着组装时间的延长, 缓蚀性能也随之增强, 最大缓蚀效率为 68.7%. 而以十二烷基硫醇和十四烷基胺修饰的混合膜则更为致密、稳定, 对铁的缓蚀能力也明显优于仅以十二烷基硫醇或十四烷基胺修饰的单一膜, 其缓蚀效率可提高至 78.2%.

关键词: 铁; 自组装; 缓蚀; 电化学阻抗谱

中图分类号: O646

文献标识码: A

自组装技术是近年来迅速发展的表面成膜技术, 利用有机分子在金属表面自发吸附能形成的高度有序、排列紧密的分子膜^[1-2], 有效防止溶液向金属表面的迁移和传输, 从而对基底金属起到保护作用.

铁是现代工业生产中广泛使用的材料之一, 每年因钢铁腐蚀造成的损失严重, 因此关于铁的缓蚀性能研究有着重要的实际意义. 铁是 VIII 族元素, 最外层电子排布为 3d⁶4s², 而烷基胺和烷基硫醇分子均为长链有机分子, 其活性头基 -NH₂ 和 -SH 的 N 和 S 原子均含有孤对电子, 理论上这类化合物可以与铁成键^[3], 有可能在铁表面发生化学吸附形成自组装膜. 本文研究了十四烷基胺自组装膜在 0.5 mol/L H₂SO₄ 溶液中对铁的缓蚀作用, 以及十四烷基胺和十二烷基硫醇混合膜的缓蚀性能.

1 实验

铁电极直径 2.0 mm (>99.9%, Aldrich), 每次使用前均依次用 SiC 金相砂纸 (600#~2500#) 打磨, 然后用 0.5 μm 的金刚石磨料在抛光机上抛至镜面光亮, 再依次经丙酮, 无水乙醇和 Milli-Q 超纯水超声清洗 10 min, 高纯氮气吹干后备用.

十四烷基胺与十二烷基硫醇 (Aldrich 公司), 使用前未经进一步处理. 其组装成膜的乙醇溶液浓度为 10 mmol/L. 混合膜的制备是先将铁电极浸入十四烷基胺, 再浸入十二烷基硫醇的乙醇溶液分别经一定时间后而得.

电化学测试采用常规三电极体系, 参比电极为饱和甘汞电极 (SCE), 铂电极为辅助电极. 阻抗测试使用 M6 测试系统 (ZAHNER, 德国), 频率范围 60 kHz~0.1 Hz 正弦扰动电压为 5 mV. 实验温度 20±1℃.

2 结果与讨论

2.1 十四烷基胺单一自组装膜的电化学阻抗谱 (EIS)

图 1 表示 20℃ 时, 空白铁电极和十四烷基胺经不同自组装时间成膜的铁电极在 0.5 mol/L H₂SO₄ 溶液中的 Nyquist 图. 由图可见, 各容抗弧的形状都大体相似, 电极的电荷传递电阻及其双电层电容容抗弧的大小和形状与电极的表面状态密切相关^[4-5], 其半圆的偏离程度常被称为“弥散效应”. 被十四烷基胺自组装膜覆盖的铁电极其电荷传递电阻大于空白铁电极的, 说明该膜的存在对铁

的表面起有一定的阻挡效应,能够有效地防止铁腐蚀反应的发生.而且,随着组装时间的延长,该膜的容抗弧直径增大,亦即电荷传递电阻增大.作者认为这可能是随着组装时间的延长,吸附的有机分子稳定性增强,从而自组装膜的稳定性和致密性也都随之增强.

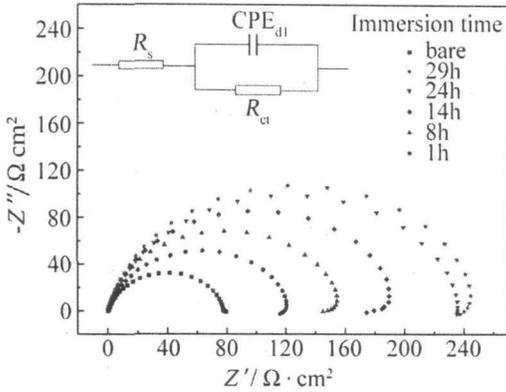


图 1 空白铁电极和十四烷基胺自组装膜覆盖的铁电极在 0.5 mol/L H₂SO₄ 溶液中的电化学阻抗谱
实验温度: 20°C

Fig 1 Nyquist spectra of the bare iron electrode and n-tetradecylamine-covered iron electrodes in 0.5 mol/L H₂SO₄ solutions at 20°C (equivalent circuit used to fit the impedance was inserted and the immersion time was marked)

以烷基链作为一层屏障可以有效地防止电解质的腐蚀性离子直接与电极表面接触.如果该层屏障非常致密和有序,对基底就会有完好的保护能力,同时也能表现出理想双电层的行为.但实际上,在烷基胺分子于铁表面发生吸附的过程中,自组装膜难免出现缺陷.因此,这里采用常相位角元件(CPE)来代替双电层电容^[6-7],并以 Randles 这一简单的等效电路对图 1 阻抗谱作拟合(见图 1 插图).其中, R_s 表示溶液电阻, R_{ct} 代表电荷传递电阻, CPE_{dl} 为常相位角元件,它的导纳和阻抗可分别表示为^[9]:

$$Y_{CPE} = Y_0 (\omega)^n \quad \text{和} \quad Z_{CPE} = \frac{1}{Y_0} (\omega)^{-n} \quad (1)$$

式中, Y₀ 与电容 C 一样,总取正值; n 是无量纲的指数. ω 是角频率.容抗弧的压缩程度取决于 CPE 的 n 值,当 n=1 时, CPE 的行为类似于纯电容.

缓蚀效率 (Inhibition efficiency) 可按下式计算^[4]:

$$IE\% = \frac{R_{ct} - R_{ct}'}{R_{ct}} \times 100\% \quad (2)$$

对自组装膜覆盖的铁电极 R_{ct} 和 R'_{ct} 分别表示空白铁电极和表面覆盖自组装膜的铁电极的电荷传递电阻.从表 1 拟合计算结果即可看出,十四烷基胺的最大缓蚀效率达 68% 左右.

2.2 混合自组装膜的电化学阻抗谱

图 2 示出空白铁电极、表面覆盖单一十四烷基胺和十二烷基硫醇自组装膜以及两者混合自组装膜的铁电极的电化学阻抗谱.如图可见,各阻抗谱的谱线形状都很相似,但混合膜的电荷传递电阻要明显高于任一种单一膜.而且,组装时间较长的混合膜,其电荷传递电阻大于组装时间较短的混合膜,如 C₁₄NH₂ (8h) + C₁₂SH (12h),即先在烷基胺溶液中组装 8 h 再于烷基硫醇溶液中组装 12 h 后形成的混合膜,其电荷传递电阻为 78.2%,比 (C₁₄NH₂ (1 h) + C₁₂SH (6 h) 的 (74.8%) 要大一些.这可能是因为铁电极在十四烷基胺溶液中成膜过程中,由于长烷基链较为柔软,发生了不同程度的倒伏,致使膜中不可避免地存在缺陷^[10].但经过后续十二烷基硫醇进一步修饰后,由于 -SH 与铁有强烈的键合作用^[11],因而烷基硫醇分子有可能穿过烷基胺膜中的缺陷到达铁表面,依靠其活性头基强烈吸附在铁表面形成混合膜.以上表明,当混合膜在电极表面的覆盖度明显高于单一膜的覆盖度,它们的存在可以有效地防止侵蚀性离子与铁表面的直接接触,对铁表面起到很好的保护作用.并且覆盖度也随组装时间的延长而增加,缓蚀效率因此而增强.

根据图 2 作 Randles 等效电路拟合,计算结果如表 1 所列.

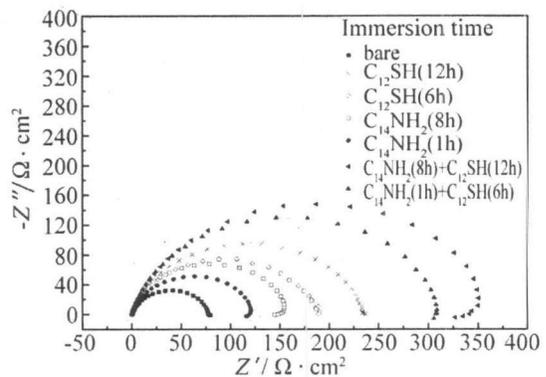


图 2 空白铁电极和表面覆盖单一或混合自组装膜的铁电极的电化学阻抗谱

Fig 2 Nyquist impedance spectra of the bare iron electrode and electrodes covered with single or mixed self-assembled films

表 1 覆盖不同自组装膜的铁电极的常相位角元件、电荷传递电阻和缓蚀效率
Tab 1 CPE_{dl}, R_{ct} and η_E of the iron electrodes covered with different self-assembled films

Inhibitor	Immersion time/h	CPE _{dl}		R _{ct} /Ω · cm ²	η_E /%
		Y ₀ /Ω ⁻¹ · cm ⁻² · s ⁿ	n (0~1)		
bare		2.80 × 10 ⁻⁶	0.88	77.5	
n-tetradecylamine (C ₁₄ NH ₂)	1	1.73 × 10 ⁻⁶	0.88	121.7	36.3
	8	5.60 × 10 ⁻⁷	0.91	155.6	50.2
	14	1.39 × 10 ⁻⁶	0.90	193.7	60.0
	24	1.51 × 10 ⁻⁶	0.88	237.5	67.4
	29	1.32 × 10 ⁻⁶	0.90	247.5	68.7
C ₁₂ SH (6h)		1.66 × 10 ⁻⁶	0.85	188.4	58.9
C ₁₂ SH (12h)		5.38 × 10 ⁻⁷	0.89	232.0	66.6
C ₁₄ NH ₂ (1h) + C ₁₂ SH (6h)		8.87 × 10 ⁻⁷	0.90	307.1	74.8
C ₁₄ NH ₂ (8h) + C ₁₂ SH (12h)		7.25 × 10 ⁻⁷	0.87	355.4	78.2

3 结 论

十四烷基胺可在铁表面形成缓蚀性能较好的自组装膜,且其缓蚀性能随着组装时间的延长而增强。而以十二烷基硫醇和十四烷基胺修饰的混合膜则更为致密、稳定,对铁的缓蚀作用也明显优于仅以十二烷基硫醇或十四烷基胺修饰的单一膜。

参考文献 (References):

- [1] Dong S J (董绍俊), Che G L (车广礼), Xie Y W (谢远武). Chemically modified electrodes[M]. Beijing: Science Press, 2003. 571.
- [2] Uman A. Formation and structure of self-assembled monolayers[J]. Chem Rev, 1996, 96, 1533-1554.
- [3] Dong J H (董俊华), Song G L (宋光铃), Cao C N (曹楚南), et al. Study of corrosion inhibition of thiourea and its derivatives on iron[J]. Acta Phys-Chim, 1996, 12 (3): 252-258.
- [4] Ma H Y, Yang C, Chen S H, et al. Electrochemical investigation of dynamic interfacial processes at 1-octadecanethiol modified copper electrodes in halide-containing solutions[J]. Electrochim Acta, 2003, 48, 4277-4289.
- [5] McCafferty E. On the determination of distributed double-layer capacitances from Cole-Cole plots[J]. Corros Sci, 1997, 39, 243-254.
- [6] Khaled K F, Hackeman N. Investigation of the inhibitive effect of ortho-substituted anilines on corrosion of iron in 0.5 M H₂SO₄ solutions[J]. Mater Chem Phys, 2003, 82, 949-960.
- [7] Guo W J, Chen S H, Feng Y Y, et al. Investigations of triphenyl phosphate and bis-(2-ethylhexyl) phosphate self-assembled films on iron surface using electrochemical methods Fourier transform infrared spectroscopy and molecular simulations[J]. J Phys Chem C, 2007, 111, 3109-3115.
- [8] Maranhão S L A, Guedes I C, Anaissi F J, et al. Electrochemical and corrosion studies of poly(nickel-tetraaminophthalocyanine) on carbon steel[J]. Electrochim Acta, 2006, 52, 519-526.
- [9] Ma H Y, Cheng X L, Li G, et al. The influence of hydrogen sulfide on corrosion of iron under different conditions[J]. Corros Sci, 2000, 42, 1669-1683.
- [10] Guo W J, Chen S H, Huang B D, et al. Protection of self-assembled monolayers formed from triethyl phosphate and mixed self-assembled monolayers from triethyl phosphate and cetyltrimethyl ammonium bromide for copper against corrosion[J]. Electrochim Acta, 2006, (52): 108-113.
- [11] Zhang H P, Romero C, Baldelli S. Preparation of alkanethiol monolayers on mild steel surfaces studied with sum frequency generation and electrochemistry[J]. J Phys Chem B, 2005, 109, 15520-15530.

Corrosion Inhibition of Self-assembled Films on Iron by Electrochemical Impedance Spectroscopy

FENG Yuan-yuan^{1, 2*}, CHEN Shen-hao², ZHOU Juan-juan², GUO Wen-juan^{2, 3}

(1. Department of Chemistry, Qufu Normal University, Qufu 273165, Shandong China;

2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University, Jinan 250100, Shandong China;

3. School of Chemistry and Chemical Engineering, University of Jinan, Jinan 250022, Shandong China)

Abstract: The self-assembled films of tetradecylamine were formed on iron surface and the inhibition ability of which for iron corrosion in 0.5 mol/L H₂SO₄ solutions was studied by electrochemical impedance spectroscopy technique. Results indicated that longer immersion time would result in stronger inhibition ability of the films. The maximal inhibition efficiency(IE) of the tetradecylamine films was 68.7%. When the tetradecylamine films were modified by dodecylthiol, the mixed films became denser and more stable, thus the inhibition ability increased remarkably. The η of the mixed films increased to 78.2%.

Key words: iron; self-assembled films; corrosion inhibition; electrochemical impedance spectroscopy

重 要 更 正

本刊 2008年 14卷第 2期中、英目次因排版失误,校对不慎,错将以下作者论文标题置于“研究简报”栏下:

- 烧结温度对 Ru-Ir-Sn氧化物阳极涂层性能的影响 嵇雷,王均涛,许立坤,刘文彬,薛桂林
- 锰离子掺杂对 LiCoPO₄性能的影响 栗欢欢,杨晓亮,魏进平,周震,阎杰
- 铁掺杂 TiO₂纳米管阵列制备及其光电化学性质
..... 李静,孙岚,庄惠芳,王成林,杜荣归,林昌健
- 纳米金膜电极上 CN⁻吸附的电化学和原位红外反射光谱研究 甄春花,范纯洁,孙世刚
- 基于 USB接口的有机涂层耐蚀性能快速测试仪 卓向东,林昌健

以上论文,均应正式列入本刊“研究论文”栏目,特此郑重更正,并向各位作者致以深切歉意,敬祈各方宥谅。

《电化学》编辑部
2008年 6月