

2012-02-28

Ag Nanoparticles Self-assembled Films on Iron Surface and Their Inhibition Properties

ZHANG Zhe

College of chemistry and bioengineering, Guilin University of Technology, Guilin, Guangxi 541004, PR China; zhangzhe@sdu.edu.cn

JIA Ming-Zi

RUAN Le

Recommended Citation

ZHANG Zhe, JIA Ming-Zi, RUAN Le. Ag Nanoparticles Self-assembled Films on Iron Surface and Their Inhibition Properties[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2012, 18(1): Article 15.

DOI: 10.61558/2993-074X.2886

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol18/iss1/15>

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.

铁表面银纳米粒子自组装膜及其缓蚀性能研究

张哲*, 贾明子, 阮乐

(桂林理工大学化学与生物工程学院, 广西 桂林 541004)

摘要: 应用化学还原法于水溶液中制备银纳米粒子. 在十二烷基硫醇的保护下, 将银纳米粒子从水相转移到甲苯相, 并将处理好的铁电极浸泡在含有十二烷基硫醇保护的银纳米粒子/甲苯溶液中, 制得十二烷基硫醇/银纳米粒子自组装混合膜. 电化学方法如交流阻抗谱(EIS)、极化曲线等研究该自组装膜在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 溶液中的缓蚀作用. XPS 测试证实该自组装膜十二烷基硫醇和银纳米粒子之存在.

关键词: 银纳米粒子; 铁; 自组装; 缓蚀剂

中图分类号: O646.6

文献标识码: A

在金属表面自组装纳米粒子可以改善金属的缓蚀性能, 但目前有关此方面的研究尚在起步阶段, 国内外均鲜见报道^[1-4], 尤其是银纳米粒子的组装, 至今仅见两篇金属表面自组装银纳米粒子膜的相关报道^[5-6]. 所以深入开展此方向的研究具有一定的创新性. 本文尝试在铁表面组装银纳米粒子形成有机物/银纳米粒子自组装混合膜, 应用电化学方法研究硫醇/银纳米粒子自组装混合膜对铁的缓蚀效果. TEM 及 XPS 等表征该自组装膜的形貌成分及纳米粒子的尺寸大小. 结果表明, 铁表面形成的硫醇/银纳米粒子自组装混合膜对铁有很好的缓蚀作用.

1 实验方法

1.1 原料及制备

铁电极($\phi = 2 \text{ mm}$)由高纯铁棒制成(纯度 > 99.9%, 美国 Aldrich 化学试剂公司). 每次实验前依次用 800#, 1600# 和 2000# SiC 金相砂纸打磨至镜面光, 迅速用超纯水冲洗干净, 放入无水乙醇中超声清洗 2 min, 高纯氮气吹干后备用.

银金属纳米粒子的制备^[7]: 将 $0.2 \text{ mL } 38.8 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 柠檬酸钠溶液与 $10 \text{ mL } 2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硝酸银溶液混合(柠檬酸钠起稳定剂的作用). 剧烈搅拌下, 缓慢滴加 $1.5 \text{ mL } 112 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硼氢化钠水溶液, 溶液瞬间变成黄绿色. 将生成的胶体银溶液

静置 4 h, 以使剩余的硼氢化钠全部分解. 在搅拌下加入 $10 \text{ mL } 1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 十二烷基硫醇(DDT)/乙醇溶液, 水溶液变成灰白色, 再加入 5 mL 甲苯, 搅拌 3 min. 此时可见甲苯层变成黄绿色, 而水溶液澄清, 银纳米粒子已经转移到甲苯相.

DDT 自组装膜及 Ag 纳米粒子自组装膜的制备: 将打磨好的铁电极分别浸泡在 DDT/甲苯溶液和含有贵金属纳米粒子的甲苯溶液中至所需组装时间, 分别为 1, 4 和 16 h. 组装好后, 将电极取出, 迅速用超纯水和无水乙醇冲洗电极表面, 氮气吹干, 放入电解池中备用.

1.2 分析测试

电化学阻抗谱、极化曲线测试以及阻抗谱的拟合均使用 IM6 电化学工作站(德国 Zahner 公司). 阻抗谱的测试选择: 开路电位, 正弦微扰施加振幅 5 mV , 频率范围 $60 \text{ kHz} \sim 0.1 \text{ Hz}$ 或 $60 \text{ kHz} \sim 0.02 \text{ Hz}$, 自高频向低频扫描.

TEM 实验使用 Hitachi H-800 透射电子显微镜. 将制备好的 Ag 纳米粒子溶液滴加在覆盖有有机膜的铜网上, 自然干燥后进行测试. 加速电压为 100 kV .

X 射线光电子能谱(XPS)测试使用 PHI 5300 ESCA(Perkin-Elmer, USA)系统, 激发源为 $\text{AlK}\alpha$ 靶, 光电子能 1487.6 eV . 电压 12.5 kV , 起飞角 45° , 分辨率大于 0.1 eV . 实验前将系统抽真空至

1.33×10^{-8} Pa. 测试样品的基底为纯铁片(12 mm × 12 mm × 2 mm, 99.9%), 表面处理同上述铁电极.

2 结果与讨论

2.1 银纳米粒子的 UV-Vis 光谱和 TEM 测试

将 DDT 保护的银纳米粒子甲苯溶液置于 1 cm 宽的石英比色皿中, 以甲苯为参比溶液作紫外光谱测试. 由图 1 可见, 435 nm 处显示出典型的银纳米粒子吸收峰^[8]. 图 2 为甲苯溶液中银纳米粒子的 TEM 照片. 可以看出银纳米粒子的分布比较均匀, 且均为球形, 大小在 20 nm 左右. 据图, 即可直观地看到银纳米粒子的形成和存在.

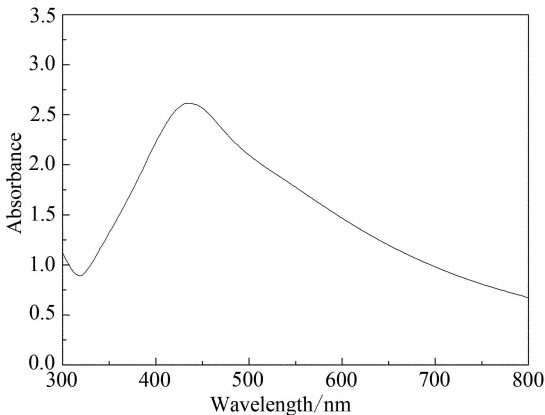


图 1 DDT 保护的银纳米粒子甲苯溶液的紫外可见光谱

Fig. 1 UV-Visible absorption spectrum of DDT-protected Ag nanoparticles in toluene solution

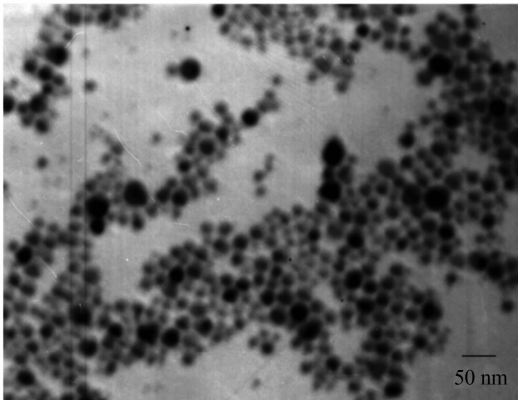


图 2 DDT 保护的银纳米粒子的 TEM 照片

Fig. 2 TEM image of DDT-protected Ag nanoparticles

2.2 电化学测试

图 3 是纯铁电极在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 电解液中的 Nyquist 阻抗图谱及其拟合的等效电路. 其中, R_{ct} 和 R_s 分别代表电极表面的电荷传递电阻和溶液电阻. 鉴于图中所示的容抗弧并非规则的半圆, 此处用相位角元件(CPE)替代理想电容^[9], 以求拟合结果的准确性. CPE 的导纳或阻抗都是频率的函数, 关系式为:

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

式中, Y_0 为 CPE 的参数, ω 是角频率, n 是无量纲的指数. 覆盖自组装膜的铁电极的缓蚀效率可用下式计算:

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

式中 R_{ct} 和 R'_{ct} 分别表示纯铁电极和表面覆盖自组装膜的铁电极的电荷传递电阻.

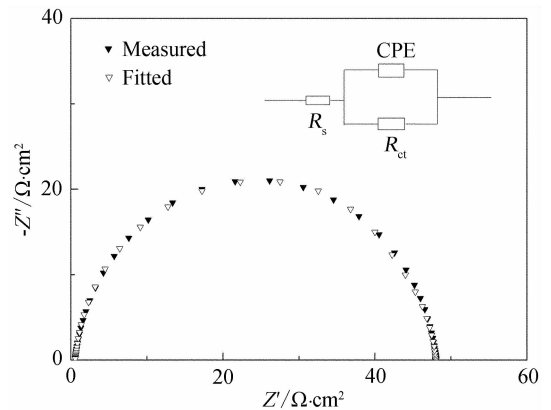


图 3 纯铁电极在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 电解液中的 Nyquist 阻抗及其等效电路

Fig. 3 Nyquist impedance spectra of the bare iron electrode in $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ and its equivalent circuit

图 4 分别为 DDT 修饰的铁电极(A)和以 DDT 保护的银纳米粒子修饰的铁电极(B)的 Nyquist 阻抗谱. 组装时间分别为 1、4 和 16 h. 如图可见, 随着浸泡时间的延长, 对应的电荷传递电阻增大, 缓蚀效率也随之增加. 原因是浸泡时间越长, 越多的分子吸附在铁表面上, 从而对铁也就有更好的缓蚀作用. 表 1 列出以图 3 等效电路拟合图 4 谱线得出的相关参数和缓蚀效率. 据图 4A 知, 当铁电极的表面被 DDT 自组装膜覆盖后, 容抗弧的直径比纯

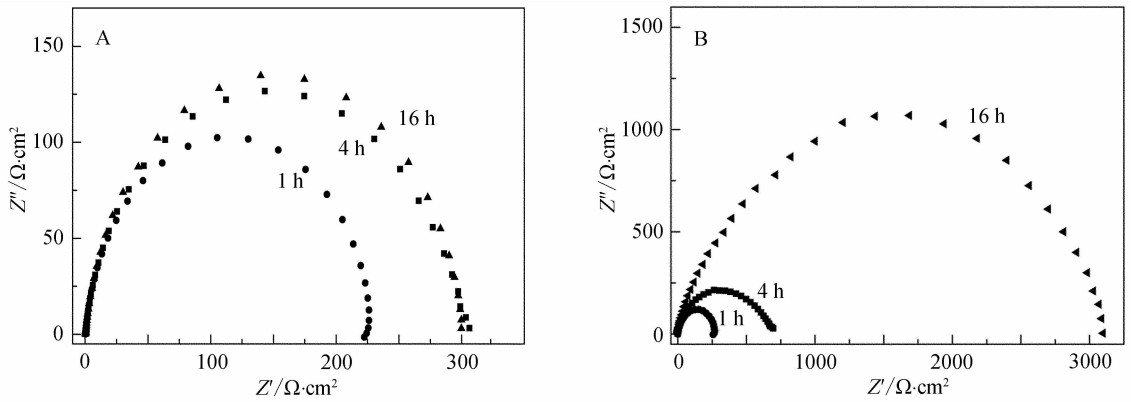


图 4 DDT 修饰的铁电极 (A) 和 DDT 保护的银纳米粒子修饰的铁电极 (B) 的 Nyquist 图谱

Fig. 4 Nyquist impedance spectra of the DDT modified iron electrode (A) and the DDT-protected Ag nanoparticles modified iron electrodes (B)

表 1 依据图 3 等效电路拟合图 4 谱线得出的相关参数以及其缓蚀效率

Tab. 1 The parameters evaluated by fitting the impedance spectra in Fig. 4 using the equivalent circuit in Fig. 3 and the inhibition efficiency (IE)

| Inhibitor | Assembling time/h | CPE | | $R_{ct}/\Omega \cdot \text{cm}^2$ | IE/% |
|------------------|-------------------|--|---------------|-----------------------------------|------|
| | | $Y_0 \times 10^{-7}/(\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^n)$ | $n(0 \sim 1)$ | | |
| Bare | | 8.6 | 0.93 | 48.1 | |
| DDT | 1 | 7.7 | 0.93 | 222.9 | 78.4 |
| | 4 | 7.2 | 0.91 | 300.6 | 84.0 |
| | 16 | 6.5 | 0.92 | 302.0 | 84.1 |
| Ag nanoparticles | 1 | 6.2 | 0.90 | 273.4 | 82.4 |
| | 4 | 1.3 | 0.85 | 610.7 | 92.1 |
| | 16 | 0.4 | 0.84 | 2868.3 | 98.3 |

铁电极的(图 3)明显增加,表明该自组装膜更能有效抑制铁的腐蚀.随着组装时间的延长,前者容抗弧半径变大,即膜的保护能力更高.在相同的组装时间下,由 DDT 保护的银纳米粒子自组装混合膜的 R_{ct} 又比 DDT 自组装单层膜的大,当浸泡时间达到 16 h 后,自组装膜的缓蚀效率达到最大值,为 98.3%.由此可见,银纳米粒子的加入对 DDT 自组装膜的缓蚀效率提高起了决定性的作用.分析其原因,可能是随着自组装时间的增加,金属纳米粒子逐渐填补了 DDT 自组装膜的缺陷,使该膜变得更加致密、稳定,从而增强了膜对铁的保护作用.

图 5 是纯铁电极和以 DDT 保护的银纳米粒子修饰的铁电极的极化曲线.可以看到,随着浸泡时间的延长,大部分电极的腐蚀电位向正方向移动,阴极和阳极电流密度都有较大幅度的减小,说明

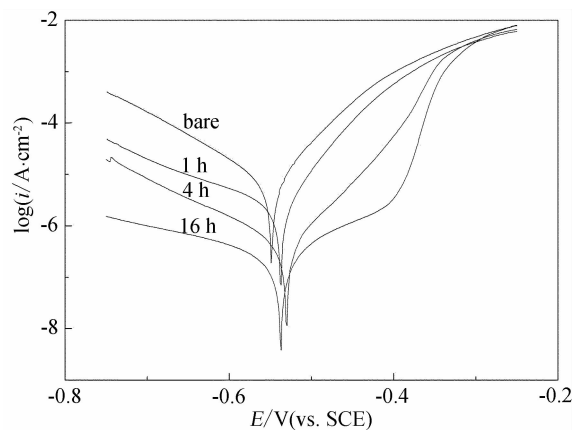


图 5 纯铁电极和以 DDT 保护的银纳米粒子修饰的铁电极在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 中的极化曲线

Fig. 5 Polarization curves of the bare iron electrode and the DDT-protected Ag nanoparticles modified iron electrodes in $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ solution

二者的电极反应均被抑制. 在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 中, 铁表面发生的反应包括铁的阳极溶解和氢离子的阴极还原. 而金属纳米粒子自组装膜的存在则阻止了氢气的析出和铁的溶解. 自组装膜的缓蚀效率可由下式计算:

$$IE\% = \left(1 - \frac{i_{\text{corr}}}{i_{\text{corr}}^0}\right) \times 100\% \quad (3)$$

式中 i_{corr}^0 和 i_{corr} 分别代表纯铁电极和自组装膜修饰的铁电极的腐蚀电流密度. 表 2 同时列出实验测定的腐蚀电位 (E_{corr})、腐蚀电流密度 (i_{corr}) 以及按上式计算的 $IE(\%)$. 结果与从电化学阻抗谱得出的数据相吻合.

表 2 纯铁电极和以 DDT 保护的银纳米粒子修饰的铁电极的极化参数及由式 3 计算的缓蚀效率

Tab. 2 Polarization parameters of the bare iron electrode and the DDT-protected Ag nanoparticles modified iron electrodes as well as the IE calculated by Formula 3

| Inhibitor | Immersion time/h | $E_{\text{corr}}/\text{mV}$ | $I_{\text{corr}}/\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ | $IE/\%$ |
|------------------|------------------|-----------------------------|--|---------|
| Bare | | -549 | 7.80 | |
| Ag nanoparticles | 1 | -537 | 1.27 | 83.7 |
| | 4 | -530 | 0.40 | 94.9 |
| | 16 | -537 | 0.15 | 98.1 |

2.3 银纳米粒子自组装膜的 XPS 测试

图 6 示出, 铁片上以 DDT 保护的银纳米粒子自组装膜(组装时间 1 h)的高分辨 XPS 图谱. 可以清晰地看到 Ag 3d_{3/2} 和 Ag 3d_{5/2} 的光电子发射峰(A), 对应结合能分别为 374.44 eV 和 368.47 eV, 而出现在 162.87 eV 处(B)的发射峰则表征以 DDT 保护的银纳米粒子自组装膜中的 S 2p 发射峰^[10]. 本实验测试之前样品依次仔细用无水乙醇和超纯水冲洗, 以除去铁片表面物理吸附的有机物分子及无机纳米粒子. 所以, 谱图中的 Ag 和 S 元素当来源于组装在铁片表面的 DDT/Ag 纳米粒子.

3 结 论

使用水溶液化学还原法制备银纳米粒子, 然后转移到甲苯相中, 并在铁表面自组装 DDT 自组装膜及以 DDT 保护的银纳米粒子混合膜. 随着组装时间的延长, 更多的 Ag 纳米粒子组装在铁表面, 自组装膜的缓蚀效率也相应增加, 在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

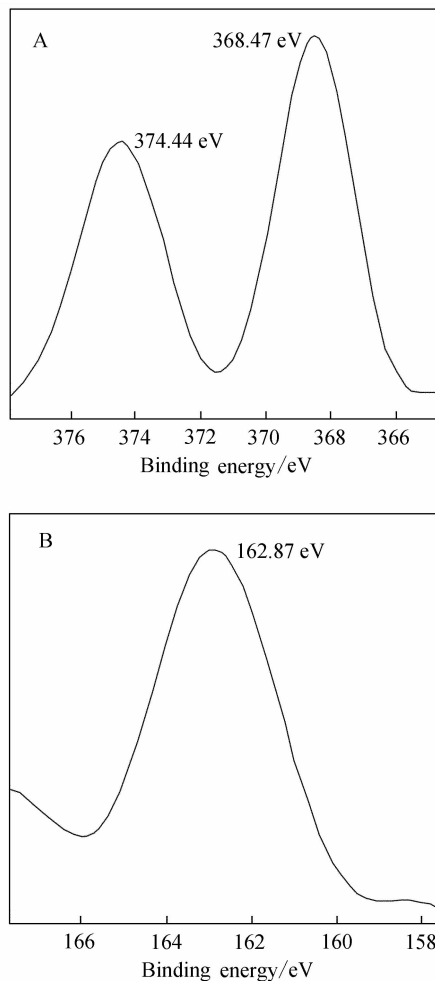


图 6 铁表面 DDT 保护的银纳米粒子自组装膜的 XPS 图谱

A. Ag 3d; B. S 2p

Fig. 6 XPS spectra of the DDT-protected Ag nanoparticles films on iron surface

A. Ag 3d; B. S 2p

硫酸溶液中, 自组装膜的最高缓蚀效率达到 98.3%. 被 DDT 保护的金属纳米粒子能够在铁表面上吸附, 形成的自组装膜可以有效地保护、防止铁腐蚀.

参考文献 (References):

- [1] Ma H F, Chen S H, Liu G Z, et al. Inhibition effect of self-assembled films formed by gold nanoparticles on iron surface [J]. Applied Surface Science, 2006, 252 (12): 4327-4334.
- [2] Zhang Z, Chen S H, Ren H P, et al. Protection of iron against corrosion by coverage with Au nanoparticles and n-hexylthiol mixed films [J]. Applied Surface Science, 2009, 255 (9): 4950-4954.

- [3] Voevodin N N, Kurdziel J W, Mantz R. Corrosion protection for aerospace aluminum alloys by modified self-assembled nanophase particle (MSNAP) sol-gel [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2006, 201 (3/4): 1080-1084.
- [4] Migahed M A, Azzam E M S, Morsy S M I. Electrochemical behaviour of carbon steel in acid chloride solution in the presence of dodecyl cysteine hydrochloride self-assembled on gold nanoparticles [J]. *Corrosion Science*, 2009, 51 (8): 1636-1644.
- [5] Li D G, Chen S H, Zhao S Y, et al. The corrosion inhibition of the self-assembled Au, and Ag nanoparticles films on the surface of copper [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2006, 273 (1/3): 16-23.
- [6] Wan D, Yuan S J, Neoh K G, et al. Surface functionalization of copper via oxidative graft polymerization of 2, 2'-bithiophene and immobilization of silver nanoparticles for combating biocorrosion [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2010, 2 (6): 1653-1662.
- [7] Yang J, Lee J Y, Deivaraj T C, et al. A highly efficient phase transfer method for preparing alkylamine-stabilized Ru, Pt, and Au nanoparticles [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, 277 (1): 95-99.
- [8] Kasthuria J, Veerapandian S, Rajendiranb N. Biological synthesis of silver and gold nanoparticles using apiin as reducing agent [J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2009, 68 (1): 55-60.
- [9] Khaled K, Hackerman N. Investigation of the inhibitive effect of ortho-substituted anilines on corrosion of iron in 0.5 M H₂SO₄ solutions [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2003, 82 (3): 949-960.
- [10] Farah A A, Alvarez-Puebla R A, Fenniri H. Chemically stable silver nanoparticle-crosslinked polymer microspheres [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2008, 319 (2): 572-576.

Ag Nanoparticles Self-Assembled Films on Iron Surface and Their Inhibition Properties

ZHANG Zhe^{*}, JIA Ming-zi, RUAN Le

(College of Chemistry and Bioengineering, Guilin University of Technology, Guilin 541004, Guangxi, China)

Abstract: The Ag nanoparticles were prepared in aqueous solutions through a chemical reduction method and transferred from water phase to toluene phase with the protection of 1-dodecanethiol (DDT). The polished iron electrode was immersed in the DDT-protected metal nanoparticles toluene solutions to form DDT/Ag nanoparticles self-assembled mixed films. Electrochemical methods such as electrochemical impedance spectroscopy and polarization curve measurement were used to study the inhibition properties of the self-assembled films in the 0.5 mol · L⁻¹ H₂SO₄ solution. The appearance of elements such as S and Ag from the XPS data identified the presences of DDT and Ag nanoparticles.

Key words: Ag nanoparticles; iron; self-assembled; inhibitor