

尿酸自组装膜对镍缓蚀行为的影响

乔建仙 罗红群 李明 李念兵
(西南大学化学化工学院 重庆 400715)

摘要: 采用极化曲线和交流阻抗技术研究了尿酸自组装膜对 Ni 在 3%NaCl 溶液中的缓蚀行为。结果表明,尿酸属于阳极型缓蚀剂,随着尿酸浓度的变化、组装时间和尿酸溶液 pH 值的不同,缓蚀效率有所不同。当尿酸浓度为 0.8 mmol/L、溶液 pH=9.0、组装时间为 12 h 时电极的腐蚀电流密度最小,缓蚀效率最高,达到 95.7%。

关键词: 尿酸 Ni 电极 交流阻抗 缓蚀剂

中图分类号: TG174.42 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-4537(2009)02-0145-04

1 前言

Ni 及其合金是国民经济建设的重要战略物资,主要用于特殊用途的零部件、仪器制造、火箭技术装备和原子反应堆等。其资源的有效开发和综合利用得到了广泛的重视,但长期使用时必须考虑其腐蚀问题。运用缓蚀剂是一种成本低廉和适用性强的方法,有操作简单、见效快等明显的优点^[1~4]。

从 1992 年美国 Laibinis 等^[5]报道了在空气中自组装膜(SAM)对 Cu 的缓蚀作用以来,SAM 腐蚀防护方面的研究已得到众多学者的关注^[6~10]。自组装膜与金属表面具有很强的粘合力,可以在任何形状的金属上形成,其厚度在纳米数量级,并可通过选择吸附剂方便地加以控制,且自组装膜对金属的保护并不改变金属的外观^[11]。

尿酸(Uric Acid, UA)是一种稠杂环化合物,是人体内嘌呤核苷酸分解代谢过程中的最终产物,其结构中的五元杂环上含有两个 N, N 上的孤对电子可与 Ni 相结合,从而在 Ni 的表面上形成保护膜起到防腐的作用。本文采用交流阻抗及极化曲线研究了尿酸自组装膜对 Ni 的缓蚀行为。

2 实验方法

将 ϕ 2 mm 的 Ni 电极依次用 0.3 μ m 和 0.05 μ m 的 Al₂O₃ 研磨膏抛光,再用超纯水和无水乙醇超声清洗 3 min,然后置入 4 °C 的尿酸溶液中组装 12 h,最后将电极放入 3% NaCl 溶液中,待电位稳定后测

试电化学性能。

在 AUTOLAB (PGSTAT302) 电化学工作站上进行电化学性能测试。采用三电极体系, Ni 电极作为工作电极, Ag/AgCl 为参比电极,铂丝为辅助电极。极化曲线测量的扫描速度为 1 mV/s,电位范围为 -0.6 V ~ 0.2 V。电化学阻抗谱测量频率范围为 0.02 Hz ~ 10⁵ Hz,测量在室温和自腐蚀电位下进行。

3 结果与讨论

3.1 组装时间的影响

图 1 为 Ni 电极在尿酸溶液中组装不同时间后的交流阻抗谱。可以看出,组装时间在 0.5 h~6.0 h 范围内,随组装时间的增加,电极表面的阻抗值增加较快,说明尿酸已经在电极的表面组装,之后随着组装时间的延长阻抗值增加趋稳,告知尿酸分子在电极表面的吸附已达饱和。

采用图 2 所示的等效电路对图 1 中的阻抗数据进行拟合,根据拟合获得电化学参数计算缓蚀剂在

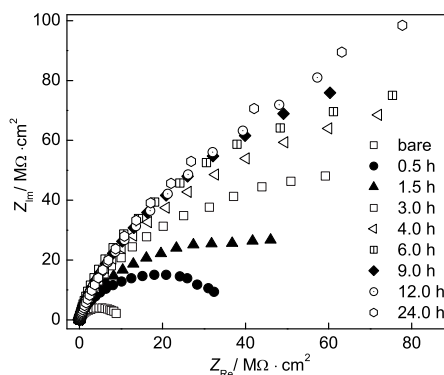


Fig.1 Nyquist plots of the electrode at different time in 1.0 mmol/L uric acid (pH=9.0)

定稿日期: 2007-07-20

基金项目: 重庆市自然科学基金重点项目 (CSTC-2004BA4024)

作者简介: 乔建仙,女,1980 年生,硕士生,研究方向为电化学

通讯作者: 李念兵, E-mail: linb@swu.edu.cn

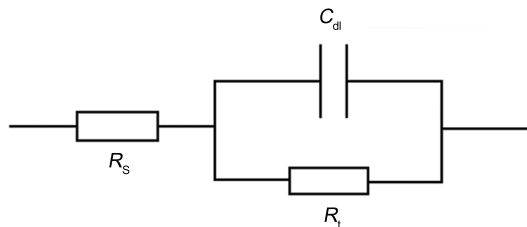


Fig.2 Equivalent circuit of electrochemical impedance spectroscopy

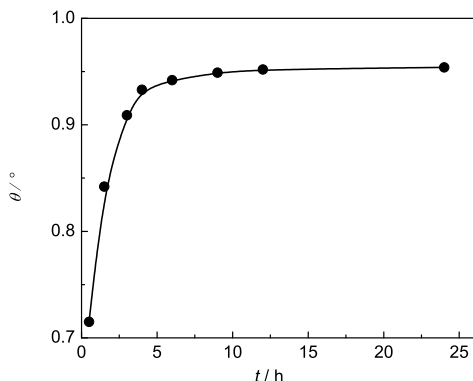


Fig.3 Coverage ratio of Ni electrode with different self-assembled time

电极表面的覆盖度

$$\theta = 1 - R_t^0 / R_t \quad (1)$$

其中, R_t^0 为裸电极的电荷传递电阻, R_t 为组装后电极的电荷传递电阻。从表面覆盖度 θ 与组装时间的关系(图3)可明显看到,当组装时间超过12h后,表面覆盖度几乎保持不变,缓蚀效率亦维持在最大值^[12],因此,本实验选择尿酸的自组装时间为12h。

3.2 尿酸浓度的影响

当组装时间选择为12h,尿酸浓度不同时,组装膜的缓蚀效果也不同。尿酸浓度过小,电极表面组装的尿酸分子少,膜不够致密,且容易脱落,反映在阻抗图(图4)上,阻抗弧半径很小。随着尿酸浓度的增大,组装膜越来越致密,电极表面的阻抗值不断增大,缓蚀效率不断提高。由图5可知,尿酸浓度超过0.4 mmol/L,电极表面的阻抗值基本保持不变,故选择尿酸浓度为0.8 mmol/L时进行研究。

3.3 pH值的影响

用HCl和NaOH溶液调节尿酸溶液的pH值,Ni电极在不同pH尿酸溶液中的交流阻抗谱测量结果见图6。可知,在pH=9.0的尿酸溶液中组装时电极表面的阻抗值最大,说明此条件下Ni电极表面形成的膜最致密,经拟合此时的 θ 达到95.7%,缓蚀效果最好。这可从尿酸的结构得到解释^[13~15],尿酸可以

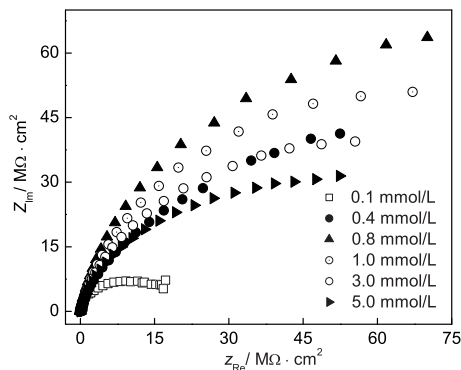


Fig.4 Nyquist plots of the electrode with various concentration of uric acid (self-assembled time is 12 h).

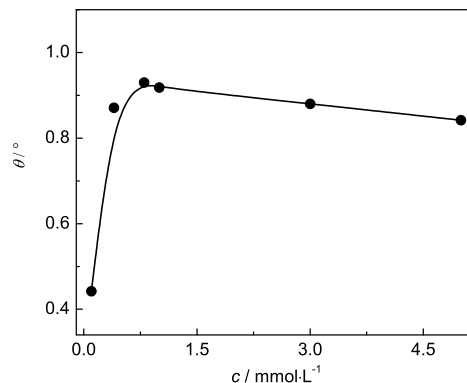


Fig.5 Coverage ratio of the Ni electrode with various concentration of uric acid

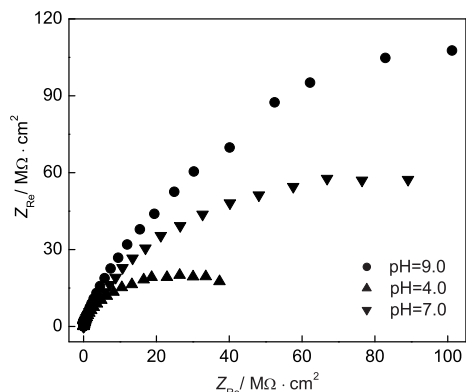


Fig.6 Nyquist plots of the electrode at different pH (self-assembled time is 12 h; $c_{UA}=1.0$ mmol/L)

发生分子内的质子迁移反应^[16],通过H转移反应而生成互变异构体2,6,8-三羟基嘌呤,在尿酸溶液中存在如图7所示的平衡式,而2,6,8-三羟基嘌呤又具有一定的酸性,所以在尿酸溶液中同时还存在另一个电离平衡式(图8)。当溶液的pH发生变化时,就会破坏溶液中的原平衡。根据以上两个平衡式可以推出,在酸性环境中,溶液以尿酸分子为主;在中性环境中,尿酸分子、2,6,8-三羟基嘌呤分子及其离子的形式共同存在;而在碱性环境中,则以

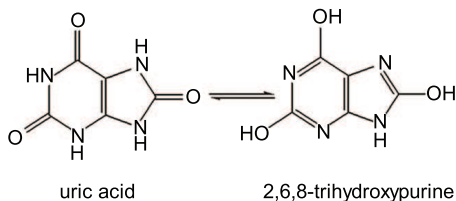


Fig.7 Tautomeric equilibrium of uric acid

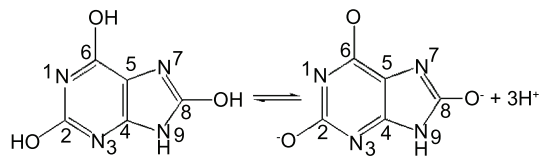


Fig.8 Ionization equilibrium of trihydroxypurine

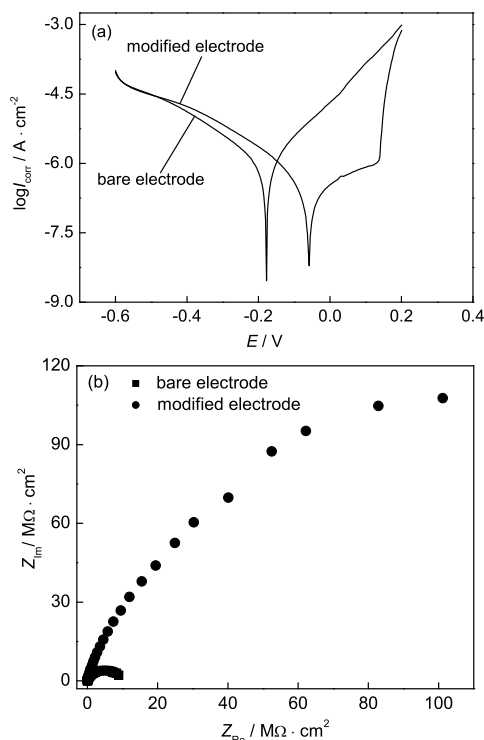


Fig.9 Polarization curves (a) and Nyquist plot (b) under the optimum conditions

Table 1 Fitting results from the electrochemical impedance spectroscopy and the polarization curves in Fig.9

	R_t / $M\Omega \cdot cm^2$	θ /%	I_{corr} / $A \cdot cm^{-2}$	E_{corr} /V	corrosion rate / $\mu m \cdot a^{-1}$
bare electrode	0.308	—	1.195×10^{-6}	-0.178	12.89
modified electrode	7.26	95.7	3.411×10^{-7}	-0.059	3.68

2, 6, 8—三羟基嘌呤离子多一些^[17]。从分子结构上看, 2, 6, 8—三羟基嘌呤分子中的 N 原子多数都处于共轭体系中, 更容易结合到 Ni 的表面。因此, 在

碱性条件下, 电极表面的覆盖度 θ 更大, 缓蚀效果更好, 所以实验选择尿酸溶液的 pH=9.0。

3.4 讨论

Ni 的外层电子构型为 $3d^8 4s^2$, 具有接受配位体孤电子对的条件, 当尿酸分子转化成烯醇式即 2, 6, 8—三羟基嘌呤时, 1, 3 位上的 N 原子电子云密度最大, 为两个活性位点, 更有利于与 Ni 配位。实验也证实了这一点, 即在 pH 9.0 的尿酸溶液中组装效果最好, 说明此体系中, Ni 主要与 2, 6, 8—三羟基嘌呤中的 N 通过配位方式结合并在表面形成单层膜, 从而起到缓蚀作用。

裸电极及在优化条件下组装的 Ni 电极的阻抗谱和极化曲线如图 9 所示, 拟合结果见表 1。对比组装前、后电极的极化曲线 (图 9a), 可以看出, 组装后阳极极化曲线斜率增加, 腐蚀电位正移, 腐蚀电流密度减小, 电极的腐蚀速度明显降低, 且出现了钝化区。这说明尿酸分子膜起到了良好的缓蚀作用, 同时也说明尿酸主要抑制腐蚀过程的阳极反应, 属阳极抑制型缓蚀剂。交流阻抗谱 (图 9b) 显示, 组装后的阻抗弧半径明显增大, 这与极化曲线测试结果一致。

4 结论

尿酸浓度为 0.8 mmol/L, 溶液的 pH=9, 组装时间为 12 h 时, 在 Ni 电极表面形成的尿酸自组装膜的缓蚀效果最佳, 缓蚀效率达 95% 以上, 对 Ni 而言尿酸属阳极型缓蚀剂。

参考文献

- [1] Zhang T S. Corrosion Inhibitor [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2002
(张天胜. 缓蚀剂 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2002)
- [2] Zhou X, Yang H Y, Cai D C, et al. The corrosion and inhibition of mild steel in monoethanolamine solution abounded with H_2S [J]. J. Chin. Soc. Corros. Prot., 2005, 25 (2): 79-83
(周欣, 杨怀玉, 蔡铎昌等. 低碳钢在富含 H_2S 乙醇胺溶液中的腐蚀及缓蚀剂抑制 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2005, 25 (2): 79-83)
- [3] Xu Q J, Zhou G D, Lu Z, et al. SERS study of corrosion inhibition of BTAH and its derivative on copper electrode in sulphuric acid solution [J]. J. Chin. Soc. Corros. Prot., 2001, 21 (3): 172-176
(徐群杰, 周国定, 陆柱等. 苯并三氮唑及其衍生物在硫酸溶液中对铜的缓蚀作用 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2001, 21 (3): 172-176)
- [4] Wang S X, Lin W W, Zhang J Q, et al. Corrosion inhibition behavior of diethylenetriamine/ thiourea adduct for steel reinforcements in concrete [J]. J. Chin. Soc. Corros. Prot., 2000, 20 (1): 15-21
(王胜先, 林薇薇, 张鉴清等. 硫脲-二乙烯三胺缩聚物对混凝土

- 中钢筋的缓蚀作用 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2000, 20 (1): 15-21)
- [5] Laibinis Paul E, Whitesides George M. Self-assembled monolayers of n^2 alkanethiols on copper are barrier films that protect the metal against oxidation by air [J]. J. Am. Chem. Soc., 1992, 114: 9022 - 9028
- [6] Niu L, Zhang H, Wei F H, et al. Corrosion inhibition of iron in acidic solutions by alkyl quaternary ammonium halides: Correlation between inhibition efficiency and molecular structure [J]. Appl. Surf. Sci., 2005, 252: 1634-1642
- [7] Li Y, Zhao P, Hou B R. Corrosion inhibition of mild steel by goldthread extractive in 1 mol/L HCl solutions [J]. Corros. Sci. Prot. Technol., 2006, 18 (1): 1-4
(李焰, 赵澎, 侯保荣. 黄连提取物在 1 mol/L HCl 中对 Q235 的缓蚀作用 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2006, 18 (1): 1-4)
- [8] Liu T Q, Zou A H, Guo R. Effect of surfactant and co-surfactant on the protecting corrosion for nickel [J]. Acta. Phys. Chim. Sin., 2000, 16 (10): 899-905
(刘天晴, 邹爱华, 郭荣. 表面活性剂和助表面活性剂对 Ni 的缓蚀作用 [J]. 物理化学学报, 2000, 16 (10): 899-905)
- [9] Wang H L, Jiang W F. Synergistic inhibition effect between 3-phenyl-4-aminobenzylidene-5-mercapto-1, 2, 4-triazole compound and potassium iodide [J]. Corros. Sci. Prot. Technol., 2006, 18 (4): 246-248
(王慧龙, 姜文凤. 3-苯基-4-苯亚甲基氨基-5-巯基-1, 2, 4-三唑与碘化钾的缓蚀协同效应 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2006, 18 (4): 246-248)
- [10] Guo H, He X Y. Antisepsis of X70 steel in weak acidic solution with H_2S [J]. J. Chin. Soc. Corros. Prot., 2006, 26 (6): 355-359
(郭红, 何晓英. X70 钢在含 H_2S 弱酸性溶液中的防腐研究 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2006, 26 (6): 355-359)
- [11] Cui X L, Jiang Z Y. The applications of self-assembled monolayers in metal corrosion protection [J]. Corros. Prot., 2001, 22 (8): 335-338
(崔晓莉, 江志裕. 自组装膜在金属防腐蚀中的应用研究 [J]. 腐蚀与防护, 2001, 22 (8): 335-338)
- [12] Cao C N. Corrosion Electrochemistry[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1994
(曹楚南. 腐蚀电化学 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1994)
- [13] Wang D X, Wang Z H. Experimental studies of structure and inhibition efficiency of imidazoline derivatives [J]. J. Chin. Soc. Corros. Prot., 2001, 21 (2): 112-116
(王大喜, 王兆辉. 取代基咪唑啉分子结构与缓蚀性能的实验研究 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2001, 21 (2): 112-116)
- [14] Chen Y H, Tang Z Y, Tong R T, et al. Effect of schiff bases structure on corrosion inhibition efficiency of copper [J]. J. Chin. Soc. Corros. Prot., 2007, 27 (3): 156-161
(陈玉红, 唐致远, 童汝亭等. 席夫碱结构对铜缓蚀作用的影响 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2007, 27 (3): 156-161)
- [15] Gao Y M, Chen J J, Lei L C, et al. Adsorption of organic molecule on metal surface and molecular design of organic inhibitors [J]. J. Chin. Soc. Corros. Prot., 2000, 20 (3): 142-148
(高延敏, 陈家坚, 雷良才等. 有机缓蚀剂分子在金属表面化学吸附过程和分子设计分析 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2000, 20 (3): 142-148)
- [16] Chen W K, Lu C H, Xu J, et al. The theoretical study of the intra molecular proton transfer of uric acid molecule [J]. J. Mol. Sci., 2002, 18 (1): 25-30
(陈文凯, 陆春海, 许娇等. 尿酸质子转移反应的理论研究 I - 分子内质子转移研究 [J]. 分子科学学报, 2002, 18 (1): 25-30)
- [17] Gao B J, Jiang P F, Lei H B. Studies on adsorption property of novel composite adsorption material PEI/SiO₂ for uric acid[J]. Mater. Lett., 2006, 60: 3398-3404

CORROSION INHIBITION EFFECT OF URIC ACID SELF-ASSEMBLED FILM TO NICKEL

QIAO Jianxian, LUO Hongqun, LI Ming, LI Nianbing

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Southwest University, Chongqing 400715)

Abstract: The corrosion inhibition effect of the uric acid self-assembled film on nickel in 3% NaCl solution was studied by electrochemical methods. The experimental results showed that uric acid mainly suppressed the anodic reaction and its inhibition efficiency was different with the variation of uric acid concentration, self-assembled time as well as the pH value of uric acid solution. When the nickel electrode was modified with 0.8 mmol/L uric acid for 12 h at pH 9.0, the corrosion current density of the electrode was the lowest and the inhibition efficiency reached the highest value of 95.7%.

Key words: uric acid, nickel electrode, electrochemical impedance, corrosion inhibitor