

缓蚀剂研究中的电化学方法

余国骏 汤 兵

(广东工业大学环境科学与工程学院 广州 510006)

摘要：介绍了极化曲线外推法、交流阻抗法等电化学研究方法。结果表明，运用电化学及光电化学现代分析测试技术深入阐释缓蚀剂的缓蚀吸附行为和机理是未来缓蚀剂领域研究中的发展趋势，对于开发围绕性能和经济目标的新型多用途环保型缓蚀剂将具有重要的理论意义和社会价值。

关键词：腐蚀 缓蚀剂 电化学

中图分类号： TG 174.41

文献标识码：A

文章编号： 1005-4537 (2009) 01-0076-05

1 概述

腐蚀是指金属材料在环境介质的作用下，逐渐产生的损坏或变质现象，是一个表面电化学过程。通常认为：金属在含水介质中腐蚀时，金属表面同时进行着阳极反应和阴极反应，这是两个方向相反而速度相等的电极反应。阴极反应是腐蚀介质中某一物质（通常是 H^+ 或溶解在水介质中的 O_2 ）在金属表面被还原的反应。阳极反应就是金属被氧化为金属离子或化合物的反应。腐蚀过程的阳极反应和阴极反应两者合起来，就是一个金属被氧化而腐蚀介质中某一物质被还原的氧化-还原反应^[1,2]。热力学研究揭示出绝大多数金属都具有与周围环境发生作用而转入氧化离子状态的倾向，即金属腐蚀是一种自发的趋势，不可避免^[3]。

腐蚀给国民经济带来的巨大经济损失，已经引起人们的重视，腐蚀防护已成为现代科学技术研究的重要领域之一。金属腐蚀速率和腐蚀机理是研究腐蚀防护的主要内容，因此，腐蚀分析技术就显得尤为重要。

腐蚀产物分析法中最为经典和直接的方法是失重法。该法通过测量金属试样浸入腐蚀介质一定时间后的质量变化来确定其腐蚀速率。根据缓蚀剂加入前后，腐蚀体系析氢或吸氧量的改变以及温度变化，可以从失重法中派生出量气法和量热法。失重法对均匀腐蚀有效，对有严重局部腐蚀的试样则不能反映真实腐蚀状况，需要运用电化学研究方法来解释其现象。

2 电化学研究方法

常规电化学研究方法以电信号为激励和检测手段^[4]，主要包括以下几种。

2.1 极化曲线外推法

应用极化技术可以较快地测量出金属在某一腐蚀介质中的 Tafel 斜率、腐蚀电流密度、腐蚀电位和极限扩散电流密度等动力学参数，从而对金属的抗蚀能力及各种防护手段的有效性进行一定程度的评价。木冠南^[5] 等采用极化技术研究了 Tween-60 对冷轧钢的缓蚀性能，结果表明能快速直接地得到缓蚀剂的信息，并与失重法得到的结果有很好的一致性。

实际上，在界面型缓蚀剂的情况下，利用强极化区极化曲线的研究方法并不可靠，因为即使腐蚀金属电极在空白溶液中可以测得 Tafel 直线，在加有缓蚀剂的溶液中未必一定存在 Tafel 直线。

目前，极化技术已经应用到薄液膜下金属腐蚀机理的研究之中^[6]，但由于薄液膜带来的溶液欧姆降、电流分布和参比电极的离子污染等问题还没有得到很好的解决，其研究结果的可靠性还有待进一步的验证。

2.2 交流阻抗法

交流阻抗技术又称为电化学阻抗谱 (EIS)，是一种暂态测试技术，它的特点是对腐蚀体系施加微小的高频正弦波信号，由于高频信号可穿过金属和介质之间所形成的界面电容，并全部作用在介质电阻上，由此测出体系的介质电阻，从稳态线性极化测量求出的极化电阻减去介质电阻获得腐蚀体系的实际极化电阻，从而可以准确的求出腐蚀速度^[7]。其对电极过程的影响较小，可以分辨腐蚀过程的各个分步骤，有利于探讨缓蚀剂对金属腐蚀过程的影响和判断缓蚀剂的作用机理。Damian^[8] 等利用 EIS 研究了苯并咪唑在 CO_2 介质中对冷轧钢的抗蚀作用，能快速稳定地得到关于钢片表面微观

定稿日期： 2007-09-23

基金项目： 广东省科技计划项目资助 (2003A3030202)

作者简介： 余国骏，1982 年生，男，硕士生，研究方向为腐蚀与防护、电化学

通讯作者： 汤兵， E-mail: renytang@163.com

的信息。

对于高阻电解液及范围广泛的许多介质条件,该技术有较大可靠性,但在较宽的频率范围内测量交流阻抗需要很长时间,很难实时监测腐蚀速率,因此并不适合实际的现场腐蚀监测。

2.3 线性极化法

线性极化法的基本原理是 Stern-Geary 方程,该法对腐蚀体系的干扰小,测量时间短,重现性好,对腐蚀情况变化响应快,能获得瞬间腐蚀速率,比较灵敏,可以及时地反映设备操作条件的变化,是一种非常适用于监测的方法,还可以实现在线实时监测腐蚀速率。

但是线性极化法本身不能判别缓蚀剂对阴、阳极过程的抑制程度,不适于在导电性差的介质中应用,这是由于当设备表面有一层致密的氧化膜或钝化膜,甚至有堆积腐蚀产物时,将产生假电容引起很大的误差。此外,由线性极化法得到腐蚀速率的技术基础是基于稳态条件,所测物体是均匀腐蚀或全面腐蚀,因此线性技术不能提供局部腐蚀的信息^[9]。

2.4 恒电流 - 恒电位瞬态响应

恒电流 - 恒电位 (P-G) 瞬态响应测试技术是以一种研究钝化膜稳定性的快速电化学测量方法,属于暂态法测试技术^[10]。在小幅度的恒电量脉冲激励下,电极反应消耗的物质甚微,不会影响活性粒子的浓度,浓差极化往往可忽略不计。在电化学极化控制下,或无浓差极化的情况下,用小幅度的恒电量脉冲响应方法可以测定腐蚀反应的极化电阻和微分电容等电化学动力学参数,相对于不易控制电极界面结构变化的稳态测量,短时间内的恒电量瞬态响应测量更加有利于研究金属电极腐蚀过程的电化学动力学^[11]。赵永韬^[12]等通过实验证明,这种数据处理方法不仅算法简捷,获得的 Tafel 斜率与极化曲线方法有很好的相关性,而且能够消除测量过程中随机噪声的影响,用于数值计算的数据具有较高的信噪比,大大减小了浓差极化的影响,有利于快速测定电荷传递和扩散传质混合控制下腐蚀过程的电化学动力学参数。

2.5 电化学噪声测量法

电化学噪声 (ENA) 是指电化学动力系统演化过程中,其电学状态参量的随机非平衡波动现象^[13]。ENA 技术相对于诸多传统的腐蚀监测技术具有明显的优良特性。它是一种原位无损的监测技术,在测量过程中无须对被测电极施加可能改变腐蚀电极腐蚀过程的外界扰动;该技术无须预先建立被测体系的电极过程模型;另外,该技术无须满足阻纳的 3 个基本条件,而且可以实现远距离监测^[14]。ENA 技能够判断金属腐蚀的类型,可以评价缓蚀剂的性能,研究表面膜的破坏 - 修补过程,探测膜的动态性能^[15]。Hladky^[16] 等的研究指出,利用 ENA 技术能通过电位噪声的区别来分辨出钢材的裂蚀和孔蚀现象。

ENA 测量法的不足之处在于数据分析比较复杂,处理方法仍存在欠缺。迄今为止,产生机理仍不完全清楚,在理

论和实践上尚有许多问题需要解决^[17]。结合微观世界的最新研究成果来分析电化学噪声的产生机理,以及用非线性数学理论来描述电化学噪声的特征将是 ENA 技术未来的研究方向。

3 电化学辅助监测技术

传统的电化学方法只能获取整个电极体系的宏观信息,难以准确地鉴别复杂体系的各反应物、中间物和产物。缓蚀过程主要发生在金属与腐蚀介质的界面反应上,所形成缓蚀保护膜的化学特性、形成机理、分子取向和厚度是缓蚀剂研究的重要内容。

由于近代谱学和表面分析方法可以方便而准确地测得缓蚀剂所形成的表面钝化膜和沉积膜的元素组成以及吸附在金属表面的有机化合物的分子结构,从而被愈来愈多地应用于研究缓蚀协同效应以及缓蚀剂作用机理^[18]。

3.1 激光扫描微区光电化学原位测试技术

用常规的电化学方法所得到的信息只是电极表面上小于 1 cm² 的宏观平均信息,不能反映电极表面局部的电子性质与反应过程。而在光电化学测量中,光电位的测定可以研究不同介质中金属钝化膜的性质,光电位信号大小与表面积的保护性之间存在一定的关系^[19]。最近发展的具有空间位置分辨能力的激光扫描微区光电化学原位测试技术 (PEM)^[20] 是通过扫描激光束聚焦在几微米的电极表面上,然后测试每一扫描点上的光电流,而此光电流反映了电极表面局部区域的电子性质及膜的性质,具有较高的灵敏度和精确度,从而可以更好地揭示电极表面发生的一些微观过程,如点蚀过程^[21]。PEM 可以克服常规光电化学方法不能反映电极表面局部电子性质与反应过程的缺点,从微观角度更深刻地研究电化学反应过程。徐群杰^[22] 等通过 PEM 技术对铜缓蚀剂进行研究,结果表明通过测量光电效应可以获得电极表面层组成的结构信息,对于表征钝化膜的光学和电子性质、分析金属表面组成和结构以及研究金属腐蚀过程均有很好的效果,但机理仍有待进一步研究。

3.2 扫描电镜和原子力显微镜

扫描电镜 (SEM) 是研究块体和薄膜样品最重要的电子光学仪器之一。它利用电子束在样品表面扫描激发的代表样品表面特征的信号成像,常用来观察样品表面形貌,原位观察表面成分分布情况^[23]。同时利用 SEM 可以在一定的范围内调节样品表面附近的压力、温度或湿度,无需对含水、含油、被污染的样品进行任何处理就可以实现高分辨动态观察^[24]。

原子力显微镜 (AFM) 不仅能在分子级水平上观察试样,而且能量化材料的表面特征信息^[25]。AFM 受工作环境限制较少,可以在真空、气相、液相和电化学的环境下操作^[26]。可以对导体、半导体、绝缘体等多种样品成像,从而弥补了扫描电镜的不足^[27]。样品制备简单,较其他常用显微

技术, AFM 对样品的破坏性较小。AFM 具有原子级高分辨率, 可得到观测表面的三维立体图像, 并能获得探针与样品相互作用的信息^[28]。

Sziraki^[29] 等在研究单晶 Zn 大气腐蚀初期阶段时采用 AFM 和 SEM 结合的手段, 结果表明 SEM 和 AFM 都可以得到微观的腐蚀形貌图。SEM 操作相对简单, 使之成为一种普遍的表征手段, 而 AFM 的操作虽然比较复杂但不受材料导电性能的影响, 同时还具有原子级的空间分辨率, 可以得到更多的信息如表面平均粗糙程度、分子间力等^[30]。

3.3 表面增强拉曼散射光谱

电化学原位表面增强拉曼散射光谱 (SERS) 已成为分子水平上表征金属/溶液界面的电化学过程最为有效的技术, 对缓蚀过程和机理的阐明具有十分重要的意义^[31]。激光拉曼光谱在过去的近 20 年中越来越广泛地在金属腐蚀研究领域被运用, 主要包括用电化学调制的原位表面增强拉曼散射对一些重要的缓蚀剂体系的研究和用电化学调制的 SERS、普通拉曼光谱以及其它的原位或准原位拉曼光谱应用形式对一些氧化或钝化膜进行表征和研究, 而 SERS 技术的飞速发展使我们能够从分子水平了解金属电极表面电化学吸附和反应行为^[32]。顾伟^[33] 等研究了咪唑对镍电极的缓蚀作用, 利用 SERS 技术解释了 Ni 电极表面的吸附机理和吸附方式。

SERS 技术在大气腐蚀、局部腐蚀以及测量氧化膜应力方面应用较少, 未来的工作重点将是进一步探索研究这些方面的机理。

3.4 扫描隧道显微镜

电化学扫描隧道显微镜 (STM) 作为一种原位测量技术^[34], 可以通过改变电位或电流来建立所需要的腐蚀界面, 真实直观地记录和揭示金属电极表面腐蚀的发生和动态过程, 监视溶液中的组分在表面的吸附和解吸过程, 分析钝化层的形成机制并对其结构进行表征, 阐明在非平衡态下界面附近双电层的结构等等^[35,36]; 可以在原子尺度研究缓蚀剂的吸附作用规律, 从而更便捷地探索腐蚀界面结构特征与电极电化学行为之间的内在联系, 将成为腐蚀电化学研究方法中的一种必不可少的有力手段^[37]。Tzipi Cohen-Hyams^[38] 等利用 STM 原位测量技术研究水环境中的 Zn 缓蚀剂, 测量了 PEG600 在 Zn 表面的结构, 为深入揭示其缓蚀机理提供有价值的信息。

STM 的恒高工作模式仅适用于对起伏不大的表面进行成像, 当样品表面起伏较大时, 由于针尖离表面非常近, 扫描容易造成针尖与样品表面相撞, 导致针尖与样品表面的破坏, 只能用误差较大的恒流模式^[39]。

3.5 红外光谱

近几年来, 电化学现场红外光谱技术 (IR) 用于腐蚀领域获得了飞速发展, 已经广泛应用于金属腐蚀表面结构的表征, 在缓蚀剂中的应用主要是针对缓蚀剂结构的鉴定和剖析^[40]。在界面分析中, IR 技术可用于界面特性研究和表面

氧化物及其吸附分子的特殊官能团的表征研究等领域, 利用 IR 技术还可以探测各种分子在金属表面的振动结构^[41]。

衰减全反射法 (ATR) 作为红外光谱法的重要实验方法之一, 从一开始便显示出其独特的优势和广阔的应用前景^[42]。由于它并不需要透过样品的信号, 而是通过样品表面的反射信号获得样品表层有机成分的结构信息, 不但简化了样品的制作过程, 而且扩大了红外光谱法的应用范围。付时雨^[43] 等对 ATR 与红外光谱、紫外光谱进行了比较。

红外光谱对水溶液不能直接测定, 对一些旋光性物质的左旋和右旋镜体以及消旋体具有相同光谱, 难以比较。此外, 对于含有许多成分的样品, 由于其光谱太复杂而很难解出所要检测的各个成分的含量, 测定的可靠性和准确性较差^[44]。

4 结束语

各种研究方法各有所长, 也都存在局限和不足。传统的电化学分析技术虽然简便易用, 但只能获取部分信息; 而新型的表面监测技术虽然能深入地研究分析表面信息, 但成本昂贵且数据分析较为复杂, 使其应用受到一定的限制。目前腐蚀监测发展的主要方向是将各种腐蚀监测技术优势互补, 共同推进腐蚀防护研究快速发展, 因此, 腐蚀监测仪器的智能化才是腐蚀防护发展的主流趋势, 只有将腐蚀监测技术和计算机技术相结合才能更好更深入地研究分析腐蚀机理。

参考文献

- [1] Yang W, Kong D S, Zhao G Z. Caustic stress corrosion cracking of alloy 800. Part I. The effect of applied potential [J]. J. Chin. Soc. Corros. Prot., 1997, 17(3): 181-187
(杨武, 孔德生, 赵国珍等.800 合金的碱性应力腐蚀破裂 I. 外加电位的影响 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 1997, 17(3): 181-187)
- [2] Stampfli C, Ganduglia-Pirovano M V, Reuter K, et al. Catalysis and corrosion: The theoretical surface-science context [J]. Surf. Sci., 2002, 500 (1-3): 368-394
- [3] Wei B M. Theory and application of metal corrosion [M]. Beijing: Chemistry Industry Press, 1984
(魏宝明. 金属腐蚀理论及应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1984)
- [4] Wang J, Cao C N, Chen J J. The recent progress in the theory and the approach for the study of inhibitors[J]. Corros. Sci. Prot. Technol., 1992, 4(1): 79-86
(王佳, 曹楚南, 陈家坚. 缓蚀剂理论与研究方法的进展 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 1992, 4(1): 79-86)
- [5] Mu G N, Li X M, Liu G H. Synergistic inhibition between 60 and NaCl on the corrosion of cold rolled steel in 0.5 M sulfuric acid [J]. Corros. Sci., 2005, 47: 1932-1952
- [6] Nishikata A, Ichihara Y, Hayashi Y, et al. Influence of electrolyte layer thickness and pH on the initial stage of the atmospheric corrosion of iron [J]. J. Electrochem. Soc., 1997, 144(4): 1244-1252
- [7] Zheng L Q, Yang Y K, Wu Y H, et al. A method to measure corrosion rate by combination of AC impedance and weak polarization[J]. Corros. Sci. Prot. Technol., 2006, 18(6): 457-460

- (郑立群, 杨永宽, 吴勇华等. 一种交流阻抗和弱极化相结合的腐蚀速度测量方法 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2006, 18(6): 457-460)
- [8] Damián A. López, Simison S N, de Sánchez S R. The influence of steel microstructure on CO₂ corrosion. EIS studies on the inhibition efficiency of benzimidazole[J]. Electrochim. Acta, 2003, 48: 845-854
- [9] Zhou Y B, Shao L Y, Li Y T, et al. Current status and trend of corrosion monitoring techniques[J]. Mar. Sci., 2005, 29(7): 77-80
(周玉波, 邵丽艳, 李言涛等. 腐蚀监测技术现状及发展趋势 [J]. 海洋科学, 2005, 29(7): 77-80)
- [10] Tang Z L, Song S Z. The potentiostatic-galvanostatic transient response character of a passive system with adsorption[J]. Corros. Sci., 1993, 34(10): 1607-1610
- [11] Zhao Y T, Guo X P. Determination of electrochemical kinetic parameters in a mixture controlled corrosion system [J]. Acta Phys. Chim. Sin., 2006, 22(10): 1281-1286
(赵永韬, 郭兴蓬. 混合控制下腐蚀过程的电化学动力学参数测定 [J]. 物理化学学报, 2006, 22(10): 1281-1286)
- [12] Zhao Y T, Guo X P, Chen G Z. Rapid determination of Tafel slopes by an integral method of coulostatically induced transients[J]. Corrosion, 2006, 62(3): 264-269
- [13] Bertocci U, Huet F. Noise analysis applied to electrochemical systems[J]. Corrosion (Houston), 1995, 51(2): 131-144
- [14] Zhang J Q, Zhang Z, Wang J M, et al. Analysis and application of electrochemical noise. I. Theory of electrochemical noise analysis[J]. J. Chin. Soc. Corros. Prot., 2001, 21(5): 310-320
(张鉴清, 张昭, 王建明等. 电化学噪声的分析与应用 -I. 电化学噪声的分析原理 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2001, 21(5): 310-320)
- [15] Roberge P R, Beaudoin R, Sastri V S. Electrochemical noise measurements for field applications[J]. Corros. Sci., 1989, 29(10): 1231-1233
- [16] Hladky K, Dawson J L. The measurement of corrosion using electrochemical 1/f noise [J]. Corros. Sci., 1982, 22: 231-237
- [17] Cottis R A. Measures for the detection of localized corrosion with electrochemical noise[J]. Corrosion, 2001, 57(3): 265-274
- [18] Zhou G D. Application of photoelectrochemical method in metal corrosion research [J]. Corros. Prot., 1999, 20(1): 40-41
(周国定. 光电化学方法在金属腐蚀研究中的应用 [J]. 腐蚀与防护, 1999, 20(1): 40-41)
- [19] Ge H H, Zhou G D, Sun Y P, et al. A photoelectrochemical study on passive films of stainless steel in simulated cooling water with sulfide[J]. J. Chin. Soc. Corros. Prot., 2006, 26(6): 325-328
(葛红花, 周国定, 孙月平等. 模拟水中硫离子对不锈钢钝化膜破坏作用的光电化学研究 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2006, 26(6): 325-328)
- [20] Yang M Z, Zhang W, Cai S M, et al. Laser scanning micro-area photovoltage imaging of corrosion on the surface of copper[J]. Chem. Res. Chin. Univ., 1995, 16(1): 130-135
- (杨迈之, 张雯, 蔡生民等. 铜表面腐蚀的激光扫描微区光电压图象的研究 [J]. 高等学校化学学报, 1995, 16(1): 130-135)
- [21] Chen X G, Yang Y, Lin Z G, et al. Investigations of the pitting corrosion behavior of passive film on REBAR electrodes containing "artificial pit" in simulated cement solutions[J]. Appl. Surf. Sci., 1996, 103(2): 189-195
- [22] Xu Q J, Zhou G D, Lu Z, et al. Study on copper surface in buffer-borax solutions with BTA and its derivatives CBTME by PEM[J]. Acta Chim. Sin., 2000, 58(9): 1079-1084
(徐群杰, 周国定, 陆柱等. 缓蚀剂对铜作用的激光扫描微区光化学研究 [J]. 化学学报, 2000, 58(9): 1079-1084)
- [23] Li G Y. The new surface manufacturing technology of material and its product [M]. Changsha: Central South University Press, 2003
(李国英. 材料及其制品表面加工新技术 [M]. 长沙: 中南大学出版社, 2003)
- [24] Yao P, Huang Y W, Li C Y, et al. Liquid film formation on LY12 Al surface in simulated atmospheric environment by using environmental scanning electron microscope [J]. J. Chin. Soc. Corros. Prot., 2006, 26(1): 31-33
(姚斐, 黄彦维, 李春艳等. 模拟大气环境下 LY12 铝表面上液膜形成过程的环境扫描电镜研究 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2006, 26(1): 31-33)
- [25] Chen G Z, Lin J, Yan Y G, et al. Application of atomic force microscope in study of microbiologically influenced corrosion [J]. Corros. Sci. Prot. Technol., 2006, 18(6): 426-428
(陈光章, 林晶, 阎永贵等. AFM 技术在微生物腐蚀研究中的应用 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2006, 18(6): 426-428)
- [26] Lin X F, Zhang H J, Zhang D X, et al. AFM in liquid and on-spot study of metal corrosion [J]. J. Optoelectronics laser, 2006, 17(5): 638-640
(林晓峰, 章海军, 张冬仙等. 液相型 AFM 的研制与金属腐蚀原位研究 [J]. 光电子·激光, 2006, 17(5): 638-640)
- [27] Lin J, Yan Y G, Chen G Z, et al. Application of atomic force microscopy in study of sulfate-reducing bacteria to A3 steel[J]. J. Chin. Soc. Corros. Prot., 2007, 27(2): 70-73
(林晶, 阎永贵, 陈光章等. 应用原子力显微镜研究硫酸盐还原菌对 A3 钢的腐蚀 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2007, 27(2): 70-73)
- [28] Wang X Q, Liu J L. A review of the application of atomic force microscopy in wood science research [J]. World For. Res. 2006, 19(1): 38-41
(王小青, 刘君良. 原子力显微镜在木材科学研究中的应用 [J]. 世界林业研究, 2006, 19(1): 38-41)
- [29] Sziraki L, Szocs E, Pilbath Z, et al. Study of the initial stage of white rust formation on zinc single crystal by EIS, STM/AFM and SEM/EDS techniques[J]. Electrochim. Acta, 2001, 46(24-25): 3743-3754
- [30] Shi Y Y, Zhang Z, Zhang J Q, et al. Review of atmospheric corrosion of zinc and zinc alloy [J]. J. Chin. Soc. Corros. Prot., 2005, 25(6): 373-379
(施彦彦, 张昭, 张鉴清等. 锌及其合金的大气腐蚀研究现状 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2005, 25(6): 373-379)
- [31] Yan C W, Yu J K, Lin H C, et al. Application of laser Raman spectroscopy to the research of metal corrosion [J]. Corros. Sci. Prot. Technol., 1998, 10(3): 163-170

- (严川伟, 余家康, 林海潮等. 激光拉曼光谱在金属腐蚀研究中的应用 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 1998, 10(3): 163-170)
- [32] Mrozek M F, Wasileski S A, Weaver M J. Periodic trends in electrode-chemisorbate bonding: Benzonitrile on platinum-group and other noble metals as probed by surface-enhanced Raman spectroscopy combined with density functional theory[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, 123(51): 12817-12825
- [33] Gu W, Liu G K, Wu D Y, et al. Surface-enhanced Raman spectra and electrochemical studies on the inhibition of nickel corrosion by imidazole [J]. *Spectrosc. Spectral Anal.*, 2006, 26(6): 1067-1070
(顾伟, 刘国坤, 吴德印等. 表面增强拉曼光谱和电化学方法研究中性条件下咪唑对镍电极的缓蚀作用 [J]. 光谱学与光谱分析, 2006, 26(6): 1067-1070)
- [34] Li Y, Cao C N, Lin H C, et al. Application of STM to corrosion-electrochemical research [J]. *Corros. Sci. Prot. Technol.*, 1998, 10(5): 284-289
(李瑛, 曹楚南, 林海潮等. 扫描隧道显微镜在腐蚀电化学研究中的应用 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 1998, 10(5): 284-289)
- [35] Magnussen O M, Vogt M R, Scherer J, et al. Double-layer structure, corrosion and corrosion inhibition of copper in aqueous solution[J]. *Appl. Phys. A*, 1998, 66(Part 1): 447-451
- [36] Vogt M R, Lachenwitzer A, Magnussen O M, et al. In-situ STM study of the initial stages of corrosion of Cu(100) electrodes in sulfuric and hydrochloric acid solution[J]. *Surf. Sci.*, 1998, 399(1): 49-69
- [37] Feng Y, Zhao J W, Gao F. Research and application of scanning tunneling microscopy [J]. *Sci. Technol. Eng.*, 2006, 6(13): 1872-1878
(冯异, 赵军武, 高芬. 扫描隧道显微术研究及其应用 [J]. 科学技术与工程, 2006, 6(13): 1872-1878)
- [38] Tzipi Cohen-Hyamsa, Yuli Ziengerman B, Yair Ein-Eli. In situ STM studies of zinc in aqueous solutions containing PEG Diacid inhibitor: Correlation with electrochemical performances of zinc-air fuel cells [J]. *J. Power Sources*, 2006, 157: 584-591
- [39] Kong D S, Wang L J, Chen S H. Application and research progress of electrochemical STM in corrosion science [J]. *Prog. Chem.*, 2004, 16(2): 204-212
(孔德生, 万立骏, 陈慎豪. 电化学 STM 技术在金属腐蚀科学中的应用及研究进展 [J]. 化学进展, 2004, 16(2): 204-212)
- [40] Shao T, Xu J Y. Preparation and inhibitory property of imidazolines for corrosion of carbon steel A3 in 10% hydrochloric acid[J]. *Oilfield Chem.*, 1997, 14(4): 317-322
(邵彤, 徐家业. 咪唑啉类化合物在盐酸中对 A3 钢的缓蚀性能 [J]. 油田化学, 1997, 14(4): 317-322)
- [41] Li S. Selection rule for infrared spectra of molecules adsorbed on metal surface[J]. *Chemistry*, 1988, (10): 6-8
(李灿. 吸附分子红外光谱的金属 — 表面律选 [J]. 化学通报, 1988, (10): 6-8)
- [42] Jiang Y, Shen Y, Wu P Y. Application of ATR-FTIR spectroscopy in polymer film study [J]. *Prog. Chem.*, 2007, 19(1): 173-185
(江艳, 沈怡, 武培怡. ATR-FTIR 光谱技术在聚合物膜研究中的应用 [J]. 化学进展, 2007, 19(1): 173-185)
- [43] Fu S Y, Cai X S, Hou Q X. Attenuated total reflection UV/Vis spectroscopic technology[J]. *Chemistry*, 2005, (5): 346-352
(付时雨, 柴欣生, 侯庆喜. 衰减全反射 - 紫外/可见光谱传感技术 [J]. 化学通报, 2005, (5): 346-352)
- [44] Zhu H X, Cai X S, Wang S F, et al. Attenuated total reflection UV/Vis spectroscopic applications [J]. *Prog. Chem.*, 2007, 19(2-3): 414-419
(朱红祥, 柴欣生, 王双飞等. 衰减全反射 - 紫外/可见光谱技术应用 [J]. 化学进展, 2007, 19(2-3): 414-419)

ELECTROCHEMICAL METHODS OF INHIBITOR RESEARCH

YU Guojun, TANG Bing

(Guangdong University of Technology, Faculty of Environmental Science and Engineering, Guangzhou 510006)

Abstract: Electrochemical measurements such as polarization curve and electrochemical impedance spectroscopy are introduced in this paper. The results showed that explaining the adsorption behavior and mechanism of interface corrosion inhibitor by means of electrochemical modern analytical technology meets the demand of studied inhibitors, and designing effective, economical, and environmental friendly inhibitors has a bright future in this field.

Key words: corrosion,corrosion inhibitor,electrochemistry