

铁表面四苯基吡啶蒸汽沉积膜 形成和结构研究

严川伟 李瑛 宋光铃 曹楚南 林海潮

(中国科学院金属腐蚀与防护研究所 金属腐蚀与防护国家重点实验室 沈阳 110015)

郭黎平 林祥钦

(中国科学院长春应用化学研究所 电分析化学开放实验室 长春 130022)

摘要 在铁表面进行四苯基吡啶((TPP) H_2)蒸汽沉积处理,获得了具有一定耐蚀性的膜层.采用 XPS、SEM 和 STM 技术对成膜过程及膜的结构和组成进行了研究.发现在铁表面上进行 (TPP) H_2 蒸汽沉积处理形成沉积膜时,首先在样品表面形成比较均匀覆盖的基础层.此后,膜的生长是以不连续的颗粒形式进行的.沉积膜外层是(TPP) H_2 的物理沉积,内层的(TPP) H_2 发生了一定变化,但没有生成铁吡啶.提出了沉积膜的氢键作用模型.

关键词 吡啶,缓蚀, XPS

学科分类号 TG174.442

缓蚀剂的缓蚀能力在很大程度上取决于其与金属材料表面的键合能力.吡啶类化合物的吡啶环配体可以与金属离子之间形成非常强的配位键,且一些金属吡啶还可以接受一个或两个轴向配体的配位^[1-4].吡啶或金属吡啶用于腐蚀防护的潜力已经引起关注并进行了相关的探索研究^[5-7].Longo^[7]研究了一系列吡啶和金属吡啶作为缓蚀剂的情况,认为吡啶在铁表面转化成了铁吡啶.宋诗哲等^[5,6]发现和证明了纯铁经吡啶电化学修饰后表面上形成了铁吡啶.显然,对铁表面吡啶缓蚀膜的结构和特性做进一步研究是很有意义的.

本文选用四苯基吡啶((TPP) H_2)对铁进行蒸汽沉积处理,以 XPS、SEM 和 STM 等方法考察研究沉积膜的形成过程、结构及其与样品表面的键合机制.

1 实验方法

工业纯铁被加工成适合于实验形状样品,工作面用砂纸逐级打磨,抛光至 0.5 μm ,最后分别用乙醇和丙酮清洗并干燥.吡啶蒸汽沉积处理在减压和(230 \pm 2) C 下进行.沉积处理后的样品或用 DMF 超声清洗 30 min 后或直接作测试研究.吡啶化合物为 Aldrich 公司商品试剂.实验所用其它试剂均为分析纯产品. NaCl 溶液用一次蒸馏水配制.电化学实验用三电极电化学池,辅助电极是大面积铂片.将处理后的铁电极样品用聚四氟乙烯密封非工作面,

• 辽宁省自然科学基金和国家博士后科学基金资助课题

收到初稿:1997-11-25,收到修改稿:1998-04-10

作为工作电极. 参比电极是饱和甘汞电极(SCE), 本文所有电位值均参比于 SCE. 动电位扫描速度为 1 mV/s, 在室温(25±2)℃下进行.

XPS 数据在 VG ESCALAB MK II 电子能谱仪上获得. Al $K\alpha$ ($h\nu=1486.6$ eV)作 X 射线源, 表面电荷效应用 284.6 eV 的 C1s 峰校正. SEM 形貌用 FEG XL30 扫描电镜获得. STM 形貌用 Discoverer TMX 2000 扫描隧道显微镜获得.

2 结果和讨论

不同处理条件的铁样品在 0.17 mol/L NaCl 溶液中进行电化学测试, 腐蚀电化学数据列于表 1. 用(TPP) H_2 沉积处理的样品比空白样品腐蚀电流下降, 且下降幅度随处理时间的增加而增大, 处理 3 h 的样品其腐蚀电流约下降了 1 倍. 沉积处理后再用 DMF 超声清洗的样品, 腐蚀电流下降幅度低于相应未作清洗的.

Table 1 Corrosion electrochemical data of the treated electrodes without and with DMF washing in 0.17 mol/L NaCl solution

time for treating	E_{corr}/mV	$I_{corr}/\mu A \cdot cm^{-2}$	$R_p/k\Omega \cdot cm^2$
0	-354.4	16.6	1.31
30min	-325.9	12.6	1.72
1h	-347.6	10.2	2.13
3h	-305.4	7.42	2.92
30min *	-361.4	15.0	1.45
1h *	-337.3	14.4	1.51
3h *	-340.6	9.69	2.24

* 用 DMF 超声清洗之样品

在用 DMF 清洗处理操作过程中, 发现样品刚刚置入 DMF 中, 就有部分表面沉积膜迅速被溶解下来, 对洗脱液作可见光谱检测, 结果光谱与直接用(TPP) H_2 所配溶液的完全相同^[8]. 更换 DMF 溶剂, 即使超声振荡 30 min, 也很少再有沉积膜溶解下来. 显然, 可被 DMF 洗掉的部分是(TPP) H_2 的物理沉积^[7]. 由于清洗导致沉积处理样品的腐蚀电流升高, 可见(TPP) H_2 物理沉积的部分对整个膜层的缓蚀性也有其贡献.

(TPP) H_2 蒸汽沉积处理的不同阶段, 表面形貌差别很大, 图 1 和图 2 分别是 SEM 和 STM 形貌. 在沉积膜形成的最初阶段, 见图 1(a)和图 2(a), (TPP) H_2 较均匀地覆盖在样品表面, 可能形成了单分子的基础层. 此后, 沉积层的生长则是在此基础层上, 形成不连续结核, 并随处理时间的增加逐渐变大, 形成颗粒堆积的形貌, 如图 1(b,c). 图 1(d)是沉积处理 3 h 的样品用 DMF 清洗后的 SEM 形貌. 对比清洗前后图 1c 和图 1d, 可以看出 DMF 清洗仅仅使沉积膜的外表部分被溶掉.

我们测试了几种铁卟啉、(TPP) H_2 化合物以及不同处理条件下铁样品表面的 XPS, 结果如表 2 所列. 沉积处理时间为 30 min 和 1 h 的样品表面的 N1s 结合能均为 398.8 eV, 与直接从化合物样品(TPP) H_2 上获得的(399.0 eV)一致, 进一步证明沉积膜的表层仅仅是(TPP) H_2 的物理沉积, 没有进一步的化学反应出现或者在 XPS 探测深度范围内该处理条件

下,发生化学变化与未发生化学变化部分的比例很小.

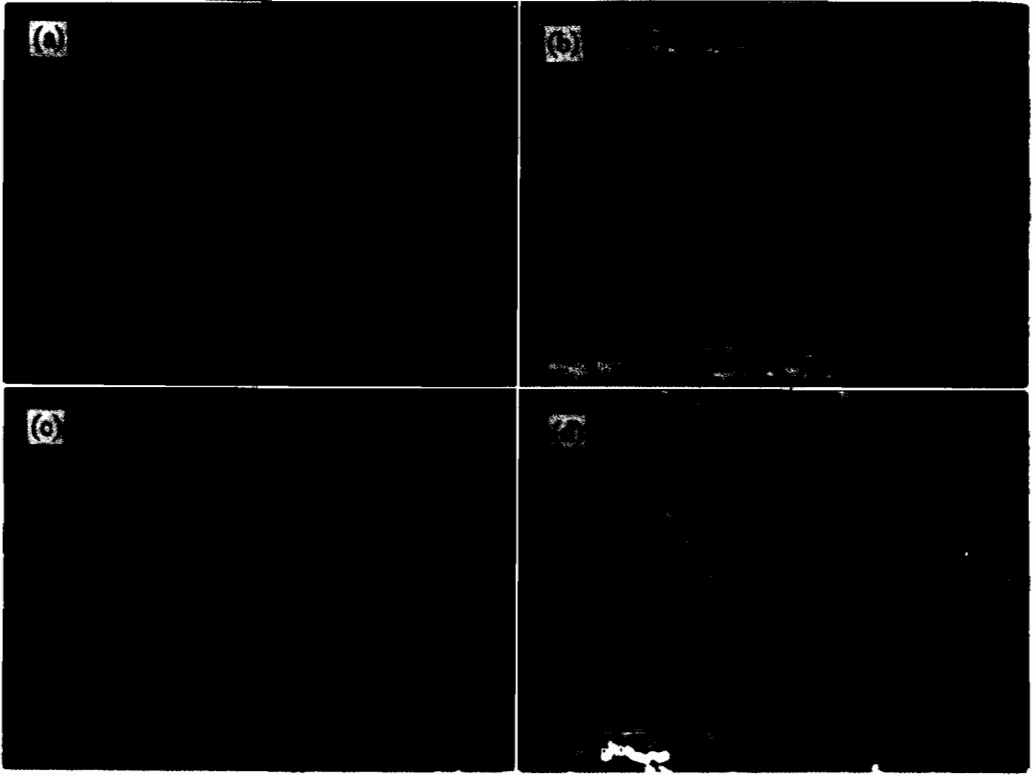


Fig. 1 SEM morphologies of $(\text{TPP})\text{H}_2$ vapor treated iron samples
(a) 30 min; (b) 1 h; (c) 3 h; (d) 3 h + ultrasonically washing with DMF

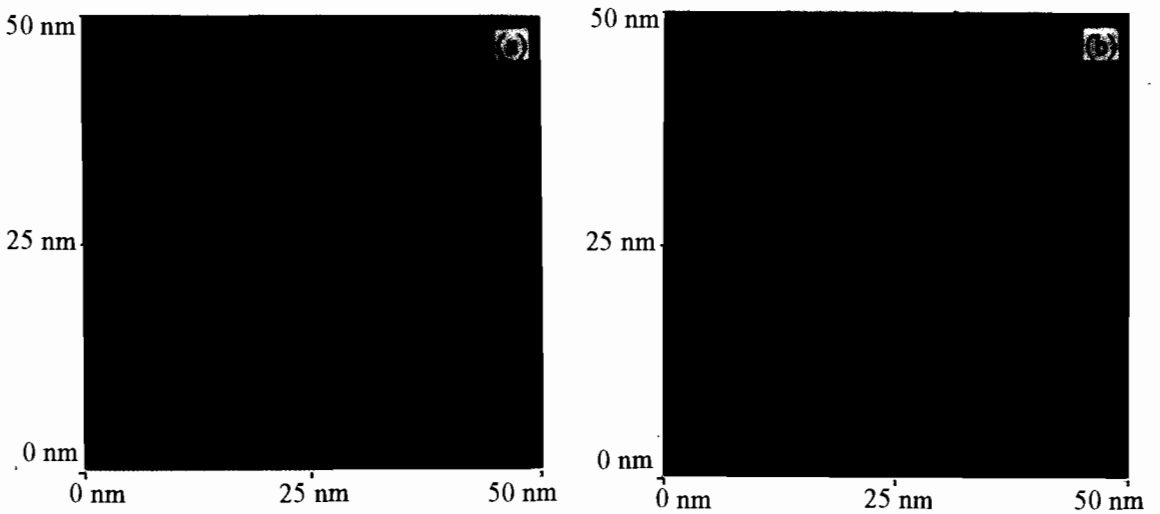


Fig. 2 STM micro-morphologies of $(\text{TPP})\text{H}_2$ vapor treated iron samples. (a) 30 min; (b) 3 h

DMF 清洗处理后的样品表面的 N1s 结合能均为 399.5 eV, 说明沉积膜的不能被 DMF 洗去的部分与被洗掉的表层部分中的 N 原子的化学环境不同, 即 (TPP)H₂ 已经与基底的 Fe₂O₃ 表面膜以及自身分子间发生了一定程度的化学作用. 但处理 3 h 后未作清洗的样品上得到的 N1s 结合能 (399.3 eV) 已经显示出明显的增加, 表明此处理条件下发生化学变化的 (TPP)H₂ 比例已经较大幅度提高.

卟啉与金属盐或氧化物在溶液中的反应一直被用作合成金属

卟啉的重要方法^[3]. 考虑到 (TPP)H₂ 和 Fe₂O₃ 分别是路易斯酸和碱, 可以推知, 在本实验条件下, 样品的 Fe₂O₃ 表面膜与沉积的 (TPP)H₂ 似乎有可能发生化学反应形成铁卟啉^[7].

如表 2 所列, (TPP)Fe^{III}(ClO₄) 和 (TPP)Fe^{III}(Cl) 的 N1s 结合能均为 398.6 eV, (OEP)Fe^{III}(Cl) 的为 398.4 eV, 明显低于 (TPP)H₂ 的 399.0 eV. 因此, 如果沉积的 (TPP)H₂ 与样品表面层的 Fe₂O₃ 形成了铁卟啉, 则 N1s 结合能应当降低. 然而, (TPP)H₂ 蒸汽沉积处理的样品在用 DMF 清洗后, 表面上获得的 N1s 结合能却明显升高, 达到 399.5 eV (表 2). 另外, 铁卟啉的 Fe2p_{3/2} 结合能较高, 但从 (TPP)H₂ 沉积样品表面的 Fe2p_{3/2} 结合能是典型的 Fe₂O₃ 特征^[9], 这说明在 XPS 检测深度内, 不存在铁卟啉. 因而, 可以排除在样品表面上形成铁卟啉的可能.

(TPP)H₂ 分子中含有两个 N-H 基团, 可以看作是一种胺. 胺类物质作为缓蚀剂使用时, 其分子可通过氢键化学吸附在钝化膜上, 使钝化膜固有的防护能力得到强化^[10,11]. 我们由此推测, 在我们实验条件下 (TPP)H₂ 可能与铁的 Fe₂O₃ 表面膜发生氢键作用: 在 (TPP)H₂ 沉积层的第一层即直接与 Fe₂O₃ 表面膜相接触的一层 (TPP)H₂ 分子, 与 Fe₂O₃ 表面膜上的氧原子形成 N-H...O 氢键, 构成单分子化学吸附基础层. 沉积膜的第二层 (TPP)H₂ 分子与第一层的以 N-H...N 氢键, 依此类推. 但显然这些氢键的形成是一个动力学过程, 在沉积膜的外表附近 (这里的 (TPP)H₂ 沉积时间较短) 没有形成氢键, 即 (TPP)H₂ 仅仅是物理吸附或堆积, 因而很容易被 DMF 洗掉. 铁表面的 (TPP)H₂ 蒸汽沉积膜的结构示意图于图 3.

Table 2 Binding Energies of several porphyrins and (TPP)H₂ treated iron samples (eV)

Samples	N1s	O1s	Fe2p _{3/2}
(TPP)Fe ^{III} (ClO ₄)	398.6	—	712.3
(TPP)Fe ^{III} (Cl)	398.6	—	**
(OEP)Fe ^{III} (Cl)	398.4	—	711.6
(TPP)H ₂	399.0	—	—
30min	398.8	530.0	711.0
1h	398.8	529.9	711.0
3h	399.3	530.1	711.2
30min*	399.4	530.0	710.9
1h*	399.5	529.9	710.9
3h*	399.5	530.0	710.9

* DMF 超声清洗; ** 峰形差难以确定

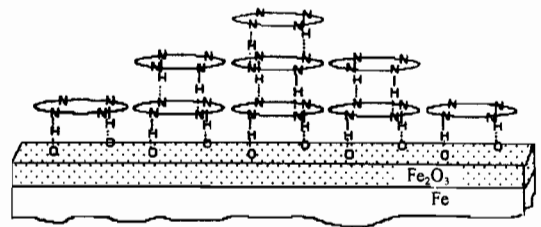


Fig. 3 Diagrammatic sketch of the combination of (TPP)Fe^{III} with the iron oxide layer of Fe sample

N nitrogen atom; O oxygen atom; ... hydrogen bond; — covalent bond

原子中的内层电子受到核库仑引力和核外其它电子的斥力作用,核外电荷分布的任何变化都会影响内层电子的屏蔽作用.当外层电子云密度减小时,屏蔽作用减弱,内层电子的结合能增加,反之结合能将减小^[12]. (TPP)H₂ 的 N-H 基团与其它基团的电负性原子形成氢键时, N 原子上的电子云密度下降,导致 N1s 电子结合能的升高. 我们的 XPS 实验结果正体现了这一趋势. 因此, (TPP)H₂ 沉积膜内层的化学变化很可能来自上述氢键的形成.

3 结 论

- 1 (TPP)H₂ 在铁表面上蒸汽沉积所形成的膜,稍有缓蚀作用;
- 2 形成(TPP)H₂ 沉积膜时,没有铁卟啉生成.

参考文献

- 1 Melson G A. Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds, New York: Plenum Press, 1979: 517
- 2 Kadish K M, Lin X Q, Han B C. Inorg. Chem., 1987, 26(25): 4161
- 3 严川伟. 中国科学院长春应用化学研究所博士学位论文, 1995
- 4 严川伟, 林祥钦. 高等学校化学学报, 1997, 18(2): 220
- 5 李伟明, 宋诗哲. 腐蚀科学与防护技术, 1992, 4(2): 101
- 6 宋诗哲, 李伟明. 物理化学学报, 1994, 10(2): 135
- 7 Agarwala V S, Longo F R. Proceedings on International Symposium Honoring Doctor Norman Harkerman on His 75th Birthday, San Diego, California, 1986, 56
- 8 Yan C W, Guo L P, Song G L, et al. submitted to Chinese Chemical Letters
- 9 Melnyre N S, Zetamk D G. Anal. Chem., 1977, 49: 1521
- 10 Li P, Lin J Y, Tan K L, et al. Electrochim. Acta, 1997, 42(4): 605
- 11 Li P, Tan T C, Lee J Y. Corrosion, 1997, 53(3): 186
- 12 刘世宏, 王当慈, 潘承璜编著. X 射线光电子能谱分析. 北京: 科学出版社, 1988, 46

FORMATION AND STRUCTURE OF VAPOR DEPOSITED (TPP)H₂ FILM ON IRON

YAN Chuanwei, LI Ying, SONG Guangling, CAO Chu'nian, LIN Haichao

(State Key Laboratory for Corrosion and Protection Institute of Corrosion and Protection of Metals,
The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110015)

GUO Liping, LIN Xiangqin

(Laboratory of Electroanalytical Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry,
The Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)

ABSTRACT Vapor deposited (TPP)H₂ film on iron was investigated by means of XPS, SEM, STM and potentiodynamic measurement. It was found that a well-distributed deposited film as base layer was formed at initial stage, then growth of the film on the base layer in particle form. The film is composed of a physically adsorbed outer-layer and chemically bonded inner-layer of (TPP)H₂. The outer layer can be easily removed by DMF solvent. However, Iron porphyrin could not be found on the treated sample surfaces. A model about the structure and composition of the(TPP)H₂ deposited film is put forward.

KEY WORDS porphyrin, inhibition, XPS