

苯并三氮唑对铜和铁缓蚀作用的拉曼光谱研究*

曹佩根¹ 姚建林² 顾仁敖^{1**} 田中群²

(¹苏州大学化学系 苏州 215006)

(²厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室 化学系 厦门 361005)

摘 要 本文利用现场拉曼光谱研究了中性含氯离子溶液中苯并三氮唑在铜和铁电极表面的吸附以及成膜行为,结果表明苯并三氮唑能强烈地化学吸附于铜电极和铁电极表面,形成类似 $[M_n(BTA)_p]$ 的配合物膜,一定程度上阻止了膜内外物质的交换,对金属起缓蚀作用。另一方面两种金属表面配合物膜均具有电位依赖性:在铜电极表面,当外加电位由-0.5V 负移至-0.9V 时,发生了由 $[Cu(I)(BTA)]_n$ 向 $[Cu(I)Cl(BTAH)]_4$ 的转变;而在铁电极表面当外加电位由-0.6V 负移至-1.2V 时,最初形成的表面配合物 $[Fe_n(BTA)_p]$ 则很可能转变成类似于 $[Fe_n(Cl)_p(BTAH)_m]$ 的配合物,从而使得BTAH对铜、铁的缓蚀能力均有所下降。

关键词 苯并三氮唑 拉曼光谱 缓蚀 铜电极 铁电极

中图法分类号 O 657.37

Surface Raman Spectroscopic Studies of Benzotriazole on Copper and Iron Electrodes

Cao Peigen¹, Yao Jianlin², Gu Renao^{1**}, Tian Zhongqun²

(¹Department of Chemistry, Suzhou University, Suzhou 215006)

(²State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces, Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005)

Abstract The corrosion inhibition behaviour of benzotriazole (BTAH) on copper and iron in 0.1 M KCl has been investigated by Raman spectroscopy. It has been shown that BTAH is chemisorbed on the iron or copper surfaces due to the formation of Fe-N or Cu-N coordinated bonds in neutral chloride solutions, therefore the compact film which is probably composed of $[M_n(BTA)_p]$ inhibits efficiently the anodic dissolution of the metal electrodes. Moreover,

收稿日期 1998年9月15日 修改稿收到日期 1998年11月26日

* 国家自然科学基金,江苏省自然科学基金和厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室开放课题资助项目

** 通讯联系人

the composition of the surface film is changeable upon the various applied potential. Specifically, for BTAH on copper, the initially formed complex $[Cu(I)(BTA)]_n$ is transformed to $[Cu(I)Cl(BTAH)]_4$ while the applied potential is switched less nobly from -0.5 V to -0.9 V . While on the iron electrode, it is possible that the initially formed complex is transformed to $[Fe_n(Cl)_p(BTAH)_m]$ as the negatively going potential is changed from -0.6 V to -1.2 V . Thus, the more negative potential, the ability of BTAH to inhibit corrosion is lowered.

Key Words benzotriazole (BTAH), Raman spectroscopy, inhibition, copper, iron

引 言

苯并三氮唑(Benzotriazole, BTAH)作为一种金属缓蚀剂自发现以来,被广泛应用于铜、铜合金以及钢铁的防腐工业中^[1]。Nobe等^[2]在七十年代利用传统电化学暂态技术的研究表明BTAH不仅是铜的有效缓蚀剂,而且对铁亦表现良好的缓蚀行为。但他们获得的是吸附分子的宏观平均信息,不能从分子水平上给出金属/缓蚀剂界面相互作用情况,随着非电化学技术特别是振动光谱的发展,人们试图通过IR和Raman光谱来研究BTAH对铜、铁的缓蚀机理^[3]。其中表面增强拉曼技术,由于其异常的表面增强效应(增强因子可达 10^4 - 10^6),可以从分子水平上表征金属/溶液界面吸附分子的取向、结构及其转变,因而倍受人们亲睐。但二十多年来SERS研究仍局限于Ag、Au、Cu等金属,理论计算表明过渡金属铁的SERS增强因子可能低于 10^3 ^[4],人们只能通过电沉积的方法在具有SERS活性的Ag基底上覆盖一薄层铁(或在铁电极表面沉积Ag岛),利用SERS电磁场增强的长程作用,获得吸附在这些超薄层铁上缓蚀剂的作用信息^[5],这种间接的方法往往给谱图的正确解释带来困难,最为直接的方法是获得纯铁电极上吸附物种的拉曼谱图。最近利用新一代的共焦显微拉曼系统,本实验室成功获得了一些有机分子和无机离子吸附在某些过渡金属(Pt, Ni, Co, Pd, Rh, Ru, Fe)表面的Raman光谱^[6],为直接研究BTAH在过渡金属表面的缓蚀行为奠定了基础。本文初步研究了BTAH在铁和铜电极表面的吸附以及成膜情况。

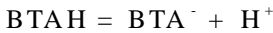
实验方法

拉曼光谱的测量采用Dibr公司的LabRam I型共焦显微拉曼系统,详细的光谱电化学测量参见文献^[6]。电位控制使用EG&G公司的PAR-173型恒电位仪,以铂环电极作为辅助电极,电极电位均相对于饱和甘汞电极(SCE),所用试剂均为分析纯,溶液以超纯水配制。铜电极的粗糙采用硝酸刻蚀法^[7]。铁电极的粗糙采用恒电位电沉积方法:在 $0.1\text{ M FeSO}_4(\text{NH})_2\text{SO}_4$ (pH 2.8)溶液中,控制电位在 -1.0 V 沉积3 min,后用超纯水冲洗,转移至光谱电解池待测^[7]。

结果讨论

1 BTAH 溶液及在铜、铁电极表面的拉曼光谱

自 Kester 等^[3]首次观察到BTAH 吸附在铜表面的SERS 谱以来,关于这一缓蚀体系的研究报道不断出现^[9-12]。大多数研究均是在中性或酸性条件下进行。在水溶液中, BTAH 存在一离解平衡:



$$K_a = 4.27 \times 10^{-9}$$

其pK_a 值为8.37,表明BTAH 是一种弱酸。

图1给出了0.1 M BTAH 水溶液(a)及其在硝酸刻蚀铜电极表面(b)、粗糙铁电极表面(c)吸附的拉曼光谱。详细比较BTAH 的溶液谱及表面拉曼谱可见,除了谱峰的相对强度发生变化以外,还有以下三点明显的差别:

(1) 溶液谱中位于1014cm⁻¹的谱峰在 Cu 和 Fe 电极表面分别蓝移至 1047cm⁻¹ 及 1031cm⁻¹。Rubin 等^[8]仔细比较了Cu(I)、Cu(II)、Zn(II)分别与BTAH 的复合物的拉曼谱后,认为这一谱峰与三唑环模式有关。他们研究了BTAH 在铜表面的SERS 光谱认为位于1050cm⁻¹及1020cm⁻¹的谱峰可分别归属为[Cu(I)(BTA)]及[Cu(I)(BTAH)]₄的特征谱峰^[9]。对比文献结果,图1b、c中1047cm⁻¹及1031cm⁻¹很可能分别来自BTAH 与Cu、Fe作用的表面配合物。(2) 溶液谱中位于1100cm⁻¹、1126cm⁻¹及

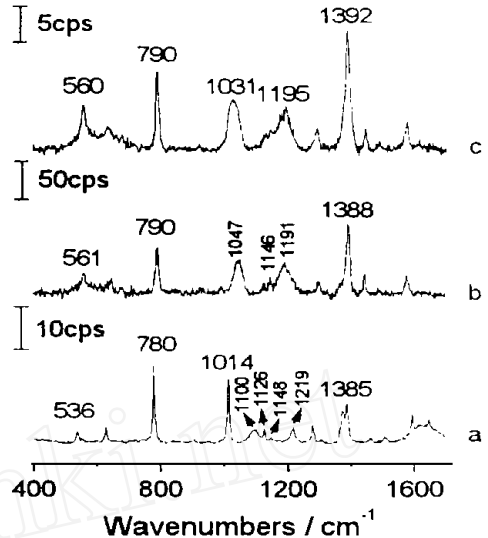


Fig. 1 Raman spectrum of 0.1 M BTAH in aqueous solution (a) and surface Raman spectra of BTAH adsorbed on copper electrode at - 0.5 V in 1 mM BTAH + 0.1 M KCl (b) and on iron electrode at - 0.6 V in 10 mM BTAH + 0.1 M KCl (c)

1148cm⁻¹处归属为NH 面内变形振动的谱峰,在表面拉曼谱b及c中强度减弱甚至消失,表明BTAH 与金属表面作用时发生了去质子化。由于在形成的配合物向金属表面迁移时,不可避免地会发生一定量未反应的BTAH 共沉积现象,因此在图1b、c中仍可观察到微弱的NH 面内弯曲振动谱峰。(3)BTAH 溶液谱中对应于三唑环呼吸振动的1219cm⁻¹谱峰在金属铜、铁表面谱中分别红移至1191cm⁻¹及1195cm⁻¹。BTAH 与金属表面作用时发生了去质子化,离解后的BTA⁻ 离子具有C_{2v}对称性结构,三唑环内电子密度重新分布,从而使得固体中N=N 伸缩振动转变成表面谱中的N=N=N 伸缩振动。这一电子的重新分布使得键常数下降,因而谱峰发生红移。

2 BTAH 在铜电极表面拉曼光谱随电位的变化

BTAH 对铜的缓蚀作用是由它在铜表面能形成对金属和介质起隔离作用的覆盖膜的特性造成的,而覆盖膜缓蚀能力的大小又与膜的致密性和厚度有关。以往的研究表明,在中性条件下,BTAH 首先在铜表面形成小分子配合物碎片(CuBTA)₁₋₃,然后再相互缩

合成具有较大分子量的致密配位型高聚物覆盖在表面,减缓了铜的腐蚀^[8-11]。可见,那些能破坏表面膜致密性的因素将不利于铜的保护。为此,我们研究了电极电位的变化对BTAH在铜表面形成的覆盖膜性能的影响。

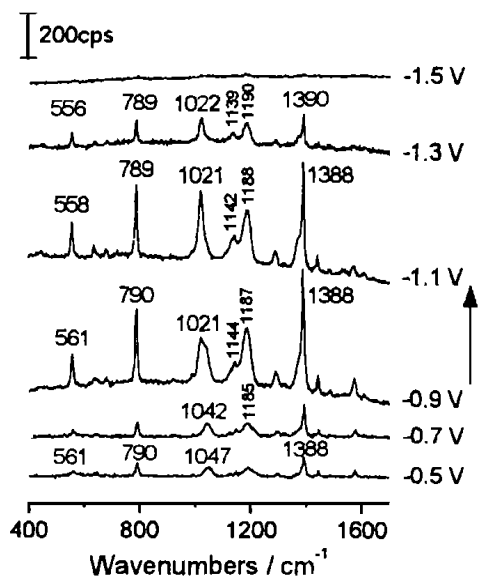


Fig. 2 Potential dependent surface Raman spectra of BTAH adsorbed on roughened Cu electrode in solution of 1 mM BTAH + 0.1 M KCl

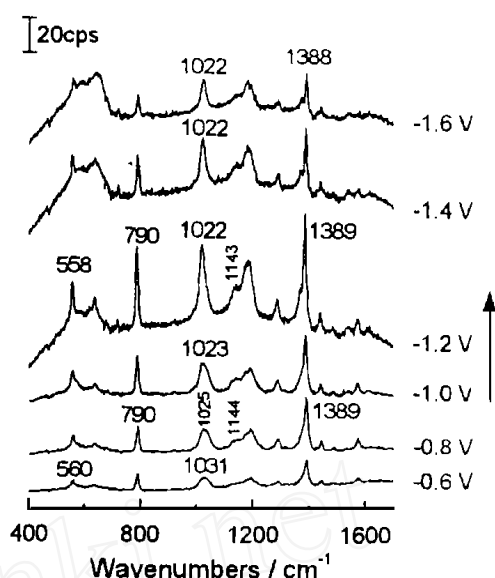


Fig. 3 Potential dependent surface Raman spectra of BTAH adsorbed on roughened Fe electrode in solution of 10 mM BTAH + 0.1 M KCl

图2为BTAH吸附在铜电极表面一系列随电位变化的SERS谱。如图所示,BTAH的谱峰强度、频率以及各谱峰的相对强度比均随电位发生明显变化,表明BTAH在铜表面形成的配合物膜组成与结构随电位负移发生了改变。当外加电位为 -0.5 V 时,此时BTAH在铜表面形成配位型高聚物膜 $[\text{Cu}(\text{I})(\text{BTA})]_n$,由于膜中BTAH的共沉积难以避免,因而谱图中仍出现较弱的NH面内弯曲振动。当电位负移至 -0.9 V 时,从图中可见所有与苯环有关的振动谱峰除强度随电位发生较大变化以外,其频率变化较小;而与三唑环有关的振动谱峰随电位负移发生了显著的变化:如 -0.5 V 时配合物 $[\text{Cu}(\text{I})(\text{BTA})]$ 的特征谱峰 1047 cm^{-1} 红移至 1021 cm^{-1} ,位于 1144 cm^{-1} 对应于NH面内变形振动的谱峰相对强度比(以 790 cm^{-1} 为内标)显著增强。这表明配合物中很可能有BTAH存在。由于在 $-0.3\text{ V} \sim -1.0\text{ V}$ 电位区间内,我们没有观察到明显的法拉第电流,因此可以不考虑 $[\text{Cu}(\text{I})(\text{BTA})]$ 的还原带来的影响,谱图的变化可归因为表面膜中 BTA^- 的重新质子化,配合物的组成则由 $[\text{Cu}(\text{I})(\text{BTA})]_n$ 逐渐转化为 $[\text{Cu}(\text{I})\text{Cl}(\text{BTAH})]_n$ 。这是因为当电位负移时,配合物膜与金属铜界面处电子密度逐渐升高,其所建立的电场迫使溶液中更多的阳离子迁向电极表面。于是尽管溶液本体呈中性,但在配合物膜与溶液相的界面处酸度升高,这有利于氢离子渗透到配合物膜中,原来致密的线性高聚物结构会因此受到破坏,形成一些分子量较小的配合物碎片 $\text{HL}(\text{CuL})_n\text{H}(\text{L}=\text{BTA})$,质子化的BTAH含量增

加,膜的致密性会随之降低,直接导致了其缓蚀能力的下降。

从上面的讨论我们亦可推得,当电位处于零电荷电位处或不加外电位时,中性溶液中BTAH与Cu表面作用形成的配合物膜则不易受到氢离子的破坏,此时BTAH对铜的缓蚀能力亦较强。

3 BTAH在铁电极表面拉曼光谱随电位的变化

图3为BTAH在粗糙铁电极表面吸附的一系列随电位变化的表面Raman光谱。从图可见所有谱峰强度随电位皆有明显的变化,这证实了信号来自Fe电极表面而不是本体溶液。当外加电位-0.6V时,所有与三唑环有关的振动模式的谱峰相比于本体溶液均有较明显的变化,说明BTAH可能通过三唑环与铁表面发生了相互作用。又根据NH面内弯曲振动谱峰的消失可知,配合物中的BTAH亦以去质子化形式存在,而铁则可能以II价或III价与BTA⁻配合,我们推测其组成为[Fe_n(BTA)_p],这样形成的表面配合物膜对铁起到了缓蚀作用。但由于是在KCl溶液中,故在表面配合物内不可避免地会出现一定量Cl⁻的共配位。当电位负移时,出现了与铜电极表面类似的现象:首先是-0.8V时在约1144cm⁻¹处出现NH面内变形振动肩峰并且其相对强度随电位的负移而逐渐增强。当电位进一步负移至-1.2V时,原在-0.6V位于1031cm⁻¹对应于三唑环模式的谱峰红移至1022cm⁻¹,同时其半峰宽亦明显减小。而与苯环有关的振动模式除强度随电位发生变化以外其频率则与电位无多大关系,如位于790cm⁻¹对应于苯环呼吸振动的谱峰频率几乎不随电位负移而变化。这表明如果表面配合物结构随电位负移发生了改变,则它很可能与BTAH三唑环部分有关而与苯环部分没有直接的联系。由于表面配合物膜与溶液相界面处局部酸度的变化直接影响着表面配合物的组成与结构,因此与铜电极表面类似,BTAH在铁表面Raman谱峰随电位负移的变化亦可归因为表面局部酸度的增加导致表面配合物内BTA⁻重新质子化,减弱了BTAH与铁表面的作用力,同时有更多的Cl⁻参与共配位,这样形成的表面配合物膜组成转变为[Fe_n(Cl)_p(BTAH)_m],其致密性有所下降,对铁的缓蚀效率降低。

根据以上实验结果我们推测在中性含氯离子溶液中,BTAH化学吸附于电极表面,通过三唑环上氮原子分别与铜、铁发生配合作用,在电极表面形成一层具有较大阻抗的覆盖膜,其化学组成分别为[Cu(BTA)_n]和[Fe_n(BTA)_p],从而减缓了铜和铁的阳极溶解。同时随着电位负移铜、铁电极表面配合物膜中BTA⁻会发生重新质子化,Cl⁻竞争共配位增加,表面配合物组成逐渐向[CuCl(BTAH)₄]和[Fe_n(Cl)_p(BTAH)_m]转变,膜的致密性下降,导致BTAH对铜、铁的缓蚀能力降低。

参考文献

- 1 O Neal C J, Borger R N. Mater Perform, 1976, 15:9
- 2 A sakura S, Lu C C, Nobe K. J Electrochem Soc, 1974, 121:1276
- 3 Kester J J, Furtak T E, Bevelo A J. J Electrochem Soc, 1982, 129:1716
- 4 Schatz G C, Van Duyne R P. Surf Sci, 1980, 101:425
- 5 顾仁敖, 丁邦东. 光谱学与光谱分析, 1995, 15(1):39
- 6 Tian Z Q, Ren B, Mao B W. J Phys Chem B, 1997, 101:1338

- 7 Xue G, Dai Q P, Jiang S G. J Am Chem Soc, 1988, 110·2393
- 8 高劲松, 任斌, 田中群. 电化学, 1996, 2(3)·258
- 9 Sylvia L F A, Rubim J C et al. J Electroanal Chem, 1987, 259·220
- 10 Rubim J C, Kim J H, Henderson E, Cotton T M. Appl Spectrosc, 1993, 47·80
- 11 Xue G, Lu Y, Shi G. Polymer, 1994, 35(12)·2488
- 12 Schweinsberg D P, Bottle S E, O tieno-A lego V. J Appl Electrochem, 1997, 27·161

www.cnki.net