



# 扫描电化学显微镜在我国金属腐蚀和防护领域的研究进展

潘浩然<sup>1</sup>, 陈星星<sup>1\*</sup>, 卢小泉<sup>2</sup>

1. 辽宁科技大学化学工程学院, 鞍山 114051

2. 西北师范大学化学化工学院, 兰州 730070

\*通讯作者, E-mail: [xingchenstar79@163.com](mailto:xingchenstar79@163.com)

收稿日期: 2021-12-19; 接受日期: 2022-01-24; 网络版发表日期: 2022-04-26

国家自然科学基金(编号: 21605067)、辽宁省“百千万人才工程”科技活动项目(编号: 2019B042)、辽宁省教育厅优秀青年科技人才项目(编号: 2020LNQN07)和辽宁科技大学青年拔尖人才项目(编号: 601011507-06)资助

**摘要** 金属腐蚀是一种典型的界面电化学反应过程, 在金属腐蚀过程中形成的阳极和阴极活性区会导致金属和溶液界面微区的离子浓度发生变化, 进而影响金属腐蚀过程的进行. 扫描电化学显微镜(scanning electrochemical microscopy, SECM)作为一种扫描探针技术, 不但能够表征金属微区腐蚀的物理形貌变化, 而且可以记录样品微区的电化学腐蚀过程并探究腐蚀机理, 因此在金属腐蚀与防护领域起着重要作用. 本综述从回顾我国资深科学家在SECM技术引入中国后所做的与金属腐蚀与防护相关的初始性科学研究入手, 首先简要描述了SECM的组成和在金属腐蚀与防护研究领域所应用到的工作模式, 进而系统总结评述了我国科研人员近5年利用SECM在金属腐蚀与防护研究方面所作的贡献, 最后对SECM在金属腐蚀与防护研究领域面临的挑战进行展望.

**关键词** 扫描电化学显微镜, 金属腐蚀, 金属防护, 腐蚀机理, 防腐涂层, 缓蚀剂

## 1 引言

金属材料已应用于人类社会生活的各个方面, 而由于其易与所处环境发生化学或物理作用, 引起金属的变质, 因此金属腐蚀是长期困扰人们的难题. 据统计, 每年由金属腐蚀造成的经济损失占国内生产总值的3%~4%<sup>[1]</sup>, 由于其可引起巨大经济损失和严重安全隐患, 对金属进行积极防护、探明金属腐蚀机理并制定有效的防腐缓释策略成为当今相关研究领域不可忽视的重要内容<sup>[2]</sup>.

随着开发有效、廉价和环境友好的防腐涂层和缓蚀剂的要求越来越迫切, 采用有效的分析手段对各类金属的腐蚀过程、影响因素及防腐机理进行深入研究成为相伴而生的关键. 传统的金属腐蚀电化学研究多通过Tafel斜率、电化学阻抗谱和电化学噪声方法对金属样品进行分析表征, 其获得的是与溶液接触的整个样品表面的电化学信息<sup>[3~5]</sup>. 然而, 材料的腐蚀通常始于材料微纳米级别的欠缺处(如微点、裂纹等), 对于像不锈钢和铝合金等局部腐蚀敏感性高的金属, 则无法通过传统电化学表征手段定量分析金属腐蚀过程

引用格式: Pan H, Chen X, Lu X. Research advances of scanning electrochemical microscopy: metal corrosion and protection in China. *Sci Sin Chim*, 2022, 52: 1074–1086, doi: [10.1360/SSC-2021-0255](https://doi.org/10.1360/SSC-2021-0255)

中接触面附近极化区的阴极和阳极反应, 获得局部的电流和电位信息, 因此难以深入探究金属腐蚀的反应动力学<sup>[6]</sup>.

扫描电化学显微镜(scanning electrochemical microscopy, SECM)是一种基于扫描隧道显微镜和微电极技术发展而来的新型电化学表面分析工具, 具有高时空分辨率和高检测灵敏度等优点<sup>[7,8]</sup>. 作为一种探针显微镜, SECM不但能够检测样品的物理形貌, 还能够逐点测量样品微区的电化学信息, 因此可以在探究金属腐蚀非均匀电子转移过程的同时, 记录腐蚀区域的物理形貌和pH值变化等, 对探明腐蚀机理并制定缓蚀策略具有重要的意义<sup>[1,9]</sup>.

SECM首创于20世纪80年代末美国著名化学家Bard课题组<sup>[10]</sup>, 在我国将其用于基础科学研究始于2001年<sup>[11]</sup>. 根据Web of Science和中国科学引文数据库分析, 我国科研人员利用SECM在过去20年的时间已经相继发表了300余篇文章, 而自从2009年才开始陆续报道了SECM在金属防腐领域的应用, 着重于通过反馈、产生-收集和电位等工作模式研究金属的腐蚀和缓蚀机理, 以及监测防腐涂层变化与自修复过程(图1). 厦门大学林昌健、山东大学陈慎豪、北京科技大学李小刚和北京科技大学杜翠薇在2009~2010年间相继发表有关综述文章<sup>[12~15]</sup>, 介绍了SECM在金属局部腐蚀中的应用进展. 2009年, 山东大学陈慎豪、哈尔滨工程大学黄辉、中国电器科学研究院周和荣在同一时期分别报道了利用SECM研究304不锈钢在含氯离子溶液<sup>[16]</sup>、聚苯胺保护碳钢在3.5%氯化钠溶液<sup>[17]</sup>和1060纯铝在0.6 mol/L氯化钠溶液中的腐蚀行为<sup>[18]</sup>. 同年, 山东大学秦瑞杰等<sup>[19]</sup>报道了利用SECM探究不

锈钢在酸性氯化物溶液中不锈钢点蚀的过程, 获得了与不锈钢表面电化学活性有关的反应产物组成及浓度的相关信息; 山东大学刘秀玉等<sup>[20]</sup>报道了用SECM线扫的方法探究咪唑啉分子在铁表面吸附形成自主装单分子膜对抑制铁电极的氧化还原反应, 阻碍电荷转移过程, 以及抑制铁基底溶解的机理; 哈尔滨工程大学曹佳等<sup>[21]</sup>发表了利用SECM研究带有划痕的环氧清漆涂层和环氧/磷酸锌涂层对金属的缓蚀作用. 我国相关课题组发表的有关SECM的研究工作中约1/3的文章与金属防腐相关, 这充分说明了过去十余年间SECM在我国防腐科研领域的重要作用.

本综述除了对SECM的基本组成和在金属防腐领域所应用到的工作模式进行有针对性的介绍, 着重总结和评述了我国学者近5年时间利用SECM在金属防腐领域开展的最新基础和应用研究, 最后展望了未来SECM在金属防腐研究中的应用和发展趋势.

## 2 SECM组成及工作模式

### 2.1 SECM组成

SECM主要由四部分组成, 分别为计算机、电位仪、三维高精度定位系统和电化学反应系统(图2)<sup>[22]</sup>. 计算机起到对整个SECM系统的控制作用, 并对数据进行采集和分析; 电位仪主要用于精确地控制和测量探针和被测物的电流和电位; 由压电和步进电机驱动的三维定位系统可以精确地控制探针和基板在X/Y/Z三个方向之间的相对位置; 电化学反应系统则主要包括扫描探针、基底样品、参比电极、对电极和电解池.

扫描探针是SECM中最重要的组件之一, 主要分

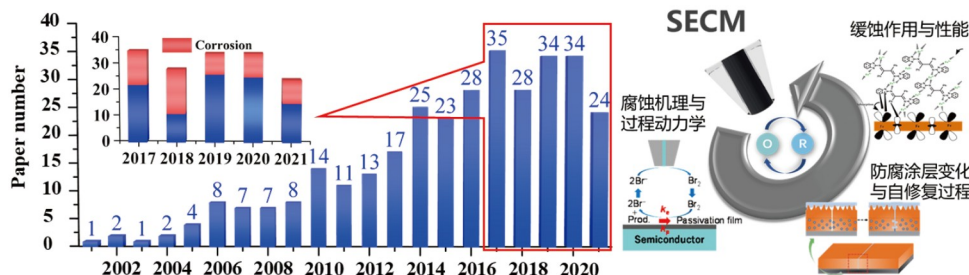


图1 国内课题组2001年1月~2021年10月发表的关于SECM的文章数量, 基于Web of Science和中国科学引文数据库分析, 查询关键字为“Scanning Electrochemical Microscopy (SECM)”, 以及SECM在金属防腐领域的代表性应用<sup>[54,79,94]</sup>(网络版彩图)

Figure 1 Number of papers published by Chinese scholars from Jan. 2001 to Oct. 2021 searching with “Scanning Electrochemical Microscopy (SECM)” as the keywords according to the analysis of Web of Science and Chinese Science Citation Database, and the representative applications in the research field of metal corrosion and protection <sup>[54,79,94]</sup> (color online).

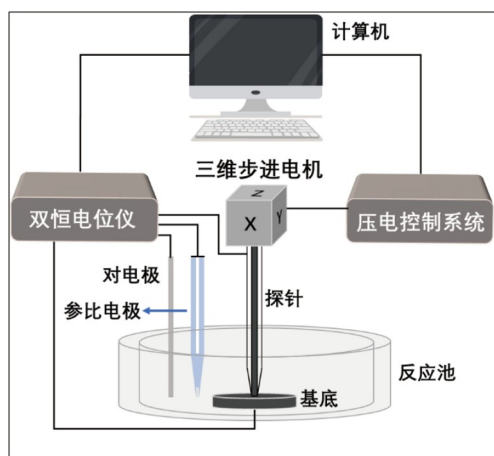


图2 SECM的仪器组成示意图(网络版彩图)

Figure 2 Schematic drawing of the SECM set-up (color online).

为电位型和安培型两种。电位型探针多用离子选择性电极(ion-selective electrode, ISE), 测试原理是将目标离子的活度转换为可测量的电动势, 进而获得样品中离子浓度的信息。它通常用于pH检测、腐蚀研究和生物检测(细胞离子、神经递质等)<sup>[23]</sup>。ISE又可分为液接式和固态式。液接式ISE是其内部的参比电极插入在填充有目标离子的恒定活性溶液的玻璃毛细管中, 毛细管末端封有离子选择性膜(图3a)。为了满足探针微型化的需求, 近年来又发展出了全固态ISE, 根据转接层的不同又可以进一步区分为双电层电容、赝电容和混合电容型全固态ISE。因其易微型化、不易污染、力学强度高和耐腐蚀等优点, 受到了越来越多的关注<sup>[24]</sup>。安培型探针记录的是法拉第反应电流, 探针形状、尺寸和种类直接决定了SECM的时空分辨率和所能应用到的研究领域。安培型探针通常分为针型、半圆型、环型和平面圆盘型<sup>[9]</sup>。其中圆盘型探针应用更为普遍, 这类探针通常由导电内芯(铂、碳、金、银等)和绝缘外层组成(图3b)<sup>[25]</sup>, 最常见的为毛细管封装金属圆盘电极。近年来, 通过使用激光拉伸仪拉制装填有微米金属线的石英毛细管, 经过抛光可以制备尺寸为几纳米到几百纳米的金属圆盘电极探针<sup>[26]</sup>。圆盘型探针制备过程中, 绝缘外层与导电内芯半径比值(RG value)是一个重要的参数。减小RG值可以提高探针灵敏度, 降低实验过程中探针尖端碰撞样品表面的风险, 但是RG过小会导致正负反馈电流变化减小, 使得导电区和绝缘区、导电性好坏区域之间缺乏明显区分<sup>[27,28]</sup>。因此根据实验选择合理RG值的探针十分重要。随着应用

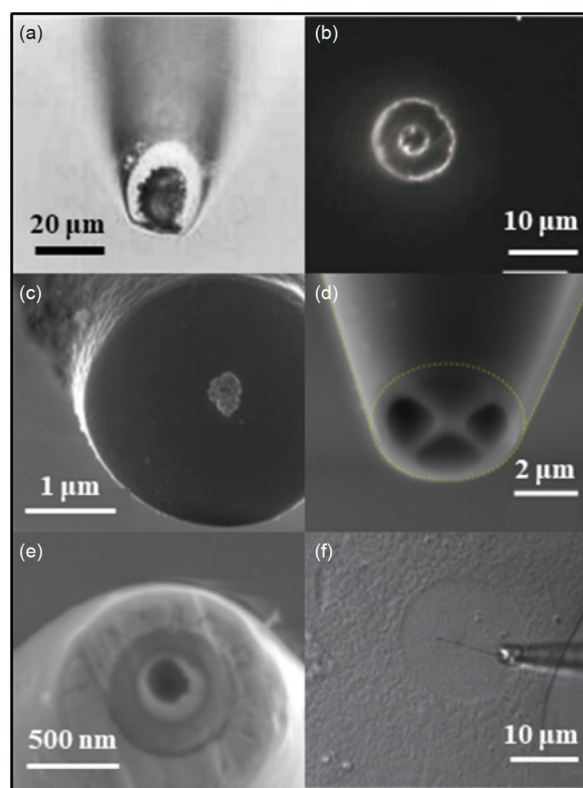


图3 SECM探针示意图。(a) 离子选择性探针( $\text{Ir}/\text{IrO}_x$ )<sup>[23]</sup>; (b) 金属盘形探针<sup>[25]</sup>; (c) 坑探针(铂填充金坑电极)<sup>[27]</sup>; (d)  $\oplus$ 型四通探针<sup>[30]</sup>; (e) 环型探针<sup>[31]</sup>; (f) 碳纳米管纤维探针<sup>[33]</sup>

Figure 3 Examples of SECM tips. (a) Ion selective probe ( $\text{Ir}/\text{IrO}_x$ )<sup>[23]</sup>; (b) metal-disk probe<sup>[25]</sup>; (c) cavity probe (Pt modified Au cavity probe<sup>[27]</sup>); (d)  $\oplus$ -shape probe for SECM-SCM<sup>[30]</sup>; (e) ring-shape probe<sup>[31]</sup>; (f) carbon nanotube fiber probe<sup>[33]</sup>.

的不断拓展, 可以通过刻蚀封装的金属丝, 得到有凹槽的“坑电极”(图3c)<sup>[29]</sup>, 进而通过在凹槽里引入目标金属或其他检测物, 可实现单一纳米金属颗粒或单生物分子在限域范围内的电化学性能分析<sup>[30]</sup>。随着研究样品测量的多元化需求, SECM联用技术的快速发展, 利用 $\theta$ 型双通道毛细管制备的两电极探针, 在毛细管中同时填充4个电极 $\oplus$ 型四通探针(图3d), 以及嵌套结构的环盘电极相继出现(图3e), 实现了对两种及以下的不同电信号的同时测量<sup>[31~33]</sup>。与此同时, 金属和非金属类的纤维状电极也相继出现。纤维状电极的制备方法是首先利用二氧化硅、玻璃、热蜡等绝缘材料封装金属线、碳纤维或纳米管等导电内芯(图3f), 之后通过刻蚀的手段进一步改善探针尖端形貌。该电极可以利用不同的绝缘层沉积方法调控绝缘层的厚度, 从而获取更高分辨率的扫描信息<sup>[34,35]</sup>。

## 2.2 SECM工作模式

根据不同的实验需要, SECM相继发展出了不同的工作模式. 金属腐蚀研究中的常用模式有反馈模式(feedback mode)、产生-收集模式(generation-collection mode)<sup>[10]</sup>和电位模式(potentiometric mode)<sup>[36]</sup>. 此外, SECM还有直接模式(direct mode)<sup>[37]</sup>、氧化还原竞争模式(redox competition mode)<sup>[38]</sup>和表面问诊模式(surface interrogation mode)<sup>[39]</sup>等.

反馈模式是最常见的SECM工作模式, 几乎应用于包括金属腐蚀在内的所有研究领域, 具有强大的通用性<sup>[40]</sup>. 如图4a所示, 它的工作原理是当给扫描探针施加可以氧化或还原某种电活性介质的电压时, 电活性介质可以在探针表面发生氧化或还原反应. 对于圆盘型探针而言, 当探针离基底样品相对较远时(本体溶液中, bulk solution), 探针测得的电流为定值. 当探针靠近导电性/活性良好的基底样品(如金属表面)时, 反应物R在探针表面经过氧化产生的物质O可以很快扩散到基底样品表面, 并被其迅速还原回R物质, 致使探针与基底样品局部之间R的浓度增加, 扫描探针测得的电流因而变大, 这个电流增大的过程被称为正反馈(positive feedback) (图4b). 当探针靠近一个导电性/活性很差的基底样品(如防腐涂层), 由于反应R向探针表

面的扩散受到限制, 探针测得的电流将减小, 该过程被称为负反馈(negative feedback)<sup>[9]</sup>(图4c). 基于反馈模式, SECM可以对金属腐蚀或涂层的物理形貌变化进行成像, 进而分析判定防腐措施生效或失效的过程和腐蚀机理. 探针逐渐逼近基底的过程中, 电流随探针与基底样品间距的变化而测得的曲线叫做“逼近曲线(approach curve)”. 通过对逼近曲线的观察, 亦可以判断基底样品的导电性/活性, 根据逼近曲线与理论模型拟合的反馈曲线, 可以得到金属基底样品发生腐蚀反应动力学的定量信息<sup>[41]</sup>. 在不划伤金属样品表面的前提下, 通过尽可能地缩小探针与基底之间的距离, 可使探针收集到的电信号更强, 提高SECM的检测灵敏度.

产生-收集模式的用途也非常广泛, 包含基底产生-探针收集模式(substrate generation-tip collection, SG-TC)和探针产生-基底收集模式(tip generation-substrate collection, TG-SC). 如图4d所示, 在SG-TC模式中, 反应介质R在样品基底被氧化成产物O, 其快速扩散到探针表面, 并可在特定的电压条件下重新被还原成R或者其他产物P. 根据扫描探针检测到的电流可以分析介质R在基底表面发生的电化学反应过程<sup>[42]</sup>. 该工作模式已被广泛地应用于金属腐蚀、电催化和生物研究领域<sup>[43-45]</sup>. 如图4e所示, 在TG-SC模式中, 反应介质R在探针尖端的薄扩散层内被氧化成产物O, 其扩散

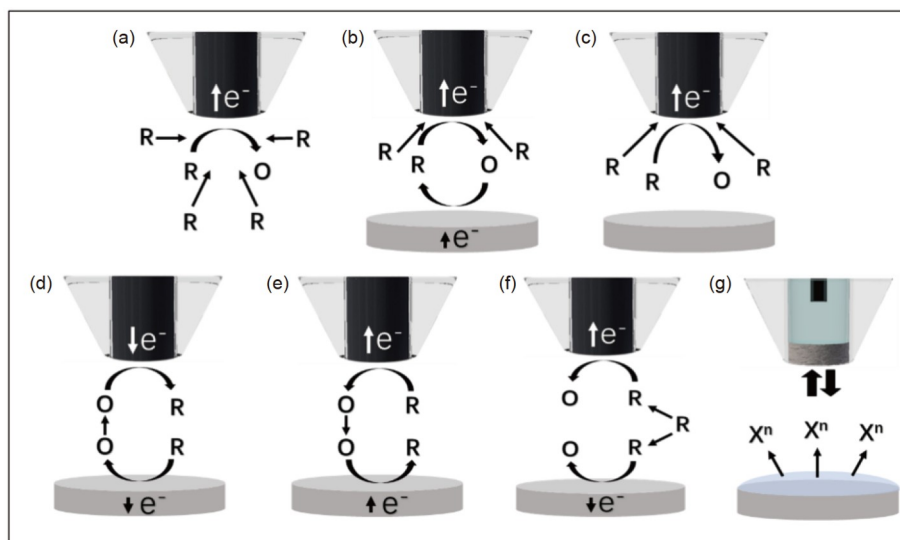


图 4 (a) 本体溶液中的稳态行为; (b) 导电基底上的正反馈模式; (c) 绝缘基底上的负反馈模式; (d) 基底产生-探针收集模式; (e) 探针产生-基底收集模式; (f) 氧化还原竞争模式; (g) 离子选择性电极电位模式(网络版彩图)

Figure 4 (a) Steady-state behavior in bulk solution; (b) positive feedback mode over a conductive substrate; (c) negative feedback mode over an inert substrate; (d) substrate generation-tip collection (SG-TC) mode; (e) tip generation-substrate collection (TG-SC) mode; (f) redox competition model; (g) potentiometric mode with an ion-selective electrode (color online).

到基底并由其收集<sup>[46]</sup>。该模式主要用于研究均相反应动力学和对基底进行修饰<sup>[47,48]</sup>。

氧化还原竞争模式是德国Schuhmann课题组<sup>[49]</sup>最初为了研究各类催化材料的氧还原活性发展而来(图4e)。相比于产生-收集工作模式,氧化还原竞争模式的优势在于可降低基底样品的大背景电流的干扰,从而提高对催化剂测试的灵敏度。如果该工作模式与产生-收集模式联用,可同时检测氧还原过程的选择性,通过进一步在扫描探针上施加连续脉冲电压,可以检测基底样品氧还原过程中过氧化氢的生成情况以及氧含量的变化<sup>[50]</sup>。

电位模式(potentiometric mode)收集的数据不是电流而是电位,电位是在离子选择性电极和参比电极之间测量的(图4g)。由于没有电化法拉第反应发生,待测物的浓度和价态不发生改变<sup>[51]</sup>。该工作模式的优势为测量值不受探针与基底距离影响、选择性高,可以测量非电活性物质或标准还原电位在溶剂窗口之外的电活性物质<sup>[52,53]</sup>。

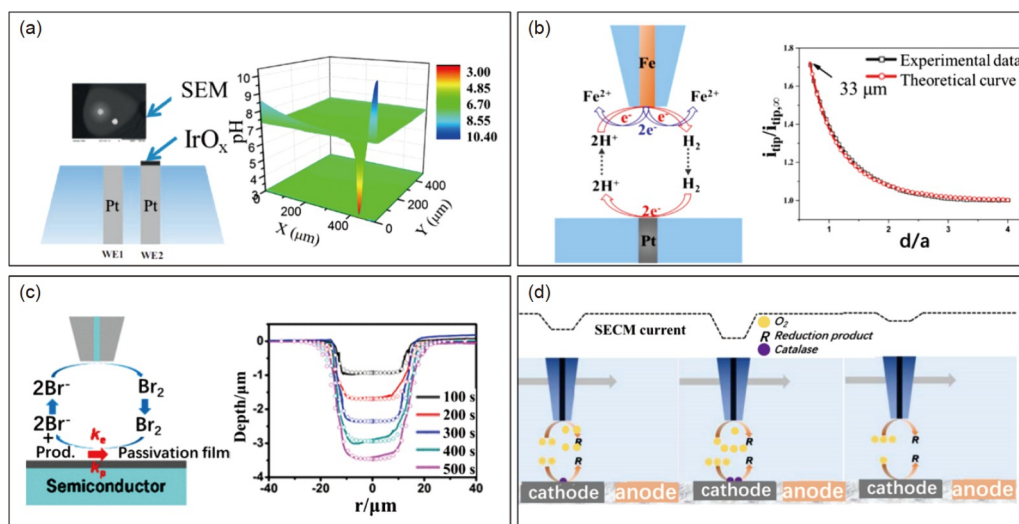
### 3 SECM在金属腐蚀研究中的应用

#### 3.1 溶液中金属腐蚀机理研究

金属在水溶液中的腐蚀是一种常见现象,尤其在海水、高湿土壤、化工生产介质中使用的金属物,无不受到腐蚀的侵袭。由于发生在水溶液中的腐蚀通常为电化学腐蚀,因此,探究电化学腐蚀反应过程对于高效金属防腐意义重大。浙江大学曹发和课题组过去多年利用SECM开展了一系列有关金属在溶液中腐蚀机理的研究工作。探针与基底距离的准确控制对于SECM在腐蚀研究中的应用非常重要。曹发和课题组<sup>[54]</sup>曾利用SECM反馈工作模式,结合COMSOL数值模拟,分别考察了步进马达移动距离速率对探针与基底真实距离、铝合金表面氧化膜状态对逼近曲线以及距离测试误差对典型电化学-化学耦合反应动力学测试结果的影响。研究发现,正负反馈效应与探针和基底电极的间距有关,距离越小,反馈效应越强,同时也与基底电极再生动力学有关。该课题组还设计了一种新颖的全固态双功能Pt-Pt/IrO<sub>x</sub>超微电极,将其用于电化学可视化316L不锈钢的腐蚀过程,利用SECM的安培和电位模式实现了探针和电极间距的精准调控,通过对不锈钢样品表面微区溶解的金属铁离子浓度分布变

化,以及质子消耗对局域微区pH值影响的成像检测和系统分析,可以判断浸泡20 h后的钢板表面表现出了局部的酸化和碱化(图5a)<sup>[55]</sup>。该双功能电极的设计在金属自腐蚀研究过程中实现原位同步检测具有明显的优势,有助于更好地理解复杂腐蚀系统的特性和机制,对固/液界面上的微空间化学环境的未来研究具有重要意义。该课题组继续创新应用改进的TG-SC模式,通过让两种电化学反应同时发生在扫描探针,而样品基底协同检测其中一种电化学反应逆过程,成功实现定量分离复杂腐蚀过程的表现电流,并结合COMSOL模拟实现了腐蚀耦合反应动力学分析,探究了纯铁在5 mM高氯酸溶液中的阳极溶解和阴极析氢行为研究(图5b)<sup>[56]</sup>。与传统的极化曲线和电化学噪声测量相比,该方法可以获得更准确的电化学基本动力学信息。利用SECM监测分析酸性条件下铁电极的极化行为,近中性和碱性溶液中氧气在铁和铜上的电化学还原过程,以及316L不锈钢在中性盐溶液中的点蚀情况也被该课题组相继研究报道<sup>[6,57]</sup>。

厦门大学詹东平和湖南科技大学张杰课题组<sup>[58]</sup>把SECM实验数据和有限元模拟相结合,研究了表面钝化对III-V半导体电化学诱导化学腐蚀过程的耦合效应(图5c)。研究发现在III-V半导体衬底上存在明显的表面钝化,这是由于针尖和基底超薄的微间距内,腐蚀产物在电解质溶液中的溶解度有限,进而引起分解和沉淀。腐蚀和钝化过程之间的耦合效应取决于它们的相对动力学速率。厦门大学宋光铃课题组<sup>[59]</sup>利用SECM的反馈工作模式评估了浸入氯化钠盐溶液和人造海水中的纯镁的腐蚀行为。结果表明,人造海水的主要成分MgCl<sub>2</sub>和Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>可抑制Mg的腐蚀。Mg<sup>2+</sup>离子的存在可以促进Mg(OH)<sub>2</sub>膜的形成,从而在一定程度上延缓金属镁的溶解。人工海水中的SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>离子可与金属镁表面的Cl<sup>-</sup>产生竞争性吸收,以减小Cl<sup>-</sup>的有害影响,延缓金属镁的腐蚀。该课题组还利用SECM的反馈模式和其他形貌表征手段(扫描电子显微镜)研究热处理工艺对轧制态Mg<sub>5</sub>Gd合金在3.5 wt% NaCl饱和Mg(OH)<sub>2</sub>溶液中腐蚀行为的影响及机理,以期达到提高镁合金耐蚀性的目的。研究表明,固溶淬火处理能显著降低Mg<sub>5</sub>Gd合金的腐蚀速率,并且使其腐蚀变均匀、腐蚀坑变浅,这主要归因于固溶淬火处理可以溶解镁基体中大量的富Gd二次相颗粒<sup>[60]</sup>。北京科技大学董超芳课题组<sup>[61]</sup>利用SECM表征了浸入在模拟高放射



**图 5** (a) 双功能Pt/IrO<sub>x</sub>超微电极示意图和在316L不锈钢基板浸泡20 h后的pH分布图像(1 M NaCl, pH 2)<sup>[55]</sup>. (b) 改进型TG-SC模式应用于探究铁在酸性溶液中腐蚀机理, 结合渐近曲线与COMSOL模拟, 确定针尖与衬底之间的工作距离<sup>[56]</sup>. (c) 使用Br<sup>-</sup>作为前体来制备蚀刻剂(Br<sub>2</sub>)用于腐蚀III-V半导体, 以及SECM线性扫描展示了半导体表面随时间变化的蚀刻坑的横截面轮廓<sup>[58]</sup>. (d) 过氧化氢酶浓度对探针尖端电流密度影响的机理图<sup>[68]</sup> (网络版彩图)

**Figure 5** (a) Schematic diagram of the dual Pt-IrO<sub>x</sub> ultramicroelectrode, and SECM images displaying the pH distribution above 316L SS in 1 M NaCl (pH 2). Map recorded after immersion for 20 h <sup>[55]</sup>. (b) The modified TG-SC mode for Fe corrosion in acid solution; combined with asymptotic curve and COMSOL simulation, to determine the distance between the needle tip and the substrate <sup>[56]</sup>. (c) Br<sup>-</sup> was used as precursor to produce etching agent (Br<sub>2</sub>), which was subsequently used to corrode III-V semiconductors, and the line scan of SECM showing the cross-sectional profiles of one etching pit on the semiconductor surface at different time <sup>[58]</sup>. (d) Mechanism diagram of the effect of catalase concentration on the current density of the SECM probe <sup>[68]</sup> (color online).

性核废料的地下水中的铜样品表面粗糙度对其腐蚀行为的影响, 证实了表面不规则的形貌结构更易导致金属样品的溶解和腐蚀. 他们也报道了利用SECM的氧化还原竞争模式研究Cu-Ni-Zn合金在碱性氯化物溶液中的腐蚀过程, 并讨论了环境温度和极化时间对合金腐蚀过程和形貌变化的影响<sup>[62]</sup>.

西南石油大学范舟等<sup>[63]</sup>将SECM用于研究硫元素和不同温度环境对于镍基合金G3在硫化氢和二氧化碳饱和和氯化钠溶液中的腐蚀行为的影响, 通过反馈模式探究发现硫的存在和温度变化会导致严重的合金局部腐蚀, 发生表面形貌变化. 内蒙古大学周伟光课题组<sup>[64]</sup>则对在干湿交替循环腐蚀环境中镧钕混合稀土添加的AZ91合金的耐腐蚀性能进行了报道, 通过交流电SECM的反馈模式对合金表面电流分布进行研究, 发现镧钕混合稀土的加入可以减少表面电化学活性点的数量. 江苏师范大学王超课题组<sup>[65]</sup>利用SECM的电位模式探究了X70碳钢与模拟土壤溶液界面处的pH变化及其对碳钢表面腐蚀的作用影响. 研究指出了氢在碳钢表面的不均匀吸附特性, 而氢的氧化带来的界面pH降低导致了点腐蚀的发生. 他们还利用相同的方法

研究了金属铁在酸性溶液中的溶解过程和电极/电解质界面处溶液环境的pH变化情况<sup>[66]</sup>. 该课题组后来又将未经修饰和涂有聚苯胺的Pt微电极与SECM的电位模式结合使用, 用以研究Fe|H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>系统中的阳极溶解过程. 通过使用未经修饰的微电极可原位记录Fe<sup>2+</sup>浓度变化, 而利用由聚苯胺修饰的微电极则可检测溶液pH值在Fe|H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>界面上的周期性变化<sup>[67]</sup>.

一些微生物已经被证实在大气和水环境中为促进金属腐蚀的作用, 其中古细菌引起的微生物腐蚀问题严重威胁着工业生产的安全, 有必要对其进行深入、全面的分析评估. 北京科技大学张达威课题组<sup>[68]</sup>利用SECM的氧化还原竞争模式证实了过氧化氢酶可以促进不锈钢表面的阴极氧还原反应, 加速不锈钢的微生物腐蚀过程(图5d). COMSOL模拟结果表明, 过氧化氢酶的增加可导致探针附近溶解氧浓度的降低, 进一步验证了SECM分析结论. 中南大学罗炳辉课题组<sup>[69]</sup>采用SECM的SG-TC模式在有机溶液和中性水溶液中研究了Al-Mg-Si合金的局部腐蚀机理. 在SECM实验中FcMeOH被用作有机溶液和水系溶液中的氧化还原介

质。从有机体系中获得的SECM结果揭示了一些可能易受腐蚀的部位, 这些位置大都由MgSi相组成。进一步结合在水系体系中进行的SECM表征研究, 可证明这些部位显示出高氧化还原活性。SECM实验还证实了在有机溶液中腐蚀24 h后的MgSi相可表现出与水溶液中的AlFeSi和AlMnSi相一样强的活性。以上系列研究表明, SECM作为一种研究反应动力学的重要方法, 通过与数值模拟相结合的方式, 已被中国科研人员广泛应用于探究各类金属在不同溶液中的腐蚀过程, 尤其是腐蚀倾向、腐蚀程度和腐蚀机理的研究。

### 3.2 防腐涂层防护性能与自修复的研究

使用重金属盐对金属施加防腐涂层是一种性能优异、简单和低成本的防腐方式, 但由于重金属盐的高毒性, 环境友好的新型防腐涂层材料成为目前的研究热点。近5年, 国内课题组利用SECM对新型防腐涂层进行了一系列研究。江苏师范大学王超课题组<sup>[70]</sup>利用SECM的直接工作模式探究了交流电处理的HL(2-(pyridin-2-yliminomethyl)-phenol)与十二烷基硫醇DT(dodecanethiol)混合自组装膜(SAM<sub>HL/DT</sub>)对铜腐蚀的抑制作用。发现自组装单层膜能以不同的方式和不同程度抑制点腐蚀的发生, 且经过交流电处理的膜可以提高其防腐性能。北京科技大学吴俊升课题组<sup>[71]</sup>提出了在2024铝合金表面原位生长层状双氢氧化物(LDH)膜, 再经钒酸盐插层得到LDH-V作为合金的防护涂层, 通过SECM的反馈模式检测了防护膜划痕周围的局部电流, 发现合金的腐蚀可以被有效抑制。该课题组之后又利用SECM评估了通过干湿循环浸没法原位合成的Ni-Fe-MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> LDHs/环氧树脂复合涂层对于碳钢的耐腐蚀性<sup>[72]</sup>。天津大学夏大海课题组<sup>[73]</sup>通过SECM原位研究了钝化膜的耐腐蚀性并通过改进的点缺陷模型对其进行了分析。研究结果表明, 压缩应力和拉伸应力均会降低钝化膜的稳定性, 导致表面反应和溶解速率增高, 这是由于应力会导致原子间结合力降低, 使其更易溶解。他们亦利用SECM的反馈模式研究了镀锌钢板在盐水中的腐蚀降解<sup>[74]</sup>, 通过与电化学噪声联用测量具有有机涂层缺陷的金属随时间变化的物理形貌, 并探究了涂层缺陷内的电化学反应过程<sup>[75]</sup>。研究发现, 碳钢在腐蚀初期腐蚀速度较快, 随后形成腐蚀产物, 缺陷的速率常数先增大后减小, 缺陷区的表面活性明显高于保护涂层完好区域。南通职业大学肖轶课题组<sup>[76]</sup>

利用SECM的反馈模式研究了镀锌钢表面硅烷无机钝化膜在氯化钠溶液中的腐蚀行为和半导体性能。他们也研究了二氧化硅纳米颗粒改性锌涂层的早期降解及耐蚀性<sup>[77]</sup>。

北京工业大学陈迎春课题组<sup>[78]</sup>利用SECM研究了X80管线钢表面环氧树脂涂层在不同杂散电流密度下的脱层行为和形貌变化(图6a)。分层过程可以根据SECM反馈模式下检测到的电流密度分布情况进行评估, 结果表明杂散电流密度越大, 环氧树脂涂层剥落越快, X80钢表面腐蚀越严重, 形貌发生明显变化(腐蚀凹坑宽度由原来的500 μm增宽到800 μm)。南昌航空大学Zou等<sup>[79]</sup>通过化学镀镍的方法对SiC<sub>p</sub>/Al复合材料进行了改性, 通过SECM的电位模式对样品表面的Cl<sup>-</sup>分布进行检测, 发现镀镍的SiC<sub>p</sub>/Al复合材料更容易形成耐腐蚀的镍磷化合物钝化膜。西南石油大学何毅课题组<sup>[80]</sup>利用SECM的电位模式对电沉积的Ni-B/B<sub>4</sub>C复合镀层与Ni-Cu/H-MWCNTs复合镀层的耐腐蚀性进行了研究。西北工业大学刘道新课题组<sup>[81]</sup>通过SECM反馈模式对在三氯化铁溶液中的316L和HR-2奥氏体不锈钢钝化膜表面的电流分布进行测试, 发现HR-2不锈钢钝化膜表面电流波动幅度小于316L, 稳定性更好。近期, 福建师范大学李晓沛课题组<sup>[82]</sup>利用SECM研究了利用阳极氧化方法防护的Mg-Gd合金的抗腐蚀性能。该工作通过SECM的SG-TC工作模式成功监测了合金表面的氢气释放, 进而分析判定合金表面的降解抗腐蚀能力。研究表明, 与商业购买的AZ31合金相比, Mg-Gd合金的氧化膜具有更优异的长期抗降解性能。

SECM亦可应用于自愈防腐功能涂层的研究。比如, 北京科技大学张达威课题组<sup>[83]</sup>介绍了一种基于腐蚀抑制剂苯并三唑和环氧基形状记忆聚合物的自愈超疏水表面和抗腐蚀性能的双作用智能涂料。通过SECM的氧化还原竞争模式对划伤区域的氧还原反应进行了实时监测, 结果发现掺入苯并三唑可改善划痕涂层的防腐性能(图6b)。热处理后, 超疏水性涂层表现出优异的抗腐蚀性能, 并有自愈能力, 这归因于形状记忆效应对划痕的闭合和苯并三唑抑制效率的提高。中国科学院过程工程研究所李国良和北京科技大学张达成课题组<sup>[84]</sup>制备了一种基于pH响应型的具有自愈防腐功能的ZIF纳米颗粒保护涂层系统, 由于ZIF-7纳米粒子中缓蚀剂含量高的优点及其对酸碱度的敏感性, ZIF-7纳米粒子可以快速响应周围的酸性环境, 释放连

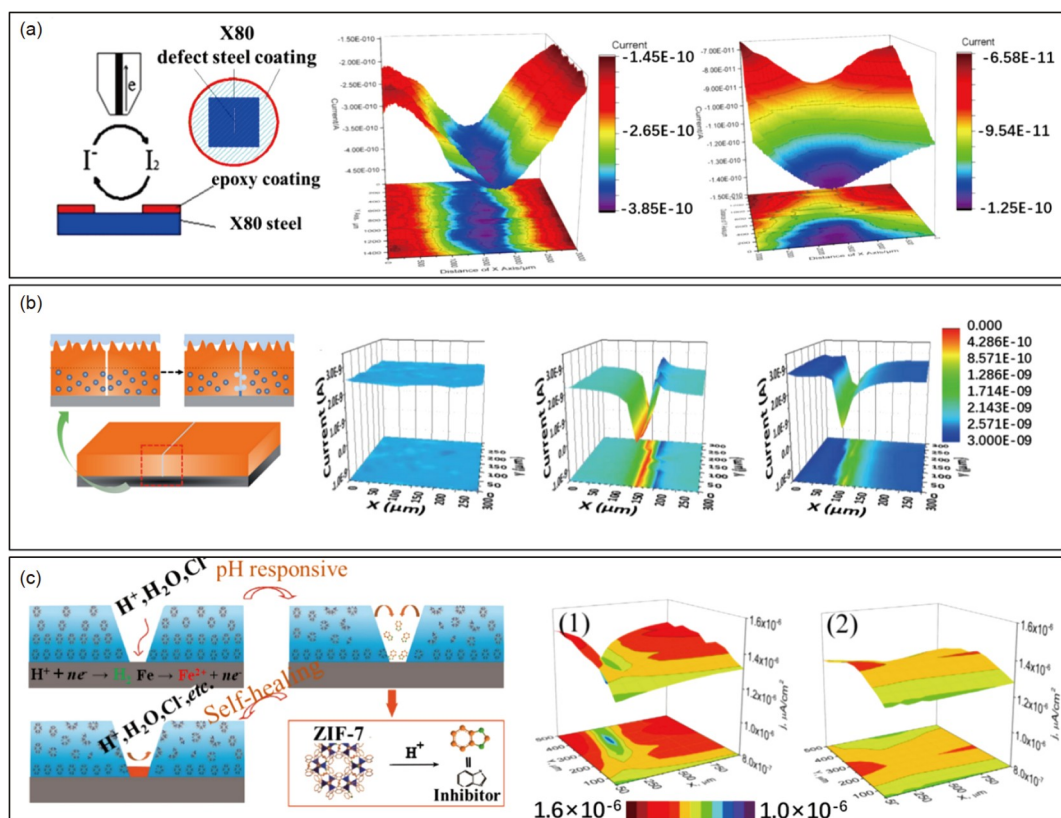


图 6 (a) SECM反馈模式示意图和覆盖了环氧树脂涂层的X80钢在50和300 A/m<sup>2</sup>杂散电流干扰下浸泡24 h后的SECM图像<sup>[78]</sup>. (b) 自愈超疏水涂层的防腐机理示意图和原始BTA-5%涂层表面、划伤的BTA-5%涂层表面在3.5 wt% NaCl溶液中浸泡1天和3天的SECM图<sup>[83]</sup>. (c) 含有ZIF-7的环氧涂层中缓蚀剂的pH响应释放示意图和分别浸泡在酸性环境4和50 h后, 含有ZIF-7的环氧涂层样品的SECM图<sup>[84]</sup> (网络版彩图)

**Figure 6** (a) Schematic illustration of feedback mode, and the SECM images of epoxy-coated X80 steel under 50 and 300 A/m<sup>2</sup> stray current interference at different immersion times (0 and 24 h) [76]. (b) Schematic drawing of the anticorrosion mechanism of the healed superhydrophobic coatings, and the SECM maps of the original BTA-5% coating surfaces and the scratched BTA-5% coating surfaces immersed in a 3.5 wt% NaCl solution for 1 and 3 days [81]. (c) Schematic representation of the pH-responsive release of the inhibitor from the epoxy coating containing ZIF-7, and the SECM maps of the epoxy coating sample containing ZIF-7 after immersion in acid for 4 and 50 h [82] (color online).

接剂作为愈合剂, 在被划伤的金属表面形成新的屏障. 他们应用饱和甘汞电极作为SECM探针, 通过检测划痕周围的H<sup>+</sup>分布研究动态聚合物涂层的自愈性能(图6c). 研究发现, 连续4 h的浸泡腐蚀反应会导致样品缺陷处H<sup>+</sup>浓度降低, 而50 h浸泡后的缺陷处H<sup>+</sup>浓度重新升高, 这主要归因于涂层的自愈能力成功地终止了腐蚀反应过程. 山东大学和中国科学院海洋研究所的赵霞等<sup>[85,86]</sup>利用SECM的氧化还原竞争模式研究了含pH响应的三磷酸腺苷凹凸棒土纳米容器智能涂层和一种基于聚苯胺改性的二氧化钛颗粒的自修复涂层. 中国海洋大学王伟课题组<sup>[87]</sup>利用交变电流SECM对一种新型氧化石墨烯-介孔二氧化硅层-负载单宁酸纳米球结构(GLSNTA)作为自修复涂料添加剂的防腐性能以及

自我修复能力进行了监测研究. 结果表明, 在模拟腐蚀条件下, 石墨层间化合物的纳米层结构可以有效地抑制腐蚀物质的传递, 而GLSNTA纳米球可释放抑制剂在暴露的金属表面形成鞣酸铁保护层. 通过二者的协同作用, 可在深海环境中有效阻断金属腐蚀物质的传递和防腐涂层失效. 上海大学钟庆东课题组<sup>[88]</sup>利用SECM的反馈模式研究了不同粒径陶瓷釉料涂层的微观结构、形貌特征及耐蚀性. 超细瓷釉颗粒在一定程度上可以进一步提高材料的耐蚀性, 所有搪瓷涂层在早期浸泡过程中保持稳定, 并显示出良好的早期耐腐蚀性, 当Cl<sup>-</sup>等侵蚀性离子侵入涂层并发生腐蚀时, 微粒可与腐蚀产物结合, 形成可消除腐蚀裂纹的不溶性腐蚀产物. 该课题组近期又利用SECM研究了盐溶

液在不同温度下对高强度钢表面烧结的搪瓷涂层的破坏过程和半导体导电行为<sup>[89]</sup>。综上所述,相较于其他影像技术,SECM通过监测电化学信号的变化可以原位实时反映出防腐涂层的微观化学反应与形貌变化,更有针对性地优化防腐涂层性能,为未来进一步探究腐蚀和防护过程机理提供重要参考。

### 3.3 缓蚀剂防护性能的研究

缓蚀剂是一种以适当的浓度和形式存在于介质中,可以防止或减缓腐蚀的化学物质或几种化学物质的混合物。合理使用缓蚀剂是防止金属及其合金在环境介质中发生腐蚀的有效方法。由于缓蚀剂技术具有良好的缓蚀效果和较高的经济效益,已成为防腐技术中应用最广泛的方法之一。西南石油大学Singh课题组利用SECM反馈模式开展了一系列探究缓蚀剂缓蚀性能的研究工作。例如,该课题组报道了维生素药物在15%盐酸中对低碳钢的缓蚀效果。通过交流电SECM的反馈模式探究金属表面涂层形貌,并发现维生素H涂覆可有效保护金属表面<sup>[90]</sup>。SECM研究表明,原来裸露的导电金属表面在加入缓蚀剂后变得绝缘,

证明了缓蚀剂的防腐作用。此外该课题组还系列报道了新型咪唑衍生物<sup>[91]</sup>、橙皮提取物<sup>[92]</sup>、瓜尔豆胶嫁接2-丙烯酰胺基-2-甲基丙烷磺酸<sup>[93]</sup>、瓜尔胶-甲基丙烯酸甲酯、苯胺、甲醛和哌嗪基聚合物<sup>[94]</sup>、过期的茶碱(DT)<sup>[95]</sup>、共聚物聚三甲基氯化铵(PDMC)和P(DMC-co-NVP)<sup>[96]</sup>、蟑螂翅粉乙醇提取物<sup>[97]</sup>等缓蚀剂对不同型号钢材的缓释性能。西南石油大学林元华课题组<sup>[98]</sup>利用SECM的反馈模式对具有对称中心的席夫碱(BDEA)作为酸性介质中的缓蚀剂的缓蚀性能进行了研究,BDEA的对称中心结构有利于与 $\text{Fe}^{3+}$ 配位,在金属表面形成稳定的复合结构。SECM测试表明,BDEA不仅能有效地抑制电化学腐蚀过程,而且能吸附在金属的活性区和非活性区(图7a)。中国石化华北油气分公司与西南石油大学王锦昌课题组<sup>[99]</sup>利用SECM的反馈模式考察了一种新型的咪唑啉类缓蚀剂(CPA-1)对N80钢在二氧化碳环境下的缓蚀性能。哈尔滨工业大学吴彦超课题组<sup>[100-102]</sup>亦先后报道了一系列吡啶(BFPA)和吡啶(TP, PAQ)类缓蚀剂的合成,并利用SECM的SG-TC模式作为有效的分析手段对缓蚀剂在金属表面形成保护膜的防腐机理做了分析。不受保护

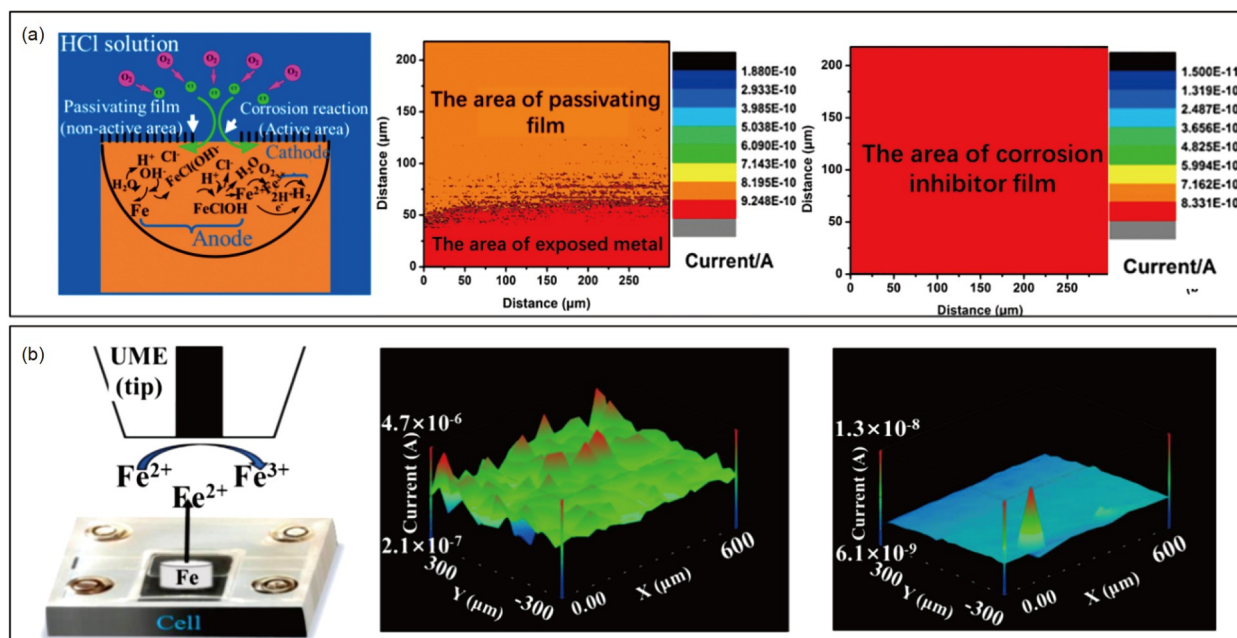


图7 (a) 盐酸介质中的腐蚀机理,以及不含缓蚀剂和含有300 ppm BDEA作为缓蚀剂的X80钢在1 M HCl中的SECM图像<sup>[98]</sup>。(b) SECM尖端在SG-TC模式下的工作示意图,以及空白和使用PAQ情况下Q235钢在1 M HCl中浸泡1 h的SECM图像<sup>[102]</sup>(网络版彩图)

Figure 7 (a) Illustration of corrosion process in 1 M HCl solution, and the SECM maps for X80 steel surface in 1 M HCl medium without inhibitor and with 300 ppm BDEA <sup>[98]</sup>. (b) Schematic diagram of the SECM sample generation-tip collection mode, and the SECM images of blank and PAQ coated Q235 steel immersed in 1 M HCl for 1 h <sup>[102]</sup> (color online).

的Q235钢板在腐蚀介质中的溶解会导致SECM检测出杂乱电流, 而缓蚀剂分子PAQ均匀吸附在钢板表面形成保护膜后, 可使SECM检测到的电流减小并呈现均匀分布(图7b)<sup>[102]</sup>. 他们还利用SECM的反馈模式研究了黄精果聚糖作为环境友好型缓蚀剂在保护低碳钢中起到的缓蚀影响<sup>[103]</sup>, 以及硫酸软骨素和海藻酸钠组成的天然多糖抑制剂在盐酸介质中对低碳钢的缓蚀性能<sup>[104]</sup>. 河北科技大学吴海霞课题组<sup>[105]</sup>利用SECM的反馈模式检测了一种无毒低成本的支气管扩张药物(3-丙基黄嘌呤)在酸性条件下对于低碳钢的抗腐蚀保护行为. 郑州师范大学孙海杰课题组<sup>[106]</sup>报道了利用SECM的反馈模式研究苦瓜果实提取物作为缓蚀剂在酸性溶液中对低碳钢的抗腐蚀作用效果. 西安工业大学万宏强课题组<sup>[107]</sup>合成了有效的硫脲-甲醛抑制剂, 并通过SECM的反馈模式揭示了抑制剂作为绝缘体对N80钢的保护作用. 由于SECM技术具有较高的时空分辨率, 可作为材料局部腐蚀过程中原位研究的理想工具, 特别是对金属的早期局部腐蚀进行精确探究, 监测缓蚀剂对金属防护过程有重要意义.

## 4 总结与展望

由于SECM的高时空分辨率和灵敏度, SECM已经成为金属腐蚀领域中的一种重要研究手段. 本综述简要介绍了SECM的基本仪器构成和可应用在金属防腐研究领域的工作模式, 回顾了SECM技术刚引入中国时我国资深科学家在有限的科研环境下所做的重要开创性科学研究, 并重点介绍了该技术过去5年

间在我国防腐科研领域的重要作用. 虽然SECM在我国防腐科研领域中的应用起步较晚, 但SECM在精准地表征评估金属微区腐蚀过程、表面形貌和界面氧化还原反应性能以及防护缓蚀机理等方面都展示了良好的应用潜力, 是原位分析检测金属腐蚀的理想手段.

进一步拓宽SECM在金属防腐领域的应用, 更高效和多功能化地实时表征金属腐蚀动态过程是SECM的重要发展趋势. 目前SECM利用单一探针实现检测和成像的效率无法满足高效研究需求, 开发更高效的分析方法将有利于SECM对于金属防腐的深入全面研究, 如可以通过开发多功能探针阵列来实现腐蚀过程中多种离子选择性的同时监测, 或通过使用含有不同类型探针的阵列同时监测记录多种电化学信号和表面形貌变化. 而配套的图像软件处理算法亦是未来重要的发展方向之一. SECM作为一种原位表征手段对氧化还原介质的体积量要求非常小, 未来还可以用于研究溶于金属表面薄液膜的CO<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>S等酸性气体对金属腐蚀过程的影响. SECM与其他分析技术联用也是最有希望的发展途径, 如将SECM与电化学阻抗谱(electrochemical impedance spectroscopy, EIS)相结合可以在模拟真实腐蚀环境下提供腐蚀电流分布和氧化膜厚度等定量信息. 此外, SECM还可以与激光拉曼(Raman)、扫描开尔文探针(scanning Kelvin probe, SKP)、原子力显微镜(atomic force microscopy, AFM)等表征技术联用, 其适用于更复杂环境条件下的金属腐蚀机理、防腐涂层和缓蚀剂的化学反应变化研究, 以及其他更广泛的材料科学研究领域中.

## 参考文献

- 1 Dauphin-Ducharme P, Mauzeroll J. *Anal Chem*, 2015, 87: 7499–7509
- 2 Izquierdo J, Nagy L, Varga Á, Santana JJ, Nagy G, Souto RM. *Electrochim Acta*, 2011, 56: 8846–8850
- 3 Cao FH, Zhang Z, Su JX, Shi YY, Zhang JQ. *Electrochim Acta*, 2006, 51: 1359–1364
- 4 Ehsani A, Mahjani MG, Hosseini M, Safari R, Moshrefi R, Mohammad Shiri H. *J Colloid Interface Sci*, 2017, 490: 444–451
- 5 Dubuisson E, Lavie P, Dalard F, Caire JP, Szunerits S. *Electrochem Commun*, 2006, 8: 911–915
- 6 Zhang Q, Liu P, Zhu Z, Ye Z, Zhang J, Cao F, Li X. *Electrochem Commun*, 2018, 93: 143–147
- 7 Lu Z, Yang Q, Pan H, Liu Z, Huang X, Chen X, Niu L. *Electrochim Acta*, 2021, 389: 138751
- 8 Chen XX. *J Electrochem*, 2016, 22: 113–122 (in Chinese) [陈星星. 电化学, 2016, 22: 113–122]
- 9 Polcari D, Dauphin-Ducharme P, Mauzeroll J. *Chem Rev*, 2016, 116: 13234–13278
- 10 Bard AJ, Fan FRF, Kwak J, Lev O. *Anal Chem*, 1989, 61: 132–138
- 11 Sun P, Zhang Z, Guo J, Shao Y. *Anal Chem*, 2001, 73: 5346–5351

- 12 Lin C-J, Li Y, Lin B, Hu RG, Zhang M, Zhuo XD, Du RG. *J Electrochem*, 2009, 15: 121–128 (in Chinese) [林昌健, 李彦, 林斌, 胡融刚, 张敏, 卓向东, 杜荣归. 电化学, 2009, 15: 121–128]
- 13 Niu L, Yin Y, Guo W, Lu M, Qin R, Chen S. *J Mater Sci*, 2009, 44: 4511–4521
- 14 Luo H, Dan W, Dong CF, Xiao K, Li XG, Lin CF. *Corr Protect*, 2009, 30: 437–441 (in Chinese) [骆鸿, 魏丹, 董超芳, 肖葵, 李晓刚, 林春芳. 腐蚀与防护, 2009, 30: 437–441]
- 15 Wang LW, Li XG, Du CW, Zeng XX. *J Chin Soc Corr Pro*, 2010, 30: 498–503 (in Chinese) [王力伟, 李晓刚, 杜翠薇, 曾笑笑. 中国腐蚀与防护学报, 2010, 30: 498–503]
- 16 Yin Y, Niu L, Lu M, Guo W, Chen S. *Appl Surf Sci*, 2009, 255: 9193–9199
- 17 Huang H, Shao YW, Zhang T, Meng GZ. *Cor Sci Pro Technol*, 2009, 21: 221–223 (in Chinese) [黄辉, 邵亚薇, 张涛, 孟国哲. 腐蚀科学与防护技术, 2009, 21: 221–223]
- 18 Zhou HR, Ma J, Li XG, Dong CF, Lu QK, Feng H. *J Aeron Mater*, 2009, 29: 8–12 (in Chinese) [周和荣, 马坚, 李晓刚, 董超芳, 陆启凯, 冯皓. 航空材料学报, 2009, 29: 8–12]
- 19 Qin RJ, Lu M, Guo WK, Niu L. *Corr Sci Pro Technol*, 2009, 21: 230–232 (in Chinese) [秦瑞杰, 路敏, 郭未宽, 牛林. 腐蚀科学与防护技术, 2009, 21: 230–232]
- 20 Liu XY, Ma HY, Chen SH, Li WJ. *Corr Sci Pro Technol*, 2009, 21: 239–241 (in Chinese) [刘秀玉, 马厚义, 陈慎豪, 李文静. 腐蚀科学与防护技术, 2009, 21: 239–241]
- 21 Cao J, Shao YW, Zhang T. *J Chin Soc Corr Pro*, 2009, 29: 437–441 (in Chinese) [曹佳, 邵亚薇, 张涛. 中国腐蚀与防护学报, 2009, 29: 437–441]
- 22 Bard AJ, Fan FRF, Pierce DT, Unwin PR, Wipf DO, Zhou F. *Science*, 1991, 254: 68–74
- 23 El-Giar EEDM, Wipf DO. *J Electroanal Chem*, 2007, 609: 147–154
- 24 An QB, Jia F, Xu JN, Li F H, Niu L. *Sci China Chem*, 2017, 47: 524–531 (in Chinese) [安清波, 贾菲, 许佳楠, 李风华, 牛利. 中国科学: 化学, 2017, 47: 524–531]
- 25 Danis L, Polcari D, Kwan A, Gateman SM, Mauzeroll J. *Anal Chem*, 2015, 87: 2565–2569
- 26 Katemann B, Schuhmann W. *Electroanalysis*, 2002, 14: 22–28
- 27 Bertonecello P. *Energy Environ Sci*, 2010, 3: 1620–1633
- 28 Leonhardt K, Avdic A, Lugstein A, Pobelov I, Wandlowski T, Wu M, Gollas B, Denuault G. *Anal Chem*, 2011, 83: 2971–2977
- 29 Velmurugan J, Mirkin MV. *ChemPhysChem*, 2010, 11: 3011–3017
- 30 Zhu X, Qiao Y, Zhang X, Zhang S, Yin X, Gu J, Chen Y, Zhu Z, Li M, Shao Y. *Anal Chem*, 2014, 86: 7001–7008
- 31 O'Connell MA, Wain AJ. *Anal Chem*, 2014, 86: 12100–12107
- 32 Nadappuram BP, McKelvey K, Byers JC, Güell AG, Colburn AW, Lazenby RA, Unwin PR. *Anal Chem*, 2015, 87: 3566–3573
- 33 Takahashi Y, Shevchuk AI, Novak P, Murakami Y, Shiku H, Korchev YE, Matsue T. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 10118–10126
- 34 Angle MR, Schaefer AT. *PLoS ONE*, 2012, 7: e43194
- 35 Singhal R, Orynbayeva Z, Kalyana Sundaram RV, Niu JJ, Bhattacharyya S, Vitol EA, Schlau MG, Papazoglou ES, Friedman G, Gogotsi Y. *Nat Nanotech*, 2011, 6: 57–64
- 36 Bard AJ, Mirkin MV. *Scanning Electrochemical Microscopy*. Boca Raton: CRC, 2012
- 37 Wittstock G, Schuhmann W. *Anal Chem*, 1997, 69: 5059–5066
- 38 Chen X, Eckhard K, Zhou M, Bron M, Schuhmann W. *Anal Chem*, 2009, 81: 7597–7603
- 39 Rodríguez-López J, Alpuche-Avilés MA, Bard AJ. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 16985–16995
- 40 Lefrou C, Cornut R. *ChemPhysChem*, 2010, 11: 547–556
- 41 Tefashe UM, Loewenstein T, Miura H, Schlettwein D, Wittstock G. *J Electroanal Chem*, 2010, 650: 24–30
- 42 Xin S, Zhan D, Li F, Yuan D, Sun Y. *Sci Sin-Chim*, 2017, 47: 1085–1101
- 43 Sreekanth N, Phani KL. *Chem Commun*, 2014, 50: 11143–11146
- 44 Minguzzi A, Battistel D, Rodríguez-López J, Vertova A, Rondinini S, Bard AJ, Daniele S. *J Phys Chem C*, 2015, 119: 2941–2947
- 45 Roberts WS, Davis F, Holmes JL, Collyer SD, Larcombe LD, Morgan SL, Higson SPJ. *Biosens Bioelectron*, 2013, 41: 282–288
- 46 Zhou F, Unwin PR, Bard AJ. *J Phys Chem*, 1992, 96: 4917–4924
- 47 Fernández JL, Raghuveer V, Manthiram A, Bard AJ. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 13100–13101

- 48 Rodriguez-Lopez J, Alpuche-Aviles MA, Bard AJ. *Anal Chem*, 2008, 80: 1813–1818
- 49 Eckhard K, Chen X, Turcu F, Schuhmann W. *Phys Chem Chem Phys*, 2006, 8: 5359–5365
- 50 Eckhard K, Schuhmann W. *Electrochim Acta*, 2007, 53: 1164–1169
- 51 Serrapede M, Denuault G, Sosna M, Pesce GL, Ball RJ. *Anal Chem*, 2013, 85: 8341–8346
- 52 Filotás D, Fernández-Pérez BM, Izquierdo J, Kiss A, Nagy L, Nagy G, Souto RM. *Corrosion Sci*, 2017, 129: 136–145
- 53 Asserghine A, Filotás D, Németh B, Nagy L, Nagy G. *Electrochem Commun*, 2018, 95: 1–4
- 54 Cao FH, Liu XY, Zhu ZJ, Ye ZN, Liu P, Zhang JQ. *J Chin Soc Corr Pro*, 2017, 5: 3–9 (in Chinese) [曹发和, 柳晓燕, 朱泽洁, 叶珍妮, 刘盼, 张鉴清. 中国腐蚀与防护学报, 2017, 5: 3–9]
- 55 Zhu Z, Ye Z, Zhang Q, Zhang J, Cao F. *Electrochem Commun*, 2018, 88: 47–51
- 56 Zhang Q, Ye Z, Zhu Z, Liu X, Zhang J, Cao F. *Corrosion Sci*, 2018, 139: 403–409
- 57 Ye Z, Zhu Z, Zhang Q, Liu X, Zhang J, Cao F. *Corrosion Sci*, 2018, 143: 221–228
- 58 Zhang J, Lai J, Wang W, Huang P, Jia J, Han L, Tian ZW, Tian ZQ, Zhan D. *J Phys Chem C*, 2017, 121: 9944–9952
- 59 Cao F, Zhao C, You J, Hu J, Zheng D, Song G. *Adv Eng Mater*, 2019, 21: 1900363
- 60 Cao F, Zhang J, Li KK, Song GL. *Trans Nonferrous Met Soc China*, 2021, 31: 939–951
- 61 Hu M, Zhang W, Shang XH, Wen J, Zhao ZJ, Qiao BX, Kong DC, Dong CF. *Int J Electrochem Sci*, 2020, 2961–2972
- 62 Kong D, Dong C, Zheng Z, Mao F, Xu A, Ni X, Man C, Yao J, Xiao K, Li X. *Appl Surf Sci*, 2018, 440: 245–257
- 63 Fan Z, Wang ZY, Liu JY, Huang TY, Zhao X, Hu XG. *Rare Met Mat Eng*, 2019, 48: 3167–3174
- 64 Wan HX, Song DD, Li XG, Zhang DW, Gao J, Du CW. *Materials (Basel, Switzerland)*, 2017, 10: 397
- 65 Yuan B, Liu R, Zhao SX, Li L, Wang C. *Int J Electrochem Sci*, 2018, 13: 3396–3406
- 66 Ni W, Shao Y, Qi JJ, Yuan BY, Li L, Wang C. *Int J Electrochem Sci*, 2020, 15: 3315–3326
- 67 Liu R, Zhang M, Meng Q, Yuan B, Zhu Y, Li L, Wang C. *Electrochem Commun*, 2017, 82: 103–106
- 68 Qian H, Zhang D, Cui T, Chang W, Cao F, Du C, Li X. *Corrosion Sci*, 2021, 178: 109057
- 69 He C, Mo WF, Zheng YY, Feng SP, Luo BH. *J Alloys Compd*, 2021, 888: 161596
- 70 Yu H, Li C, Yuan B, Li L, Wang C. *Corrosion Sci*, 2017, 120: 231–238
- 71 Wu J, Peng DS, He YT, Du XQ, Zhang Z, Zhang BW, Li XG, Huang YZ. *Materials (Basel, Switzerland)*, 2017, 10: 426
- 72 Peng G, Qiao Q, Huang K, Wu J, Wang Y, Fu X, Zhang Z, Fang T, Zhang B, Huang Y, Li X. *Prog Org Coatings*, 2020, 140: 105514
- 73 Gao ZM, Wang C, Miao WH, Zhu R, Xia DH. *Trans Ind Inst Met*, 2017, 70: 1337–1347
- 74 Ma C, Zhou B, Xia DH, Gao ZM, Wang JQ, Zhang ZM, Behnamian Y, Hu WB. *Russ J Electrochem*, 2018, 54: 216–223
- 75 Xia DH, Wang J, Wu Z, Qin Z, Xu L, Hu W, Behnamian Y, Luo JL. *Sens Actuat B-Chem*, 2019, 280: 235–242
- 76 Xiao Y, Gu J, Zhang J. *Arab J Sci Eng*, 2017, 42: 4273–4280
- 77 Xiao Y, Gu J, Dai N, Zhang J. *Arab J Sci Eng*, 2018, 43: 3577–3584
- 78 Wang X, Liu Q, Chun Y, Li Y, Wang Z. *J Mater Eng Perform*, 2018, 27: 3060–3071
- 79 Zou S, Zhou X, Rao Y, Hua X, Cui X. *J Alloys Compd*, 2019, 780: 937–947
- 80 Song R, Zhang S, He Y, Li H, Fan Y, He T, Zhang Y, Xiang Y, Zhang H. *Colloids Surfs A-Physicochem Eng Aspects*, 2021, 630: 127519
- 81 Yang LQ, Liu DX, Xie CY, Wang ZL, Xu XC, Ye ZY. *Corro Sci Prot Technol*, 2017, 29: 117–124
- 82 Geng Z, Li X, Zhang Y, Lin E, Kure-Chu SZ, Li X, Xiao X. *Surf Coatings Tech*, 2021, 412: 127042
- 83 Qian H, Xu D, Du C, Zhang D, Li X, Huang L, Deng L, Tu Y, Mol JMC, Terryn HA. *J Mater Chem A*, 2017, 5: 2355–2364
- 84 Yang S, Wang J, Mao W, Zhang D, Guo Y, Song Y, Wang JP, Qi T, Li GL. *Colloids Surfs A-Physicochem Eng Aspects*, 2018, 555: 18–26
- 85 Liu X, Hou P, Zhao X, Ma X, Hou B. *J Coat Technol Res*, 2019, 16: 71–80
- 86 Liu X, Zhang D, Hou P, Pan J, Zhao X, Hou B. *J Electrochem Soc*, 2018, 165: C907–C915
- 87 Wang W, Wang H, Zhao J, Wang X, Xiong C, Song L, Ding R, Han P, Li W. *Chem Eng J*, 2019, 361: 792–804
- 88 Li YL, Huang ZR, Zhong QD, Chen C, Xu YX. *Surf Rev Lett*, 2018, 25: 1850094
- 89 Li Y, Wang J, Zhong Q. *Surf Rev Lett*, 2019, 27: 1950098
- 90 Xu X, Singh A, Sun Z, Ansari KR, Lin Y. *R Soc Open Sci*, 2017, 4: 170933
- 91 Singh A, Ansari KR, Kumar A, Liu W, Songsong C, Lin Y. *J Alloys Compd*, 2017, 712: 121–133
- 92 Sun Z, Singh A, Xu X, Chen S, Liu W, Lin Y. *Res Chem Intermed*, 2017, 43: 6719–6736

- 93 Singh A, Liu M, Ituen E, Lin Y. *Coatings*, 2020, 10: 241
- 94 Singh A, Soni N, Deyuan Y, Kumar A. *Results Phys*, 2019, 13: 102116
- 95 Su P, Li LT, Li WL, Huang CY, Wang XH, Liu H, Singh A. *Int J Electrochem Sci*, 2020, 15: 1412–1425
- 96 Singh A, Caihong Y, Yaocheng Y, Soni N, Wu Y, Lin Y. *ACS Omega*, 2019, 4: 3420–3431
- 97 Singh S, Singh R, Sharma NR, Singh A. *Int J Electrochem Sci*, 2021, ArticleID:210841
- 98 Guo W, Talha M, Lin Y, Kong X. *Colloids Surfs A-Physicochem Eng Aspects*, 2021, 615: 126234
- 99 Wang JC, Lin YH, Sun ZP, Fu WB, Zeng DZ. *Surf Tec*, 2018, 47: 1–7 (in Chinese) [王锦昌, 林元华, 孙志鹏, 符伟兵, 曾德智. 表面技术, 2018, 47: 1–7]
- 100 Zhang W, Li HJ, Wang M, Wang LJ, Shang F, Wu YC. *J Phys Chem C*, 2018, 122: 25349–25364
- 101 Zhang W, Li HJ, Wang Y, Liu Y, Gu QZ, Wu YC. *New J Chem*, 2018, 42: 12649–12665
- 102 Zhang W, Li HJ, Wang Y, Liu Y, Wu YC. *Mater Corr*, 2018, 69: 1638–1648
- 103 Zhang W, Li HJ, Chen L, Zhang S, Ma Y, Ye C, Zhou Y, Pang B, Wu YC. *Carbohydrate Polym*, 2020, 238: 116216
- 104 Zhang W, Nie B, Li HJ, Li Q, Li C, Wu YC. *Carbohydrate Polym*, 2021, 260: 117842
- 105 Yin L T, Man Z, Chen SD, Tian YJ, Wu HX. *Int J Electrochem Sci*, 2020, 5102–5114
- 106 Zhao A, Sun HJ, Chen LX, Huang YF, Lu XJ, Mu B, Gao HR, Wang SQ, Singh A. *Int J Electrochem Sci*, 2019, 14: 6814–6825
- 107 Wan H, Han PY, Ge S, Li FC, Zhang SM, Li H, Singh A. *Int J Electrochem Sci*, 2018, 13: 9302–9316

## Research advances of scanning electrochemical microscopy: metal corrosion and protection in China

Haoran Pan<sup>1</sup>, Xingxing Chen<sup>1\*</sup>, Xiaoquan Lu<sup>2</sup>

1. School of Chemical Engineering, University of Science and Technology Liaoning, Anshan 114051, China

2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Northwest Normal University, Lanzhou 730070, China

\*Corresponding author (email: [xingchenstar79@163.com](mailto:xingchenstar79@163.com))

**Abstract:** Metal corrosion is a typical interfacial electrochemical reaction process. The formation of anode and cathode active areas in the process of metal corrosion will change the ion concentration in the local area of the interface between metal and solution, thus affecting the evolution of the metal corrosion process. As a scanning probe technology, the scanning electrochemical microscope (SECM) is able to not only characterize the physical morphology changes of the metal corrosion region, but also record the electrochemical corrosion processes at a high resolution. Therefore, it plays an important role in the research field of metal corrosion and protection. Besides a brief introduction of the set-up and composition of SECM, this review specifically introduces some working modes possibly applied in the research field of metal corrosion and protection. Moreover, the important pioneering scientific research done by senior scientists for metal corrosion prevention in China, particularly, the systematic contributions made by Chinese researchers in the recent five years, are reviewed. Finally, the challenges and future directions of the development of SECM in the research field of metal corrosion and protection have been prospected.

**Keywords:** scanning electrochemical microscopy (SECM), metal corrosion, metal protection, corrosion mechanism, anticorrosive coating, corrosion inhibitor

doi: [10.1360/SSC-2021-0255](https://doi.org/10.1360/SSC-2021-0255)