

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

3-氨基-1,2,4-三氮唑对铜的缓蚀性能和吸附行为

徐群杰^{1,2,*} 李春香^{1,2} 周国定¹ 朱律均² 林昌健³¹上海电力学院环境工程系, 上海 200090; ²上海大学应用化学系, 上海 200444;³厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室, 福建 厦门 361005

摘要: 采用电化学和表面增强拉曼光谱(SERS)方法研究了新型环境友好型金属水处理剂 3-氨基-1,2,4-三氮唑(ATA)对铜在 3% NaCl 溶液中的缓蚀性能和吸附行为。结果表明, ATA 对铜有较好的缓蚀作用, 其中 ATA 浓度为 0.24 mmol·L⁻¹ 时对铜的缓蚀效率最高, 为 97.65%, 其吸附行为符合 Langmuir 吸附等温式, 吸附机理是典型的化学吸附。SERS 表明, ATA 分子通过很强的吸附于铜表面达到抑制其腐蚀的作用, 是 ATA 与 Cu⁺ 形成配合物来阻止氯离子化合物(CuCl₂)的生成。

关键词: 铜; ATA; 缓蚀剂 电化学; SERS

中图分类号: O646

Copper Corrosion Inhibition and Adsorption Behavior of 3-Amino-1,2,4-triazole

XU Qun-Jie^{1,2,*} LI Chun-Xiang^{1,2} ZHOU Guo-Ding¹ ZHU Lü-Jun² LIN Chang-Jian³

¹Department of Environment Engineering, Shanghai University of Electric Power, Shanghai 200090, P. R. China; ²Department of Chemical Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, P. R. China; ³State Key Laboratory of Solid Surface Physical Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian Province, P. R. China)

Abstract: Corrosion inhibition of copper in 3% NaCl solution by 3-amino-1,2,4-triazole (ATA) was studied in relation to the concentration of the inhibitor using electrochemical (ac impedance and dc polarization) and surface enhanced Raman spectroscopy (SERS) techniques. The results indicated that ATA was a good corrosion inhibitor for copper in a 3% NaCl solution. The inhibition efficiency was 97.65% at an ATA concentration of 20 mg·L⁻¹. Polarization curves showed that ATA behaved as a type of cathodical inhibitor in 3% NaCl solution. Adsorption of ATA followed Langmuir's adsorption isotherm and the adsorption mechanism was typical of chemisorption. SERS revealed that inhibition of copper corrosion was due to adsorption of ATA molecules on the surface of copper. SERS also confirmed that the adsorbed ATA molecules formed a complex with Cu⁺ which prevented the formation of copper chloride complexes, CuCl₂.

Key Words: Copper; ATA; Inhibitor; Electrochemistry; SERS

铜因具有稳定的物理化学性质、优良的导热性能及耐腐蚀能力而有被广泛地应用于建筑、电气、造船、石油化工等许多重要工业领域。但是, 在中性介质中, 尤其是 Cl⁻ 等侵蚀性离子存在时^[1], 铜腐蚀将

更为严重, 甚至会给人类的生产和生活带来极大的危害。投加缓蚀剂是控制金属腐蚀最经济的方法之一, 所以人们不断深入研究缓蚀剂的作用^[2-8]。目前研究的缓蚀剂主要是含有 N、S、O 或含有其它功能

Received: July 4, 2008; Revised: September 19, 2008; Published on Web: October 30, 2008.

*Corresponding author. Email: xuqunjie@shiep.edu.cn; Tel: +8621-65430410-247.

国家自然科学基金(20406009)、上海市教委重点项目(06ZZ67)、上海市科技攻关计划(062312045)、上海市科委项目(08DZ2201400、08DZ2210800)厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室开放课题(200512)及上海市重点学科(P1304)资助

官能团的有机物,如苯并三氮唑(简称BTA)已在工业中应用数年.然而,这类缓蚀剂的主要缺点是有毒,而且其中的大多数不可生物降解.因此,新型环境友好型缓蚀剂备受关注.3-氨基-1,2,4-三氮唑(简称ATA)属唑类有机物,为环境友好型,但作为缓蚀剂研究甚少.研究表明,ATA在磷酸氢钾与盐酸的混合液中对铜腐蚀有一定的缓蚀作用^[9],El-Sayed等^[10]研究了在 $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的HCl溶液中ATA对铜腐蚀有较好的缓蚀作用.

3-氨基-1,2,4-三氮唑(结构式见图1)是一种用途广泛的有机合成中间体,也是用于人体蛋白质中色氨酸含量的特种生化试剂.它具有很强的螯合性、光敏性以及生物活性,被广泛用于抗菌素类药物、三唑类偶氮染料、感光材料、内吸性杀菌剂以及植物生长调节剂的合成与制备.此外,它还可以直接用作除草剂、润滑剂、金属缓蚀剂等.ATA在缓蚀剂方面的研究比较晚^[11].本文主要利用交流阻抗和极化曲线法研究了ATA在3% NaCl溶液中对铜的缓蚀行为和吸附行为.同时,本文在前期工作基础上通过表面增强拉曼光谱的测试,从分子水平上直接提供表面分子结构和动态过程等重要信息,研究了ATA的缓蚀作用机理.

1 实验部分

1.1 材料与试剂

铜电极由纯铜(99.99%)制得.实验试剂均为分析纯,溶液由去离子水配制.

1.2 测试方法

交流阻抗和极化曲线的测试采用经典的三电极体系,工作电极为铜电极.交流阻抗和极化曲线的测定用PARC M283恒电位仪,PARC1025频谱分析仪,配套软件为PARCM398,PARCM352,交流阻抗的测量频率范围为 $100\text{ kHz}-50\text{ mHz}$,交流激励信号峰值为 5 mV ;极化曲线的扫描速率为 $2\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

现场表面增强拉曼光谱(SERS)测量在法国Dilor公司的LABRAM I型共焦显微拉曼光谱仪上进行,激光经显微镜镜头后垂直入射到研究电极表面,散射光经该物镜头背散射形式收集后再送到拉曼谱仪.激光波长为 632.8 nm ,由He-Ne激光器产生,到达样品的最大功率不超过 12 mW .用EG&GPARC173恒电位仪控制电位,本测试采用三电极体系,工作电极为纯铜,直径 2 mm 的圆铜片嵌入比其外经略小的热聚四氟乙烯套中,非工作面用

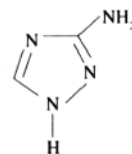


图1 3-氨基-1,2,4-三氮唑(ATA)的结构示意图
Fig.1 Structure of 3-amino-1,2,4-triazole (ATA)

环氧树脂封装.

实验中所用辅助电极均为铂电极,参比电极均为饱和甘汞电极(SCE),本文所示电位均相对于饱和甘汞电极.

1.3 电极的前处理

在交流阻抗和极化曲线的测试中,铜电极用环氧树脂密封制成,工作面积为 0.24 cm^2 ,测量前铜电极用金相砂纸逐级打磨抛光,然后用无水乙醇进行除油,最后用去离子水冲洗干净后放入电解液中于 -1.10 V 电位下阴极极化 2 min ,经去离子水冲洗后于被测溶液中稳定 30 min .

测量前工作电极表面抛光至镜面,然后超声清洗,最后用超纯水冲洗后移入电解池.电解液为 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KCl,控制电位在 -0.4 V 到 0.4 V 之间阶跃多次即可得到较好的SERS活性.

2 结果与讨论

2.1 不同浓度缓蚀剂下交流阻抗的测量

图2为铜电极在未加和添加不同浓度ATA的3% NaCl水溶液中浸泡 30 min 后测得的交流阻抗图.图形中用阻抗值的高低判别缓蚀性能的好坏,阻抗值越大说明其对金属的耐蚀性能越好.

从图2可以看出,所得到的阻抗谱图为不规则

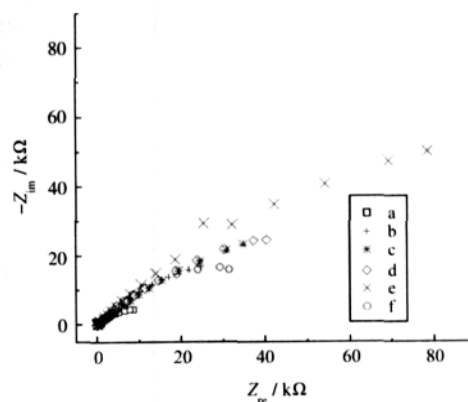


图2 铜在未加和加入不同浓度缓蚀剂ATA的3% NaCl溶液中的Nyquist图

Fig.2 Nyquist plots for copper in 3% NaCl solution without and with different concentrations of ATA
 $c_{\text{ATA}}/(\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1})$: (a) 0, (b) 0.06, (c) 0.12, (d) 0.18, (e) 0.24, (f) 0.30

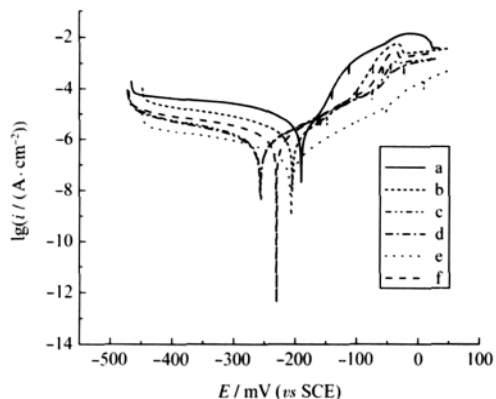


图3 铜在未加和加入不同浓度缓蚀剂 ATA 的 3% NaCl 溶液中的极化曲线

Fig.3 Potentiodynamic polarization curve plots for copper in 3% NaCl solution without and with different concentrations of ATA

$c_{ATA}/(\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1})$: (a) 0, (b) 0.06, (c) 0.12, (d) 0.18, (e) 0.24, (f) 0.30

的容抗弧,表明在所研究体系里铜的腐蚀主要由电荷传递控制.弧形与Z轴上的弦长对应于铜电极的电阻 R_f , R_f 越大,说明缓蚀效果越好^[12].从图2我们可以看出,与空白溶液相比,加入ATA缓蚀剂的铜电极对应的阻抗谱图弦长明显增加, R_f 增大,说明缓蚀剂ATA对铜腐蚀有明显的缓蚀作用.另外,从图2还可以看出,随着缓蚀剂ATA浓度从0到 $0.24 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$,对应的阻抗谱图弦长明显增加, R_f 越大,缓蚀效果越好,但ATA浓度超过 $0.24 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 后,阻抗谱图弦长却呈下降趋势,因此,在本实验条件下,ATA的最佳浓度为 $0.24 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$.

2.2 不同浓度缓蚀剂下极化曲线的测量

图3为未加和加入不同浓度缓蚀剂ATA的3% NaCl溶液中铜的极化曲线图.表1列出了由图3得出的腐蚀电位 E_{corr} 、腐蚀电流密度 I_{corr} 和缓蚀率 η .缓蚀率 η 可按式(1)简便计算,并以此来衡量该缓蚀剂在3% NaCl溶液中对铜的缓蚀效果:

$$\eta = \frac{(I_{\text{corr}}^0 - I_{\text{corr}})}{I_{\text{corr}}^0} \times 100\% \quad (1)$$

表1 铜在未加和加入不同浓度缓蚀剂ATA的3% NaCl溶液中的 E_{corr} 、 I_{corr} 和缓蚀率 η

Table 1 Electrochemical parameters of copper electrodes in 3% NaCl solution with different concentration of ATA

$c_{ATA}/(\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1})$	E_{corr}/V	$I_{\text{corr}}/(\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$	$\eta(\%)$
0.00	-0.1907	15.60	-
0.06	-0.2048	3.006	80.73
0.12	-0.2566	0.530	96.60
0.18	-0.2573	0.479	96.92
0.24	-0.2075	0.366	97.65
0.30	-0.2310	0.607	92.01

其中 I_{corr}^0 和 I_{corr} 分别表示未加和加入缓蚀剂ATA的腐蚀电流密度.如图3和表1所示,相对于空白溶液,加有缓蚀剂ATA的铜电极在3% NaCl溶液中 E_{corr} 明显负移,说明该缓蚀剂作用的结果是增大了电极的阴极极化,抑制了阴极反应过程,与图2结论一致.同时 I_{corr} 明显降低,缓蚀效率均在80%以上,说明ATA缓蚀剂对3% NaCl溶液中的铜有很好的缓蚀作用,其中ATA缓蚀剂浓度为 $0.24 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时 I_{corr} 最小,缓蚀效率达97.65%,缓蚀效果最佳,这个结论与交流阻抗得到的结论一致.

2.3 ATA缓蚀剂在铜表面的吸附行为

为研究缓蚀剂ATA在铜表面的行为,25℃下由极化曲线得到的缓蚀效率(η)表示其覆盖度 θ .分别代入Temkin、Langmuir、Freundlich吸附等温式^[13]拟合.结果表明Langmuir等温式与实验结果符合很好.根据Langmuir等温式^[14,15]有

$$c/\theta = 1/K + c \quad (2)$$

其中 c 为缓蚀剂浓度, K 为Langmuir吸附平衡常数, θ 为表面覆盖度.根据表1,将 $c/\theta - c$ 作图(见图4),可以看出 $c/\theta - c$ 呈很好的线性关系,线性相关系数 R 为0.99646,斜率为1.0418,说明ATA分子在铜表面的吸附符合Langmuir等温式模型,每一个ATA分子大约占据1.0个吸附点,是单分子层吸附.同时可得到Langmuir吸附平衡常数 K 为 $2.737 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$, K 与吸附吉布斯自由能 ΔG^0 关系如下^[16]:

$$K = \frac{1}{55.5} \exp\left(\frac{-\Delta G^0}{RT}\right) \quad (3)$$

其中 $55.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 为溶剂水的浓度,计算得 $\Delta G^0 = -40.97 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta G^0 < 0$,说明在等温等压下,ATA

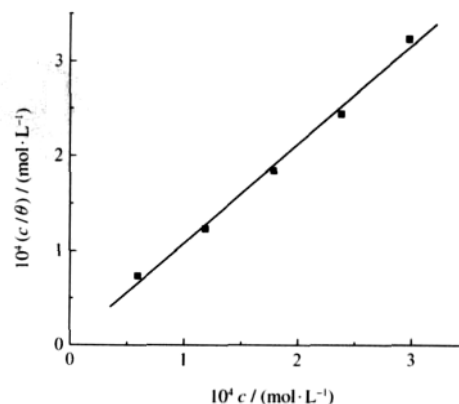


图4 根据Langmuir等温式模型拟合的吸附曲线图
Fig.4 Curve fitting of the corrosion data for copper electrode according to Langmuir thermodynamic kinetic model

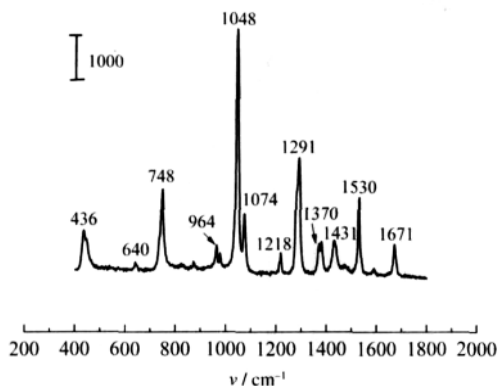


图5 固体 ATA 的 Raman 光谱
Fig.5 Raman spectrum of solid ATA

分子在铜表面的吸附过程是一种自发行为。通常情况下,当 ΔG^0 在 $-20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 左右为带电荷的分子和带电荷的金属之间的静电作用,为物理吸附;当 ΔG^0 在 $-40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 或者更负,表示带电荷的分子通过与金属共用电子成键,为化学吸附^[17,18],因此,ATA 分子在铜表面的吸附是典型的化学吸附。

2.4 在 3% NaCl 溶液中 ATA 对铜电极作用的 SERS 研究

图 5 和图 6 分别为 ATA 固体的 Raman 光谱和在开路电压 (-0.21 V) 下 ATA 在铜表面的 SERS 光谱图。图 7 是 $0.24 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ATA+3% NaCl 溶液中在 -1.0 V 到 0.1 V 电位范围内 ATA 吸附在铜电极表面的 SERS 谱,各谱峰的归属见表 2^[10,19-23]。得到的铜表明光谱图与文献报导类似^[10]。由图 6 可以看出,在开路电压下,741、1053、1216 和 1287 cm^{-1} 处的峰分别归属于三氮唑的环呼吸振动峰,环面内伸缩振动峰,—NH—变形振动峰和—CH 面内伸缩振动峰,相对于固体 ATA 的 Raman 光谱(图 5),它们发生了不同程度的位移;固体 ATA 的 Raman 光谱中 748、1048、1074、1218 和 1291 cm^{-1} 处的峰分别被

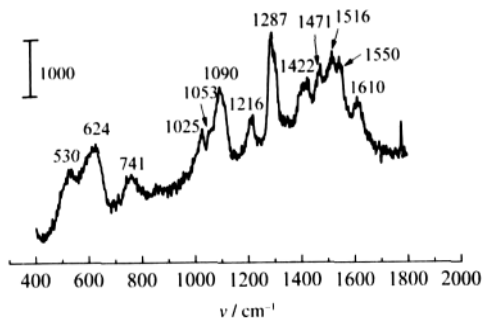


图6 在开路电压 (-0.21 V) 下 ATA 在铜表面的 SERS 光谱
Fig.6 SERS spectrum of ATA adsorbed onto copper at open circuit potential (-0.21 V)

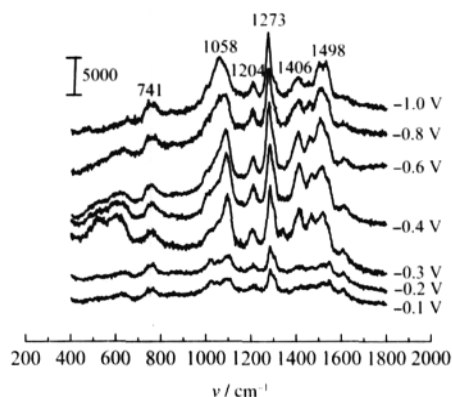


图7 不同电位下 $0.24 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ATA 在铜表面上的 SERS 光谱

Fig.7 SERS spectra of $0.24 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ATA on copper at different potentials

表 2 固体 ATA 的拉曼光谱和 3% NaCl 溶液中 ATA 吸附在铜电极表面的 SERS 谱峰指认

Table 2 Assignment of Raman spectrum of solid ATA and SERS of ATA on Cu in 3% NaCl solution

Solid ATA	Assignment	E / V	
		-0.21*	-0.6
748(s)	triazole ring breathing	741 (w)	752 (w)
1048(vs)	in plane triazole ring stretching	1053 (w)	-
1074(m)	—N—N— stretching	-	1080(m)
1218(w)	—NH— deformation	1216 (w)	1209(w)
1291(s)	—CH in plane bending	1287(vs)	1286 (s)

* open circuit potential

指认为环呼吸振动峰,环面内伸缩振动峰,—N—N—振动峰,—NH—变形振动峰和—CH 面内伸缩振动峰,在不同电位下 ATA 的吸附会有所不同,相应的拉曼强度也不同(见图 7),当电位为 -0.6 V 时,谱峰强度最大。表 2 中仅列出电位为 -0.6 V 时某些特征谱峰的强度。SERS 分析表明,在 3% NaCl 溶液中,ATA 已与铜发生作用,铜表面特征峰的存在表明,铜表面形成了一种含有 ATA 或与铜形成配合物的膜。ATA 分子吸附于铜表面达到抑制金属腐蚀的作用,是 ATA 与 Cu^+ 形成配合物来阻止氯离子化合物 (CuCl_2) 的生成。

3 结论

(1) ATA 对铜在 3% NaCl 溶液中有较好的缓蚀效果,缓蚀剂浓度为 $0.24 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,ATA 的缓蚀效果最佳,缓蚀效率达 97.65%。

(2) 等温等压条件下,ATA 能自发地吸附在铜表面。ATA 在 3% NaCl 溶液中对铜表面的吸附服从 Langmuir 等温式,是典型的化学吸附。

(3) 在 3% NaCl 溶液中,ATA 的 SERS 图表明

ATA 分子通过很强的吸附于铜表面达到抑制其腐蚀的作用, 是与 Cu^+ 形成配合物来阻止氯离子化合物(CuCl_2)的生成。

References

- Xu, Q. J.; Wan, Z. Y.; Yin, R. H.; Zhu, L. J.; Cao, W. M.; Zhou, G. D.; Lin, C. J. *Acta Chim. Sin.*, **2007**, *6*(18): 1981 [徐群杰, 万宗跃, 印仁和, 朱律均, 曹为民, 周国定, 林昌健. 化学学报, **2007**, *65*(18): 1981]
- Zhu, L. J.; Xu, Q. J.; Cao, W. M.; Wan, Z. Y.; Zhou, G. D.; Lin, C. J. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2008**, *24*(5): 805 [朱律均, 徐群杰, 曹为民, 万宗跃, 周国定, 林昌健. 物理化学学报, **2008**, *24*(5): 805]
- Xu, Q. J.; Zhou, G. D.; Lu, Z.; Tian, Z. Q.; Lin, C. J. *Chin. J. Appl. Chem.*, **2002**, *19*(4): 390 [徐群杰, 周国定, 陆柱, 田中群, 林昌健. 应用化学, **2002**, *19*(4): 390]
- Xu, Q. J.; Zhou, G. D.; Lu, Z.; Tian, Z. Q.; Lin, C. J. *Acta Chim. Sin.*, **2001**, *59*(6): 950 [徐群杰, 周国定, 陆柱, 田中群, 林昌健. 化学学报, **2001**, *59*(6): 950]
- Xu, Q. J.; Zhou, G. D.; Lu, Z.; Yang, Y.; You, J. K.; Lin, C. J. *Acta Chim. Sin.*, **2000**, *58*(9): 1079 [徐群杰, 周国定, 陆柱, 杨勇, 尤金跨, 林昌健. 化学学报, **2000**, *58*(9): 1079]
- Zhang, D. Q.; Gao, L. X.; Zhou, G. D.; Kang, Y. L. *Appl. Electrochem.*, **2008**, *38*: 71
- Elmorsi, M. A.; Hassanein, A. M. *Corrosion Science*, **1999**, *41*: 2337
- Deyab, M. A.; Abo Dief, H. A.; Eissa, E. A.; Tamn, A. R. *Electrochim. Acta*, **2007**, *52*: 8105
- Lalitha, A.; Ramesh, S.; Rajeswari, S. *Electrochim. Acta*, **2005**, *51*: 47
- El-Sayed, M. S.; Erasmus, R. M.; Comins, J. D. *Colloid and Interface Science*, **2007**, *311*: 144
- Wafaa, Q.; Christine, B.; Nadine, P.; Hisasi, T.; Abellah, S.; Georges, M. *Electrochim. Acta*, **2002**, *47*: 4339
- Xu, Q. J.; Zhou, G. D.; Wang, H. F.; Cai, W. B. *Electrochemistry*, **2006**, *12*(1): 65 [徐群杰, 周国定, 王会峰, 蔡文斌. 电化学, **2006**, *12*(1): 65]
- Cao, C. N. Principles of corrosive electrochemistry. 2nd ed. Beijing: Chemical Industry Press, 2004: 246–250 [曹楚南. 腐蚀电化学原理. 第二版. 北京: 化学工业出版社, 2004: 246–250]
- Wang, X. Q.; Liu, R. Q.; Zhu, L. Q.; Gong, J. W. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2007**, *23*(1): 21 [王献群, 刘瑞泉, 朱丽琴, 宫建伟. 物理化学学报, **2007**, *23*(1): 21]
- Oguzie, E. E.; Li, Y.; Wang, F. H. *Colloid and Interface Science*, **2007**, *310*: 90
- Moussa, M. N. H.; El-Far, A. A.; El-Shafei, A. A. *Materials Chemistry and Physics*, **2007**, *105*: 105
- Villamil, R. F. V.; Corio, P.; Rubim, J. C.; Agostinho, S. M. L. *J. Electroanal. Chem.*, **2002**, *535*: 75
- Hong, H. G.; Wonchoul, P. *Electrochim. Acta*, **2005**, *51*: 579
- Wei, W. J.; Fu, H. T.; Li, Y.; Zhu, Y. F. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2002**, *18*(2): 152 [魏无际, 付海涛, 李瑛, 朱一帆. 物理化学学报, **2002**, *18*(2): 152]
- Gu, R. A.; Bao, F.; Shen, X. Y.; Cui, Y.; Yao, J. L. *Chem. J. Chin. Univ.*, **2007**, *28*(5): 948 [顾仁敖, 鲍芳, 沈晓英, 崔颜, 姚建林. 高等学校化学学报, **2007**, *28*(5): 948]
- Huynh, N.; Bottle, S. E.; Notoya, T.; Schweinsberg, D. P. *Corrosion Science*, **2002**, *44*: 2583
- Otieno-Alegoa, V.; Huynh, N.; Notoya, T.; Bottle, S. E.; Schweinsberg, D. P. *Corrosion Science*, **1999**, *41*: 685
- Cao, P. G.; Yao, J. L.; Zheng, J. W.; Gu, R. A.; Tian, Z. Q. *Langmuir*, **2002**, *18*: 100