



铜表面三唑硫酮衍生物的自组装及其抗盐酸腐蚀的电化学性能

刘 琴, 刘广义, 牛晓雪, 曲肖彦

(中南大学 化学化工学院, 长沙 410083)

摘要: 采用交流阻抗(EIS)、塔菲尔(Tafel)极化曲线和循环伏安法(CV)研究了铜表面 3-己基-4-氨基-1,2,4-三唑-5-硫酮(HATT)和 5-己基-1,2,4-三唑-3-硫酮(HXTT)自组装膜抗 0.5 mol/L 盐酸溶液腐蚀的电化学性能。通过接触角、吸附热力学和 X 射线光电子能谱分析, 探究 HATT 和 HXTT 在铜表面的自组装机理。结果表明: HATT 和 HXTT 在铜表面的自组装单层膜都能很好地延缓铜的腐蚀。铜表面经 5×10^{-5} mol/L HATT 和 HXTT 处理 24 h, 后所生成的自组装膜对铜在 0.5 mol/L 盐酸溶液中的缓蚀效率分别达到 97.33%(HATT)和 95.51%(HXTT), HATT 的效果更佳。HATT 和 HXTT 都通过其分子中的氮、硫原子与 Cu 原子结合生成 Cu(I)络合物而化学吸附于铜金属表面, 形成致密的自组装单层膜, 阻隔溶液中 Cl^- 等腐蚀粒子扩散至铜表面, 起到缓蚀作用。与此同时, 自组装膜中烷基朝外面向溶液, 使铜表面由亲水性转化成疏水性。

关键词: 己基三唑硫酮; 自组装单层膜; 交流阻抗; Tafel 曲线; 循环伏安; 铜防腐

文章编号: 1004-0609(2019)-5-1102-16

中图分类号: TG174.42

文献标志码: A

铜具有优良的导电性、热导率、耐腐蚀性、抗氧化性和机械加工性能, 被广泛应用于工业生产和艺术加工, 如用作电线电缆、电极材料、船舶工业、管道设备、古董铜器等。尽管铜在一般环境下具有良好的耐腐蚀和耐氧化性, 但其在潮湿的大气或含有 Cl^- 、 O_2 、 H^+ 等的腐蚀介质中容易被腐蚀, 如酸性工业废水对铜制管道的腐蚀、酸性电积金属对铜电极的腐蚀、盐酸溶解工业设备表面覆盖物或其他物质对含铜设备的腐蚀、以及酸雨对露天铜像、铜器等的腐蚀等等, 这些会降低铜制材料的力学性能, 影响美观并缩短使用寿命^[1-3]。因此, 对于铜的防腐研究一直是科研与工业产业中的一个重要研究课题^[4]。

缓蚀剂防腐是防止或减缓金属腐蚀的一种重要方法。目前, 广泛应用的铜缓蚀剂主要是巯基化合物和含氮唑类化合物^[5-6], 例如苯并三氮唑和 2-巯基苯并咪唑等^[2-3, 7-10]。由于其用量少, 缓蚀性能优良, 被广泛应用工业防腐中^[11]。巯基化合物和含氮唑类化合物是因为其官能团中的 S 或 N 原子存在孤对电子, 能够与铜原子的空轨道形成稳定的化学键而自组装于铜表面, 形成自组装膜, 进而延缓对铜的腐蚀^[12-13]。

三唑硫酮类化合物分子结构中存在含 N 原子的五元杂环, 环外存在硫酮键。为此, 三唑硫酮类表面活性剂可通过其氮、硫配位原子与铜形成稳定的螯合物^[14-15]。SHAN 等^[16]认为 3-(4-吡啶基)-1,2,4-三唑-5-硫酮通过其唑环氮和硫代羰基中的硫原子与 Cu(I)结合而形成新颖的六核簇络合物。KAJDAN 等^[15]和 MCCARRICK 等^[17]研究认为 3-烷基-4-氨基-1,2,4-三唑-5-硫酮通过其环外的硫和氮原子与铜离子键合形成五元环络合物。

与此同时, 吸附于铜表面的三唑硫酮类表面活性剂的疏水基团朝外, 阻碍了腐蚀介质对铜的腐蚀, 进而起到延缓铜腐蚀的保护作用。SUDHEER 等^[18]研究发现, 氨基三唑硫酮衍生物在 0.5 mol/L 盐酸溶液中对金属铜的缓蚀效果由大到小的顺序如下: 3-乙基-4-氨基-1,2,4-三唑-5-硫酮、3-甲基-4-氨基-1,2,4-三唑-5-硫酮、4-氨基-1,2,4-三唑-5-硫酮, 即适当增长碳链可提高氨基三唑硫酮衍生物的缓蚀性能。为此, 本文考察 3-己基-4-氨基-1,2,4-三唑-5-硫酮对铜的缓蚀性能, 希望己基可更有效地阻止腐蚀物种向铜表面的迁移, 提高缓蚀性能。同时, 探讨 3-己基-1,2,4-三唑-5-硫酮对

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51474253); 国家重点基础研究发展计划资助项目(2014CB643403); 国家高技术研究发展计划资助项目(2013AA064101)

收稿日期: 2018-05-10; 修订日期: 2018-12-10

通信作者: 刘广义, 教授, 博士; 电话: 0731-88879616; E-mail: guangyiliu@csu.edu.cn

铜的缓蚀性能, 通过比较这两种己基三唑硫酮的缓蚀性能, 阐明三唑硫酮功能团结构对铜缓蚀性能的影响规律, 发展出性能更优的缓蚀剂。

本文采用接触角、吸附热力学和X射线光电子能谱研究了两种己基三唑硫酮类表面活性, 3-己基-4-氨基-1,2,4-三唑-5-硫酮(HATT)和5-己基-1,2,4-三唑-3-硫酮(HXTT)在铜表面的自组装机理。并采用交流阻抗(EIS)、塔菲尔极化曲线和循环伏安法(CV)探讨了HATT和HXTT自组装膜抗0.5 mol/L盐酸溶液腐蚀的性能。

1 实验

1.1 实验材料与仪器

主要试剂如下: 无水乙醇、硝酸、盐酸、二硫化碳、庚酸、水合肼(85%, 质量分数)、氨基硫脲、氢氧化钾等均为分析纯, 水为超纯水; HATT^[19]和HXTT^[20]根据文献中所提供的方法在实验室合成并提纯, 其合成路线分别见图1和图2。

主要材料如下: 99.99%的圆柱形铜电极(天津艾达恒晟科技有限公司), 99.99%纯铜片(西亚试剂), 饱和甘汞电极SCE(上海辰华), 铂电极(上海辰华), 砂径为1.25 μm的目金相砂纸(勇士牌), 打磨垫, 纳米级氧化铝打磨介质。

主要仪器如下: 电化学工作站(上海辰华CHI900D), 超纯水仪(Synergy, Merck Millipore, 德国), 接触角仪(JC2000, 上海中晨), ESCALAB 250Xi型X射线光电子能谱仪(Thermo Scientific, 美国)。

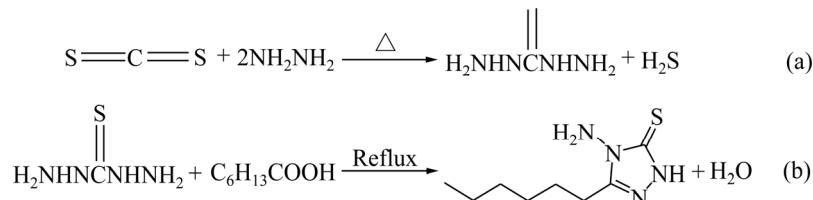


图1 3-己基-4-氨基-1,2,4-三唑-5-硫酮(HATT)的合成路线

Fig. 1 Synthetic route of 3-hexyl-4-amino-1,2,4-triazole-5-thione (HATT): (a) First step reaction; (b) Second step reaction

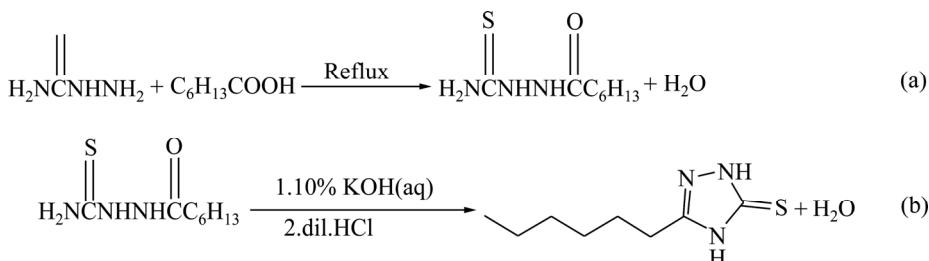


图2 5-己基-1,2,4-三唑-3-硫酮(HXTT)的合成路线

Fig. 2 Synthetic route of 5-hexyl-1,2,4-triazole-3-thione (HXTT): (a) First step reaction; (b) Second step reaction

1.2 实验过程与方法

电极的处理: 圆柱形铜电极工作面直径为3 mm, 工作面积为0.07 cm², 外面包覆聚四氟乙烯, 电极总直径为6 mm。每次测试前先用金相砂纸打磨抛光, 然后用纳米级氧化铝打磨介质在打磨垫上打磨至镜面。用20%(质量分数)乙醇超声清洗1 min去油, 然后用超纯水清洗3次, 每次1 min; 然后在稀硫酸中晃动清洗20 s去除表面氧化物, 超纯水冲洗干净, 高纯氮气吹干待用。

自组装膜的形成: 将处理好的铜电极浸泡在一定浓度的HATT和HXTT溶液中一定时间, 超纯水冲洗、高纯氮气吹干待用。

接触角测试: 将处理好的铜电极置于接触角仪工作台上, 用水滴测量其空气中的接触角。

电化学测试: 交流阻抗(EIS)、塔菲尔极化曲线(Tafel)和循环伏安(CV)测试都在CHI900D型电化学工作站上进行。采用三电极体系, 铜电极为工作电极, 饱和甘汞电极为参比电极, 铂电极为对电极, 0.5 mol/L盐酸为电解质。交流阻抗测试中, 初始电势设为开路电势, 频率范围为1×10⁵~1×10⁻² Hz, 扰动振幅为5 mV; 塔菲尔极化曲线测试中电压范围为-0.5~0.1 V, 扫描速率为1 mV/s; 循环伏安测试中电压范围为-0.8~1.2 V, 扫描速率为10 mV/s, 从负电位向正电位开始扫描, 正向扫描和负向扫描各3次。

XPS测试: 将纯铜片表面打磨抛光, 用超纯水超声清洗5次, 每次1 min。将处理好的铜片分别在2×10⁻⁴ mol/L的HATT和HXTT溶液中浸泡4 h, 用超纯水冲洗、高纯氮气吹干进行XPS检测。X射线光源为

Al K_α微聚集单色源($h\nu=1486.6\text{ eV}$)，实验所得元素结合能用284.6 eV的C1s峰校准，运用ThermoAvantage软件对实验测得的谱图进行非线性拟合得到元素光电子能谱峰的相关参数。

2 结果与讨论

2.1 接触角结果

图3所示为纯铜及纯铜经处理后分别在 $5\times10^{-5}\text{ mol/L}$ 的HXTT和HATT溶液中浸泡3 h后铜表面所测定的接触角。结果表明，裸铜的接触角为 $(76\pm1)^\circ$ ，经过HXTT和HATT处理后，其接触角分别增大为 $(93\pm1)^\circ$ 和 $(103\pm1)^\circ$ ，这说明HXTT和HATT缓蚀剂在铜表面形成了自组装膜^[21-23]，其疏水烷基链背对铜朝向水溶液，使得铜表面的疏水性增强，能一定程度地阻碍铜表面与溶液的接触，从而起到延缓腐蚀的作用^[24-26]。另外，图3还表明，经HATT组装的铜表面其接触角大于HXTT组装的铜表面，推断出HATT的疏水性更强，其缓蚀效果可能更好。

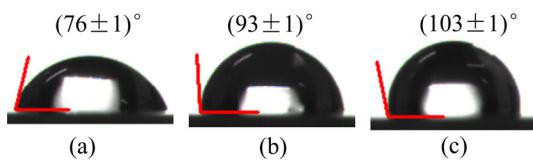


图3 HXTT 和 HATT 自组装前后铜表面的接触角

Fig. 3 Contact angle of copper surface before and after HXTT or HATT self-assembly: (a) Bare copper; (b) HXTT+copper; (c) HATT+copper

2.2 交流阻抗(EIS)

图4所示为裸铜电极及其被不同浓度HATT和HXTT处理1 h后在0.5 mol/L的盐酸溶液中的Nyquist图。由图4可知，裸铜电极交流阻抗曲线高频区的容抗弧不明显且直径小，低频区存在因扩散过程而形成的韦伯(Warburg)阻抗，这是电极表面腐蚀产物向溶液中扩散引起的。经HATT和HXTT处理后的铜电极，其容抗弧的直径随着HATT和HXTT浓度的增加而增大，说明与裸铜表面相比，含HATT和HXTT自组装层的铜表面的阻抗增加，耐腐蚀性能提高。从图4还可看出，韦伯阻抗随着HATT和HXTT浓度增加而逐渐减小，浓度较高时，韦伯阻抗消失，这表明随着缓蚀剂HATT和HXTT浓度的增加，它们在铜电极表面的自组装膜更加致密，腐蚀产物减少，腐蚀产物向溶液中的迁移量减少，缓蚀效果逐渐增加^[23]。

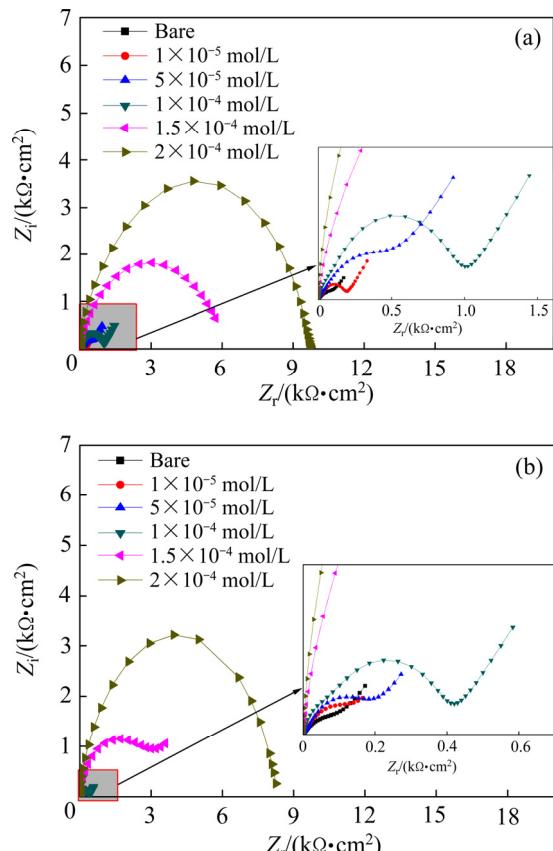


图4 经不同浓度HATT和HXTT溶液处理1 h后铜电极的Nyquist图

Fig. 4 Nyquist diagrams of surface of copper electrode treated by HATT(a) and HXTT(b) for 1 h

经Zsimpwin软件拟合，得到图4中各曲线相应的等效电路，结果见图5所示。其中裸铜电极的等效电路为 $R(Q(RW))$ (见图5(a))；经HATT和HXTT处理后铜电极的等效电路为 $R(Q(R(Q(RW))))$ 或 $R(Q(R(QR)))$ ^[27-28](分别见图5(b)和(c))。其中， R_s 表示溶液电阻； R_{sam} 是自组装膜的膜电阻； R_{ct} 是金属/溶液界面间的电荷传递电阻； W 是电极界面的物质向本体溶液中扩散引起的韦伯阻抗； Q_{sam} 和 Q_{dl} 分别是代表自组装膜电容和双电层电容的常相位元件(CPE)^[28]，由 Y 和 n 两个参数组成， Y 为常相位元件导纳， n 为弥散指数， n 越接近1时，表示越接近纯电容，自组装膜越致密； n 越偏离1，说明弥散效应越强^[28-29]。

将图4中各曲线相应的等效电路(见图5)拟合得到的数据见表1。结果表明，裸铜电极的 Y_{dl} 数值较大， n_{dl} 值较小，说明裸铜电极的双电层电容较大，弥散效应明显。经缓蚀剂HATT或HXTT处理后，铜电极/溶液(0.5 mol/L HCl)界面间的电荷传递电阻 R_{ct} 增大，当HATT或HXTT浓度达到 $2\times10^{-4}\text{ mol/L}$ 时， R_{ct} 分

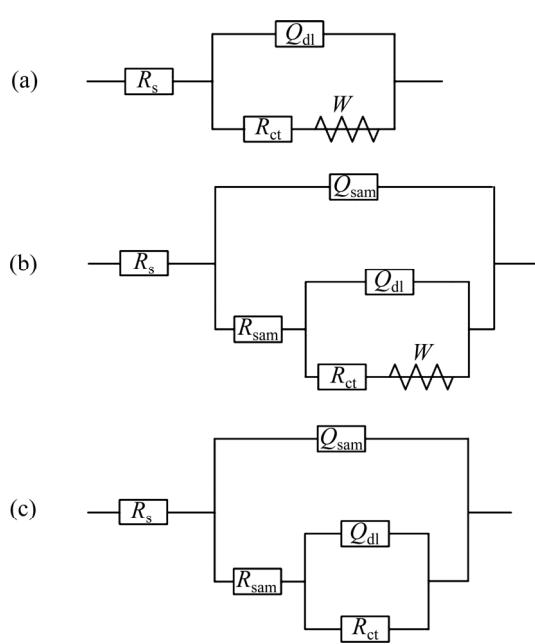


图5 电化学阻抗等效电路图

Fig. 5 Equivalent circuit diagrams of electrochemical impedance: (a) $R(Q(RW))$; (b) $R(Q(R(Q(RW))))$; (c) $R(Q(R(QR)))$

别增加到 $6985 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 和 $6334 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 比裸铜电极的增加了数十倍。另外, HATT 或 HXTT 处理后铜电极的电化学阻抗等效电路中出现了膜电阻和膜电容, 且随着它们浓度的增加, 膜电阻增大, 而双电层电容的 Y_{dl} 值和膜电容的 Y_{sam} 值减小。这是由于铜表面存在自组装膜, 削弱了电极表面与水溶液的接触, 导致铜与溶液界面间的电容减小^[30-32]。双电层电容的 Y_{dl} 值和膜电容的 Y_{sam} 值的求算分别见式(1)和(2)^[33]:

$$Y_{\text{dl}} = \frac{\varepsilon^0 - \varepsilon}{d} S \quad (1)$$

$$Y_{\text{sam}} = \frac{F^2 \cdot S}{4RT} \quad (2)$$

式中: d 为自组装膜的厚度; S 为铜电极的工作面积; ε^0 为空气的介电常数; ε 为自组装膜的介电常数; F 为法拉第常数; T 为温度; R 为摩尔气体常数。随着缓蚀剂 HATT 或 HXTT 浓度的增加, 其自组装膜更加致密, 铜电极表面与腐蚀介质接触的有效面积减小, 双电层电容的 Y_{dl} 值和膜电容的 Y_{sam} 值都减小。表 1 也表明, 随缓蚀剂浓度的增加, n_{dl} 和 n_{sam} 增加, 说明弥散效应变小, 自组装膜变致密^[29]。

从表 1 中还可看出, 相同浓度的 HATT 和 HXTT 处理后的铜电极表面, 前者的膜电阻和电荷传递电阻都大于后者, 膜电容和双电层电容都小于后者, 且 HATT 浓度为 $1.5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 时, 含其自组装层的铜电极的韦伯阻抗消失, 而 HXTT 需要更大的浓度才能使铜电极的韦伯阻抗消失。这些都说明 HATT 在铜表面所形成的自组装膜的缓蚀效果好于 HXTT 自组装膜的。

图 6 所示为裸铜电极及其在 $5 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 的 HATT 和 HXTT 溶液中浸泡一定时间后在 0.5 mol/L HCl 溶液中的 Nyquist 图。由图 6 可知, 随着浸泡时间的延长, 铜电极容抗弧的直径逐渐增大, 说明随着时间的延长, HATT 和 HXTT 缓蚀剂在铜电极表面自组装所形成的自组装层越来越致密。

图 6 中 Nyquist 图经 Zsimpwin 软件拟合, 所获得的交流阻抗参数见表 2。由图 6 可知, 铜电极经 5×10^{-5}

表1 经不同浓度 HATT 和 HXTT 处理 1 h 后铜电极的交流阻抗谱参数

Table 1 EIS parameters of surface of copper electrode treated by HATT and HXTT with different concentrations for 1 h

Corrosion inhibitor	Concentration/ (mol·L ⁻¹)	$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$Q_{\text{sam}}/(\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$	n_{sam}	$R_{\text{sam}}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$Q_{\text{dl}}/(\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$	n_{dl}	$R_{\text{ct}}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$W/(10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}^2)$
Bare	—	1.148	—	—	—	323.5	0.517	125.6	26.46
HATT	1×10^{-5}	1.236	33.96	0.82	41.17	164.1	0.602	141.9	18.68
	5×10^{-5}	1.225	24.66	0.841	60.53	108.4	0.667	483.2	4.941
	1×10^{-4}	1.375	6.415	0.897	177.2	32.22	0.767	786.6	4.214
	1.5×10^{-4}	0.931	0.863	0.943	736.6	11.74	0.774	5540	—
	2×10^{-4}	0.904	0.731	0.965	2748	3.940	0.797	6985	—
HXTT	1×10^{-5}	1.150	45.25	0.695	16.31	237.9	0.600	133.9	15.32
	5×10^{-5}	1.117	34.81	0.776	20.42	182.9	0.634	171.6	13.42
	1×10^{-4}	1.28	9.491	0.888	119.6	61.93	0.701	279.4	10.32
	1.5×10^{-4}	1.746	1.317	0.950	373.5	57.58	0.780	3110	1.137
	2×10^{-4}	1.181	1.021	0.966	2018	3.949	0.805	6334	—

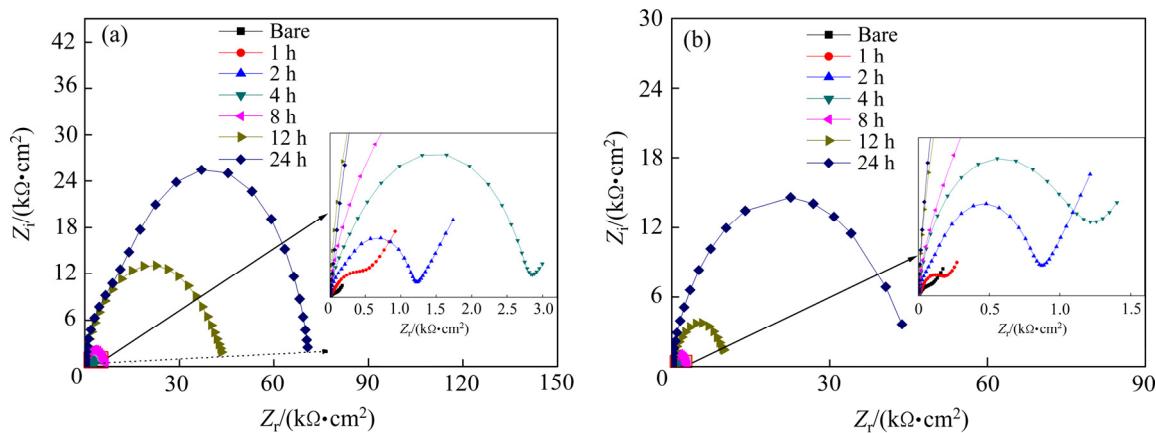


图 6 铜电极经 5×10^{-5} mol/L HATT 和 HXTT 处理一定时间后的 Nyquist 图

Fig. 6 Nyquist graphs of surface of copper electrode treated by 5×10^{-5} mol/L HATT(a) and HXTT(b) for different time

表 2 铜电极在 5×10^{-5} mol/L HATT 和 HXTT 溶液中浸泡一定时间后的交流阻抗谱参数

Table 2 EIS parameters of surface of copper electrode treated by 5×10^{-5} mol/L HATT and HXTT at different time

Corrosion inhibitor	Treatment time/h	$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$\frac{Q_{\text{sam}}}{Y_{\text{sam}}/(\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})}$		$R_{\text{sam}}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$\frac{Q_{\text{dl}}}{Y_{\text{dl}}/(\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})}$		$R_{\text{ct}}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$W/(10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}^2)$
			n_{sam}	n_{dl}		$Y_{\text{dl}}/(\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$			
Bare	-	1.148	-	-	-	323.5	0.517	125.6	26.46
HATT	1	1.225	24.66	0.841	60.53	108.4	0.667	483.2	4.941
	2	1.178	3.562	0.910	435.5	10.97	0.896	733.5	3.995
	4	0.991	1.977	0.948	802.0	7.688	0.812	1972	2.675
	8	1.113	0.759	0.957	1216	7.310	0.620	5393	1.78
	12	0.933	0.405	0.972	5796	3.831	0.590	39010	-
	24	0.592	0.350	0.992	9987	1.405	0.866	61420	-
HXTT	1	1.117	34.81	0.776	20.42	182.9	0.634	171.6	13.42
	2	1.329	17.26	0.855	211.9	26.63	0.712	622.3	7.4
	4	2.565	9.001	0.907	605.2	17.97	0.775	666.4	3.456
	8	0.779	1.15	0.930	689.1	14.335	0.792	2191	0.826
	12	0.456	1.025	0.950	1816	2.931	0.824	7403	0.336
	24	0.397	0.353	0.959	2734	2.354	0.883	43910	-

mol/L 的 HATT 或 HXTT 浸泡后，随着处理时间的延长，铜电极的膜电容、双电层电容和韦伯阻抗降低，且膜电阻和电荷传递电阻持续增长。这表明随着吸附时间的延长，HATT 或 HXTT 分子不断填补其自组装层中的缺陷位点，使得自组装膜更致密，从而有效降低铜电极表面腐蚀。表 2 也表明，当铜电极分别在 5×10^{-5} mol/L 的 HATT 或 HXTT 溶液中浸泡相同时间时，经 HATT 处理的铜电极的膜电阻和电荷传递电阻大于 HXTT 处理的铜电极，而膜电容和双电层电容更小；并且 HATT 吸附 12 h 时，铜电极的韦伯阻抗消失，而 HXTT 需要更长的时间才使铜电极的韦伯阻抗消

失。这些表明 HATT 吸附于铜表明形成致密的自组装膜所需要的时间更短，其缓蚀效果更好。

2.3 塔菲尔(Tafel)曲线与吸附热力学分析

图 7 所示为不同浓度 HATT 和 HXTT 处理 1 h 后铜电极在 0.5 mol/L 盐酸溶液中的 Tafel 曲线。由图 7 可知，经低浓度 HATT 或 HXTT 处理后，铜电极的阳极曲线变化不明显，但阴极曲线下移，自腐蚀电位负移，表现为阴极抑制。经较高浓度缓蚀剂处理后，阴极和阳极曲线整体下移，自腐蚀电位正移，表现为阴极和阳极反应同时被抑制^[34-36]。且随着 HATT 或 HXTT

浓度的进一步增加, 自腐蚀电流密度显著减小, 说明它们的自组装层更加致密, 铜腐蚀速率下降^[34, 37]。

图7中的阳极区分为3个过程: 开始时随着电位的升高, 腐蚀电流密度直线上升, 直到出现极大值, 这一过程称为阳极溶解区, 主要是由于阳极上 Cu(0) 随电位的升高不断生成 Cu⁺, 电流密度逐渐增大; 随后电极表面的 Cu⁺和溶液中的 Cl⁻离子在铜电极表面生成不溶性产物 CuCl, 阻碍了表面铜的氧化及其与 Cl⁻离子的进一步接触, 从而电流密度随电位升高而降低, 达到一个极小值; 然后随电位的进一步升高, CuCl 逐渐与溶液中的 Cl⁻结合而生成可溶性 CuCl₂⁻, 铜表面的保护膜脱落, 铜继续被腐蚀, 电流密度再次升高。当 HATT 浓度增大到一定值后, 铜电极的阳极电流密度的极大值显著降低, 极小值逐渐消失。当 HATT 浓度为 2×10⁻⁴ mol/L 时, 铜电极的阳极电流密度超过极

大值之后, 几乎保持不变。这些说明 HATT 能够显著减缓铜的阳极溶解过程。而 HXTT 处理后, 铜电极的阳极电流密度极大值有所降低, 但没有 HATT 处理的铜电极那样明显, 说明 HATT 较 HXTT 的缓蚀效果更好。

表3所列为根据图7所示的极化曲线得到的电化学动力学参数^[38]。其中: φ_{corr} 代表自腐蚀电位; J_{corr} 代表自腐蚀电流密度; R_p 代表线性极化电阻; η 代表缓蚀效率。由式(3)^[39]计算得到:

$$\eta = \frac{J_{\text{corr}}^{\theta} - J_{\text{corr}}}{J_{\text{corr}}^{\theta}} \times 100\% \quad (3)$$

与裸铜电极相比, 经 HATT 或 HXTT 处理后的铜电极其腐蚀电流密度降低, 而腐蚀电位在低浓度 HATT 或 HXTT 处理时负移, 高浓度处理则正移。同

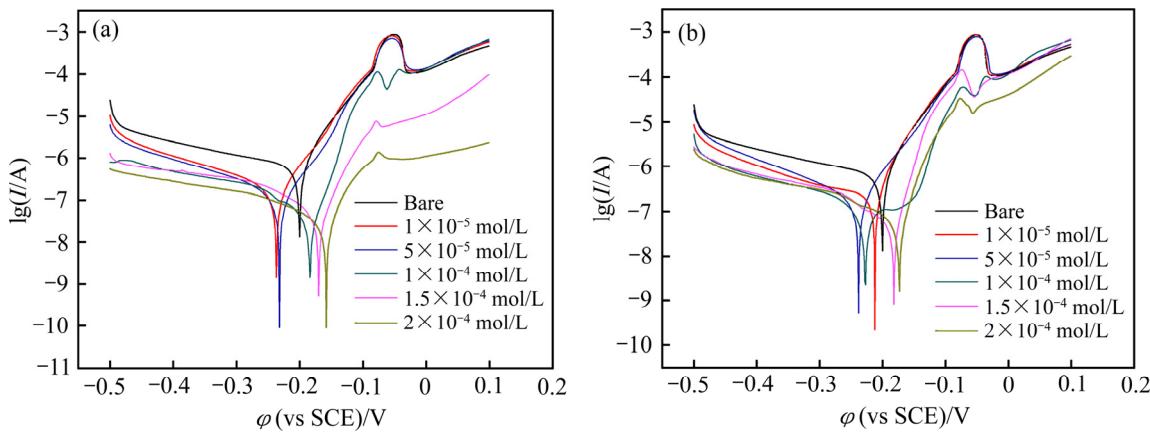


图7 不同浓度 HATT 和 HXTT 处理 1 h 后铜电极的 Tafel 曲线

Fig. 7 Tafel curves of surface of copper electrode treated by HATT(a) and HXTT(b) with different concentrations for 1 h

表3 铜电极经不同浓度 HATT 和 HXTT 处理 1 h 的 Tafel 曲线参数

Table 3 Tafel curve parameters of surface of copper electrode treated by HATT and HXTT with different concentrations for 1 h

Corrosion inhibitor	Concentration/(mol·L)	$\varphi_{\text{corr}}/\text{V}$	$J_{\text{corr}}/(\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$	Tafel slope		$R_p/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$\eta/\%$
				k_c	k_a		
Bare	—	-0.2	13.45	2.797	18.55	1514.1	—
HATT	1×10 ⁻⁵	-0.237	2.67	4.698	19.49	6742	80.15
	5×10 ⁻⁵	-0.232	1.766	4.703	20.15	9907	86.87
	1×10 ⁻⁴	-0.184	0.553	4.773	31.52	20357	96.04
	1.5×10 ⁻⁴	-0.170	0.501	5.160	33.71	21683	96.28
	2×10 ⁻⁴	-0.158	0.437	6.187	25.11	31917	96.75
HXTT	1×10 ⁻⁵	-0.212	5.59	3.317	18.94	3477	58.44
	5×10 ⁻⁵	-0.238	3.05	5.634	18.31	6162	77.32
	1×10 ⁻⁴	-0.227	1.586	3.422	16.93	12290	88.21
	1.5×10 ⁻⁴	-0.182	0.845	5.626	36.22	13078	93.72
	2×10 ⁻⁴	-0.173	0.760	5.960	37.29	13470	94.35

时, 线性极化电阻和缓蚀效率随 HATT 或 HXTT 浓度的增加而增大, 当 HATT 或 HXTT 浓度为 2×10^{-4} mol/L 时, 其自组装层的缓蚀效率分别达到 96.75% 和 94.35%, 表现出良好的抗 0.5 mol/L 盐酸腐蚀性能。

缓蚀效率反映出自组装膜在铜电极表面的吸附量或致密程度, 可以通过缓蚀剂浓度与其缓蚀效率的关系来进行吸附等温式拟合。以 c/η 对 c 作图, 分别得到 HATT 和 HXTT 在铜表面的吸附等温式拟合曲线(见图 8)。从图 8 可以看出, 两种物质的拟合曲线的相关系数(R^2)大于 0.99, 且斜率 a 接近 1, 表明 HATT 或 HXTT 在铜表面的吸附符合 Langmuir 吸附模型^[40-43], 相应表达式见式(4):

$$\frac{c}{\eta} = \frac{1}{k_{\text{ads}}} + ac \quad (4)$$

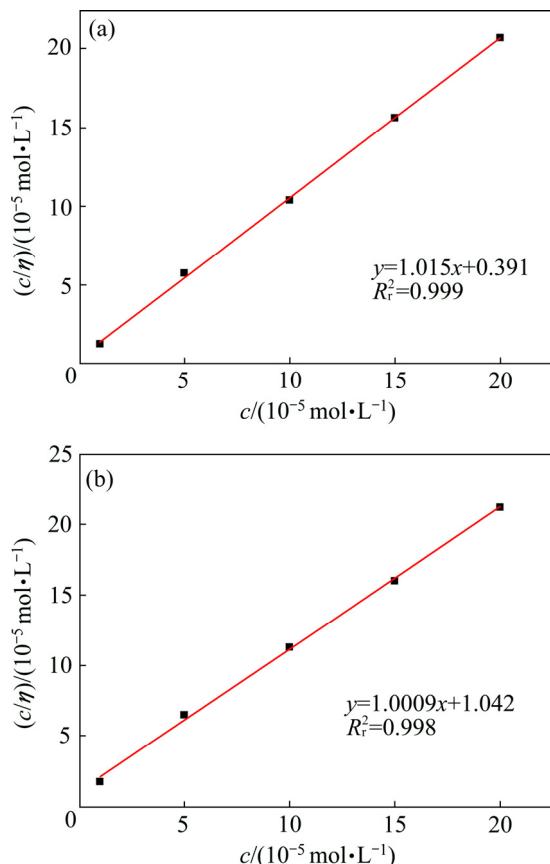


图 8 HATT 和 HXTT 在铜表面的吸附的 Langmuir 等温式拟合

Fig. 8 Langmuir isotherm of HATT(a) or HXTT(b) adsorption onto copper surface

式中: K_{ads} 为吸附平衡常数, 为拟合曲线截距的倒数; K_{ads} 值越大, 表明缓蚀剂在铜表面的吸附作用越强^[19, 44-45]。由于 HATT 或 HXTT 在铜表面的吸附符合 Langmuir 模型, 表明它们的吸附为单层吸附, 在铜表

面形成单层自组装膜。另外, 吸附过程的自由能变 ΔG_{ads}^0 可由公式(5)^[18, 46]计算, 结果列于表 4 中。

$$K_{\text{ads}} = \frac{1}{55.5} \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{ads}}^0}{RT}\right) \quad (5)$$

由表 4 可知, 铜电极表面 HATT 的吸附平衡常数大于 HXTT, 推断出 HATT 在铜表面的吸附作用更强。此外, 两种物质的吸附自由能变均为负值, 表明两种物质在铜表面的吸附是自发的过程^[46-47]。HATT 的吸附自由能变为 -40.8 kJ/mol, 而 HXTT 的为 -38.37 kJ/mol, 同样说明 HATT 在铜表面的吸附作用略强于 HXTT 的。

表 4 HATT 和 HXTT 在铜表面的吸附热力学参数

Table 4 Adsorption thermodynamic parameters of HATT and HXTT on copper surfaces

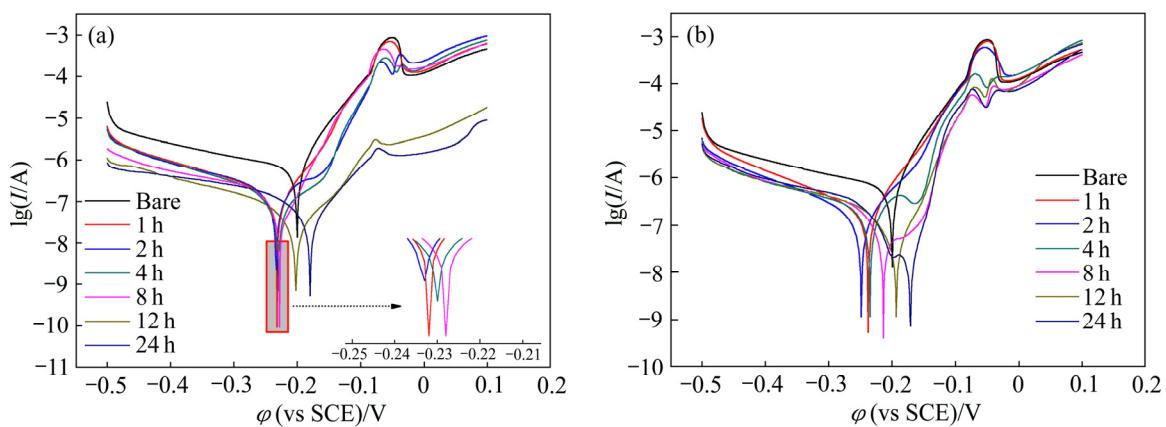
Corrosion inhibitor	$K_{\text{ads}}/(L \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta G_{\text{ads}}^0/(kJ \cdot \text{mol}^{-1})$
HATT	2.54×10^5	-40.80
HXTT	9.60×10^4	-38.37

图 9 所示为 5×10^{-5} mol/L 的 HATT 或 HXTT 处理一定时间后铜电极在 0.5 mol/L 盐酸溶液中的 Tafel 曲线。由图 9 可知, 当吸附时间较短时, 铜电极的阳极曲线变化不明显, 但阴极曲线下移, 自腐蚀电位负移, 表现为阴极抑制。当处理时间较长时, 铜电极的阴极和阳极曲线整体下移, 自腐蚀电位正移, 表现为阴极和阳极反应同时被抑制。

表 5 所列为根据图 9 所示的极化曲线得到的电化学动力学参数。由表 5 可知, 与裸铜电极相比, 经 HATT 或 HXTT 处理后的铜电极其腐蚀电流密度降低, 而腐蚀电位处理时间较短时负移, 处理时间长时正移。同时, 线性极化电阻和缓蚀效率随 HATT 或 HXTT 浓度的增加而增大, 当 HATT 或 HXTT 浓度为 0.5×10^{-4} mol/L, 处理时间为 24 h 时, 其自组装层的缓蚀效率分别达到 97.33% 和 95.51%, 表现出良好的抗 0.5 mol/L 盐酸腐蚀性能。

2.4 循环伏安曲线(CV)

图 10 和 11 所示分别为铜电极经 HATT 和 HXTT 吸附 1 h 后在 0.5 mol/L 盐酸溶液中循环前三圈的循环伏安曲线, 其中第一圈的峰电位、峰电流参数见表 6。图 10(a)和 11(a)所示为裸铜电极的循环伏安曲线。结果表明, 裸铜电极前三圈的循环伏安曲线基本重合, 铜的两个氧化峰分别出现在 0.01 V 和 0.36 V 左右, 第一个氧化峰是 Cu(0)被氧化成 Cu(I), 然后与电极表面

图 9 5×10^{-5} mol/L 的 HATT 或 HXTT 处理不同时间后铜电极的 Tafel 曲线Fig. 9 Tafel curves of surface of copper electrode treated by 5×10^{-5} mol/L HATT(a) or HXTT(b) at different times表 5 5×10^{-5} mol/L 的 HATT 和 HXTT 处理不同时间后铜电极的 Tafel 曲线参数Table 5 Tafel curve parameters of the surface of copper electrode treated by 5×10^{-5} mol/L HATT and HXTT at different times

Corrosion inhibitors	Treatment time/h	$\varphi_{\text{corr}}/\text{V}$	$J_{\text{corr}}/(\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$	Tafel slope		$R_p/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$	$\eta/\%$
				K_c	K_a		
Bare	-	-0.2	13.45	2.797	18.55	1514.1	-
HATT	1	-0.232	1.766	4.703	20.15	9907	86.87
	2	-0.233	1.26	4.036	29.96	10157	90.63
	4	-0.230	1.13	4.845	31.44	15573	91.60
	8	-0.228	0.937	2.971	25.86	16098	93.03
	12	-0.200	0.637	4.314	20.52	21979	95.26
	24	-0.179	0.359	6.358	18.35	27093	97.33
HXTT	1	-0.238	3.05	5.634	18.31	6162	77.32
	2	-0.235	2.934	3.488	17.08	7202	78.19
	4	-0.249	1.809	5.350	20.99	9126	86.55
	8	-0.214	1.364	3.467	16.68	15816	89.86
	12	-0.195	0.782	4.395	27.52	17628	94.19
	24	-0.171	0.604	8.316	18.32	23754	95.51

的 Cl^- 形成难溶的 CuCl ; 第二个氧化峰为一价铜氧化成二价铜^[8]。负扫描时循环伏安曲线的还原峰中出现 -0.29 V 附近, 对应于氧化态铜的还原为金属铜。

从图 10、图 11 及表 6 中数据可看出, 铜电极表面存在 HATT 或 HXTT 自组装层后, 其循环伏安曲线的第一圈发生了显著的变化。经低浓度 HATT 或 HXTT 处理后, 铜电极的循环伏安曲线中氧化峰和还原峰的峰电流密度均减小, 氧化峰位置稍微负移, 还原峰稍微正移(见图 10(b)和 11(b))。这表明 HATT 或 HXTT 形成的自组装层减缓了铜电极表面的腐蚀, 但由于自组装层还不够致密, 铜电极还呈现出裸铜电极的循环伏安特性。随着 HATT 或 HXTT 浓度的升高, 它们在铜电极表面形成的自组装膜越来越致密, 铜电

极循环伏安曲线中第一个氧化峰逐渐减小直至消失, 第二个氧化峰逐渐减小, 这充分说明 HATT 或 HXTT 形成的自组装层能有效阻碍电子穿透电极/溶液界面, 抑制铜电极的电化学腐蚀。随着施加的电位继续升高, 铜电极表面的自组装膜被破坏或从电极表面脱附, 导致循环伏安曲线中的阳极电流密度急剧升高(见图 10(d), (e), (f)和图 11(c), (d), (e), (f)), 由于两步氧化过程叠加, 导致阳极峰电流增大。

图 10、11 及表 6 还表明, HATT 或 HXTT 浓度对铜电极循环伏安曲线中还原峰的影响小, 峰位置基本保持不变。可能是经高电位处理后, 铜电极表面的自组装膜被大部分破坏或大部分从电极表面脱附, 仅少量 HATT 或 HXTT 存在于电极表面。当进行第二圈和

第三圈循环伏安扫描时,由于电极表面不再存在缓蚀剂分子膜,循环伏安曲线的形状、峰位置及峰电流密度等与裸铜的接近。

2.5 XPS 分析

图 12 所示为裸铜及其浸泡于 2×10^{-4} mol/L 的 HATT 和 HXTT 溶液 4 h 后的 Cu 2p 和 $\text{L}_3\text{M}_{4.5}\text{M}_{4.5}$ 的 XPS 能谱。从图 12(a)中可以看出,Cu 2p_{1/2} 和 2p_{3/2} XPS 峰间没有二价铜特有的卫星峰,且 Cu 2p_{3/2} 的电子结

合能在 932 eV 左右^[48],表明裸铜及其吸附 HATT 和 HXTT 后都不存在二价铜。由于一价铜和金属铜的 Cu 2p_{3/2} 电子结合能较接近,难以区分铜表面的一价铜和金属铜。然而,一价铜与金属铜的俄歇谱线存在差别,一价铜的 $\text{L}_3\text{M}_{4.5}\text{M}_{4.5}$ 动能约为 916.6 eV,金属铜的约为 918.7 eV^[48-49]。图 12(b)和表 7 表明,裸铜表面主要以一价铜存在,可能是新抛光的铜表面容易氧化,在送样到检测过程中氧化生成了 Cu_2O 。与裸铜相比,吸附了 HATT 和 HXTT 后的铜表面其一价铜含量升高,

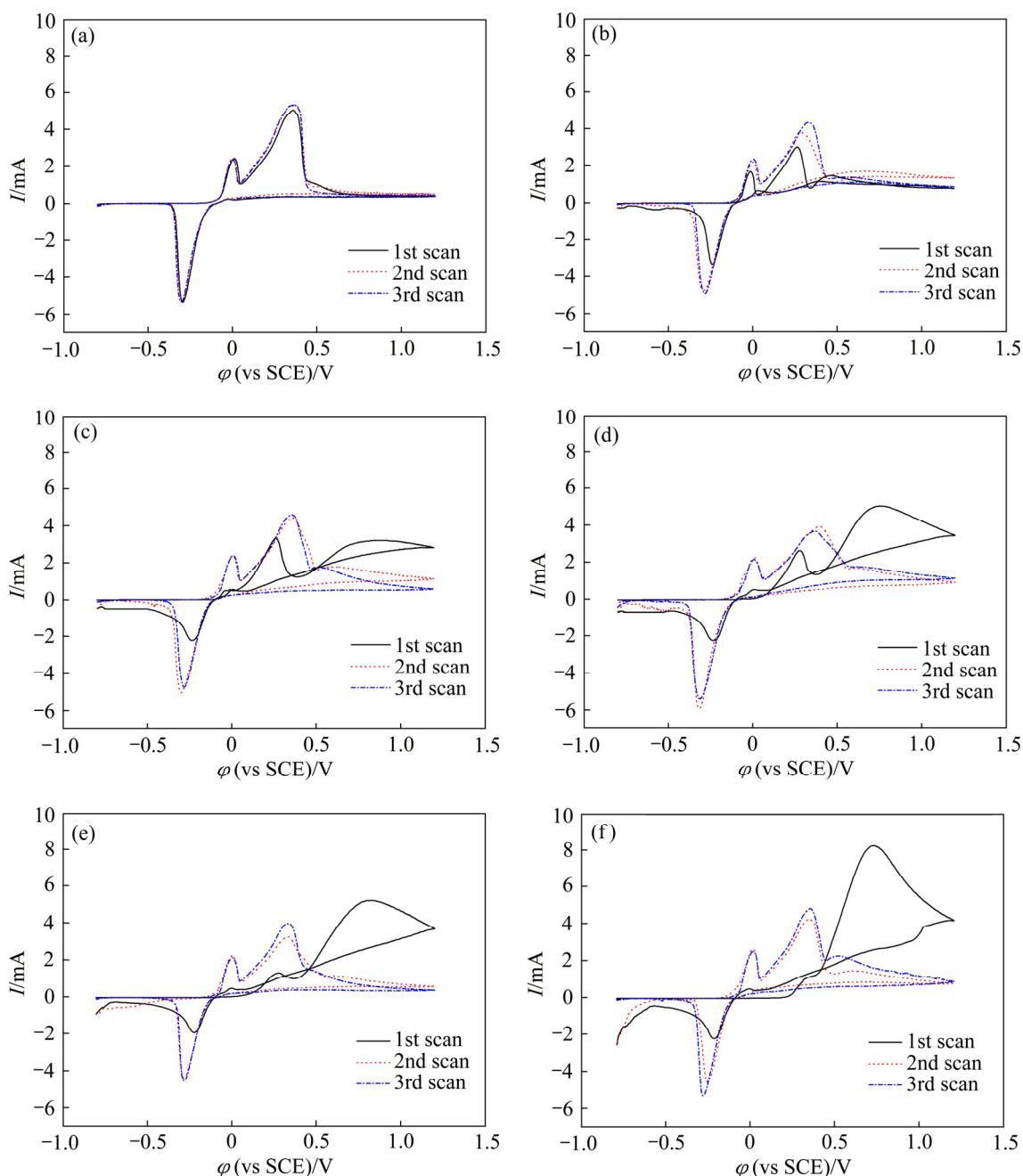


图 10 铜电极经不同浓度 HATT 处理 1 h 后的循环伏安曲线

Fig. 10 Cyclic voltammetry curves of copper electrode treated by different concentrations of HATT for 1 h: (a) Bare; (b) 1×10^{-5} mol/L; (c) 5×10^{-5} mol/L; (d) 1×10^{-4} mol/L; (e) 1.5×10^{-4} mol/L; (f) 2×10^{-4} mol/L

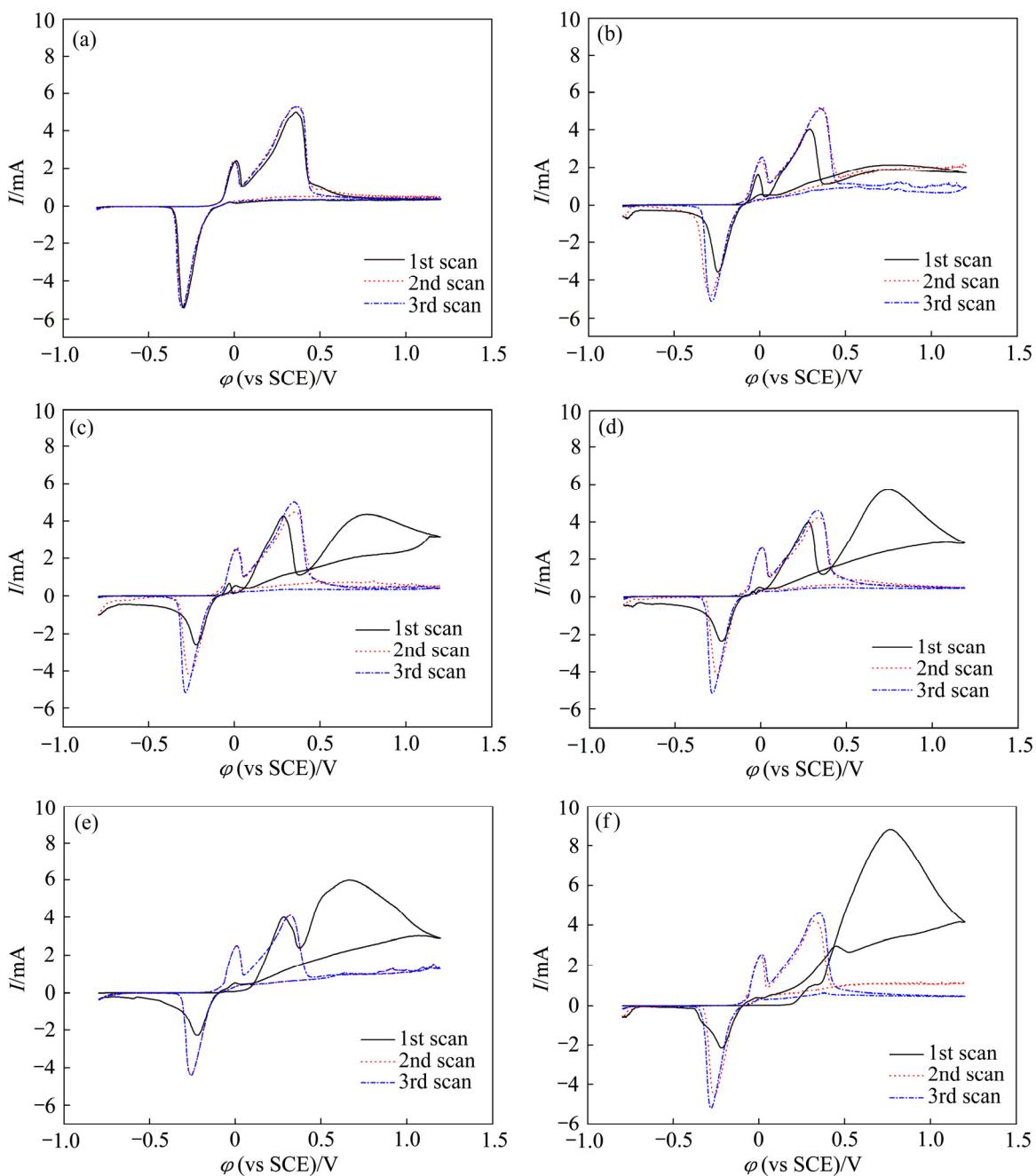


图 11 铜电极经不同浓度 HXTT 处理 1 h 后的循环伏安曲线

Fig. 11 Cyclic voltammetry curves of copper electrode treated by HXTT with different concentrations for 1 h: (a) Bare; (b) 1×10^{-5} mol/L; (c) 5×10^{-5} mol/L; (d) 1×10^{-4} mol/L; (e) 1.5×10^{-4} mol/L; (f) 2×10^{-4} mol/L

零价铜含量降低, 这说明 HATT 和 HXTT 可能与铜反应生成一价铜化合物。并且, 铜和 HATT 或 HXTT 生成一价铜化合物后, 其 Cu(I) 的动能比裸铜表面 Cu₂O 中 Cu(I) 的动能小 0.46 eV 左右, 推断出 HATT 或 HXTT 处理后, 铜表面主要为其自组装层, 而不是 Cu₂O。

铜表面吸附 HATT 或 HXTT 后 S 2p 和 N 1s 的 XPS 谱及其拟合参数分别见图 13、14 和表 8。每一个 S 2p XPS 峰由两个对称峰组成, 高能峰(S 2p1/2)与低能峰

(S 2p3/2)的结合能相差 1.18 eV, 且 S 2p3/2 的强度约是 S 2p1/2 的两倍。图 13 和表 8 表明, HATT 自组装于铜表面后, 其 S 2p3/2 结合能出现在 162.53 eV 附近, 比其单独存在时的结合能 162.04 eV^[50]高 0.5 eV 左右, 这说明 HATT 与表面铜反应生成 Cu(I)—S 键, 结合能升高^[50]。此外, 163.94/165.12 eV 处出现的 S 2p3/2 XPS 峰可能归属于 HATT 被氧化为二硫化合物时形成的 S—S 键^[50-51], 其相对含量少。HATT 吸附于铜表面

表 6 铜电极经不同浓度 HATT(a)和 HXTT(b)处理 1 h 后的循环伏安曲线第 1 圈参数

Table 6 First lap parameters of cyclic voltammetry curves for copper electrode treated by HATT(a) and HXTT(b) with different concentrations for 1 h

Corrosion inhibitor	Concentrations/(mol·L)	φ_{pa1}/V	$I_{pa1}/(10^{-3}A)$	φ_{pa2}/V	$I_{pa2}/(10^{-3}A)$	φ_{pa3}/V	$I_{pa3}/(10^{-3}A)$	φ_{pc}/V	$I_{pc}/(10^{-3}A)$
Bare copper	-	0.012	2.4	0.362	5.0	-	-	-0.294	-5.3
HATT	1×10^{-5}	-0.014	1.4	0.268	3.0	-	-	-0.236	-3.2
	5×10^{-5}	-0.043	0.48	0.260	3.3	0.842	3.2	-0.233	-2.2
	1×10^{-4}	-	-	0.282	2.6	0.767	5.1	-0.233	-2.1
	1.5×10^{-4}	-	-	0.271	1.3	0.815	5.3	-0.221	-1.8
	2×10^{-4}	-	-	0.336	1.1	0.722	8.8	-0.221	-1.9
HXTT	1×10^{-5}	-0.013	1.5	0.293	4.0	-	-	-0.244	-3.5
	5×10^{-5}	-0.035	0.71	0.279	4.3	0.742	4.4	-0.222	-2.6
	1×10^{-4}	-	-	0.286	3.9	0.749	5.8	-0.222	-2.3
	1.5×10^{-4}	-	-	0.279	3.9	0.676	6.0	-0.225	-2.2
	2×10^{-4}	-	-	0.312	1.0	0.768	8.5	-0.222	-2.1

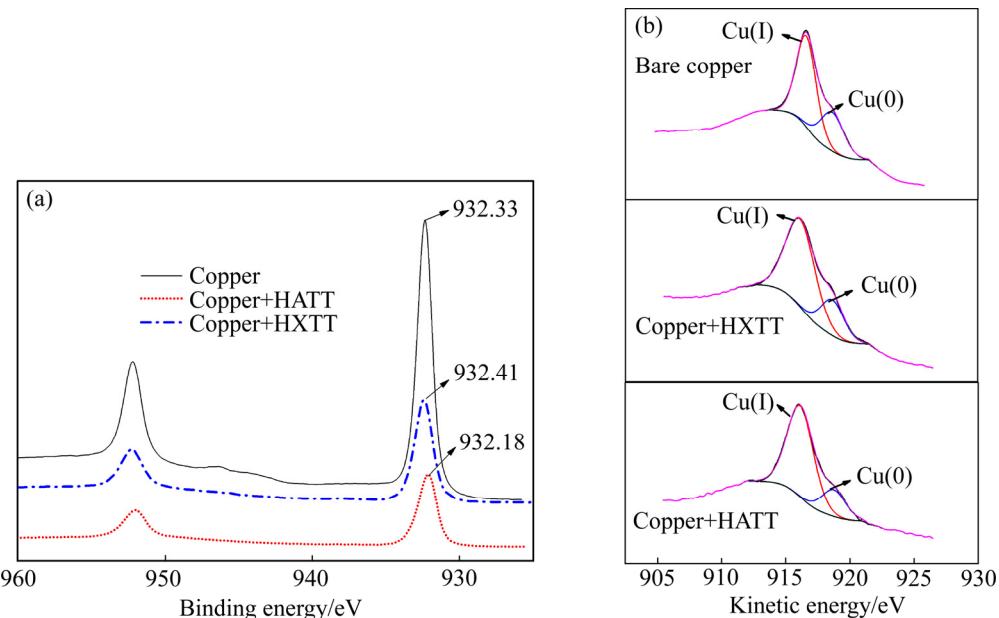
图 12 HATT 或 HXTT 处理前后铜表面的 Cu2p 和 L₃M_{4.5}M_{4.5} 的 XPS 谱**Fig. 12** Cu 2p(a) and L₃M_{4.5}M_{4.5}(b) XPS spectra of copper surfaces before and after HATT or HXTT treatment

表 7 HATT 或 HXTT 处理前后铜表面的俄歇峰参数

Table 7 Auger peak parameters of copper surfaces before and after HATT or HXTT treatment

Species	Kinetic energy/eV	FWHM ¹⁾ /eV	Mole fraction/%	Assignment
Bare copper	916.62	1.88	66.23	Cu(I)
Copper+HATT	918.65	2.24	33.77	Cu(0)
Copper+HXTT	916.17	2.23	75.19	Cu(I)
Copper+HXTT	918.68	2.77	24.81	Cu(0)
Copper+HATT	916.15	2.49	79.37	Cu(I)
Copper+HATT	918.75	2.28	20.63	Cu(0)

1) FWHM: Full width at half maximum.

后, 其 N 1s XPS 峰分别出现在 399.23 eV (C—N—N—C)、400.23 eV (Cu—NH₂)和 401.18 eV (C—N—C)附近, 它们的强度比约为 2:1:1, 这与文献报道的结果相一致^[50], 表明铜与 HATT 中氨基三唑硫酮官能团中的氨基结合, 生成 Cu—N 键^[15, 17]。因此, HATT 通过其分子中 C=S 硫原子和 NH₂ 氮原子与铜表面的铜原子结合, 生成 Cu(I)-HATT 五元络合物而自组装于铜电极表面^[15, 17, 50]。

图 14 和表 8 表明, HXTT 自组装于铜表面后, 其 S 2p3/2 结合能出现在 162.61 eV 附近, 比其单独存在时的结合能 162.35 eV^[50, 52]高 0.26 eV 左右, 这说明

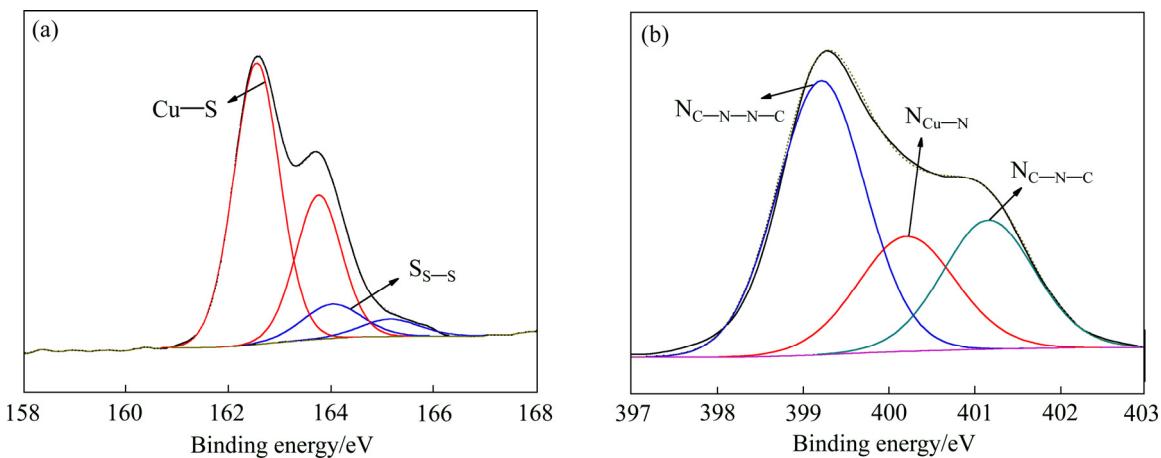


图 13 HATT 处理后铜表面 S 2p(a) 和 N 1s(b) XPS 精细谱

Fig. 13 S 2p(a) and N 1s(b) XPS spectra of copper surfaces after HATT treatment

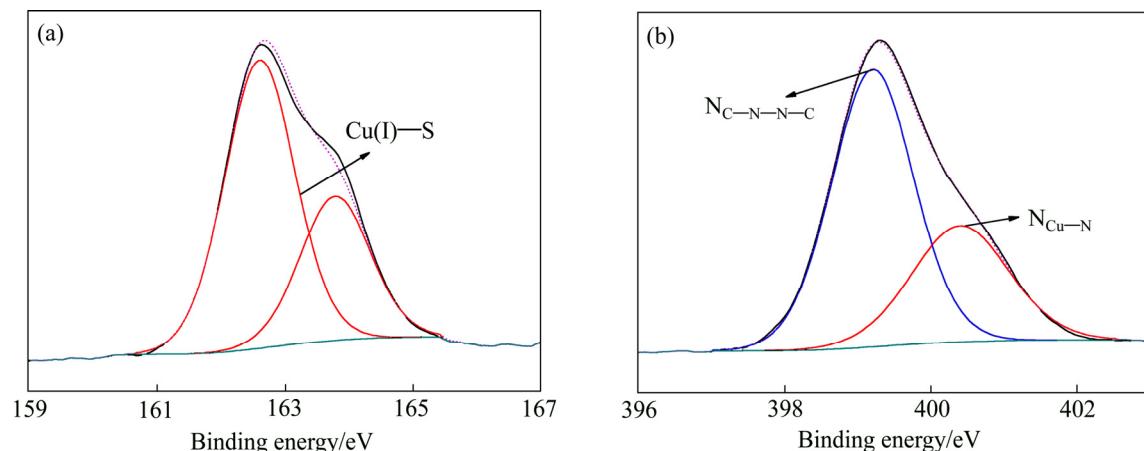


图 14 HXTT 处理后铜表面 S 2p(a) 和 N 1s(b) XPS 精细谱

Fig. 14 S 2p(a) and N 1s(b) XPS spectra of copper surfaces after HXTT treatment

表 8 HATT 或 HXTT 处理后铜表面的 S 2p 和 N 1s XPS 峰参数及化学态

Table 8 S 2p and N 1s XPS peak parameters and chemical states of copper surfaces after HATT or HXTT treatment

Species	Element	Binding energy/eV	FWHM ¹⁾ /eV	Mole fraction/%	Assignment
Copper ⁺ HATT	S2p	162.53/163.73 ¹⁾	1.10/1.10	57.14/29.14	Cu(I)—S
		163.94/165.12	1.41/1.41	9.14/4.57	S—S
	N1s	399.23	1.26	51.02	C—N—N—C
		400.23	1.40	23.98	Cu—NH ₂
Copper ⁺ HXTT	S2p	162.61/163.79 ¹⁾	1.35/1.35	66.67/33.33	Cu(I)—S
		399.22	1.37	66.67	C—N—N—C
	N1s	400.42	1.64	33.33	Cu—N

1) (S 2p3/2)/(S 2p1/2).

HXTT 与表面铜反应生成 Cu(I)–S 键，结合能升高。HXTT 吸附于铜表面后，其 N 1s XPS 峰分别出现在 399.22 和 400.42 eV 左右，与 400.54 和 401.16 eV^[50, 52] 处的 HXTTN1s XPS 峰相比，结合能降低。推断出铜电极表面铜原子与 HXTT 的硫原子成键后，其 3d 轨道有富裕电子，铜原子可将部分电子转移给氮原子，生成 Cu–N 键，使 N 原子电子云密度增大^[50, 52]。此外，1,2,4-三唑-3-硫酮为共轭体系^[53]，铜原子 3d 轨道转移的 d 轨道电子可通过共轭效应使得三唑环上的氮原子电子云密度增大，进一步降低 N 1s 的结合能。

3 结论

1) HATT 和 HXTT 在铜表面的自组装膜都能很好延缓铜的腐蚀。铜表面经 5×10^{-5} mol/L HATT 和 HXTT 处理 24 h 后所得的自组装膜，其对铜在 0.5 mol/L 盐酸溶液中的缓蚀效率分别达到 97.33%(HATT) 和 95.51%(HXTT)，HATT 的效果更佳。

2) HATT 和 HXTT 都通过其分子中的 N、S 原子与铜原子结合并生产 Cu(I) 表面络合物而化学吸附于铜金属表面，且这两种物质在铜表面的吸附都符合 Langmuir 等温吸附模型。

3) HATT 和 HXTT 在铜表面形成的自组装层，增大铜电极的阻抗，降低腐蚀电流密度，起到良好的缓蚀作用。且自组装膜中烷基朝外面向溶液，使铜表面由亲水性转化成疏水性。

REFERENCES

- [1] HOSSEINPOUR S, FORSLUND M, JOHNSON C M, PAN Jin-shan, LEYGRAF C. Atmospheric corrosion of Cu, Zn, and Cu-Zn alloys protected by self-assembled monolayers of alkanethiols[J]. *Surface Science*, 2016, 648(S1): 170–176.
- [2] DERMAJ A, HAJJAJI N, JOIRET S, RAHMOUNI K, SRHIRI A, TAKENOUTI H, VIVIER V. Electrochemical and spectroscopic evidences of corrosion inhibition of bronze by a triazole derivative[J]. *Electrochimica Acta*, 2007, 52(14): 4654–4662.
- [3] KEAR G, BARKER B D, WALSH F C. Electrochemical corrosion of unalloyed copper in chloride media—A critical review[J]. *Corrosion Science*, 2004, 46(1): 109–135.
- [4] YANG Wen-ji, LI Tian-qi, ZHOU Hai-hui, HUANG Zheng, FU Chao-peng, CHEN Liang, LI Meng-bo, KUANG Ya-fei. Electrochemical and anti-corrosion properties of octadecanethiol and benzotriazole binary self-assembled monolayers on copper[J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 220: 245–251.
- [5] ZHANG Sheng-tao, TAO Zhi-hua, LI Wei-hua, HOU Bao-rong. The effect of some triazole derivatives as inhibitors for the corrosion of mild steel in 1M hydrochloric acid[J]. *Applied Surface Science*, 2009, 255(15): 6757–6763.
- [6] GECE G. Drugs: A review of promising novel corrosion inhibitors[J]. *Corrosion Science*, 2011, 53(12): 3873–3898.
- [7] ALLAM N K, NAZEER A A, ASHOUR E A. A review of the effects of benzotriazole on the corrosion of copper and copper alloys in clean and polluted environments[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2009, 39(7): 961–969.
- [8] FINSGAR M, MILOSEV I. Corrosion study of copper in the presence of benzotriazole and its hydroxy derivative[J]. *Materials and Corrosion*, 2015, 62(10): 956–966.
- [9] FINSGAR M, MILOSEV I. Inhibition of copper corrosion by 1,2,3-benzotriazole: A review[J]. *Corrosion Science*, 2010, 52(9): 2737–2749.
- [10] IZQUIERDO J, SANTANA J J, GONZÁLEZ S, SOUTO R M. Scanning microelectrochemical characterization of the anti-corrosion performance of inhibitor films formed by 2-mercaptopbenzimidazole on copper[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2012, 74(3): 526–533.
- [11] MO Shi, LUO Hong-qun, LI Nian-qing. Study on the influences of two thiazole flavor ingredients on Cu corrosion caused by chloride ion[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2017, 505: 929–939.
- [12] JENNINGS G K, LAIBINIS P E. Self-assembled monolayers of alkanethiols on copper provide corrosion resistance in aqueous environments[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1996, 116(1/2): 105–114.
- [13] FAN Hong-qiang, XIA Da-hai, LI Mou-cheng, LI Qian. Self-assembled (3-mercaptopropyl)trimethoxysilane film modified with La₂O₃ nanoparticles for brass corrosion protection in NaCl solution[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 702: 60–67.
- [14] MCCARRICK R M, ELTZROTH M J, SQUATTRITO P J. Coordination geometries of bis(4-amino-3-alkyl-1,2,4-triazole-5-thione) complexes of first-row transition metals: Crystal structures of complexes with propyl and hydrogen in the 3-position. Relationship to the 3-methyl and 3-ethyl analogs[J]. *Inorganica Chimica Acta*, 2000, 311(1/2): 95–105.
- [15] KAJDAN T W, SQUATTRITO P J, DUBEY S N. Coordination geometries of bis(4-amino-3-ethyl-1,2,4-triazole-5-thione) complexes of Mn, Fe, Co, Ni, Cu and Zn:

- Relationship to the 3-methyl analogs[J]. *Inorganica Chimica Acta*, 2000, 300(1): 1082–1089.
- [16] SHAN Xiao-chen, JIANG Fei-long, YUAN Da-qiang, WU Ming-yan, ZHANG Shu-quan, HONG Mao-chun. The unusual thermochromic NIR luminescence of Cu(I) clusters: Tuned by Cu-Cu interactions and packing modes[J]. *Dalton Transactions*, 2012, 41(31): 9411–9416.
- [17] MCCARRICK R M, ELTZROTH M J, SQUATTRITO P J. Coordination geometries of bis(4-amino-3-alkyl-1,2,4-triazole-5-thione) complexes of first-row transition metals: Crystal structures of complexes with propyl and hydrogen in the 3-position relationship to the 3-methyl and 3-ethyl analogs[J]. *Inorganica Chimica Acta*, 2000, 311(1/2): 95–105.
- [18] SUDHEER, QURAISHI M A. Electrochemical and theoretical investigation of triazole derivatives on corrosion inhibition behavior of copper in hydrochloric acid medium[J]. *Corrosion Science*, 2013, 70: 161–169.
- [19] QU Xiao-yan, XIAO Jing-jing, LIU Guang-yi, LIU Sheng, ZHANG Zhi-yong. Investigation on the flotation behavior and adsorption mechanism of 3-hexyl-4-amino-1,2,4-triazole-5-thione to chalcopyrite[J]. *Minerals Engineering*, 2016, 89: 10–17.
- [20] FARIDOON W M, HUSSEIN P, MCGEARY R P. 3-Mercapto-1,2,4-triazoles and N-acylated thiosemicarbazides as metallo- β -lactamase inhibitors[J]. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 2012, 22(1): 380–386.
- [21] DESLOUIS C, TRIBOLLET B, MENGOLI G, MUSIANI M. Electrochemical behaviour of copper in neutral aerated chloride solution. I. Steady-state investigation[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 1988, 18(3): 374–383.
- [22] KWOK D Y, NEUMANN A W. Contact angle measurement and contact angle interpretation[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 1999, 81(3): 167–249.
- [23] SUI Wen-jie, ZHAO Wen-jie, ZHANG Xing, PENG Shu-sen, ZENG Zhi-xiang, XUE Qun-ji. Comparative anti-corrosion properties of alkylthiols SAMs and mercapto functional silica sol-gel coatings on copper surface in sodium chloride solution[J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2016, 80(2): 567–578.
- [24] MO Shi, LUO Hong-qun, LI Nian-bing. Study on the influences of two thiazole flavor ingredients on Cu corrosion caused by chloride ion[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2017, 505: 929–939.
- [25] SOLOMON M M, UMORÉN S A. In-situ preparation, characterization and anticorrosion property of polypropylene glycol/silver nanoparticles composite for mild steel corrosion in acid solution[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2016, 462: 29–41.
- [26] MO Shi, QIN Ting-ting, LUO Hong-tun, LI Nian-bing. Insights into the corrosion inhibition of copper in hydrochloric acid solution by self-assembled films of 4-octylphenol[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(110): 90542–90549.
- [27] SUI Wen-jie, ZHAO Wen-jie, ZHANG Xing, PENG Shu-sen, ZENG Zhi-xiang, XUE Qun-ji. Comparative anti-corrosion properties of alkylthiols SAMs and mercapto functional silica sol-gel coatings on copper surface in sodium chloride solution[J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2016, 80(2): 567–578.
- [28] YU Yin-zhe, WANG Yi-zhen, LI Jin, ZHANG Da-quan, GAO Li-xin. In situ click-assembling monolayers on copper surface with enhanced corrosion resistance[J]. *Corrosion Science*, 2016, 113: 133–144.
- [29] PERGOLESE B, MUNIZ-MIRANDA M, BIGOTTO A. Study of the adsorption of 1,2,3-triazole on silver and gold colloidal nanoparticles by means of surface enhanced Raman scattering[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2004, 108(18): 5698–5702.
- [30] ZHANG Sheng-tao, TAO Zhi-hua, LI Wei-hua, HOU Bao-rong. The effect of some triazole derivatives as inhibitors for the corrosion of mild steel in 1M hydrochloric acid[J]. *Applied Surface Science*, 2009, 255(15): 6757–6763.
- [31] OUICI H B, BENALI O, HAREK Y, LARABI L, HAMMOUTI B, GUENDOUZI A. The effect of some triazole derivatives as inhibitors for the corrosion of mild steel in 5 % hydrochloric acid[J]. *Research on Chemical Intermediates*, 2013, 39(7): 3089–3103.
- [32] BENTISS F, TRAISNEL M, LAGRENEE M. The substituted 1,3,4-oxadiazoles: A new class of corrosion inhibitors of mild steel in acidic media[J]. *Corrosion Science*, 2000, 42(1): 127–146.
- [33] CAO Kun, LI Weihua, YU Ling-min. Investigation of 1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone as a corrosion inhibitor for mild steel in 1M hydrochloric acid[J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2012, 7(1): 806–818.
- [34] IBRAHIM M A M, AL RADADI R M. Noncrystalline cobalt coatings on copper substrates by electrodeposition from complexing acidic glycine baths[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2015, 151: 222–232.
- [35] SUDHEER, QURAISHI M A. Electrochemical and theoretical investigation of triazole derivatives on corrosion inhibition behavior of copper in hydrochloric acid medium[J]. *Corrosion Science*, 2013, 70: 161–169.
- [36] DU Wei, LI Jia-jia, LI Wan, CHEN Bu-rong, DING Yi. Corrosion inhibition of bronze by self-assembled monolayers of octadecanethiol[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2016, 32(1): 1–6.

- Metals, 2012(11): 3249–3254.
- [37] IBRAHIM M A M, AL RADADI R M. Role of glycine as a complexing agent in nickel electrodeposition from acidic sulphate bath[J]. International Journal of Electrochemical Science, 2015, 10(6): 4946–4971.
- [38] LIU Ying, CAO Huai-jie, CHEN Yuan-yuan, CHEN Shou-gang, WANG Dao-ai. Self-assembled super-hydrophobic multilayer films with corrosion resistance on copper substrate[J]. RSC Advances, 2016, 6(3): 2379–2386.
- [39] GRETIC Z H, MIOC E K, CADEZ V, SEGOTA S, CURKOVIC H O, HOSSEINPOUR S. The influence of thickness of stearic acid self-assembled film on its protective properties[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2016, 163(14): C937–C944.
- [40] ZARROUK A, HAMMOUTI B, DAFALI A, BENTISS F. Inhibitive properties and adsorption of purpald as a corrosion inhibitor for copper in nitric acid medium[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013, 52(7): 2560–2568.
- [41] TANG Yong-ming, ZHANG Fan, HU Sheng-xiang, CAO Zi-yi, WU Zheng-lei, JING Wen-heng. Novel benzimidazole derivatives as corrosion inhibitors of mild steel in the acidic media. Part I: Gravimetric, electrochemical, SEM and XPS studies[J]. Corrosion Science, 2013, 74: 271–282.
- [42] NOOR E A, AL-MOUBARAKI A H. Thermodynamic study of metal corrosion and inhibitor adsorption processes in mild steel/1-methyl-4[4'(-X)-styryl pyridinium iodides/hydrochloric acid systems[J]. Materials Chemistry and Physics, 2008, 110(1): 145–154.
- [43] GONZALEZ-RODRIGUEZ J G, PORCAYO-CALDERON I, VAZQUEZ-VELEZ E, MARTINEZ DE LA ESCALERA L M, CANTO I, MARTINEZ L. Use of a Palm oil-based imidazoline as corrosion inhibitor for copper in 3.5% NaCl solution[J]. International Journal of Electrochemical Science, 2016, 11(10): 8132–8144.
- [44] QU Xiao-yan, LIU Guang-yi, LIU Sheng, ZHONG Hong, XIAO Jing-jing. Adsorption kinetics and thermodynamics of 3-hexyl-4-amino-1,2,4-triazole-5-thione on surface of chalcopyrite[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2015, 25(7): 2006–2014.
- [45] LIU Wei, LIU Guang-yi, XIAO Jing-jing, HE Zhi-ling, ZHONG Hong. Mechanism of N-isobutoxy carbonylthiourea (iBCTU) for chalcopyrite flotation[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2017(01): 128–137.
- [46] OUICI H B, BENALI O, HAREK Y, LARABI L, HAMMOOUTI B, GUENDOUZI A. The effect of some triazole derivatives as inhibitors for the corrosion of mild steel in 5% hydrochloric acid[J]. Research on Chemical Intermediates, 2013, 39(7): 3089–3103.
- [47] OBOT I B, OBI-EGBEDI N O, UMOREN S A. Antifungal drugs as corrosion inhibitors for aluminium in 0.1M HCl[J]. Corrosion Science, 2009, 51(8): 1868–1875.
- [48] MORETTI G, PALMA A, PAPARAZZO E, SATTA M. Auger parameter and Wagner plot studies of small copper clusters[J]. Surface Science, 2016, 646(S1): 298–305.
- [49] TAHIR D, TOUGAARD S. Electronic and optical properties of Cu, CuO and Cu₂O studied by electron spectroscopy[J]. J Phys Condens Matter, 2012, 24(17): 175002.
- [50] LIU Guang-yi, HUANG Yao-guo, QU Xiao-yan, XIAO Jing-jing, YANG Xiang-lin, XU Zheng-he. Understanding the hydrophobic mechanism of 3-hexyl-4-amino-1,2,4-triazole-5-thione to malachite by ToF-SIMS, XPS, FTIR, contact angle, zeta potential and micro-flotation[J]. Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects, 2016, 503: 34–42.
- [51] KRYLOVA V, ANDRULEVICIUS M. Optical, XPS and XRD studies of semiconducting copper sulfide layers on a polyamide film[J]. International Journal of Photoenergy, 2009, 2009(304308): 1–8.
- [52] NIU Xiao-xue. The synthesis, characterization and properties of 5-alkyl-1,2,4-triazole-3-thione[D]. Changsha: Central South University, 2017: 51–57.
- [53] PERGOLESE B, MUNIZ-MIRANDA M, BIGOTTO A. Study of the Adsorption of 1,2,3-triazole on silver and gold colloidal nanoparticles by means of surface enhanced raman scattering[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2004, 108(18): 5698–5702.

Self-assembled monolayer of triazole-thione derivatives and its electrochemical property of corrosion resistance of hydrochloric acid

LIU Qin, LIU Guang-yi, NIU Xiao-xue, QU Xiao-yan

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The electrochemical properties of the self-assembled monolayer(SAM) of 3-hexyl-4-amino-1,2,4-triazole-5-thione (HATT) or 5-hexyl-1,2,4-triazole-3-thione (HXTT) on copper surfaces were investigated by electrochemical impedance spectroscopy (EIS), Tafel polarization curve and cyclic voltammetry (CV). The results show that the SAM of HATT or HXTT exhibits the excellent resistance to copper corrosion. And the SAM formed on copper surfaces by 5×10^{-5} mol/L HATT or HXTT treatment of 24 h reaches corrosion inhibition efficiency of 97.33% or 95.51% to copper in 0.5 mol/L hydrochloric acid solution, respectively. The self-assembly mechanism of HATT or HXTT on copper surfaces was further evaluated by contact angle, adsorption thermodynamics and X-ray photoelectron spectra. The result indicates that HATT and HXTT chemisorbed on copper surfaces through bonding their N and S atoms with surface copper atoms to generate Cu(I) complexes. The closely arranged SAM might obstruct the corrosion particles, such as Cl⁻ ions to diffuse to copper surfaces, resulting in corrosion inhibition. Moreover, the alkyl of the SAM faces to aqueous solutions to convert copper surfaces from hydrophilicity to hydrophobicity.

Key words: hexyl triazole-thione; self-assembled monolayer(SAM); electrochemical impedance spectroscopy (EIS); Tafel polarization curve; cyclic voltammetry (CV); copper corrosion inhibition

Foundation item: Project(51474253) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project (2014CB643403) supported by the National Basic Research Program of China; Project (2013AA064101) supported by the National High Technology Research and Development Program of China

Received date: 2018-05-10; **Accepted date:** 2018-12-10

Corresponding author: LIU Guang-yi; Tel: +86-731-88879616; E-mail: guangyiliu@csu.edu.cn

(编辑 龙怀中)