

硫酸介质中3,5-二(2-吡啶基)-1,2,4-三唑对铜的缓蚀作用的电化学研究*

陈京才, 马 峰, 刘 鹏, 童叶翔
(中山大学化学与化学工程学院, 广东 广州 510275)

摘 要: 利用动电位扫描、循环极化、循环伏安等电化学方法研究了3,5-二(2-吡啶基)-1,2,4-三唑(HBPT)在0.5 mol/L H_2SO_4 介质中对铜的缓蚀性能。极化曲线研究表明3,5-二(2-吡啶基)-1,2,4-三唑在0.5 mol/L 硫酸溶液中对铜的阳极反应起抑制作用, 对铜的阴极反应起促进作用, 属于阳极型缓蚀剂。循环伏安研究显示3,5-二(2-吡啶基)-1,2,4-三唑可能在电极表面产生吸附或与一价铜发生作用, 从而在0.5 mol/L 硫酸溶液中对铜起到缓蚀作用。

关键词: 3,5-二(2-吡啶基)-1,2,4-三唑; 电化学; 缓蚀剂; 腐蚀

中图分类号: O657 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2005) 05-0053-03

酸洗液广泛应用于金属的加工和清洗, 而使用缓蚀剂保护金属免受环境特别是酸性介质的腐蚀, 是最实用的方法。铜缓蚀剂在酸性介质中对铜的缓蚀作用已经进行了大量研究。众所周知, 三唑类有机化合物对许多金属在腐蚀性介质中是很好的缓蚀剂^[1-5]。Bentiss 等^[6]研究了3,5-二(2-吡啶基)-1,2,4-三唑(HBPT)在盐酸和硫酸中对不锈钢的缓蚀性能。然而未见对铜的缓蚀性能研究报道。本工作利用动电位扫描极化曲线、循环伏安等电化学方法研究3,5-二(2-吡啶基)-1,2,4-三唑在0.5 mol/L H_2SO_4 中对铜的缓蚀性能。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

3,5-二(2-吡啶基)-1,2,4-三唑按文献[7]方法制备, 其他试剂均为分析纯。实验用水为二次蒸馏水。

电化学测试采用常规的三电极体系, 恒温下 $[(25 \pm 1) ^\circ C]$ 进行。双液接饱和甘汞电极为参比电极, 大铂片电极为辅助电极。动电位扫描极化曲线、循环极化曲线测试采用铜电极为工作电极, 暴露面积 0.053 cm^2 。每次测试前, 表面经1~6号金相砂纸逐级打磨抛光, 用丙酮脱脂, 去离子水冲洗干净。实验时首先将工作电极浸于测试溶液中30 min, 然后开始测试。极化曲线电极扫描速率 0.001 V/s , 扫描起止电位为 $-0.4 \sim 0.2 \text{ V}$ 。循环伏安测

试用铂电极为工作电极, 扫描速率 0.1 V/s 。扫描起止电位为 $-0.2 \sim 1.3 \text{ V}$ 。所有电化学测试都在CHI750A 电化学工作站(上海辰华仪器公司)上进行。紫外光谱测试在UV-1200 紫外分光光度计(北京瑞利分析仪器公司)上进行。

2 结果与讨论

2.1 HBPT 浓度的影响

铜电极在含有不同浓度 HBPT 的 0.5 mol/L H_2SO_4 介质中的极化曲线如图 1 所示。空白溶液中, 在阳极低极化电位下, 铜的溶解主要受电荷传递过程控制。加入 HBPT 后, 铜腐蚀过程的阳极反应受到抑制, 而铜腐蚀过程的阴极反应受到促进。随着 HBPT 浓度的增加, 铜的腐蚀电位向阳极方向移动, 表明 HBPT 在硫酸介质中使腐蚀过程的阳极反应的活化能位垒升高, 属于阳极型缓蚀剂^[8]。从图中还可以看出, 不管 HBPT 的浓度大小, 在阳极极化曲线上均能发现有一明显的脱附电位。

2.2 循环极化的影响

图 2 是铜电极在含有 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ HBPT 的 0.5 mol/L H_2SO_4 介质中的循环极化曲线。曲线 1、2、3 分别为从阴极向阳极方向作电位扫描, 然后返回, 再重新向阳极扫描所得到的结果。循环极化曲线清晰地显示, 第一次从阴极向阳极扫描时出现电流剧增的电位平阶, 显示缓蚀剂开始大量脱附。由于缓蚀剂粒子在金属表面的吸附具有相对滞后

* 收稿日期: 2005-03-28

基金项目: 广东省自然科学基金资助项目 (031584)

作者简介: 陈京才 (1967 年生), 男, 博士研究生; 通讯联系人: 童叶翔; E-mail: cestyx@zsu.edu.cn

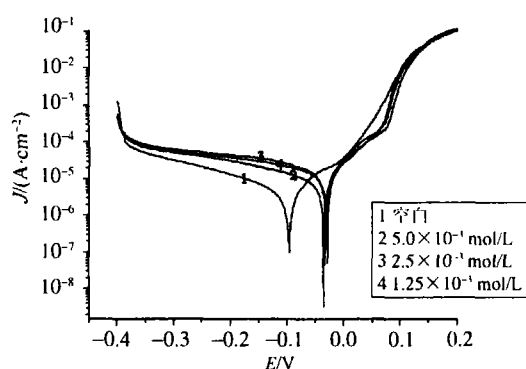
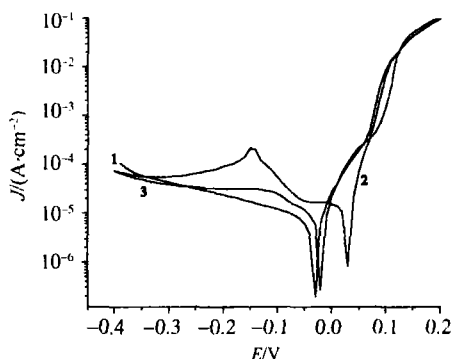


图1 铜电极在不同浓度 HBPT 中的极化曲线

Fig.1 Polarisation curves for copper at different concentrations of HBPT

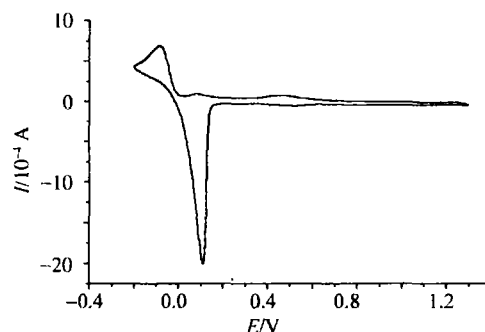
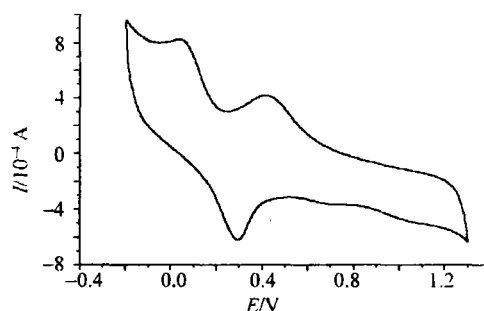
性,在其大量脱附后,无法在短时间内重新建立起比较完整的吸附层,所以在从阳极方向返回过程中,因阳极电流很高,缓蚀剂尚未重新在电极表面吸附,阳极过程未受抑制,曲线2上观察不到电位平阶现象。在阴极极化曲线上出现一个阴极放电电流峰,可能是由于 HBPT 与铜离子形成的某种配合物放电引起的。再次由阴极向阳极极化时,在曲线3上又观察到了电位平阶现象,表明重新吸附的缓蚀剂再次发生脱附。

图2 铜电极在 1.0×10^{-3} mol/L HBPT 的 0.5 mol/L H_2SO_4 中的循环极化曲线Fig.2 Cyclic polarisation curves for copper at 0.5 mol/L H_2SO_4 containing 1.0×10^{-3} mol/L HBPT

2.3 表面吸附的影响

图3是铂电极在含硫酸铜的硫酸介质中的循环伏安行为,表明铜在铂电极上产生欠电位沉积^[9]。图4是在加入 HBPT 后的循环伏安曲线。从中可看出,铜的欠电位沉积现象消失,出现新的氧化还原电对,表明 HBPT 在铂电极上的吸附,对铜的氧化还原产生了影响。紫外光谱研究显示,在硫酸介质中,硫酸铜的吸收在 700 nm 以上,而 HBPT 只在 325 nm 左右有一强吸收。两者等摩尔混合没有产生新的吸收峰,表明在硫酸介质中,HBPT 和二价

铜可能不发生反应。因而上述现象的产生,可能与 HBPT 在电极上的吸附或与一价铜离子作用有关,具体机理尚需进一步研究。

图3 铂电极在含 2.5×10^{-3} mol/L $CuSO_4$ 的 0.5 mol/L H_2SO_4 中的循环伏安曲线Fig.3 Cyclic voltammograms for Pt in 0.5 mol/L H_2SO_4 containing 1.0×10^{-3} mol/L $CuSO_4$ 图4 铂电极在含 1.0×10^{-3} mol/L HBPT 和 2.5×10^{-3} mol/L $CuSO_4$ 的 0.5 mol/L H_2SO_4 中的循环伏安曲线Fig.4 Cyclic voltammograms for Pt in 0.5 mol/L H_2SO_4 containing 1.0×10^{-3} mol/L HBPT and 2.5×10^{-3} mol/L $CuSO_4$

参考文献:

- [1] TADROS A B, ABD-EL-ABY B A. Inhibition of the acid corrosion of steel by 4-amino-3-hydroazino-5-thio-1, 2, 4-triazoles[J]. J Electroanal Chem, 1988, 246(2): 433 - 439.
- [2] AGRAWAL R, NAMBOODHIRI T K G. The inhibition of corrosion and hydrogen embrittlement of AISI 410 stainless steel[J]. J Appl Electrochem, 1992, 22(4): 383 - 389.
- [3] ALTURA D, NOBE K. Hydrogen evolution and corrosion behavior of iron-nickel alloys in sulfuric acid-effect of temperature, chloride ion and benzotriazole[J]. Corrosion, 1976, 32(2):41 - 47.
- [4] MERNARI B, EL-ATTARI H, TRAISNEL M, et al. Inhibiting effects of 3, 5-bis(N-pyridyl)-4-amino-1, 2, 4-triazoles on the corrosion for mild steel in 1 M HCl medium [J]. Corrosion Sci, 1998, 40(2/3):391 - 399.

- [5] BENTISS F, LAGRENEE M, TRAISNEL M, et al. The corrosion inhibition of mild steel in acidic media by a new triazole derivative[J]. Corrosion Sci, 1999, 41(4): 789 – 803.
- [6] BENTISS F, TRAISNEL M, LAGRENEE M, Inhibitor effects of triazole derivatives on corrosion of mild steel in acidic media[J]. Br Corros J, 2000, 35(4): 315 – 320.
- [7] GELDARD J F, LIONS F. The organic chemistry of a new weak field tridentate chelating agent 3, 5-di(2-pyridyl)-1, 2, 4-triazole[J]. J Org Chem, 1965, 30: 318 – 319.
- [8] 曹楚南. 腐蚀电化学原理[M]. 第 2 版. 北京: 化学工业出版社, 2004: 235.
- [9] 邱仁和, 曹为民, 施文广, 等. Cu 在 Pt(111)面上电结晶的成膜过程研究[J]. 金属学报, 1998, 34(8): 892 – 896.

Study on the Corrosion Inhibition of 3,5-Bi(2-pyridyl)-1,2,4-triazole for Copper in Sulphuric Acid Through Electrochemical Techniques

CHEN Jing-cai, MA Feng, LIU Peng, TONG Ye-xiang

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: The efficiency of 3,5-bis(2-pyridyl)-1,2,4-triazole (HBPT) as copper corrosion inhibitor in 0.5 mol/L H_2SO_4 solution was studied by electrochemical polarization, cyclic polarization, and cyclic voltammetry methods. Polarization measurements showed that HBPT can inhibit the anodic reactions of the copper in 0.5 mol/L H_2SO_4 and accelerate the cathodic reactions and act as a kind of anodic inhibitor. Cyclic voltammogram measurements indicate 3,5-bis(2-pyridyl)-1,2,4-triazole may adsorb on the surface of copper or interact with Cu^+ , thus inhibiting the corrosion of copper in 0.5 mol/L H_2SO_4 .

Key words: 3,5-di(2-pyridyl)-1,2,4-triazole; electrochemistry; corrosion inhibitor; corrosion