

茴三硫作为一种新型高效缓蚀剂对铜在 0.5 mol/L 硫酸溶液中的缓蚀性能

张金亮¹, 梁会军², 金向红¹, 刘新文¹, 洪晓波¹

(1. 宁波工程学院 材料与化学工程学院, 浙江 宁波 315211;

2. 中石化长输油气管道检测有限公司, 江苏 徐州 221000)

摘要: **目的** 探究茴三硫对铜在硫酸溶液中的缓蚀性能。**方法** 使用电化学阻抗谱和动电位极化曲线, 探究在不同温度下茴三硫对铜在硫酸溶液中的缓蚀性能, 凭借扫描电子显微镜和原子力显微镜观察铜样品在不同条件下的表面形貌, 利用极化曲线数据对多种吸附等温方程进行拟合, 探究茴三硫在铜表面的吸附类型。**结果** 电化学测试结果表明, 茴三硫浓度为 5 mmol/L, 温度为 25 °C 时, 缓蚀效率高达 97.8 %, 并且随着温度的升高, 缓蚀效率增强; 在温度为 40 °C, 浓度为 5 mmol/L 时, 利用极化曲线和阻抗谱得到的缓蚀效率分别为 98.9% 和 99.8%。另外, 扫描电子显微镜和原子力显微镜的测试结果有力地佐证了茴三硫能够有效地减缓铜在硫酸介质中的腐蚀。观察吸附等温模型发现, 茴三硫在铜表面的吸附符合 Langmuir 单层吸附, 在 25、30、35、40 °C 时的 ΔG_{ads}^0 值分别为 -31.36、-33.80、-36.87、-37.13 kJ/mol。**结论** 茴三硫对铜在硫酸溶液中具有有良好的缓蚀作用, 并且随着温度的增大, 缓蚀性能增强。 ΔG_{ads}^0 值表明, 茴三硫在铜表面的吸附属于物理和化学吸附的共同作用, 并且随着温度的升高, 化学吸附的作用更加明显。

关键词: 茴三硫; 缓蚀剂; 铜; 电化学阻抗谱; 动电位极化曲线; Langmuir 单层吸附

中图分类号: TG174.42 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2019)10-0292-09

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2019.10.036

Determination of Corrosion Inhibition of Copper in 0.5 mol/L Sulfuric Acid Solution by Anethole Trithione as a New High-efficiency Corrosion Inhibitor

ZHANG Jin-liang¹, LIANG Hui-jun², JIN Xiang-hong¹, LIU Xin-wen¹, HONG Xiao-bo¹

(1. School of Materials and Chemical Engineering, Ningbo University of Technology, Ningbo 315211, China;

2. Sinopec Oil & Gas Pipe Line Inspection Co., Ltd, Xuzhou 221000, China)

ABSTRACT: The work aims to investigate the corrosion inhibition performance of anethole trithione for copper in sulfuric acid solution. Electrochemical impedance spectroscopy and potentiodynamic polarization curves were used to investigate the corrosion inhibition performance of anethole trithione on copper in sulfuric acid solution at different temperature. Scanning electron microscopy and atomic force microscopy were used to observe the surface morphology of copper samples under different conditions. A variety of adsorption isotherms were fitted by polarization curve data to explore the adsorption type of anethole trithione on copper surface. Electrochemical test results showed that when the anethole trithione concentration was 5

收稿日期: 2019-01-20; 修订日期: 2019-04-07

Received: 2019-01-20; Revised: 2019-04-07

作者简介: 张金亮 (1981—), 男, 硕士, 讲师, 主要研究方向为管道及设备腐蚀安全。邮箱: 2532353150@qq.com

Biography: ZHANG Jin-liang (1981—), Male, Master, Lecturer, Research focus: pipe and equipment corrosion safety. E-mail: 2532353150@qq.com

mmol/L, the inhibition efficiency was as high as 97.8% at 25 °C, and the corrosion inhibition efficiency increased with the increase of temperature. At the temperature of 40 °C, the concentration of anethole trithione was 5 mmol/L and the corrosion inhibition efficiencies obtained by polarization curve and impedance spectroscopy were 98.9% and 99.8%, respectively. In addition, the results of scanning electron microscopy and atomic force microscopy strongly supported the fact that anethole trithione could effectively slow the corrosion of copper in sulfuric acid medium. Through the adsorption isotherm model, it was found that the adsorption of anethole trithione on copper surface accorded with Langmuir monolayer adsorption. The values of ΔG_{ads}^0 at 25, 30, 35 and 40 °C were -31.36, -33.80, -36.87 and -37.13 kJ/mol. Anethole trithione has good corrosion inhibition effect on copper in sulfuric acid solution, and its corrosion inhibition performance increases with increasing temperature. The values of ΔG_{ads}^0 indicate that the adsorption of anethole trithione on the copper surface is a combination of physical and chemical adsorption, and the effect of chemisorption is more pronounced with increasing temperature.

KEY WORDS: anethole trithione; corrosion inhibitor; copper; electrochemical test; langmuir monolayer adsorption

铜是人类最早使用的有色金属之一,早在史前时代,人们就开始采掘露天铜矿,并用获取的铜制造武器、工具和其他器皿。如今,铜在人类的生产生活中已经有着广泛的应用^[1]。文中研究的是纯铜,它所含的非金属杂质非常低,晶格空缺少,用于制作导电材料、高级铜合金、铜基合金。除此之外,铜是一种具有良好导电、导热性的金属,而且它的可锻性和延展性也较好^[2]。因此,通常用来生产导线和铜管,也可以被压制、抽拉、铸造成各种产品。在工业上,纯铜被广泛地用于制造工业阀门、配件、仪表、滑动轴承、模具、热交换器和泵等^[3]。

在潮湿的空气中,纯铜工艺设备很容易被氧化,为了除去铜表面的氧化产物,常常使用硫酸洗液。一般来说,在无氧环境下,稀硫酸不会对铜基底造成腐蚀,但是在使用过程中,硫酸洗液会溶解空气,因此会腐蚀铜基底,造成酸的浪费,以及给铜工艺设备带来损伤,缩短了其服役周期^[4]。因此,在酸洗液中加入缓蚀剂显得尤为重要。据文献记录,1860 年英国公布用糖浆及植物油的混合物作为酸洗铁板时的缓蚀剂,这也是世界上有记载的第一个酸洗缓蚀剂专利^[5]。随着腐蚀科研工作者的不断探索,各类缓蚀剂不断被发现,其中关于铜的酸洗缓蚀剂也不断被开发利用,然而许多缓蚀剂不但造价昂贵,而且使用后会给生态环境带来极大的破坏,对人类的健康带来威胁。因此近年来,大量的腐蚀工作者开始尝试探索低毒甚至无毒的高效绿色缓蚀剂。比如 Tan 等^[6]研究了一种高效绿色哮喘药孟鲁司特钠对铜在硫酸中的缓蚀剂性能,他们凭借失重法、电化学方法、形貌分析以及理论计算深入地研究了孟鲁司特钠对铜在硫酸中的抑制机理。

经过大量腐蚀工作者的持续不断的努力,发现缓蚀剂分子一般有氧、硫、氮、磷等杂原子以及共轭键等^[7]。因此,茴三硫有作为缓蚀剂的潜能,另外,茴三硫由茴香脑与硫磺经环合而得,临床上为胆汁成分分泌促进剂。茴三硫能促进胆汁、胆酸、胆色素的分泌,活化肝细胞,增加肝脏的解毒功能,可用于

胆囊炎、胆石症、急慢性肝炎等,有增强胆囊和胆道造影的结果,并可与其他药物配合,治疗黄疸性肝炎,也可治疗唾液缺乏。它作为一种口服药,能够直接被肝炎患者口服。在一定剂量内,对生态环境和人类健康的危害较小。因此,茴三硫属于绿色环保高效的缓蚀剂。

1 试验

1.1 材料及试剂

铜样品的纯度大于 99.99%,茴三硫的纯度为 99.5% (购买于阿达玛斯试剂有限公司),其分子式如图 1 所示。电化学工作站的型号为 Chi760e (生产于上海辰华有限公司)。使用超纯水和分析试剂级的浓硫酸配制 0.5 mol/L 的 H_2SO_4 腐蚀溶液,然后将茴三硫溶解在溶液中,配制成 0.5、1、2、5 mmol/L 的待测液。铜电极的制作流程如下:首先,将铜样品切割成 1 cm×1 cm×1 cm 的正方体;然后,将铜块依次在 180 目和 400 目的砂纸上打磨光亮,用环氧树脂将铜电极的其他五个面密封在 PVC 管中,仅仅留下一个面暴露在腐蚀介质中,待整个环氧树脂完全固化后,将铜电极的工作面用砂纸(400—2000 目)打磨,直到表面光亮均一,再用丙酮脱脂,蒸馏水冲洗,干燥后放入干燥器中。

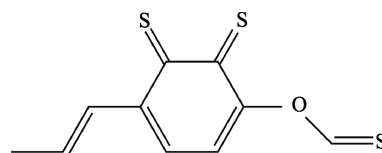


图 1 茴三硫的分子式

Fig.1 Molecular formula of anethole trithione

1.2 电化学测试

电化学实验在三电极体系中进行,工作电极为铜电极,参比电极为饱和甘汞电极(放置在鲁金毛细管

中), 对电极为铂电极。电化学测试分为开路电位、阻抗谱、动电位极化曲线测试三部分。开路电位的测试时间为 3600 s, 以获得稳定的状态, 并记录此时的稳定电压 (E_{OCP}), 在稳定电压的基础上测试阻抗, 光谱频率范围为 100 000~0.01 Hz, 激励信号为 5 mV 的正弦波。最后, 极化曲线测试的扫描速率为 1 mV/s^[8-9], 极化范围为 ($E_{\text{OCP}} \pm 250$) mV^[10]。每组实验测试 3 次, 以获得可靠的实验数据。

1.3 表面形貌测试

纯铜样品被分别切割成 0.4 cm×0.4 cm×0.4 cm 的正方体块, 用于扫描电子显微镜 (SEM) 测试。整个测试过程在真空中进行, 机型为 JEOL-JSM-7800F。0.5 cm×0.5 cm×0.1 cm 的铜片用于原子力显微镜 (AFM) 测试, 采用轻敲模式, 机型为 MFP-3D-BIO。在 SEM 测试之前, 将铜块在砂纸上依次打磨到 7000 目, 然后在 25 °C 的恒温水浴锅中浸泡 30 h, 浸泡溶液分别为不含和含茵三硫 (5 mmol/L) 的硫酸 (0.5 mol/L)。在 AFM 测试之前, 用相同方法处理铜片, 然后在 25 °C 的恒温水浴锅中浸泡 6 h, 浸泡液也为含有和不含 5 mmol/L 茵三硫的硫酸。

2 结果与讨论

2.1 不同温度下空白溶液中电化学分析

在不同温度 (25~40 °C) 下, 铜在硫酸中的阻抗谱和极化曲线如图 2 所示。从图 2a 可以发现, 随着温度的升高, 高频区的容抗弧半径明显减小, 并且呈现出一个压扁的圆弧。这是由于铜表面被腐蚀, 呈现出不均一性而产生的弥散效应。另外, 随着温度的增加, 低频区 Warburg 阻抗的斜率明显增大, 这归因于温度的升高使得铜溶解到本体溶液中的速率增加。从图 2b 中可以发现, 腐蚀电位正移, 这可能是由于阳极的溶解速率增加导致的。另外, 腐蚀电流密度明显增大, 表明随着温度的升高, 铜在硫酸中的腐蚀明显加剧。这是由于温度升高, 腐蚀介质的热运动加剧, 从而增加了腐蚀介质和铜基底的接触频率。因此, 通过电化学测试可以发现, 随着温度的升高, 铜在硫酸中的腐蚀加剧。

2.2 含有茵三硫时的动电位极化曲线

在不同浓度 (0.5、1、2、5 mmol/L) 和不同温度 (25、30、35、40 °C) 下, 茵三硫对铜在 H_2SO_4 溶液中阴极和阳极极化曲线的影响如图 3 所示。相应的电化学参数见表 1, 这些参数通过 Tafel 外推法获得, 包括腐蚀电位、腐蚀电流密度、动电位极化曲线的阴阳斜率等。其中茵三硫的缓蚀效率由式 (1) 求得^[11-12]:

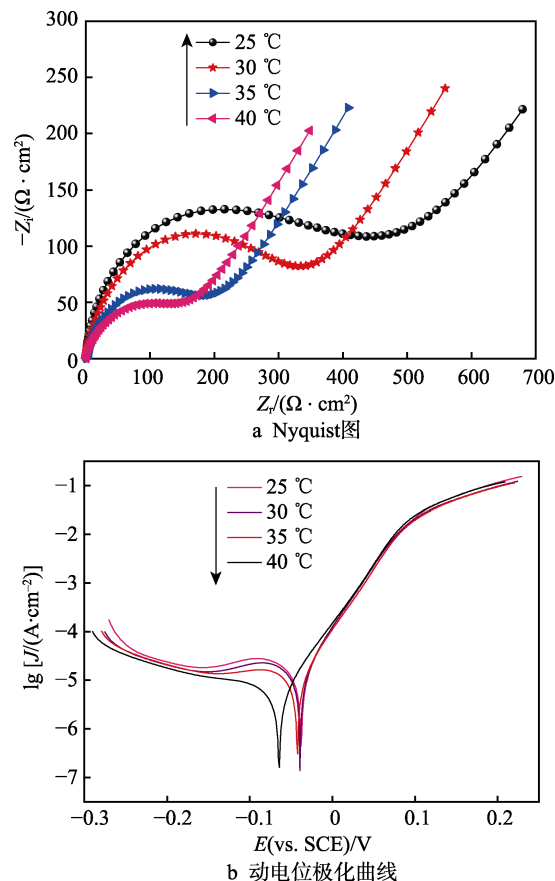


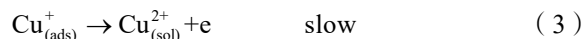
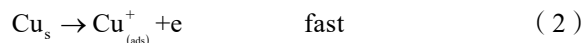
图 2 不同温度下铜在硫酸中的 Nyquist 图和动电位极化曲线

Fig.2 (a) Nyquist plot of copper in sulfuric acid and (b) polarization curves at different temperature

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

式中: $J_{\text{corr},0}$ 和 J_{corr} 分别表示空白腐蚀溶液中和含有茵三硫时的腐蚀电流密度。

从图 3 中可以发现, 随着茵三硫浓度的增加, 腐蚀电流显著降低, 尤其是在高温时更加显著。除此之外, 普遍认为对于铜在 0.5 mol/L H_2SO_4 溶液中, 阳极的腐蚀机理如下^[13]:



其中亚铜离子被氧化成二价铜离子是该腐蚀反应的决速步。因此茵三硫分子可以和亚铜离子络合, 从而在铜表面形成致密有序的保护膜, 有效抑制腐蚀的发生^[14]。茵三硫和亚铜离子的作用机理为: $\text{Cu}_{(\text{ads})}^+ + n\text{ATT} \rightarrow [\text{Cu-ATT}_n]_{\text{ads}}^+$ 。因此, ATT 分子可以有效地吸附在铜电极表面。

从表 1 中可以发现, 随着温度的升高, 茵三硫的缓蚀效率明显增加。当温度为 40 °C, 茵三硫浓度为 5 mmol/L 时, 缓蚀效率可高达 98.7 %。因此可以得出: 在一定的温度范围内, 随着温度的升高, 茵三硫对铜在硫酸中的缓蚀能力增加。

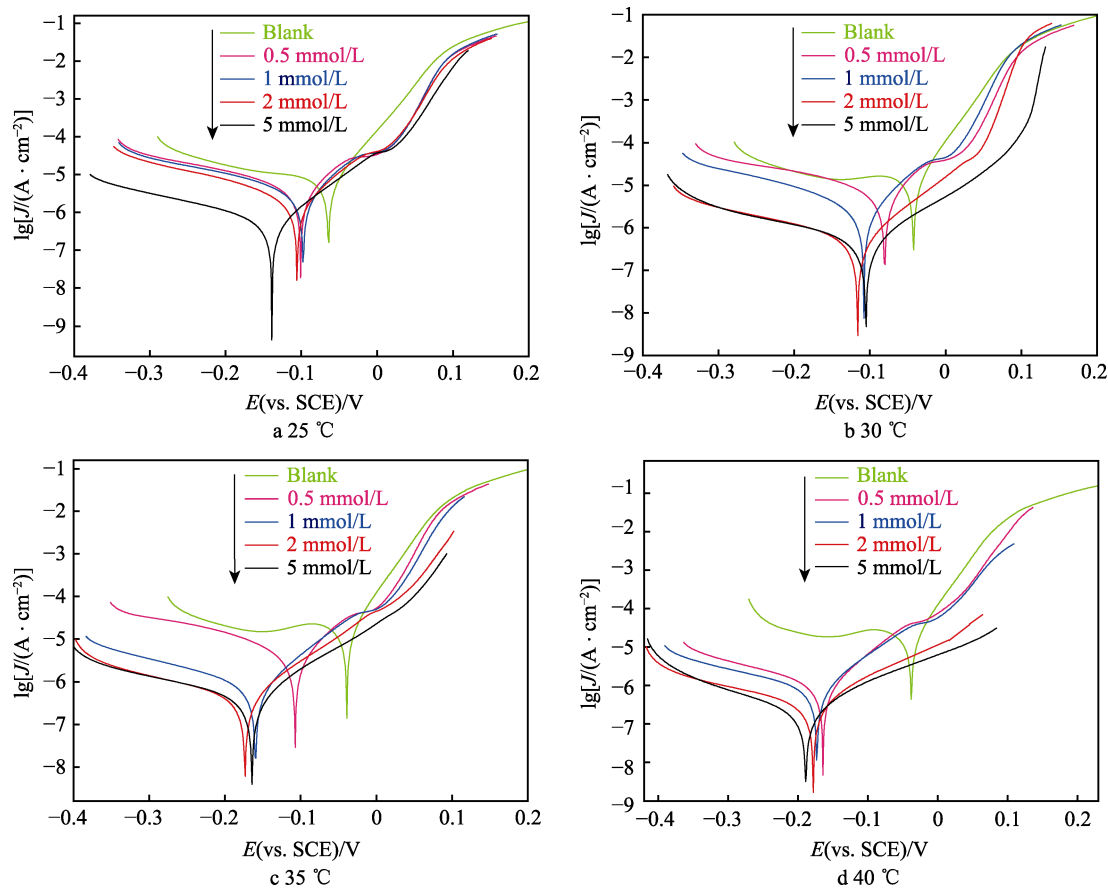


图 3 不同温度下铜在含有和不含茴三硫的硫酸溶液中的动电位极化曲线
Fig.3 Polarization curves of copper in sulfuric acid solution with and without anethole trithione at different temperature

表 1 不同温度下铜在含有和不含茴三硫的硫酸溶液中的电化学参数
Tab.1 Electrochemical parameters of copper in sulfuric acid solution containing and lacking anethole trithione at different temperature

$t/^{\circ}\text{C}$	$c/(\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1})$	$E_{\text{corr}}(\text{vs.SCE})/\text{mV}$	$J_{\text{corr}}/(\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$	$\beta_{\text{c}}/(\text{mV}\cdot\text{dec}^{-1})$	$\beta_{\text{a}}/(\text{mV}\cdot\text{dec}^{-1})$	$\eta/\%$
25	Blank	64	13.9	428.1	41.4	—
	0.5	101	2.8	185.7	65.4	79.8
	1	98	2.5	204.6	76.8	82.0
	2	106	1.0	180.3	67.6	92.8
	5	139	0.3	200.7	69.6	97.8
30	Blank	42	15.5	208.5	74.8	—
	0.5	80	2.5	232.1	100.7	83.9
	1	108	1.1	182.9	86.2	92.9
	2	116	0.6	240.1	75.4	96.1
	5	105	0.3	250.3	98.7	98.1
35	Blank	39	17.2	347.5	41.0	—
	0.5	107	1.1	191.4	85.1	93.6
	1	159	0.9	210.7	74.5	94.8
	2	173	0.5	233.3	87.2	97.1
	5	164	0.3	243.9	97.5	98.3
40	Blank	38	18.1	291.3	40.9	—
	0.5	164	1.1	213.3	73.4	93.9
	1	173	0.9	232.2	80.5	95.0
	2	182	0.4	205.7	120.8	97.8
	5	189	0.2	173.0	109.8	98.9

2.3 不同温度下含有茴三硫时的阻抗谱

不同温度下,铜在未添加和添加不同浓度茴三硫的硫酸溶液中的阻抗谱如图4所示。可以清楚地发现,随着温度的升高,容抗弧半径明显增加,说明茴三硫分子吸附在铜表面极大地增加了电荷转移电阻^[2]。另外,在未添加茴三硫的空白溶液中,容抗弧由一个压扁的半圆(在高频区)和一条倾斜的直线(在

低频区)组成,高频区的容抗弧与电荷转移电阻和双电层电容相关。然而,低频区这条斜线是 Warburg 阻抗,这归因于铜电极表面的铜离子扩散到了本体溶液,或是溶液中的溶解氧扩散到了铜电极表面^[12,15]。当添加有茴三硫时,Warburg 阻抗消失了。说明由于茴三硫分子的吸附,在铜表面形成了致密有序的保护膜,阻止了铜和腐蚀介质的接触^[16]。

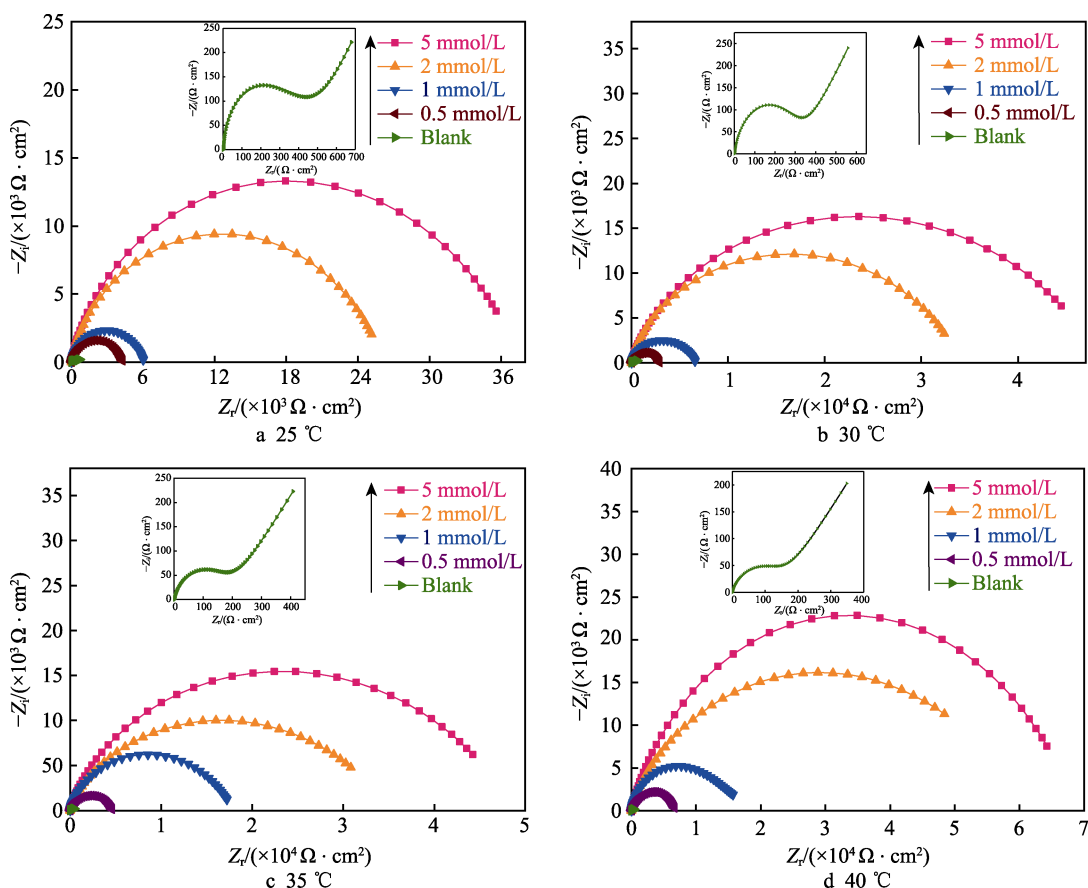


图4 铜在未添加和添加不同浓度茴三硫的硫酸溶液中的 Nyquist 图

Fig.4 Nyquist of copper in sulfuric acid without and with different concentrations of anethole trithione

不同温度下,铜在未添加和添加不同浓度茴三硫的硫酸溶液中的 Bode 图如图5所示。可以明显地看到,随着茴三硫浓度的增加,阻抗模值增加,相位角图明显变大变宽。当茴三硫浓度为 5 mmol/L 时,对于空白溶液而言,阻抗模值增加了 2 个数量级。另外,相位角中峰的面积明显变宽,这归因于茴三硫吸附在铜表面时产生了 2 个弛豫过程,代表了 2 个时间常数,并且随着温度的升高,弛豫过程越明显^[17]。

为了更加深入地理解阻抗谱,用于拟合重要阻抗谱参数的等效电路如图6所示,参数见表2。其中 R_f 为水分子或茴三硫分子在铜表面膜电阻, R_{ct} 为铜电极上的电荷转移电阻, W 为 Warburg 阻抗, CPE_f 和 CPE_{dl} 分别为膜电容和双电层电容, CPE 的阻抗表达式为^[18-20]:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Y_0(j\omega)^n} \quad (4)$$

式中: Y_0 为比例因子,又称之为常相位角元件; j 和 ω 分别为虚数根和角频率; n 为弥散指数,位于 0 和 1 之间。不同的 n 值代表了不同的意义:当 $n=0$ 时, $Z_{CPE}=R$ (表示纯电阻);当 $n=1$ 时, $Z_{CPE}=C$ (表示电容);当 $n=0.5$ 时, $Z_{CPE}=W$ (表示 Warburg 阻抗)。其中电容 C (C_f 和 C_{dl}) 可以通过式(5)求得^[2,15]:

$$C = Y_0(\omega)^{n-1} = Y_0(2\pi f_{Z_{im-Max}})^{n-1} \quad (5)$$

式中: $f_{Z_{im-Max}}$ 表示阻抗虚部最大时对应的频率。

Y_0 的值由等效电路拟合后可以获得。从表2中可以发现,随着茴三硫浓度的增加, C_f 和 C_{dl} 的值明显下降。这归因于铜表面上水分子被茴三硫分子所取代,可以由式(6)和式(7)解释^[8,21-22]:

$$C_{dl} = \frac{\epsilon^0 \epsilon S}{d} \quad (6)$$

$$C_f = \frac{F^2 S}{4RT} \quad (7)$$

式中: d 为电极表面上的茴三硫分子膜的厚度; S 为铜电极暴露在硫酸溶液中的面积; ϵ^0 为真空介电常数; ϵ 为局部介电常数; F 为法拉第常数。

通过式 (6) 和式 (7) 可以发现, C_f 和 C_{dl} 的降低归因于茴三硫分子在电极表面形成了保护膜, 从而减少了在腐蚀介质的暴露面积和增加了茴三硫分子膜的厚度。从而, 铜离子从电极界面向本体溶液的扩散行为受到阻碍。采用式 (8) 计算茴三硫的缓蚀效率^[2]:

$$\eta = \frac{R_p - R_{p,0}}{R_p} \times 100\% \quad (8)$$

式中: R_p 和 $R_{p,0}$ 分别为含和不含茴三硫的硫酸溶液中的 R_f 和 R_{ct} 之和。显然, 随着温度和茴三硫浓度

的增加, 缓蚀效率增加。这和动电位极化曲线的结果是一致的。

2.4 吸附等温模型研究

吸附等温线模型已被认为是一种潜在的可行且强大的工具, 广泛地应用于确定有机分子在电化学反应中的吸附机理。多年来, 经常使用的各种等温线常用 Langmuir、Freundlich、Temkin、El-Awady、Flory-Huggins、Frumkin 等来模拟缓蚀剂分子在电极表面的吸附行为。利用动电位极化曲线的数据对多种吸附等温方程式进行了拟合, 发现 Langmuir 等温方程的回归系数 (R^2) 值最大, 如图 7 所示。因此说明茴三硫在铜表面的吸附最符合 Langmuir 吸附等温模型。Langmuir 等温方程的表达式为:

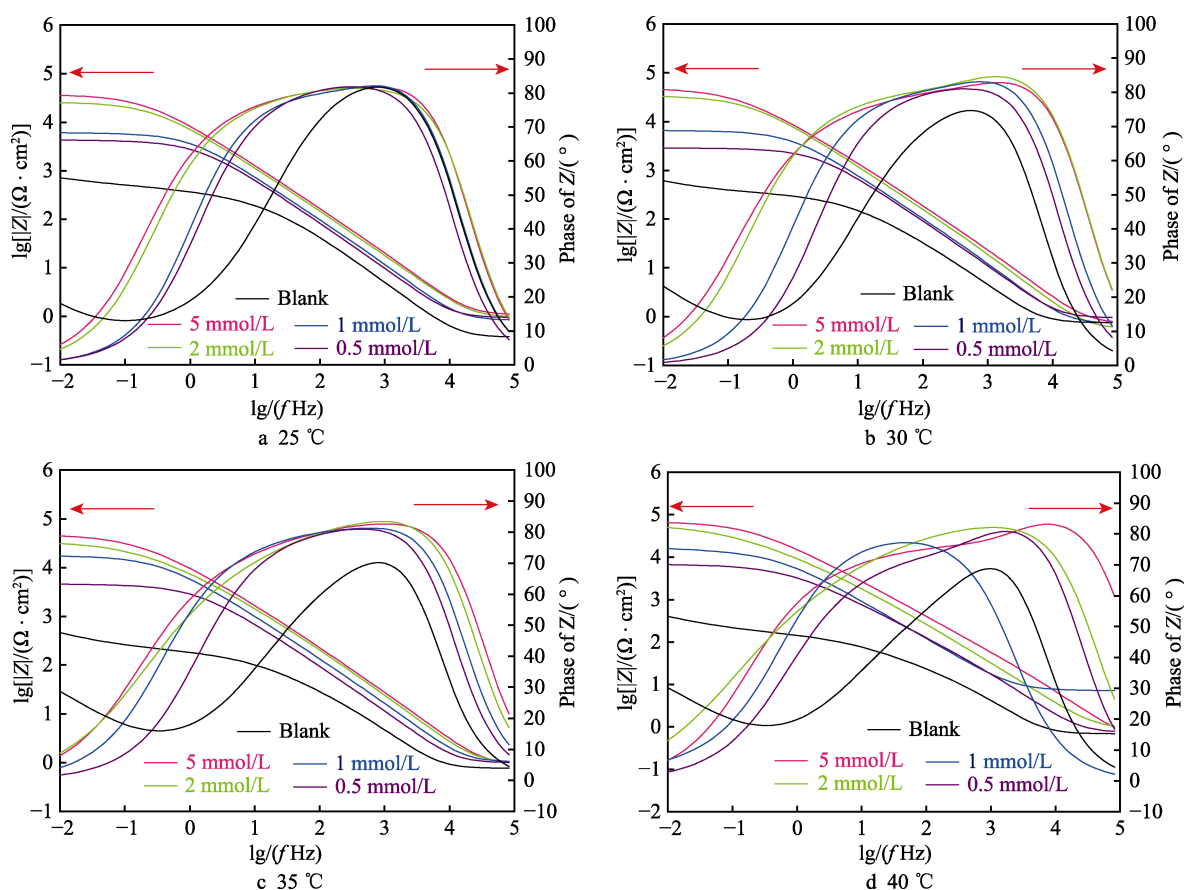


图 5 铜在未添加和添加不同浓度茴三硫的硫酸溶液中的 Bode 图

Fig.5 Bode plots of copper in sulfuric acid without and with different concentrations of anethole trithione

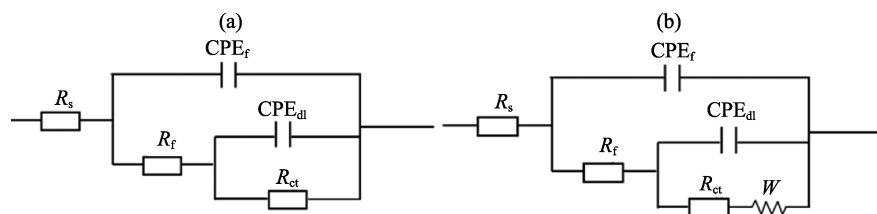


图 6 等效电路

Fig.6 Equivalent circuit

表 2 阻抗谱的拟合参数
Tab.2 Fitting parameters of the impedance spectrum

$t/^{\circ}\text{C}$	$c/(\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1})$	$R_f/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$	$R_{ct}/(\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2)$	$R_p/(\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2)$	$C_f/(\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2})$	n_1	$C_{dl}/(\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2})$	n_2	$W/(\times 10^{-2}\Omega\cdot\text{cm}^2\cdot\text{s}^{1/2})$	$\eta/\%$
25	Blank	0.4	0.56	0.56	50.1	0.4	62.3	1	1.29	—
	0.5	48.9	4.26	4.30	43.1	0.91	50.1	0.67	—	86.9
	1	116.6	5.96	6.07	36.2	1	42.4	0.71	—	90.7
	2	42.2	26.1	26.14	20.3	0.97	35.4	0.72	—	97.8
	5	101.1	37.5	37.60	15.3	1	23.7	0.7	—	98.5
30	Blank	17.7	0.32	0.33	53.2	0.42	64.8	0.58	1.19	—
	0.5	64.1	2.83	2.89	41.4	0.99	51.9	0.69	—	88.6
	1	136.2	6.51	6.64	34.7	0.96	43.1	0.70	—	95.1
	2	189.1	34.01	34.19	23.6	1	32.9	0.69	—	99.0
	5	114.5	48.53	48.64	14.1	0.97	19.8	0.68	—	99.3
35	Blank	12.3	0.19	0.20	56.9	0.46	68.1	0.57	1.25	—
	0.5	57.7	4.59	4.64	42.6	1	53.3	0.66	—	95.7
	1	77.3	17.81	17.88	32.1	0.99	32.0	0.68	—	98.9
	2	113.3	35.24	35.35	21.8	1	19.1	0.59	—	99.4
	5	77.8	48.79	48.86	11.2	0.95	14.2	0.65	—	99.6
40	Blank	12.1	0.16	0.17	61.2	0.45	72.5	0.57	1.36	—
	0.5	85.9	6.73	6.81	40.1	1	45.1	0.66	—	97.5
	1	93.4	19.75	19.84	35.2	0.98	20.4	0.61	—	99.1
	2	112.6	62.07	62.18	21.0	0.97	13.2	0.56	—	99.7
	5	107.6	68.80	68.90	10.1	1	9.20	0.70	—	99.8

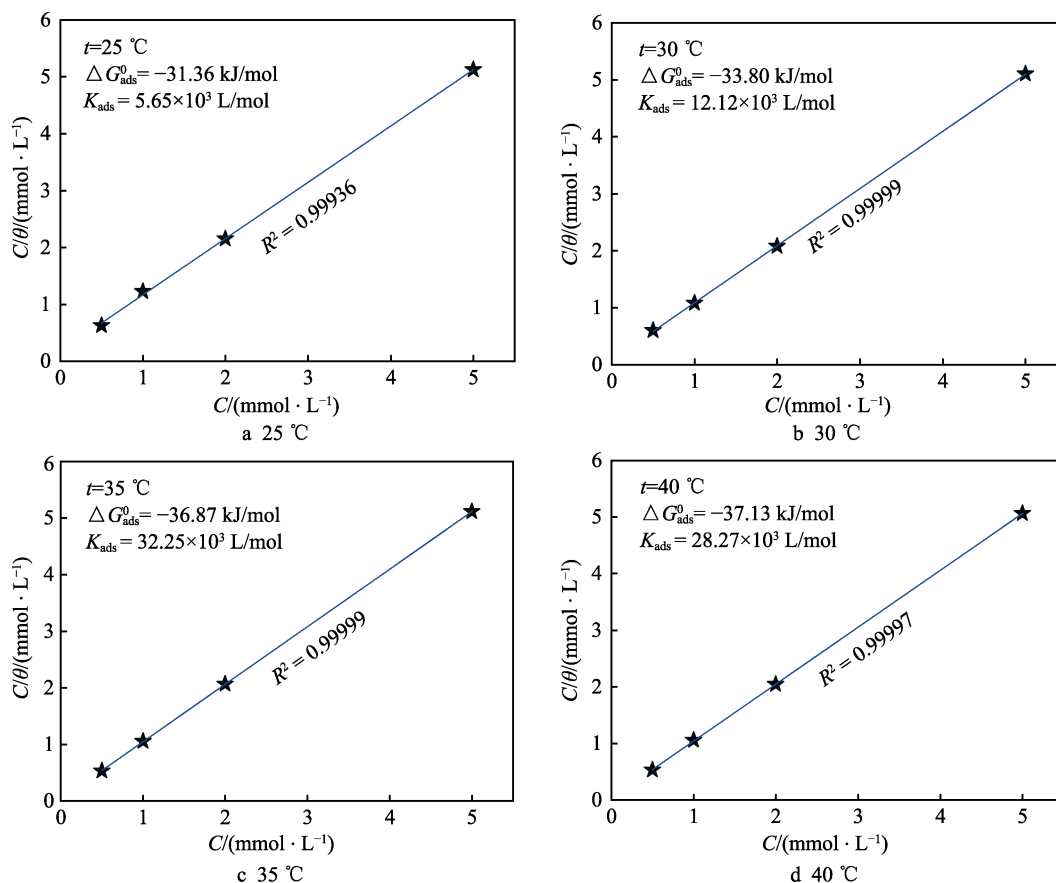


图 7 不同温度下铜在硫酸溶液中的 Langmuir 吸附等温线

Fig.7 Langmuir adsorption isotherm of copper in sulfuric acid solution at different temperature

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K_{\text{ads}}} + C \quad (9)$$

式中: $1/K_{\text{ads}}$ 为截距。通过式 (9) 可以求得不同温度下的吸附平衡常数, 标准吸附吉布斯自由能 (ΔG_{ads}^0) 采用式 (10) 求得^[23]:

$$K_{\text{ads}} = \frac{1}{55.5} \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{ads}}^0}{RT}\right) \quad (10)$$

从图 7 中可以发现, ΔG_{ads}^0 的绝对值位于 20~40 kJ/mol 之间, 表明茴三硫分子在电极表面的吸附属于混合吸附^[2]。随着温度的升高, ΔG_{ads}^0 的绝对值明显增加, 并且十分靠近 40 kJ/mol。说明在高温时, 茴三硫分子在铜表面的吸附主要以化学吸附为主, 这和前面的电化学推测的结果高度吻合。

2.5 SEM 形貌研究

铜样品在未添加和添加 5 mmol/L 茴三硫的硫酸

溶液中浸泡 30 h 的形貌如图 8 所示。通过对比发现, 在不含有茴三硫时, 铜样品表面被剧烈地均匀腐蚀。在图 8a 可以发现一些细微的腐蚀孔洞, 并且可以依稀地看到一些划痕, 直观地说明了茴三硫分子对铜在硫酸中具有高效的保护能力。

2.6 AFM 形貌分析

在研究缓蚀剂的领域, 由于原子力显微镜能直接形象地反应出表面形貌^[24], 因此被广泛地应用于铜样品表面的研究。铜样品在含有 5 mmol/L 茴三硫的硫酸溶液中浸泡 6 h 后的 3D 形貌如图 9a 所示, 可以看出, 整个铜表面变得平整光亮, 腐蚀孔洞的粒径明显变小, 平均粗糙度只有 6.141 nm。铜样品在不含茴三硫的硫酸溶液中浸泡 6 h 后的 3D 形貌如图 9b 所示, 铜样品表面被剧烈地腐蚀, 整个铜表面的平均粗糙度高达 76.141 nm。通过对比可以证明, 茴三硫在铜表面的吸附能有效地抑制铜的腐蚀。

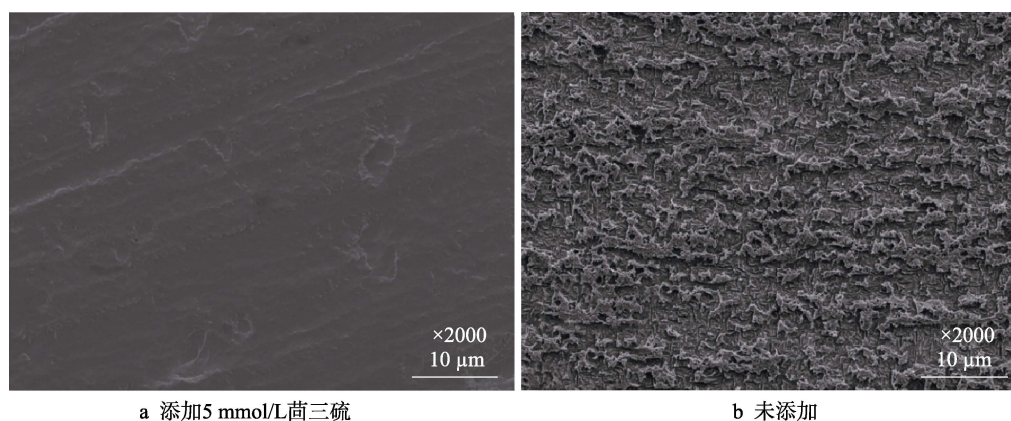


图 8 铜样品在未添加和添加茴三硫的硫酸溶液中浸泡 30 h 后的微观形貌

Fig.8 Morphology of copper sample after immersed in sulfuric acid without and with anethole trithione for 30 h: a) with 5 mmol/L of anethole trithione; b) without anethole trithione

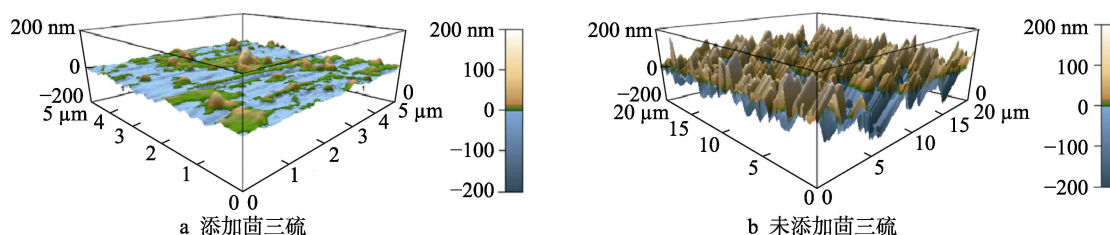


图 9 铜在在未添加和添加茴三硫的硫酸溶液中浸泡 6 h 的 3D 形貌

Fig.9 3D morphology of copper after immersed in sulfuric acid without and with anethole trithione: a) with anethole trithione; b) without anethole trithione

3 结论

茴三硫对铜在硫酸溶液中显示出了卓越的缓蚀性能, 并且随着温度的升高, 茴三硫的缓蚀效率增加。电化学测试结果表明, 茴三硫分子能够有效地降低腐蚀电流密度, 增加电荷转移电阻, 从而有效抑制铜在硫酸溶液中的腐蚀。另外, 茴三硫分子在铜表面的吸附符合 Langmiur 吸附, SEM 和 AFM 的表面形貌分

析和电化学测试结果高度一致。

参考文献:

- [1] FOU DA A, ETAIW S, EL-BENDARY M, et al. Metal-organic frameworks based on silver (I) and nitrogen donors as new corrosion inhibitors for copper in HCl solution[J]. Journal of molecular liquids, 2016, 213:

- 228-234.
- [2] TAN B, ZHANG S, QIANG Y, et al. A combined experimental and theoretical study of the inhibition effect of three disulfide-based flavouring agents for copper corrosion in 0.5 M sulfuric acid[J]. *Journal of colloid and interface science*, 2018, 526: 268-280.
- [3] XHANARI K, FINSGAR M. The first electrochemical and surface analysis of 2-aminobenzimidazole as a corrosion inhibitor for copper in chloride solution[J]. *New journal of chemistry*, 2017, 41: 7151-7161.
- [4] QUARTARONE G, BATTILANA M, BONALDO L, et al. Investigation of the inhibition effect of indole-3-carboxylic acid on the copper corrosion in 0.5 M H₂SO₄ [J]. *Corrosion science*, 2008, 50: 3467-3474.
- [5] 周晓湘, 刘建平. 酸洗缓蚀剂的应用研究现状及发展趋势[J]. *工业水处理*, 2002, 22(1): 16-19.
ZHOU Xiao-xiang, LIU Jian-ping. Present state of the application of corrosion inhibitors to acid pickling and its development trend[J]. *Industrial water treatment*, 2002, 22(1): 16-19.
- [6] TAN B, ZHANG S, QIANG Y, et al. Investigation of the inhibition effect of montelukast sodium on the copper corrosion in 0.5 mol/L H₂SO₄[J]. *Journal of molecular liquids*, 2017, 248: 902-910.
- [7] EHSANI A, MAHJANI M, HOSSEINI M, et al. Evaluation of thymus vulgaris plant extract as an eco-friendly corrosion inhibitor for stainless steel 304 in acidic solution by means of electrochemical impedance spectroscopy, electrochemical noise analysis and density functional theory[J]. *Journal of molecular liquids*, 2017, 490: 444-451.
- [8] TIAN H, LI W, LIU A, et al. Controlled delivery of multi-substituted triazole by metal-organic framework for efficient inhibition of mild steel corrosion in neutral chloride solution[J]. *Corrosion science*, 2018, 131: 1-16.
- [9] CASALETTO M, FIGA V, PRIVITERA A, et al. Inhibition of COR-TEN steel corrosion by "green" extracts of brassica campestris[J]. *Corrosion science*, 2018, 136: 91-105.
- [10] QIANG Y, ZHANG S, TAN B, et al. Evaluation of ginkgo leaf extract as an eco-friendly corrosion inhibitor of X70 steel in HCl solution[J]. *Corrosion science*, 2018, 133: 6-16.
- [11] QIANG Y, FU S, ZHANG S, et al. Designing and fabricating of single and double alkyl-chain indazole derivatives self-assembled monolayer for corrosion inhibition of copper[J]. *Corrosion science*, 2018, 140: 111-121.
- [12] QIANG Y, ZHANG S, GUO L, et al. Experimental and theoretical studies of four allyl imidazolium-based ionic liquids as green inhibitors for copper corrosion in sulfuric acid[J]. *Corrosion science*, 2017, 119: 68-78.
- [13] HUANG H, WANG Z, GONG Y, et al. Water soluble corrosion inhibitors for copper in 3.5 wt% sodium chloride solution[J]. *Corrosion science*, 2017, 123: 339-350.
- [14] GONG Z, PENG S, HUANG X, et al. Investigation the corrosion inhibition effect of itraconazole on copper in H₂SO₄ at different temperatures: Combining experimental and theoretical studies[J]. *Materials*, 2018, 11: 2017.
- [15] QIANG Y, ZHANG S, YAN S, et al. Three indazole derivatives as corrosion inhibitors of copper in a neutral chloride solution[J]. *Corrosion science*, 2017, 126: 295-304.
- [16] MA Q, QI S, HE X. 1,2,3-triazole derivatives as corrosion inhibitors for mild steel in acidic medium: Experimental and computational chemistry studies[J]. *Corrosion science*, 2017, 129: 91-101.
- [17] JING C, WANG Z, GONG Y, et al. Photo and thermally stable branched corrosion inhibitors containing two benzotriazole groups for copper in 3.5 wt% sodium chloride solution[J]. *Corrosion science*, 2018, 138: 353-371.
- [18] ZHENG X, ZHANG S, LI W M, et al. Experimental and theoretical studies of two imidazolium-based ionic liquids as inhibitors for mild steel in sulfuric acid solution[J]. *Corrosion science*, 2015, 95: 168-179.
- [19] KANNAN P, RAO T, RAJENDRAN N. Improvement in the corrosion resistance of carbon steel in acidic condition using naphthalen-2-yl naphthalene-2-carboxamide inhibitor [J]. *Journal of colloid and interface science*, 2018, 512: 618-628.
- [20] TAN B, ZHANG S, LIU H, et al. Corrosion inhibition of X65 steel in sulfuric acid by two food flavorants 2-isobutylthiazole and 1-(1,3-Thiazol-2-yl) ethanone as the green environmental corrosion inhibitors: Combination of experimental and theoretical researches[J]. *Journal of colloid and interface science*, 2019, 528: 519-529.
- [21] USMAN B, UMOREN S, GASEM Z. Inhibition of API 5L X60 steel corrosion in CO₂-saturated 3.5% NaCl solution by tannic acid and synergistic effect of KI additive[J]. *Journal of molecular liquids*, 2017, 237: 146-156.
- [22] QIANG Y, ZHANG S, XU S, et al. Experimental and theoretical studies on the corrosion inhibition of copper by two indazole derivatives in 3.0% NaCl solution[J]. *Journal of colloid and interface science*, 2016, 472: 52-59.
- [23] SOLOMON M M, UMOREN 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.
- [24] ZHANG B, HE C, WANG C, et al. Synergistic corrosion inhibition of environment-friendly inhibitors on the corrosion of carbon steel in soft water[J]. *Corrosion science*, 2015, 94: 6-20.