

在 H_2SO_4 溶液中咪唑和 2-苯基-2-咪唑啉 对 Cu 的缓蚀性能和吸附行为*

何新快 侯柏龙 江雨妹 李晨 吴璐焯
(湖南工业大学包装与材料工程学院, 株洲 412007)

摘要 采用失重法与电化学方法研究了咪唑和 2-苯基-2-咪唑啉对 Cu 在 5% H_2SO_4 水溶液中的缓蚀性能、吸附行为及缓蚀机理。结果表明, 2 种化合物对 Cu 均具有显著的缓蚀作用, 且 2-苯基-2-咪唑啉的缓蚀效率大于咪唑。同时, 分别采用腐蚀反应中的活化能 E_a , 吸附过程中的 Gibbs 自由能 ΔG_m 和吸附焓 ΔH_m 判断了 2 种化合物在 Cu 表面上的吸附特性。结果表明, 咪唑和 2-苯基-2-咪唑啉在 Cu 表面上的吸附过程为放热过程, 均为单层化学吸附, 服从 Langmuir 吸附等温式。此外, 研究了咪唑和 2-苯基-2-咪唑啉分子在 Cu 表面形成吸附层结构的差异, 分析其对 Cu 的缓蚀机理。

关键词 咪唑, 2-苯基-2-咪唑啉, Cu, 吸附特性, 缓蚀机理

中图分类号 O646.6

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2013)08-1017-08

INHIBITION PROPERTY AND ADSORPTION BEHAVIOR OF IMIDAZOLE AND 2-PHENYL-2-IMIDAZOLINE ON Cu IN H_2SO_4 SOLUTION

HE Xinkuai, HOU Bailong, JIANG Yumei, LI Chen, WU Luye

School of Packaging and Materials Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou 412007

Correspondent: WU Luye, lecturer, Tel: (0731)22182088, E-mail: h-xk@163.com

Supported by Natural Science Foundation of Hunan Province (No.13JJ3107)

Manuscript received 2013-05-06, in revised form 2013-06-21

ABSTRACT Mass loss and electrochemical methods were carried out to evaluate the inhibition property and adsorption behavior of imidazole and 2-Phenyl-2-imidazoline for Cu in 5% H_2SO_4 solution. The results showed that the two compounds have obvious corrosion inhibition for Cu in H_2SO_4 solution, and the inhibition efficiency of 2-Phenyl-2-imidazoline was higher than that of imidazole. Meanwhile, the adsorption property was estimated using the activation energy E_a of the corrosion reaction, the standard adsorption Gibbs free energy change ΔG_m and enthalpy change ΔH_m for the imidazole and 2-phenyl-2-imidazoline, respectively. It revealed that the adsorption processes were exothermic reactions on Cu by a monolayer chemisorption-based mechanism, and the adsorption of the inhibitors followed the Langmuir adsorption isotherm. In addition, the differences of the monolayer adsorption structures between the imidazole and 2-Phenyl-2-imidazoline molecules on the Cu surface were investigated, and their inhibition mechanisms for Cu were analyzed.

KEY WORDS imidazole, 2-Phenyl-2-imidazoline, Cu, adsorption property, inhibition mechanism

金属 Cu 因具有优良的导热和导电等物理性能而被广泛地应用于机械、电子和化工等领域。但在使用过程中, Cu 的零部件表面会产生污垢而影响正常运行。因此, 需采

用 HCl 和 H_2SO_4 等酸性清洗剂进行处理。然而, 酸洗需加入一定用量的缓蚀剂, 以抑制介质对设备的腐蚀。目前, 抑制 Cu 腐蚀的缓蚀剂主要有唑类杂环化合物、有机脲、有机硫和有机醛等^[1-3]。文献 [4,5] 分别考察了 NaCl 溶液中咪唑、苯并三唑、1-羟甲基苯并三氮唑对 Cu 的缓蚀效果, 发现其缓蚀效率分别为 47.7%, 73.2%, 90.0%, 表明咪唑在中性介质中对 Cu 的腐蚀抑制有限, 而 1-羟甲基苯并三氮唑的抑制效果虽然好, 但价格较昂贵。王献群等^[6]和张秀娟等^[7]研究了碱性介质中 3 种席夫碱基四

* 湖南省自然科学基金资助项目 13JJ3107

收到初稿日期: 2013-05-06, 收到修改稿日期: 2013-06-21

作者简介: 何新快, 男, 1977 年生, 副教授, 博士

DOI: 10.3724/SP.J.1037.2013.00250

咪唑类化合物 (BIT, BIOHT, BIMMT) 和吡唑啉酮衍生物 (POTAS, PDTAS) 对 Cu 的缓蚀效果, 发现其缓蚀效率均高达 80% 以上. 但此类席夫碱基四唑化合物的合成条件复杂, 且产率较低. Ek-Lisac 等^[8] 研究了 H₂SO₄ 介质中咪唑对 Cu 的缓蚀性能, 发现其缓蚀效率为 65%, 但未涉及有关缓蚀机理的研究. 有关其它咪唑衍生物 (2- 苯基-2- 咪唑啉) 在 H₂SO₄ 介质中对 Cu 的缓蚀性能的报道甚少.

有机缓蚀剂的本质是通过与金属表面的物理和化学吸附抑制金属腐蚀的发生. 一般而言, 吸附作用越强、吸附层结构越致密, 缓蚀效果越好. 目前, 吸附作用的种类或特性, 可通过分别计算腐蚀过程中的活化能 E_a , 吸附过程中 Gibbs 自由能 ΔG_m 和吸附焓 (热) ΔH_m 数值的大小来进行判断. 如文献 [9,10] 等通过有关数据处理与计算, 分别得到苯并三氮唑、甲基苯并三氮唑和异恶唑在 Cu 电极表面上的吸附焓 ΔH_m 分别为 -48.296, -48.644 和 -115 kJ/mol, 绝对值大于 40 kJ/mol 为化学吸附^[11], 因此, 认为其吸附均为化学吸附. 而 Ebenso 等^[12] 和王献群等^[6] 采用 E_a 来进行判断, 认为 $E_a < 80$ kJ/mol 均属于物理吸附, 大于 80 kJ/mol 均为化学吸附. 值得慎重考虑的是, 文献 [6] 通过计算分别得出 Cu 在 3 种席夫碱基四唑类化合物 (BIT, BIOHT, BIMMT) 体系中的腐蚀过程中的 E_a 分别为 52, 55.20 和 69.96 kJ/mol, 因它们的 E_a 值均小于 80 kJ/mol, 所以认为 BIT, BIOHT 和 BIMMT 在 Cu 表面上的吸附作用均属于物理吸附. 但是, 该文献还计算了这 3 种化合物在 Cu 表面上的吸附焓 ΔH_m , 其值分别为 -37.94, -41.03 和 -52.25 kJ/mol. 若以 ΔH_m 作为判断标准, 可知 BIT 为物理吸附, 而 BIOHT 与 BIMMT 为化学吸附. 此外, 文献 [13] 研究发现, 十二烷基苯磺酸根在 Al 表面的吸附是以物理吸附为主的混合吸附, 但该腐蚀过程中 E_a 值仅为 27.18—41.97 kJ/mol; 文献 [14] 也认为, 在 H₂SO₄ 腐蚀介质中, 邻二氮杂苯在钢表面上的吸附为化学吸附, 但该腐蚀过程中 E_a 仅为 55.24—59.63 kJ/mol. 因此, 以“活化能 $E_a < 80$ kJ/mol 均属于物理吸附, 而 $E_a > 80$ kJ/mol 均为化学吸附”作为判断标准太严格.

然而, 采用吸附吉布斯自由能 ΔG_m 来判断吸附特性时, 其判断标准也存在明显差异. 例如 Ek-Lisac 等^[8] 认为, $-\Delta G_m$ 在 20—40 kJ/mol 之间为物理吸附, $-\Delta G_m$ 大于 100 kJ/mol 为化学吸附, 通过计算得到咪唑在 Cu 电极表面上的 ΔG_m 为 -22.16 kJ/mol, 认为该过程为物理吸附. 而文献 [15—19] 认为 $-\Delta G_m$ 小于 20 kJ/mol 为物理吸附, $-\Delta G_m$ 大于 40 kJ/mol 为化学吸附, 介于 2 者之间的为物理化学混合吸附. 例如 De Souza^[15] 通过计算, 得到咖啡因在 Cu 表面的吸附 ΔG_m 为 -31.1 kJ/mol, 认为该过程包

含物理吸附和化学吸附; Ahamad^[16] 和 Dahmani^[17] 也采用 ΔG_m 对吸附行为进行了判断, 计算出在 HCl 介质中非索非那丁和胡椒碱缓蚀剂在软钢和 C38 钢表面的 ΔG_m 分别为 -40 和 -42.31 kJ/mol, 并认为它们为化学吸附.

从上述分析可知, 采用 E_a , ΔG_m , ΔH_m 3 个物理参数中的某一参数来对缓蚀剂的吸附特性进行判断, 虽然是一种较有效的手段, 但有时也存在某些偏差或缺陷. 如果能采用这 3 个物理参数分别来判定某一缓蚀剂在金属表面上的吸附行为, 并加以综合考虑, 将得出更加满意而可靠的结论. 因此, 本工作以咪唑和 2- 苯基-2- 咪唑啉为缓蚀剂, 以 H₂SO₄ 为腐蚀介质, 采用失重法和电化学方法研究其对 Cu 的缓蚀性能, 同时采用 E_a , ΔG_m 和 ΔH_m 对咪唑和 2- 苯基-2- 咪唑啉在 Cu 表面上的吸附特性进行判断, 并根据吸附特性, 进一步探讨咪唑和 2- 苯基-2- 咪唑啉在 Cu 表面上的吸附结构及其缓蚀机理.

1 实验方法

实验材料为紫 Cu, 纯度为 99.95%, 失重法实验 Cu 片尺寸为 11.0 mm×5.0 mm×0.2 mm, 电化学测试用的 Cu 电极直径为 1.5 mm. 咪唑纯度 ≥99.0%, 2- 苯基-2- 咪唑啉纯度 ≥98.0%, H₂SO₄ 纯度 98.0%, 所用水均为去离子水.

失重法测试前将 Cu 片试样用 4 μm 金相砂纸打磨光亮, 分别经去离子水、丙酮、无水乙醇清洗, 然后室温干燥待用. 酸性腐蚀介质为 5% H₂SO₄ 水溶液, 实验前通 15 min N₂ 以除去溶液中的 O₂. 在 (25±1) °C 将 Cu 片悬挂于腐蚀介质中浸泡 72 h, 取出后立即用硬橡皮擦除腐蚀产物, 并先后分别用去离子水、丙酮和无水乙醇清洗, 在恒温真空干燥箱中干燥清洗完毕的试片, 计算其缓蚀效率^[6].

采用 CHI660B 型电化学工作站进行电化学测试, 工作电极为 Cu 电极, 辅助电极为 Pt 电极, 面积为 1 cm×2 cm, 参比电极为饱和甘汞电极. 实验前 Cu 电极先用金相砂纸打磨, 再分别经去离子水、丙酮、无水乙醇清洗, 然后室温干燥待用. 实验前对电解液通 N₂ 除去溶液中的 O₂, 电化学测试温度为 (25±1) °C. 测定 Tafel 曲线时, 电位扫描幅度为自腐蚀电位 $E_{corr} \pm 150$ mV, 扫描速度为 1 mV/s. 电化学阻抗测试的交流激励信号幅值为 5 mV, 频率范围为 0.05 Hz—100 kHz, 稳定电位为开路电位.

根据 Tafel 曲线, 采用外推法^[20] 分别求得含有不同浓度咪唑和 2- 苯基-2- 咪唑啉在腐蚀介质中的腐蚀电流密度, 然后计算其缓蚀效率^[21].

采用电化学阻抗拟合软件 Zview 对 Nyquist 图中数据进行拟合, 得到等效电路中的传递电阻和界面电容, 然后计算其缓蚀效率^[22].

2 结果与讨论

2.1 缓蚀性能

2.1.1 失重法 表 1 为在 5% H_2SO_4 溶液中分别加入不同浓度咪唑和 2-苯基-2-咪唑啉对 Cu 片的缓蚀效率. 由表可知, 随咪唑浓度的增加, 缓蚀效率先增加, 并在 0.112 mol/L 时, 缓蚀效率达到最大值 68.6%, 这与 Ek-Lisac 等^[8] 的测试结果基本一致, 随后缓蚀效率减小. 然而, 随 2-苯基-2-咪唑啉浓度的增加, 其缓蚀效率一直增大, 但当浓度达到 0.052 mol/L 时, 继续增加其浓度, 缓蚀效率增加不大. 从表 1 还可以看出, 当 2-苯基-2-咪唑啉的浓度超过 0.026 mol/L, 其缓蚀效率均高于咪唑的缓蚀效率, 且其所用浓度均低于 0.112 mol/L. 因此, 2-苯基-2-咪唑啉对 Cu 的缓蚀效果优于咪唑.

2.1.2 极化曲线法 图 1 为在 5% H_2SO_4 溶液中, 分别加入不同浓度咪唑和 2-苯基-2-咪唑啉所测定的极化曲线, 采用外推法计算图 1 中各腐蚀曲线所对应的

自腐蚀电位和腐蚀电流密度以及缓蚀效率, 其结果见表 2.

由图 1 和表 2 可知, 与空白溶液相比, 加入 2-苯基-2-咪唑啉和咪唑 2 种化合物后, 不仅腐蚀电位发生不同程度的正移, 而且腐蚀电流密度也减小. 同时, 在咪唑体系中, 腐蚀电流密度随其在腐蚀介质中的浓度增加而减小, 而当浓度超过 0.112 mol/L 时, 腐蚀电流密度反而稍有增加; 但在 2-苯基-2-咪唑啉体系中, 腐蚀电流密度随其在腐蚀介质中的浓度增加而一直减小, 这与失重法测试的结果一致. 由图 1 还可以看出, 在整个阳极溶解过程, 与空白溶液相比, 加入咪唑和 2-苯基-2-咪唑啉所对应的腐蚀电流密度均减小, 表明咪唑和 2-苯基-2-咪唑啉对阳极过程有明显的抑制作用. 但在阴极去极化过程中, 对于咪唑体系, 当电位低于 -0.14 V 时, 咪唑对阴极去极化均有明显抑制作用; 而对于 2-苯基-2-咪唑啉体系, 当 2-苯基-2-咪唑啉的浓度大于 0.039 mol/L 时, 其对整个阴极去极化过程也均有明显抑制作用. 因此, 咪唑和 2-

表 1 失重法中不同浓度咪唑和 2-苯基-2-咪唑啉对 Cu 在 5% H_2SO_4 溶液中的缓蚀效率

Table 1 Inhibition efficiency η for Cu in 5% H_2SO_4 solution with addition of various concentrations of imidazole and 2-Phenyl-2-imidazoline by mass loss method

Material	Concentration, mol/L	Mass loss, mg	η , %
Imidazole	Blank	5.10	—
	0.028	3.20	37.3
	0.056	2.54	50.1
	0.085	2.20	56.9
	0.112	1.60	68.6
	0.140	2.03	60.1
2-Phenyl-2-imidazoline	Blank	5.70	—
	0.013	2.00	64.9
	0.026	1.70	70.2
	0.039	1.43	75.0
	0.052	1.19	79.0
	0.065	1.16	79.7

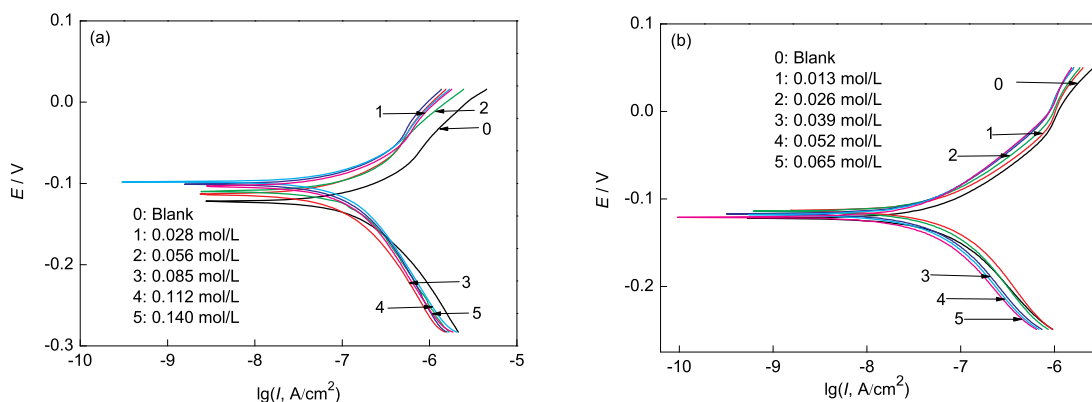


图 1 不同浓度咪唑和 2-苯基-2-咪唑啉对 Cu 电极在 5% H_2SO_4 溶液中的极化曲线

Fig.1 Polarization curves for Cu in 5% H_2SO_4 solution with various concentrations of imidazole (a) and 2-Phenyl-2-imidazoline (b) (E —potential, I —current density)

表 2 极化曲线中不同浓度咪唑和 2-苯基-2-咪唑啉对 Cu 在 5% H₂SO₄ 溶液中的自腐蚀电位、电流密度和缓蚀效率
Table 2 Free potential E_{corr} , corrosion current density I_{corr} and inhibition efficiency for Cu in 5% H₂SO₄ solution with various concentrations of imidazole and 2-Phenyl-2-imidazoline by polarization curve method

Material	Concentration, mol/L	E_{corr} , V	I_{corr} , $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	η , %
Imidazole	Blank	-0.1228	0.1778	-
	0.028	-0.1165	0.1122	36.9
	0.056	-0.1154	0.0891	49.9
	0.085	-0.1062	0.0708	60.2
	0.112	-0.1014	0.0491	72.4
	0.140	-0.1035	0.0631	64.5
2-Phenyl-2-imidazoline	Blank	-0.1228	0.1778	-
	0.013	-0.1134	0.0620	68.4
	0.026	-0.1143	0.0422	76.3
	0.039	-0.1176	0.0355	80.0
	0.052	-0.1182	0.0316	82.2
	0.065	-0.1214	0.0288	83.8

苯基-2-咪唑啉是以阳极型为主的混合型缓蚀剂。

2.1.3 电化学阻抗法 采用电化学阻抗技术研究了 Cu 分别在空白和加有 0.112 mol/L 咪唑和 0.052 mol/L 2-苯基-2-咪唑啉的 5% H₂SO₄ 溶液中的腐蚀行为, 其 Nyquist 图如图 2 所示, 等效电路见图 3. 采用 Zview 软件对 Nyquist 图数据的拟合结果见表 3.

由图 2 可知, 阻抗谱为不规则容抗弧, 说明 Cu 的腐蚀主要由电荷传递控制. 此外, 在空白溶液、分别加有咪唑和 2-苯基-2-咪唑啉的 H₂SO₄ 溶液中, 容抗弧半径依次增大, 这不仅表明 Cu 在 5% H₂SO₄ 溶液中的电荷传递电阻 R_1 依次增大, 而且 2-苯基-2-咪唑啉的缓蚀效果比咪唑的好. 其原因是, 咪唑或 2-苯基-2-咪唑

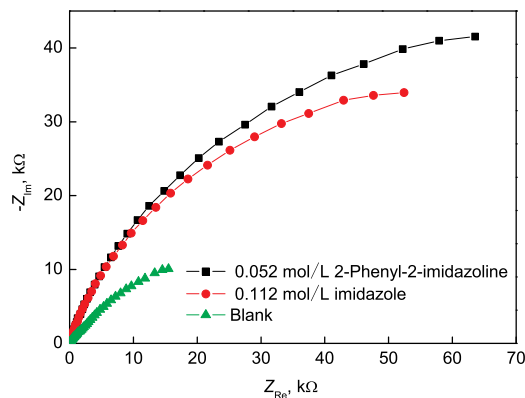


图 2 Cu 在未加和添加 0.112 mol/L 咪唑和 0.052 mol/L 2-苯基-2-咪唑啉的 5% H₂SO₄ 溶液中的 Nyquist 图

Fig.2 Nyquist plots for Cu in 5% H₂SO₄ solution with addition of 0.112 mol/L imidazole and 0.052 mol/L 2-phenyl-2-imidazoline (Z_{Re} —real part of impedance, Z_{Im} —imaginative part of impedance)

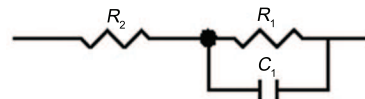


图 3 金属溶液界面等效电路图

Fig.3 Equivalent circuit for interface between metal and corrosive medium

(R_1 —charge transfer resistance, R_2 —solution resistance, C_1 —capacitance of the electrical double layer)

表 3 Cu 在未加和分别加有 0.112 mol/L 的咪唑和 0.052 mol/L 的 2-苯基-2-咪唑啉的 5% H₂SO₄ 溶液中的电化学阻抗参数

Table 3 Electrochemical impedance parameters for Cu in 5% H₂SO₄ without and with addition of 0.112 mol/L imidazole and 0.052 mol/L 2-Phenyl-2-imidazoline

Material	R_1 $\Omega \cdot \text{cm}^2$	C_1 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$	η %
Blank	15658	1873.10	-
Imidazole	52134	34.26	69.97
2-Phenyl-2-imidazoline	64381	28.32	75.68

啉分子的加入, 能取代原来吸附在 Cu 表面的 H₂O 而覆盖在 Cu 电极表面, 产生屏蔽效应而起到缓蚀作用. 由表 3 的拟合数据可知, 界面电容随着 2 种化合物的加入而减小. 其原因是, H₂O 的介电常数大于有机化合物的介电常数, 吸附在 Cu 电极的 H₂O 被有机化合物取代, 造成界面电容减小, 这与失重法和极化曲线结果一致.

2.1.4 温度对咪唑和 2-苯基-2-咪唑啉缓蚀性能的影响 为了研究温度对 2 种化合物缓蚀性能的影响, 分别测试了 30, 40, 50 和 60 °C 下, Cu 在未加和加有

表 4 不同温度下 Cu 在未加和分别加有 0.112 mol/L 咪唑和 0.052 mol/L 2-苯基-2-咪唑啉的 5% H₂SO₄ 溶液中的极化曲线参数

Table 4 Polarization curve parameters for Cu in 5% H₂SO₄ without and with addition of 0.112 mol/L imidazole and 0.052 mol/L 2-Phenyl-2-imidazoline obtained at different temperatures

Temperature, °C	Material	E_{corr} , V	I_{corr} , $\mu\text{A}/\text{cm}^2$
30	Blank	-0.1342	0.2555
	Imidazole	-0.1163	0.0825
	2-Phenyl-2-imidazoline	-0.1264	0.0506
40	Blank	-0.1463	0.3090
	Imidazole	-0.1326	0.1646
	2-Phenyl-2-imidazoline	-0.1236	0.1207
50	Blank	-0.1283	0.4473
	Imidazole	-0.1302	0.2852
	2-Phenyl-2-imidazoline	-0.1338	0.2266
60	Blank	-0.1142	0.6285
	Imidazole	-0.1485	0.4047
	2-Phenyl-2-imidazoline	-0.1502	0.3381

0.112 mol/L 咪唑和 0.052 mol/L 2-苯基-2-咪唑啉的 5% H₂SO₄ 溶液中的极化曲线, 并采用外推法求得各极化曲线所对应的腐蚀电位和腐蚀电流密度, 其结果见表 4.

因腐蚀过程可看作是一种 Arrhenius 反应过程, 其反应速率公式^[23]如下:

$$I_{\text{corr}} = A \exp(-E_a/(R_g T)) \quad (1)$$

式中, E_a 表示活化能, I_{corr} 表示腐蚀电流密度, A 表示指前因子, R_g 为气体常数, T 为温度. 将此式两边同时取自然对数, 以 $\ln I_{\text{corr}}$ 为纵坐标, 以 $1/T$ 为横坐标作图, 结果如图 4 所示. 由图中直线的斜率 ($-E_a/R_g$) 可得 Cu 在 5% H₂SO₄ 水溶液中腐蚀过程的 $E_a=24.56$ kJ/mol, 加入咪唑或 2-苯基-2-咪唑啉后, E_a 分别增大到 42.56 和 50.64 kJ/mol. 从活化能来看, 分别加入咪唑和 2-苯基-2-咪唑啉后, 腐蚀过程活化能增加, 需要克服较高的能量才能进行 Cu 的腐蚀, 因而有效地抑制了 Cu 的腐蚀反应. 同时 2-苯基-2-咪唑啉体系中活化能比咪唑体系中的要大, 因此, 其缓蚀效果更好, 这与失重法、极化曲线法和电化学阻抗法的研究结果均一致. 一般情况下, 发生物理吸附的活化能范围为 20—40 kJ/mol, 化学吸附的活化能范围为 40—80 kJ/mol^[15]. 因此, 咪唑和 2-苯基-2-咪唑啉 2 种化合物在 Cu 表面的吸附为化学吸附. 同时, 因温度升高, 咪唑和 2-苯基-2-咪唑啉对 Cu 的缓蚀效率均有一定程度的下降, 表明这 2 种化合物分子在 Cu 表面上也存在着一定程度的物理吸附行为. 因此, 咪唑和 2-苯基-2-咪唑啉 2 种分子在 Cu 电极表面的吸附包含物理和化学吸附, 以化学吸附为主. 值得注意的是, 如果采用 $E_a < 80$ kJ/mol 均属于物理吸附、大于

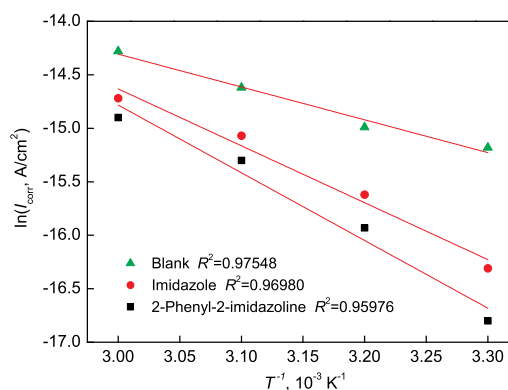


图 4 Cu 在未加和分别加入 0.112 mol/L 咪唑和 0.052 mol/L 2-苯基-2-咪唑啉的 5% H₂SO₄ 溶液中的 Arrhenius 曲线

Fig.4 Arrhenius plots for Cu in 5% H₂SO₄ without and with addition of 0.112 mol/L imidazole and 0.052 mol/L 2-Phenyl-2-imidazoline (R^2 —correlation coefficient)

80 kJ/mol 均为化学吸附的标准^[6,12]对本研究结果进行判断, 则咪唑和 2-苯基-2-咪唑啉 2 种化合物在 Cu 表面的吸附均为物理吸附. 为了说明此判断标准过于严格或不合理, 下面将进一步分别采用吸附 Gibbs 自由能 ΔG_m 和吸附焓 ΔH_m 对这 2 种化合物的吸附特性进行判断.

2.2 咪唑和 2-苯基-2-咪唑啉在 Cu 表面的吸附行为

为了研究咪唑和 2-苯基-2-咪唑啉在 Cu 表面的吸附行为, 采用失重法在 (25±1) °C 下测试所得的缓蚀效率 $\eta=\theta$ 代入 Langmuir 吸附等温式进行拟合^[24]:

$$Kc = \theta/(1 - \theta) \quad (2)$$

式中, K 为 Langmuir 常数, c 为缓蚀剂的浓度 (mol/L), θ 为表面覆盖度. K 与 ΔG_m 的关系为^[25]:

$$K = \exp(-\Delta G_m/(R_g T))/55.5 \quad (3)$$

以缓蚀效率 η 表示表面覆盖度 θ , 将 Langmuir 吸附等温方程变为:

$$c/\eta = c + 1/K \quad (4)$$

以 c/η 对 c 作图, 得到如图 5 所示的曲线图. 由图 5 可知, 实验数据与 Langmuir 吸附等温方程非常吻合, 咪唑和 2-苯基-2-咪唑啉的相关性系数分别为 0.94417 和 0.99869, 表明咪唑和 2-苯基-2-咪唑啉分子在 Cu 表面的吸附为单层吸附.

此外, 根据图 5 中 2 条直线的截距求得对应的 $1/K$, 再由式 (3) 计算出咪唑和 2-苯基-2-咪唑啉的 ΔG_m 分别为 -31.94 和 -40.10 kJ/mol. 由此结果可知, 咪唑和 2-苯基-2-咪唑啉的 ΔG_m 均是负值, 且 2-苯基-2-咪唑啉的 ΔG_m 明显小于咪唑的 ΔG_m , 表明等温等压下这 2 种缓蚀剂分子均可自发地吸附在 Cu 表面, 2-苯基-2-咪唑啉在 Cu 表面的吸附倾向比咪唑强. 文献 [15-19] 均认为 $-\Delta G_m$ 小于 20 kJ/mol 时为物理吸附, $-\Delta G_m$ 大于 40 kJ/mol 为化学吸附, 介于 2 者之间的为物理化学吸附. 由此可知, 咪唑分子在 Cu 表面的吸附包含物理和化学吸附, 且以化学吸附为主, 而 2-苯基-2-咪唑啉的吸附属于化学吸附. 这与采用 “ E_a 为 20—40 kJ/mol 的

是物理吸附, E_a 为 40—80 kJ/mol 的是化学吸附” 作为判断标准的结果一致, 而与 “ $E_a < 80$ kJ/mol 均属于物理吸附, 大于 80 kJ/mol 均为化学吸附” 作为判断标准的结果不一致.

吸附过程也可认为是一种 Arrhenius 反应过程, 根据 Arrhenius 方程:

$$K = A_1 \exp(-\Delta H_m/(R_g T)) \quad (5)$$

代入式 (2) 后取对数得到:

$$\lg[\theta/(1-\theta)] = \lg A_1 + \lg c - \Delta H_m/2.3R_g T \quad (6)$$

式中, A_1 是与温度无关的参数. 作 $\lg[\theta/(1-\theta)]$ 与 $1/T$ 的关系图, 结果如图 6 所示. 由直线斜率可分别获得咪唑和 2-苯基-2-咪唑啉在 Cu 表面的 ΔH_m , 根据 $\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m$, 可求出吸附熵 ΔS_m , 相关计算结果见表 5. 由表 5 可知, 咪唑和 2-苯基-2-咪唑啉的 ΔH_m 均为负值, 表明其在 Cu 表面的吸附过程是放热过程. 另外, 其 ΔS_m 值也是负值, 表明随着腐蚀过程的进行, 体系进入更有序的状态, 即形成定向吸附. 此外, 因咪唑和 2-苯基-2-咪唑啉在 Cu 上的吸附热均大于 40 kJ/mol, 表明其吸附特性均为化学吸附, 这与采用 ΔG_m 来判断吸附特性的结果基本一致. 此外, 这也与采用 “ E_a 为 20—40 kJ/mol 的是物理吸附, E_a 为 40—80 kJ/mol 的是化学吸附” 作为判断标准的结果一致, 而与 “ $E_a < 80$ kJ/mol 均属于物理吸附, 大于 80 kJ/mol

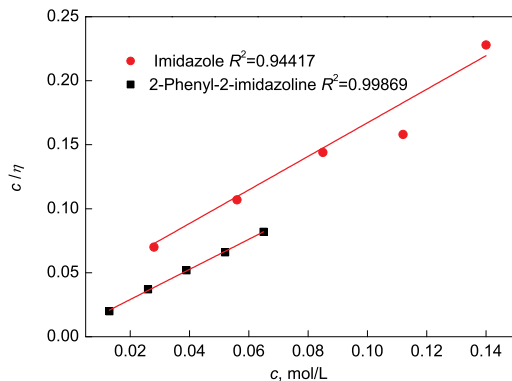


图 5 咪唑和 2-苯基-2-咪唑啉在 Cu 表面的 Langmuir 吸附等温曲线

Fig.5 Langmuir adsorption curves on Cu surface of imidazole and 2-Phenyl-2-imidazoline in 5% H_2SO_4 solution (c —concentration)

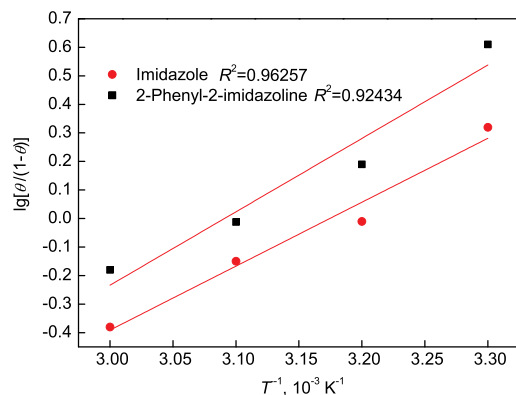


图 6 咪唑和 2-苯基-2-咪唑啉的 $\lg[\theta/(1-\theta)]$ 和 $1/T$ 关系图

Fig.6 Plots of $\lg[\theta/(1-\theta)]$ versus $1/T$ for imidazole and 2-Phenyl-2-imidazoline (θ —surface coverage)

表 5 咪唑和 2-苯基-2-咪唑啉在 Cu 表面的吸附热力学参数

Table 5 Adsorption thermodynamic values of imidazole and 2-Phenyl-2-imidazoline on Cu surface

Material	ΔG_m , kJ/mol	ΔH_m , kJ/mol	ΔS_m , J/(mol·K)
Imidazole	-31.94	-41.22	-30.97
2-Phenyl-2-imidazoline	-40.10	-47.32	-24.23

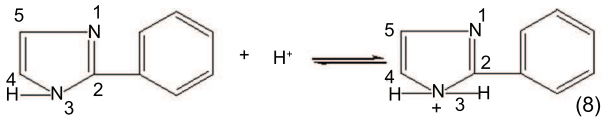
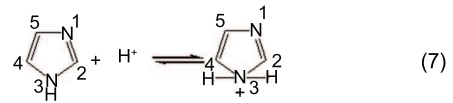
均为化学吸附”作为判断标准的结果相矛盾. 因此, 以“活化能 $E_a < 80 \text{ kJ/mol}$ 均属于物理吸附, 而 $E_a > 80 \text{ kJ/mol}$ 均为化学吸附”的判断标准太严格.

2.3 咪唑和 2-苯基-2-咪唑啉对 Cu 的缓蚀机理

有机缓蚀剂通过与金属表面的物理和化学吸附抑制金属腐蚀的发生. 吸附膜型缓蚀剂加入腐蚀介质中后, 通过吸附, 一方面改变了金属表面的电荷状态和界面性质, 使金属表面能量状态趋于稳定, 增加腐蚀反应的活化能, 以减缓腐蚀速度; 另一方面被吸附的缓蚀剂分子上的非极性基团能在金属表面形成一层疏水性保护膜, 阻碍与腐蚀反应有关的电荷或物质迁移, 也使腐蚀减小. 化学吸附的本质是金属表面或者被氧化的金属表面(金属原子或金属氧化物)存在空轨道, 而有机缓蚀剂分子结构中的极性基团原子(N, S 和 O)存在电子对或者缓蚀剂分子中存在具有给电子能力的 π 电子物质结构(双键、叁键和苯环基团等)^[26]. 因此, 缓蚀剂能向金属表面的空轨道提供电子或

电子对而形成配位键, 使缓蚀剂分子牢固地吸附在金属表面上.

在 H_2SO_4 溶液中, 咪唑和 2-苯基-2-咪唑啉分子均能与 H^+ 反应, 生成鎓离子, 其反应分别如下所示:



因此, 在酸性腐蚀介质中, 咪唑以咪唑分子和咪唑鎓离子 2 种形式存在. 图 7 和 8 分别为咪唑和 2-苯基-2-咪唑啉在 Cu 表面的吸附原理图. 因咪唑环上的 2 个 N 原子都存在孤对电子, 其均能与 Cu 电极表面的空轨道形成配位键, 形成图 7a 和 b 所示的化学吸附膜层; 因咪

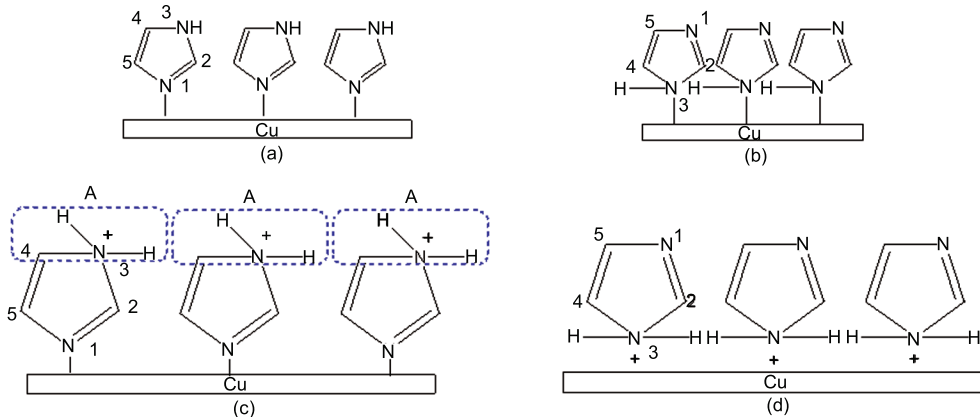


图 7 咪唑在 Cu 表面的吸附原理图

Fig.7 Schematic of adsorption for imidazole on Cu surface (A—hydrogen ion repellent region)

- (a) bond between Cu and N^1 atom
- (b) bond between Cu and N^3 atom
- (c) bond between Cu and N^1 atom of N-onium ion
- (d) physical adsorption of N-onium ion

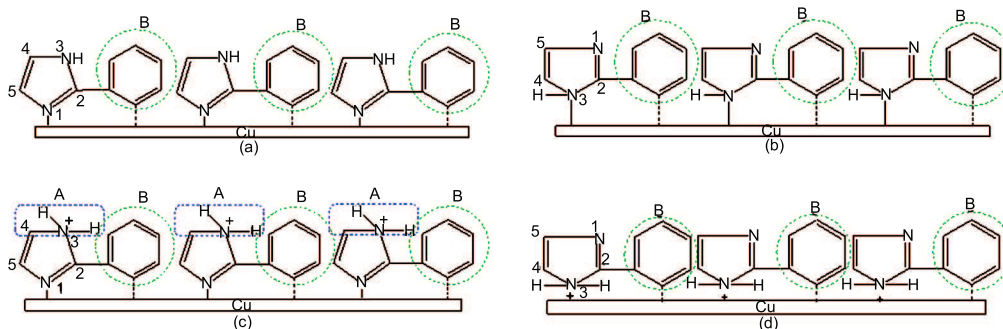


图 8 2-苯基-2-咪唑啉在 Cu 表面的吸附原理图

Fig.8 Schematic of adsorption for 2-Phenyl-2-imidazoline on Cu surface (A—hydrogen ions repellent region, B—hydrophobic region)

- (a) two bonds between Cu and N^1 atom and the phenyl
- (b) two bonds between Cu and N^3 atom and phenyl
- (c) two bonds between Cu and N^1 atom and phenyl of N-onium ion
- (d) two bonds between Cu and N-onium ion and phenyl

唑鎓离子中的另外一个 N 原子未与 H^+ 反应, 也存在孤对电子, 因而能形成图 7c 所示的化学吸附膜层. 一般而言, 唑鎓离子会以物理吸附的形式吸附在金属的表面上^[26], 因而可以认为咪唑鎓离子也会在 Cu 电极表面发生如图 7d 所示的物理吸附膜层. 由于 2- 苯基 2- 咪唑啉分子与咪唑分子的结构基本相似, 同时其含有给电子能力的 π 物质结构 (苯基), 也能向金属表面的空轨道提供电子而形成配位键, 这是 2- 苯基 2- 咪唑啉在 Cu 表面的吸附倾向比咪唑强的根本原因. 因此, 在酸性腐蚀介质中 2- 苯基 2- 咪唑啉缓蚀剂分子也会在 Cu 电极表面形成图 8 所示的 4 种主要吸附膜结构. 图 7 和 8 所示的吸附膜层结构, 改变了 Cu 电极表面的电荷状态和界面性质, 增加了腐蚀反应的活化能, 因而它们均能对 Cu 在酸性介质中的腐蚀具有抑制效应. 此外, 图 7c 和 8c 中的鎓离子 (A 区), 对腐蚀介质中的 H^+ 具有一定的排斥作用, 因此, 能阻止 H^+ 直接接触 Cu 表面, 从而抑制 Cu 的腐蚀行为. 与图 7 相比, 图 8 中吸附膜层结构中都存在非极性较强的疏水性基团 (B 区), 它能阻碍与腐蚀反应有关的电荷或物质迁移 (如 H_2O 分子), 这也使得腐蚀速度减小, 这是 2- 苯基 2- 咪唑啉的缓蚀效率比咪唑好的主要原因之一.

3 结论

(1) 在 5% H_2SO_4 溶液中, 咪唑和 2- 苯基 2- 咪唑啉对 Cu 的阳极过程和阴极去极化过程均具有一定的抑制作用, 且 2- 苯基 2- 咪唑啉对 Cu 的缓蚀性能比咪唑的强.

(2) 咪唑和 2- 苯基 2- 咪唑啉在 Cu 表面上的吸附过程为放热过程, 均为单层化学吸附, 且服从 Langmuir 吸附等温式.

(3) 与咪唑体系相比, 因 2- 苯基 2- 咪唑啉在 Cu 表面上形成化学吸附作用更强, 且其吸附膜层结构中含有非极性较强的疏水性基团, 因而 2- 苯基 2- 咪唑啉的缓蚀效果更好.

参考文献

- [1] Huvnh N, Bottle S E, Notoya T, Trueman A, Hinton B, Schweinsberg D P. *Corros Sci*, 2002; 44: 1257
- [2] He X K, Chen B Z, Zhang Q F. *J Chin Soc Corros Prot*, 2004; 24: 1
(何新快, 陈白珍, 张钦发. 中国腐蚀与防护学报, 2004; 24: 1)
- [3] Mihit M, El Issami S, Bouklah A, Bazzi L, Hammouti B, Addi A E, Salghi R, Kertit S. *Appl Surf Sci*, 2006; 252: 2389
- [4] Zhang D Q, Gao L X. *Corros Sci Prot Technol*, 2001; 13: 136
(张大全, 高立新. 腐蚀科学与防护技术, 2001; 13: 136)
- [5] Zhou J H, Li J N, Luo Z Y. *J South China Normal Univ*, 2009; 3: 70
(周建华, 李景宁, 罗志勇. 华南师范大学学报, 2009; 3: 70)
- [6] Wang X Q, Liu R Q, Zhu L Q, Gong J W. *Acta Phys Chim Sin*, 2007; 23: 21
(王献群, 刘瑞泉, 朱丽琴, 宫建伟. 物理化学学报, 2007; 23: 21)
- [7] Zhang X J, Liu R Q, Wang X Q. *Acta Phys-Chim Sin*, 2008; 24: 338
(张秀娟, 刘瑞泉, 王献群. 物理化学学报, 2008; 24: 338)
- [8] Ek-Lisac S E, Gazivoda A, Madzarac M. *Electrochim Acta*, 2002; 47: 4189
- [9] Liao D M, Yu P, Luo Y B, Song B, Yao L, Chen Z G. *J Chin Soc Corros Prot*, 2002; 22: 359
(廖冬梅, 于萍, 罗运柏, 宋斌, 姚琳, 陈志国. 中国腐蚀与防护学报, 2002; 22: 359)
- [10] Ali S A, El-Shareef A M, Al-Ghamdi R F, Saeed M T. *Corros Sci*, 2005; 47: 2659
- [11] Yin Y J. *Concise Course of Physical Chemistry*. Beijing: Higher Education Press, 2007: 293
(印永嘉. 物理化学简明教程. 北京: 高等教育出版社, 2007: 293)
- [12] Ebenso E E, Ekpe U J, Ita B I, Offiong O E, Ibok U J. *Mater Chem Phys*, 1999; 60: 79
- [13] Abd El Rehim S S, Amin M A, Moussa S O, Ellithy A S. *Mater Chem Phys*, 2008; 112: 898
- [14] Bouklah M, Benchat N, Hammouti B, Aouniti A, Kertit S. *Mater Lett*, 2006; 60: 1901
- [15] De Souza F S, Giacomelli C, Goncalves R S, Spinelli A. *Mater Sci Eng*, 2012; C32: 2436
- [16] Ahamad I, Prasad R, Quraishi M A. *J Solid State Electrochem*, 2010; 14: 2095
- [17] Dahmani M, Touhami A E, Al-Deyab S S, Hammouti B, Bouyanzer A. *Int J Electrochem Sci*, 2010; 5: 1060
- [18] Yazdzad A R, Shahrabi T, Hosseini M G. *Mater Chem Phys*, 2008; 109: 199
- [19] Atkins P W. *Physical Chemistry*. 6 Ed., Oxford: Oxford University Press, 1999: 857
- [20] Cao C N. *Electrochemistry of Corrosion*. Beijing: Chemical Industry Press, 1994: 66
(曹楚南. 腐蚀电化学. 北京: 化学工业出版社, 1994: 66)
- [21] Wang H L, Fan H B, Zheng J S. *Mater Chem Phys*, 2003; 77: 655
- [22] Tourir R, Cenoui M, Bakri M E, Touhami M E. *Corros Sci*, 2008; 50: 1530
- [23] Bouklah M, Hammouti B, Lagrenee M, Bentiss F. *Corros Sci*, 2006; 48: 283
- [24] Abiola O K, Otaigbe J O E. *Corros Sci*, 2009; 51: 2790
- [25] Tian H, Li W, Cao K, Hou B. *Corros Sci*, 2013; 73: 281
- [26] Wei B M. *Metal Corrosion Theory and Application*. Beijing: Chemical Industry Press, 1984: 266
(魏宝明. 金属腐蚀理论及应用. 北京: 化学工业出版社, 1984: 266)