

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 620.197.3

МОДИФИКАЦИЯ МЕДИ И МЕДНОГО СПЛАВА ДЕПОКОЛИНОМ
И 5-ХЛОР-1,2,3-БЕНЗОТРИАЗОЛОМ ИЗ НЕЙТРАЛЬНОГО ВОДНОГО
РАСТВОРА

© 2021 г. М. О. Агафонкина^{а,*}, О. Ю. Графов^а, Н. П. Андреева^а,
Л. П. Казанский^а, Ю. И. Кузнецов^а

^аРоссийская академия наук, Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина,
119071, Москва, Россия

*e-mail: agafonkina@inbox.ru

Поступила в редакцию 01.02.2021 г.

После доработки 13.04.2021 г.

Принята к публикации 16.04.2021 г.

Представлены результаты адсорбционных и электрохимических исследований соли 3,7,12,17-тетраметил-8,13-дивинил-2,18-дейтеропорфирина IX (депоколина) на сплаве МНЖ 5-1. Установлено, что модификация поверхности меди и сплава МНЖ 5-1 депоколином с последующей адсорбцией на ней 5-хлор-1,2,3-бензотриазола значительно увеличивает защитный эффект, который превышает таковой для каждого соединения в отдельности. Методами РФЭС и отражательной эллипсометрии доказан хемосорбционный характер взаимодействия депоколина с поверхностью сплава. Показано, что связь ингибитора с поверхностью меди или сплава происходит через карбоксильные группы депоколина, а порфириновый цикл не участвует в этом взаимодействии.

Ключевые слова: медь, сплав МНЖ 5-1, изотерма, порфирины, триазолы, эллипсометрия, РФЭС

DOI: 10.31857/S0044453721110029

Медь и медные сплавы благодаря своим технологическим свойствам нашли широкое применение в электронике и химической промышленности, машиностроении и художественном творчестве. В каждой из этих отраслей эксплуатация медных изделий происходит в присутствии веществ и в условиях, вызывающих коррозию металла. Один из перспективных методов ее предотвращения или замедления – применение ингибиторов коррозии (ИК) [1, 2]. Для получения ультратонких защитных покрытий используют органические соединения различных классов: триазолы, тетразолы и макроциклы [3–6].

Органические молекулы с развитыми π -электронными системами и электроотрицательными атомами такими как кислород, азот, сера и фосфор часто применяются как ИК. Известно, что на способность органической молекулы снижать скорость разрушения металлов влияют различные факторы: электронная структура, ароматичность, плоскостность и разветвленность молекулы. В связи с этим большой интерес в качестве ИК вызывают макрогетероциклические соединения, такие как порфирины и фталоцианины.

Эти соединения представляют собой плоские органические молекулы, в составе которых от четырех до восьми атомов азота в макроцикличе-

ском ядре, содержащем сопряженные π -электронные системы и ароматические кольца. Они обладают интенсивным оптическим поглощением в красной и ближней инфракрасной области солнечного спектра, что позволяет их использовать в разработке различных фотоэлектрических устройств [4, 5]. Физико-химические свойства и окислительно-восстановительная химия металлокомплексов протопорфиринов привели к использованию их в различных донорно-акцепторных системах, в которых они функционируют в различных фотокаталитических и электрокаталитических системах [6].

Макрогетероциклические соединения, такие как порфирины, фталоцианины и их координационные соединения, вводимые в стандартные электролиты для никелирования и гальванопокрытия сплавов Ni–Co и Ni–Fe, существенно улучшают качество покрытий [7]. Изучение адсорбции этих соединений методом эллипсометрии и РФЭС показало, что поверхность образца покрыта тонким слоем гидроксид никеля, на котором адсорбируется порфирин.

Макроциклы зарекомендовали себя как эффективные ИК углеродистой стали и других металлов в кислых средах. Наиболее часто их исследуют в растворах соляной кислоты, где уже при

Таблица 1. Состав меди М0 (ГОСТ 859-2014)

Cu + Ag	Bi	Fe	Ni	Zn	Sn	Sb	As	Pb	S	O
99.93	0.0005	0.004	0.002	0.003	0.001	0.002	0.001	0.003	0.003	0.04

Таблица 2. Состав сплава МНЖ 5-1 (ГОСТ 492-2006)

Ni + Co	Fe	C	Si	Mn	S	P	Cu	As	Pb	Zn	Sb	Bi	Sn
5–6.5	1–1.4	До 0.03	До 0.15	0.3–0.8	До 0.01	До 0.04	90.6–93.7	До 0.01	До 0.005	До 0.5	До 0.005	До 0.002	До 0.1

небольшой концентрации $C_{ин} < 1$ ммоль/л можно добиться высокой степени защиты стали $Z = 97\%$ [8]. В них фталоцианины и порфирины проявляют себя как ИК смешанного типа, снижая плотность тока анодной и катодной реакций.

В сернокислых средах металлокомплексы макроциклических соединений также проявляют защитные свойства. Например, в 0.1 н. растворе Na_2SO_4 медь защищается добавкой 1 ммоль/л комплекса Со(II) с 5,10,15,20-тетраакис(2-аминофенил)порфирина с эффективностью $Z = 97\%$ [9]. При адсорбции на углеродистой стали медно-го комплекса фталоцианина из 0.5 М раствора H_2SO_4 , содержащего $C_{ин} = 0.8$ г/л при комнатной температуре обеспечивается $Z = 82\%$, а при $60^\circ C$ – даже 97% [10].

В работе Фенга с соавт. [11] проведено сравнительное изучение скорости формирования и степени защиты тетрафенилпорфирина и его хлорзамещенного: тетра-(4-хлорфенил)порфирина. Показано, что введение атома хлора способствует ускорению адсорбции вещества на поверхности, но негативно влияет на степень защиты. В хлоридных средах порфирины и их производные также обеспечивают высокую степень защиты, предотвращая за счет своих размеров доступ Cl^- к поверхности защищаемого металла [12]. В нейтральных средах тетрафенилпорфирин может быть ИК магния в 3.5%-ном растворе NaCl с pH 7. Гравиметрические и электрохимические исследования показали значительное снижение скорости коррозии и $Z = 84\%$ [13]. Интересно, что при увеличении температуры, как и в работе [10], наблюдается возрастание Z до 90% при $60^\circ C$.

Способность димегина, т.е. динатриевой соли дикарбоновой кислоты [2,4-ди(1-метоксиэтил)-дейтеропорфирина IX] ингибировать активное растворение низкоуглеродистой стали, меди и никеля при очень низких $C_{ин}$ (до 10 мкмоль/л) связана с формированием комплексных соединений с катионами металлов [14, 15]. На этих металлах димегин показал высокую адсорбируемость, защитное и пассивирующее действие.

Депокولين, исследуемый нами, недавно изучался в нейтральном растворе [15]. Оказалось, что при $C_{ин} = 0.25$ ммоль/л он стабилизирует пассив-

ное состояние меди в боратном буфере, содержащем 10 ммоль/л NaCl. Обработка его раствором медных пластин при $C_{ин} = 1$ ммоль/л в течение 5 мин при комнатной температуре с последующим переносом их в камеру влажности, обеспечивает 22 суток защиту от коррозионных поражений.

Цель настоящей работы – выявление закономерностей электрохимического поведения сплава МНЖ 5-1 в боратном буферном растворе (pH 7.4) в присутствии депоколина, а также сравнение полученных результатов с аналогичными ранее полученными данными на меди. При этом будут изучены адсорбция депоколина на сплаве и влияние предварительной модификации поверхности сплава депокотином на последующую адсорбцию известного ИК металлов 5-хлор-1,2,3-бензотриазола (5-хлор-БТА) и защитные свойства такой пленки на меди, а также ее сплаве в хлоридсодержащем буферном растворе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Строение адсорбционных слоев и защитное действие депоколина исследовали на электродах и пластинах из меди М0 (табл. 1) и сплава МНЖ 5-1 (табл. 2). Основным компонент изучаемого сплава – медь.

В качестве фонового электролита использовали боратный буферный раствор без (для РФЭС и эллипсометрических измерений) и с добавлением 0.01 М NaCl марки “ч.д.а.” (для электрохимических измерений). Буферные растворы готовили из реактивов марки “х.ч.” или “ч.д.а.”, на бидистиллированной воде.

В работе использовали коммерческий депокотин – 3,7,12,17-тетраметил-8,13-дивинил-2,18-дейтеропорфирин IX (CAS – Number 50865-01-5, Sigma Aldrich) (рис. 1).

Для приготовления концентратов, расчетное количество ИК растворяли в боратном буферном растворе и перемешивали на магнитной мешалке в течение 30–40 мин без нагревания. Рабочие растворы готовили постепенным разбавлением концентратов боратным буфером до необходимых концентраций. Величины pH растворов определяли при помощи прибора ЭКСПЕРТ-pH.

Анодные поляризационные кривые получали на электроде из МНЖ 5-1 (площадью 0.5 см^2) и меди (площадью 0.19 см^2) в электрохимической ячейке с разделенными электродными пространствами на компьютеризированном потенциостате IPC-PRO MF (Россия, ИФХЭ РАН). Перед экспериментом рабочий электрод зачищали на наждачных бумагах различной зернистости 400–2500 и обезжиривали ацетоном. Потенциалы электрода (E) измеряли относительно хлорид-серебряного электрода, затем пересчитывали на нормальную водородную шкалу. Вспомогательный электрод – пирографит.

Для удаления воздушнообразованной оксидной пленки рабочий электрод катодно поляризовали 15 мин в хлоридсодержащем буферном растворе при $E = -0.60 \text{ В}$, затем потенциостат отключали до установления потенциала свободной коррозии $E_{\text{кор}}$ и вводили раствор депоколина. После установления нового значения $E_{\text{кор}}$ в течение 15 мин снимали анодные поляризационные кривые со скоростью сканирования потенциала 0.2 мВ/с . Потенциал локальной депассивации ($E_{\text{пт}}$) определяли по резкому росту тока на поляризационной кривой с дальнейшей визуальной идентификацией питтинга на поверхности электрода. Погрешность в измерении $E_{\text{пт}}$ составляет $\pm 0.01 \text{ В}$. Защитный эффект ИК определяли как разность между $E_{\text{пт}}$ в растворах его и фона: $\Delta E = E_{\text{пт}}^{\text{ин}} - E_{\text{пт}}^{\text{фон}}$.

При поляризационных измерениях с предварительной модификацией поверхности электрода эксперимент проводили, как и описано выше – катодная поляризация при $E = -0.60 \text{ В}$, затем выдержка электрода (15 мин) в боратном буфере до установления на нем $E_{\text{кор}}$. Далее в раствор вводили депоколин (5 мкмоль/л или 0.2 ммоль/л), и электрод выдерживали в таком растворе 15 мин для формирования адсорбционного слоя ИК. После этого электрод извлекали из ячейки, а раствор в ней заменяли на боратный буфер, содержащий $0.01 \text{ М NaCl} + 0.06, 0.20, 0.40 \text{ ммоль/л}$ 5-хлор-БТА, в который снова погружали электрод. После адсорбции этого ИК в условиях свободной коррозии в течение 15 мин снимали анодную поляризационную кривую со скоростью сканирования потенциала 0.2 мВ/с .

Способность депоколина адсорбироваться на поверхности электродов изучали методом отражательной эллипсометрии (МОЭ) [16]. В рабочей ячейке с боратным буфером находится электрод, на котором потенциал поддерживается с помощью потенциостата (PAR model 173). Перед измерением адсорбции электрод зачищали на наждачных бумагах зернистости 1000 и 2500, полировали на фетре взвесью оксида алюминия до зеркального блеска и промывали дистиллированной водой. После этого с поверхности электрода, погружен-

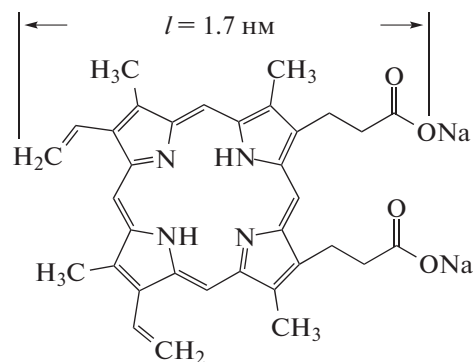


Рис. 1. Структурная формула депоколина (3,7,12,17-тетраметил-8,13-дивинил-2,18-дейтеропорфирин IX) с указанием длины его молекулы $l = 1.7 \text{ нм}$

ного в боратный буфер с pH 7.40, удаляли воздушно-образованный оксид 15 мин катодным восстановлением его при $E = -0.60 \text{ В}$. Для придания стабильного состояния поверхности электрода ее окисляли 35–40 мин в боратном буфере при $E = 0.0 \text{ В}$, формируя на ней пленку оксида Cu(I). Постоянство оптических параметров после окисления электрода позволяет изучать адсорбцию ИК. Для этого в ячейку вводят концентрат ингибитора и фиксируют изменения эллипсометрического угла Δ во времени.

Изотерму адсорбции получали, построив зависимости $\delta\Delta$ от $C_{\text{ин}}$. Когда при добавлении очередной порции ингибитора угол Δ перестает меняться, это соответствует степени заполнения $\Theta \rightarrow 1$. Полученные изотермы адсорбции исследуемых соединений адекватно описываются полным уравнением Темкина [17]:

$$\Theta = \frac{1}{f} \ln \frac{1 + n^{-1} B_{\text{max}}(C - C_0)}{1 + n^{-1} B_{\text{min}}(C - C_0)}, \quad (1)$$

где f – фактор энергетической неоднородности поверхности, характеризующий изменение энthalпии адсорбции с заполнением поверхности, C – концентрация в объеме раствора адсорбирующегося ИК (моль/л); C_0 – минимальное значение концентрации ИК, с которого начинают фиксироваться эффекты адсорбции, в данном случае – изменения эллипсометрического параметра; n – молярная концентрация воды, $n = 55.5 \text{ моль/л}$; B_{max} и B_{min} – константы адсорбционного равновесия, соответствующие самым высоким и самым низким значениям свободной энергии адсорбции ($-\Delta G_a^0$):

$$B_{\text{max}(\text{min})} = \exp[-\Delta G_{a,\text{max}(\text{min})}/RT], \quad (2)$$

здесь R – газовая постоянная, T – абсолютная температура. Величины f , B_{max} , и B_{min} – неизвестные параметры.

Эллипсометрическим методом можно определить толщину оксида и адсорбированной пленки. Из решения основного уравнения эллипсометрии следует, что в области малых толщин (до 10 нм) изменения эллипсометрического угла сдвига фаз Δ пропорциональны толщине пленки d :

$$d = -\alpha\delta\Delta = -\alpha(\Delta - \Delta_0), \quad (3)$$

где α – коэффициент пропорциональности; Δ_0 – значение угла, относящееся к исходной поверхности; Δ – текущее значение угла. Если во время эксперимента угол Δ уменьшается, то толщина пленки на поверхности электрода увеличивается (адсорбция), а, если $\delta\Delta > 0$ – пленка становится тоньше или происходит ее растворение (десорбция).

Рентгенофотоэлектронные (РФЭ) спектры поверхностных слоев регистрировали на спектрометре OMICRON ESCA+ (OMICRON, ФРГ). Давление в камере анализатора OMICRON ESCA+ поддерживалось не выше 8×10^{-10} мбар, источником излучения служили как Al-, так и Mg-аноды (энергия излучения 1486.6 и 1253.6 эВ, соответственно, мощность 300 Вт). Энергия пропускания анализатора составляла 20 эВ. Для учета зарядки образцов, положение РФЭ-пиков стандартизировали по пику C1s углеводородных загрязнений (примеси из атмосферы), энергия связи $E_{св}$ которого была принята равной 285.0 эВ. Разложение спектров на составляющие проводили в программе UNIFIT 2009 после вычитания фона, определенного по методу Ширли [18]. Положение пика определяли с точностью ± 0.1 эВ. Соотношения элементов вычисляли, используя интегральные интенсивности под пиками с учетом сечений фотоионизации σ соответствующих электронных оболочек [19], с введенными поправками, полученными при анализе соединений с известной стехиометрией. Интегральные интенсивности пиков РФЭ-спектров были определены в программе Unifit. С использованием программы XPS MultiQuant [20] были рассчитаны толщины слоев, формируемых на поверхности с учетом средней длины свободного пробега электронов λ , определяемой по формуле Кампсона и Сиха [21].

Образцы для исследований методом РФЭС представляли собой пластины из сплава МНЖ 5-1 размером 10×20 мм, которые шлифовались наждачной бумагой (1000), затем (2500), полировались алмазной пастой (TedPella, inc. 0.25 мкм) до зеркального блеска, обезжиривались этанолом, отмывались в ультразвуковой ванне. При изучении адсорбции образцы погружались в раствор депоколина с концентрацией 1 мкмоль/л и выдерживали от 1 мин до 24 ч при $E_{кор}$ и при $E = 0.0$ В от 1 до 8 ч. Для сходимости экспериментальных данных на каждое время экспозиции были проанализированы три образца. После экспонирования

поверхность образцов тщательно отмывали струей дистиллированной воды, отмывали в ультразвуковой ванне и переносили в камеру предварительной откачки спектрометра.

Для исследования количественного и качественного состава пленок, формирующихся на поверхности металлических образцов в присутствии ингибитора, были проанализированы спектры C1s, O1s, N1s, Cu2p, CuL₃M₄₅M₄₅ (CuL-MM), Ni2p_{3/2}, Fe2p_{3/2}-электронов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Поляризационные потенциодинамические измерения

Как показано в [15] при $C_{инн} = 0.10$ ммоль/л депоколина наблюдается снижение плотности тока пассивации меди, но величина $E_{пт}$ при этом уменьшается, что указывает на ослабление пассивной пленки. При увеличении $C_{инн}$ образуется менее дефектная пленка ИК, и при $C_{инн} = 0.25$ ммоль/л плотность тока пассивации уменьшается в 90 раз по сравнению с фоновым раствором, а при $C_{инн} = 2$ ммоль/л защитный эффект достигает $\Delta E = 0.16$ В.

Как следует из анодных поляризационных кривых сплава МНЖ 5-1 в боратном буфере, содержащем 0.01 М NaCl (рис. 2), добавка депоколина при $C_{инн} = 0.15$ ммоль/л увеличивает $E_{кор}$ не более, чем на 0.02 В, хотя $E_{пт}$ электрода увеличивается значительной. При этом первый максимум плотности тока пассивации уменьшается, уже начиная с $C_{инн} = 2.5$ мкмоль/л, а второй – со 100 мкмоль/л. Самопроизвольный переход сплава в пассивное состояние наблюдается при $C_{инн} \geq 0.15$ ммоль/л. Обращает на себя внимание высокая чувствительность $E_{пт}$ сплава к очень малым добавкам депоколина, его защитный эффект ΔE при $C_{инн} = 2.5, 100$ и 150 мкмоль/л, соответственно, составляет 60, 230 и 260 мВ. Она проявляется при добавке ИК в раствор даже в 4000 раз меньше, чем концентрация хлорида натрия.

Если сравнивать результаты электрохимических измерений на меди и сплаве, то можно заметить, что для перевода МНЖ 5-1 в пассивное состояние необходима концентрация депоколина ниже по сравнению с медью в 6 раз, т.е. на меди – 1.0 ммоль/л депоколина, а на сплаве – 0.15 ммоль/л. Это логично, так как сплав содержит в своем составе интерметаллические включения железа и никеля, которые играют немаловажную роль при его активном растворении. Возможно, что формирование комплексов порфирина с поверхностными катионами железа и никеля облегчает защиту сплава при более низких концентрациях ИК, чем в случае пассивации самой меди.

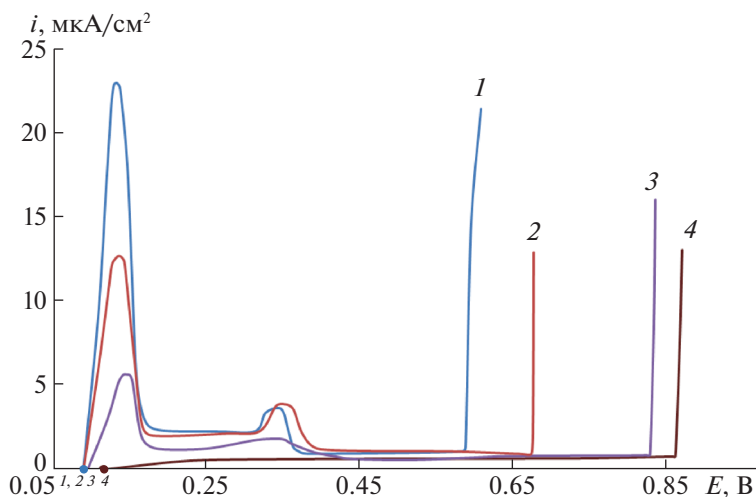


Рис. 2. Анодные поляризационные кривые сплава МНЖ 5-1 в боратном буфере с добавками 0.01 М NaCl (1) и депоколина: 2 – 0.0025, 3 – 0.10, 4 – 0.15 ммоль/л.

Макроциклическая ароматическая и многоцентровая структура депоколина, аналогичная молекуле димегина, может также выступать модификатором поверхности металла (сплава) для облегчения последующей адсорбции другого гетероциклического ИК, в частности 5-хлор-БТА. Такие исследования проводились на меди [15] в нейтральном буфере, где модификатором поверхности выступал димегин, а вторым ингибитором – 1,2,3-бензотриазол (БТА). Наблюдалось усиление адсорбции БТА, которое было связано с латеральным взаимодействием ароматических систем обоих ИК, упрочняющее адсорбцию БТА, на электроде покрытом “островками” адсорбированного димегина. В настоящей работе предпринята попытка усилить защитное действие 5-хлор-БТА на меди и ее сплаве с учетом возможности межмолекулярных взаимодействий ароматических систем с сопряженными связями в адсорбционном слое.

Для электрохимических исследований на меди (рис. 3) использовали депоколин с $C_{\text{инн}} = 0.20$ ммоль/л и 5-хлор-БТА с $C_{\text{инн}} = 0.20$ и 0.40 ммоль/л. Из поляризационных кривых видно, что при $C_{\text{инн}} = 0.20$ ммоль/л потенциал меди в случае депоколина $E_{\text{кор}} = 0.17$ В, а для 5-хлор-БТА при $C_{\text{инн}} = 0.40$ ммоль/л $E_{\text{кор}} = 0.19$ В. При этих $C_{\text{инн}}$

за счет образования труднорастворимого комплекса с Cu(I) практически полностью подавляются оба пика на поляризационной кривой. При пассивации меди 5-хлор-БТА не обладает высокой эффективностью: в препятствии депассивации меди хлоридами: при $C_{\text{инн}} = 0.40$ ммоль/л значение $\Delta E = 0.08$ В и даже при $C_{\text{инн}} = 1.5$ ммоль/л оно достигает лишь 0.16 В (табл. 3). Предварительная модификация поверхности депоколином с последующей адсорбцией 5-хлор-БТА позволяет не только достичь полной пассивации меди, но и значительно увеличить защитный эффект: величина ΔE выше, чем для этих ингибиторов в отдельности.

Как следует из анодных поляризационных кривых сплава МНЖ 5-1 (рис. 4), адсорбция на электроде, предварительно модифицированном адсорбцией депоколина из боратного раствора с низкой концентрацией $C_{\text{инн}}$ (5 мкмоль/л) приводит к полному подавлению анодного пика, хотя сам 5-хлор-БТА при столь низкой концентрации ($C_{\text{инн}} = 0.06$ ммоль/л) его увеличивает. Кроме того, она значительно увеличивает $E_{\text{пт}}$ по сравнению с электродом без обработки модификатором. В этом случае ΔE составляет ~0.40 В, что выше, чем для меди.

Таблица 3. Влияние депоколина, 5-хлор-БТА и их последовательной композиции на защитный эффект ΔE меди в растворе

Величина	Депоколин	5-хлорБТА		Послойно: депоколин и 5-хлор-БТА	
		0.20	0.40	0.20 + 0.20	0.20 + 0.40
$C_{\text{инн}}$, ммоль/л	0.20	0.20	0.40	0.20 + 0.20	0.20 + 0.40
ΔE , В	0.04	0.01	0.08	0.10	0.20

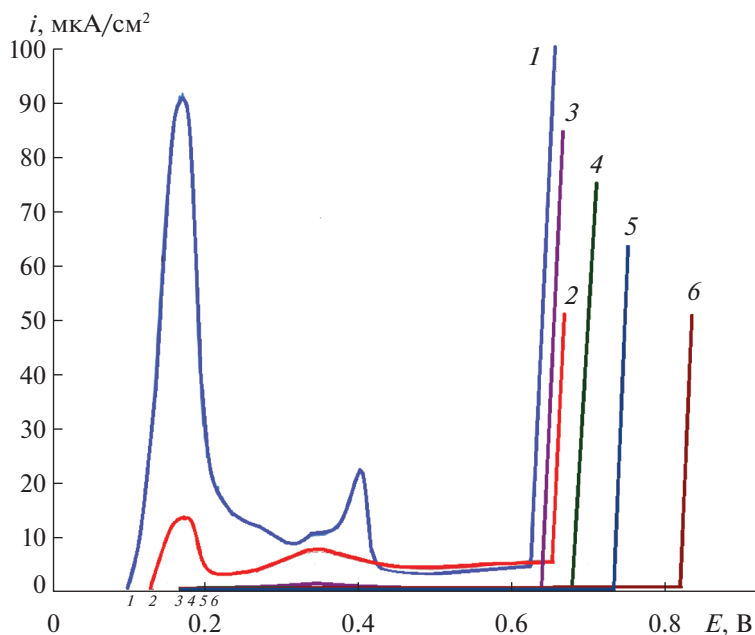


Рис. 3. Анодные поляризационные кривые меди в боратном буфере, содержащем 0.01 М NaCl (1) и ИК (в ммоль/л): 2 – 0.20 депоколина, 3 – 0.20 5-хлор-БТА, 4 – 0.40 5-хлор-БТА, 5 – послойно 0.20 депоколина и 0.20 5-хлорБТА; 6 – послойно 0.20 депоколина и 0.40 5-хлорБТА.

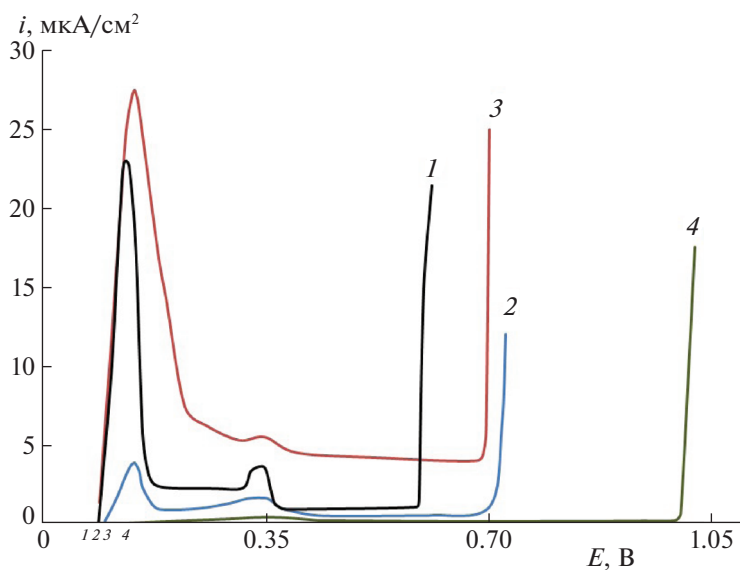


Рис. 4. Анодные поляризационные кривые сплава МНЖ 5-1 в боратном буфере, содержащем 0.01 М NaCl (1) и с добавками ИК: 2 – 0.005 ммоль/л депоколина, 3 – 0.06 ммоль/л 5-хлорБТА, 4 – послойно 0.005 ммоль/л депоколина + 0.06 ммоль/л 5-хлорБТА.

Таким образом, депоколин может действовать как ИК при очень низких значениях $C_{ин}$, особенно совместно с другими соединениями. Процесс ингибирования коррозии напрямую связан с адсорбцией ИК на защищаемой им поверхности. Закономерности адсорбции исследуемых соединений из водного раствора *in situ* можно устано-

вить с помощью МОЭ. В связи этим нами изучено адсорбционное взаимодействие депоколина с медью и сплавом МНЖ 5-1 при контролируемом потенциале электрода в нейтральном буферном растворе.

На рис. 5 представлена зависимость $(-\delta\Delta)$ от логарифма концентрации депоколина на поверх-

ности сплава МНЖ 5-1 и меди (а) и соответствующие изотермы адсорбции (б). Депоколин на окисленной поверхности сплава при $E = 0.0$ В начинает адсорбироваться в области концентраций $\lg C$ [моль/л] = -12.5 , что на 4 порядка ниже, чем на самой меди, и его адсорбция адекватно описывается полным уравнением Темкина, т.е. уравнением (1). Определив величину $B_{\max} = 8.69 \times 10^{11}$ л/моль, получили значение свободной энергии адсорбции ($-\Delta G_{a,\max}^0$) = 78 кДж/моль, что практически на 10 кДж/моль выше, чем на окисленной поверхности меди (68 кДж/моль).

Из изменений Δ при адсорбции вещества (рис. 5) можно определить толщины образующихся монослоев депоколина на поверхности МНЖ 5-1 и меди. При $E = 0.0$ В на электроде образуется оксидная пленка. Для монослоя депоколина на сплаве коэффициент $\alpha = 0.77$ нм/град, а для меди $\alpha = 0.89$ нм/град. Из уравнения (3) получаем, что на окисленной поверхности МНЖ 5-1 и меди $d \approx 0.35 \pm 0.05$ нм. Сравнивая толщину формирующегося монослоя d и длину молекулы депоколина l , рассчитанную через длины связей их составляющих (рис. 1), можно предположить, что депоколин адсорбируется с большим наклоном к поверхности обоих металлов. Длины химических связей, участвующих в образовании комплексного соединения с поверхностными катионами металлов электрода, составляют 0.154 нм для С–С-связей, 0.11 нм для С–Н-связи, 0.143 нм для С–О- и 0.140 нм для –С=C–.

Дополнительную информацию к ранее полученным результатам РФЭС-исследований адсорбционных слоев депоколина на поверхности окисленной меди, представленным нами в [15], можно получить, проводя аналогичные исследования на окисленном сплаве МНЖ 5-1.

Согласно спектрам $\text{Cu}2p$ -электронов (рис. 6а), медь находится в металлическом [22] и купритном [23] состояниях, так как между пиками спин-орбитального расщепления не наблюдаются сателлиты, характерные для Cu^{2+} [24]. Спектр $\text{Cu}2p$ -электронов в данном случае малоинформативен, поскольку энергии связи для упомянутых выше состояний практически совпадают друг с другом, в то время как на оже-спектре CuLMM -электронов (рис. 6б) данные состояния хорошо различимы.

Металлические включения железа и никеля, в основном, находятся в оксидном и гидроксидном состояниях. Спектр $\text{Fe}2p_{3/2}$ -электронов (рис. 7а) можно разложить на три составляющих: пик с положением 710.1 эВ, соответствующий FeO [25, 26], пик с энергией связи 712.3 эВ, соответствующий FeO(OH) , а также третий пик, относящийся к сателлиту Fe(II) с положением 715.1 эВ. На спектре $\text{Ni}2p_{3/2}$ -электронов (рис. 7б) наблюдаются три пика, соответствующие металлическому

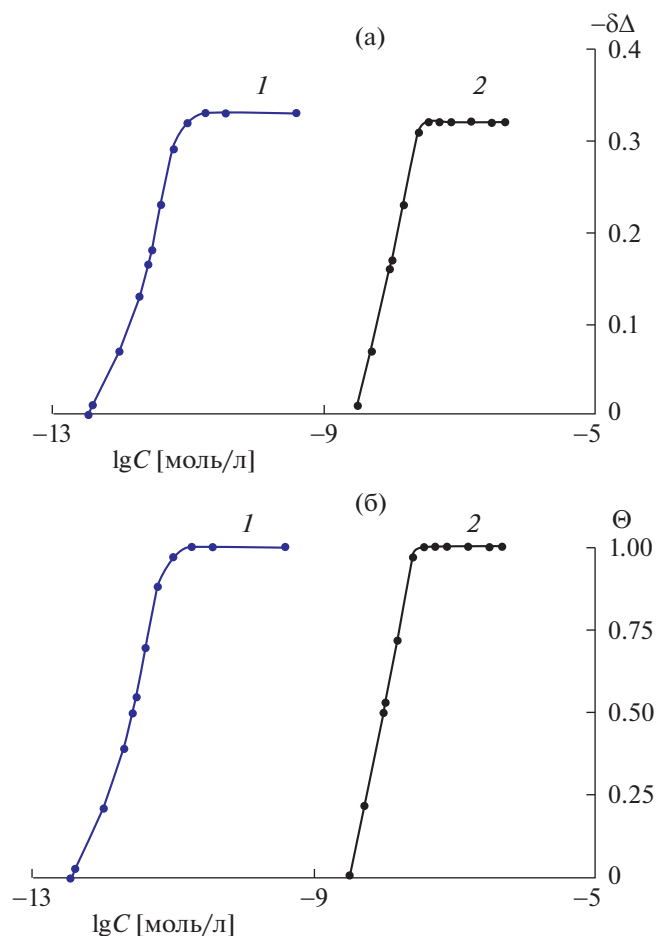


Рис. 5. Зависимости изменения эллипсометрического угла ($-\delta\Delta$) от $C_{\text{ин}}$ (а) для депоколина на сплаве МНЖ 5-1 (1) и на поверхности меди (2) при $E = 0.0$ В и соответствующие им изотермы адсорбции (б) в боратном буфере pH 7.40.

состоянию Ni^0 с положением 852.2 эВ [27], оксиду никеля NiO [28] с положением 854.4 эВ, а также гидроксиду никеля с положением 856.2 эВ [29, 30]. Из результатов анализа образцов можно сделать вывод об адсорбции депоколина в основном на окисленной поверхности сплава.

Адсорбция депоколина на поверхности сплава МНЖ 5-1 подтверждается наличием двух пиков азота равной интенсивности на спектре $\text{N}1s$ -электронов (рис. 8а), которые можно соотнести с протонированными (400.1 эВ) и непротонированными (398.8 эВ) атомами азота порфиринового цикла. В свою очередь, эти пики указывают на неучастие атомов азота в образовании металло-комплекса. Спектр углерода $\text{C}1s$ -электронов (рис. 8б) можно разделить на три составляющих. Один пик с энергией связи 285 эВ соответствует $-\text{CH}_2-$ углеводородам. Другой пик с $E_{\text{св}} = 286.3$ эВ соответствует CN связям в молекуле депоколина и третий пик с $E_{\text{св}} = 288.4$ эВ указывает на нали-

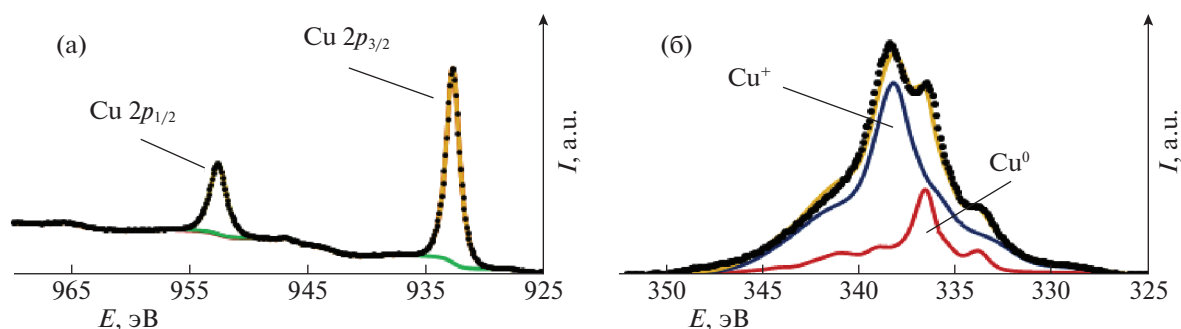


Рис. 6. Спектры $Cu2p$ - (а) и $CuLMM$ -электронов (б) образца сплава МНЖ 5-1 после выдержки в растворах депоколина в течение 6 ч при $E_{кор}$.

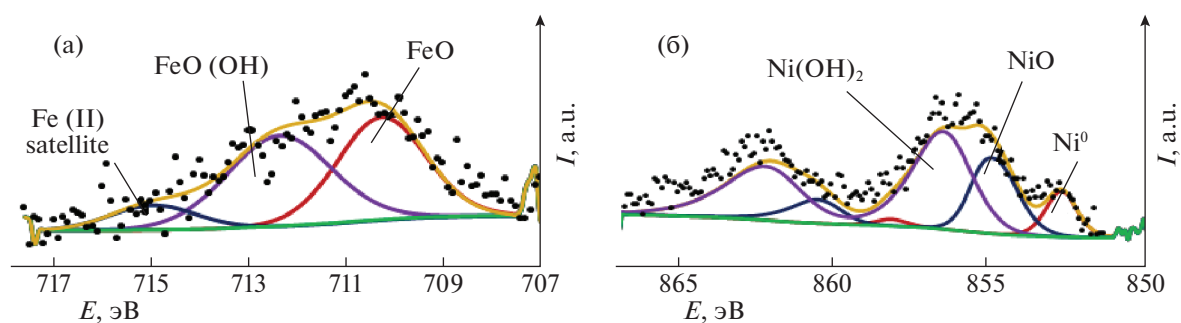


Рис. 7. Спектры $Fe2p_{3/2}$ - (а) и $Ni2p_{3/2}$ -электронов (б) образца сплава МНЖ 5-1 после выдержки в растворах депоколина в течение 6 ч при $E_{кор}$.

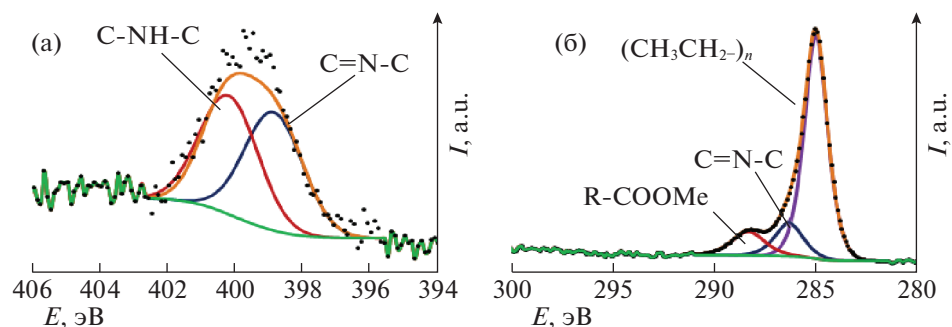


Рис. 8. Спектры $N1s$ - (а) и $C1s$ -электронов (б) образца сплава МНЖ 5-1 после выдержки в растворе депоколина в течение 6 ч при $E_{кор}$.

чие связи между карбокси-группами депоколина и поверхностными атомами металла.

РФЭС-исследования адсорбционных слоев депоколина на сплаве МНЖ 5-1 показали, что, как и в случае меди, его адсорбция протекает за счет образования химической связи между карбоксильными группами и поверхностными атомами металла. Спектры поверхности образцов при $E = 0.0$ В подобны спектрам при $E_{кор}$, но в первом случае происходит более быстрое заполнение поверхности ИК. Формирование хемосорбированного слоя при $E_{кор}$ происходит за 6 ч, в то время как при $E = 0.0$ В – за 4 ч. Толщина слоя депоколина на сплаве согласуется с данными эллипсометрических исследований и составляет $\sim 0.30 \pm 0.03$ нм ($E = 0.0$ В) и 0.36 ± 0.06 нм ($E_{кор} =$

$= 0.12$ В), что указывает на монослойное заполнение им поверхности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, депоколин является эффективным пассиватором медного сплава МНЖ 5-1 в боратном буфере, содержащем 0.010 моль/л NaCl, подавляя его анодное растворение уже при $C_{ин} \geq 0.15$ ммоль/л. Он заметно препятствует локальной депассивации сплава при добавке ИК в раствор, даже в 4000 раз меньше, чем концентрация хлорида натрия. Адсорбция депоколина из нейтрального буферного раствора (рН 7.40) на окисленной поверхности меди и сплава МНЖ 5-1 адекватно описывается уравнением Темкина с

величинами свободной энергии адсорбции ($-\Delta G_{a\max}^0$) = 68 и 78 кДж/моль, соответственно. Это указывает на хемосорбционный характер взаимодействия депоколина с поверхностью.

Предварительная модификация поверхности меди и сплава МНЖ 5-1 адсорбцией депоколина значительно облегчает пассивацию этих металлов последующей адсорбцией 5-хлор-БТА в нейтральном хлоридном растворе и увеличивает их защиту от локальной депассивации. Согласно данным РФЭС-исследований, связь депоколина с поверхностью сплава происходит за счет атомов кислорода обеих карбоксильных групп, а порфириновое кольцо не участвует в образовании металлокомплекса на электроде.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 20-03-00101).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kuznetsov Yu.I., Kazansky L.P.* // Russ. Chem. Rev. 2008. V. 77. № 3. P. 219. doi.org/https://doi.org/10.1070/RC2008v077n03ABEH003753
2. *Finšgar M., Milošev I.* // Corrosion Science. 2010. V. 52. № 9. P. 2737. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.05.002
3. *Antonijević Milan M., Milić Snežana M., Petrović Marija B.* // Ibid. 2009. V. 51. P. 1228. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.03.026
4. *Rio Y., Rodríguez-Morgade M.S., Torres T.* // Org. Biomol. Chem. 2008. V. 6. P. 1877. https://doi.org/10.1002/chin.200836268
5. *Martínez-Díaz M.V., De la Torre G., Torres T.* // Chem. Commun. 2010. V. 46. P. 7090. https://doi.org/10.1039/c0cc02213f
6. *Bottari G., Trukhina O., Ince M., Torres T.* // Coord. Chem. Rev. 2012. V. 256. P. 2453–2477. https://doi.org/10.1016/j.ccr.2012.03.011
7. *Андреева Н.П., Ларионов А.В., Графов О.Ю. и др.* // Коррозия: материалы, защита. 2016. № 10. С. 22. *Andreeva N.P., Larionov A.V., Grafov O.Yu. et al.* Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces, 2018. V. 54. № 7. P. 1276–1283. https://doi.org/10.1134/S2070205118070031
8. *Aoki I.V., Guedes I.C., Maranhao S.L.A.* // J. Appl. Electrochem. 2002. V. 32. P. 915. https://doi.org/10.1023/A:1020506432003
9. *Lokesh Koodlur S., De Keersmaecker Michel, Elia Alic et al.* // Corrosion Sci. 2012. V. 62. P. 73. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.04.037
10. *Valle-Quitana J.C., Dominguez-Patiño G.F., Gonzalez-Rodriguez J.G.* // Hindawi Publishing Corporation IS-RN Corrosion Volume 2014, Article ID 945645, 8 pages.
11. *Feng Y., Chen S., Guo W. et al.* // J. Electroanal. Chem. 2007. V. 602. P. 115. https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2006.12.016
12. *Singh A., Lin Y., Quraishi M.A. et al.* // Molecules. 2015. V. 20. P. 15122. https://doi.org/10.3390/modules200815122
13. *Hu J., Huang D., Zhang G. et al.* // Corrosion Sci. 2012. V. 63. P. 367. https://doi.org/10.1149/2.021206esl
14. *Kuznetsov Yu.I., Agafonkina M.O., Andreeva N.P., Kazansky L.P.* // Ibid. 2015. V. 100. P. 535–543. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.08.028
15. *Grafov O.Yu., Kazansky L.P., Dubinskaya S.V., Kuznetsov Yu.I.* // Int. J. Corros. Scale Inhib. 2019. V. 8. № 3. P. 549. https://doi.org/10.17675/2305-6894-2019-8-3-6
16. *Аззам Р., Башара Н.* Эллипсометрия и поляризованный свет. М.: Мир, 1981. 583 с.
17. *Агафонкина М.О., Андреева Н.П., Кузнецов Ю.И., Тимашев С.Ф.* // Журн. физ. химии. 2017. Т. 91. № 8. С. 1294. https://doi.org/10.7868/S0044453717080027
18. *Shirley D.A.* // Phys. Rev. B. 1972. V. 5. P. 4709. doi:10.1103/Phys.Rev.B.72.245319
19. *Scofield H.* // J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 1976. V. 8. P. 129.
20. *Mohai M.* // Surf. Interface Anal. 2004. V. 36. P. 828. https://doi.org/10.1002/sia.1775
21. *Cumpson P.J., Seah M.P.* // Ibid. 1997. V. 25. P. 430. https://doi.org/10.1002/(SICI)1096-9918(199706)25:6<430::AID-SIA254>3.0.CO;2-7
22. *Battistoni C., Mattogno G., Paparazzo E., Naldini L.* // Inorg. Chim. Acta. 1985. V. 102. № 1. P. 1–3. https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)89066-0
23. *Dube C.E., Workie B., Kounaves S.P., Robbat A. et al.* // J. Electrochem. Soc. 1995. Vol. 142. №10. P. 3357–3365.
24. *McIntyre N.S., Cook M.G.* // Anal. Chem. 1975. V. 47. № 13. P. 2208. https://doi.org/10.1021/ac60363a034
25. *McIntyre N.S., Zetaruk D.G.* // Ibid. 1977. V. 49. № 11. P. 1521. https://doi.org/10.1021/ac50019a016
26. *Hawn D.D., De Koven B.M.* // Surface and Interface Analysis. 1987. V. 10. P. 63. https://doi.org/10.1002/sia.740100203
27. *Lian K., Kirk D.W., Thorpe S.J.* // Electrochimica Acta. 1992. V. 37. P. 2029. https://doi.org/10.1016/0013-4686(92)87119-K
28. *Khawaja E., Salim M., Khan M. et al.* // J. Non-Crystalline Solids. 1989. V. 110. P. 33. https://doi.org/10.1016/0022-3093(89)90179-8
29. *Bianchi C.L., Cattania M.G., Villa P.* // Appl. Surf. Sci. 1993. V. 70. P. 211. https://doi.org/10.1016/0169-4332(93)90429-F
30. *Dickinson T., Povey A.F., Sherwood P.M.A.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1: Phys. Chem. in Condensed Phases. 1977. № 73. P. 327. https://doi.org/10.1039/F19777300327