

УДК 620.197.3

Адсорбция и защитные свойства 5-алкилсульфонил-3-амино-1,2,4-триазолов на цинке в нейтральном хлоридном растворе¹

Н.П. Андреева и М.О. Агафонкина*

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4

*E-mail: magafonkina10@gmail.com

Абстракт

Изучено адсорбционное, защитное и пассивирующее действие замещенных триазолов, а именно, 5-нонилсульфонил-3-амино-1,2,4-триазола и 5-пропилсульфонил-3-амино-1,2,4-триазола на окисленной поверхности цинка в нейтральном буферном растворе.

Показано, что более высокими величинами свободной энергии адсорбции ($-\Delta G_{a, \max}^0$) на цинке при $E = 0,2$ В обладают анионы 5-нонилсульфонил-3-амино-1,2,4-триазола в сравнении с 3-амино-1,2,4-триазолом. Величины свободной энергии адсорбции, рассчитанные по полной изотерме Темкина составляют 83 и 82 кДж/моль для 5-нонилсульфонил-3-амино-1,2,4-триазола и 5-пропилсульфонил-3-амино-1,2,4-триазола, соответственно. Такие высокие значения свободных энергий достоверно предполагают хемосорбционное взаимодействие этих органических анионов с окисленной поверхностью цинка.

Ключевые слова: цинк, пассивность, адсорбция, триазол, замещенные триазолы, свободная энергия адсорбции, хемосорбция, эллипсометрия.

Поступила в редакцию 06.08.2025 г.; После доработки 14.08.2025 г.; Принята к публикации 20.08.2025 г.

doi: [10.61852/2949-3412-2025-3-3-28-37](https://doi.org/10.61852/2949-3412-2025-3-3-28-37)

¹ Работа выполнена в рамках Госзадания при финансовой поддержке Минобрнауки России «Развитие физико-химических основ процессов коррозии металлов и сплавов и методов их защиты» (регистрационный номер 125012200581-1)

Введение

Цинк является одним из наиболее важных цветных металлов, который находит широкое применение в металлических покрытиях. Цинк и изделия с цинковым покрытием быстро корродируют во влажных средах с образованием белого продукта коррозии. Для защиты цинка применяются специальные органические соединения, называемые ингибиторами коррозии (ИК) [1–3]. Для ингибирования процесса коррозии цинка и оцинкованной стали в нейтральных, слабых кислотных и щелочных растворах используют различные органические реагенты, содержащие фосфор, азот или серу. Изучение влияния органических добавок на скорость коррозии цинка в нейтральных и кислых растворах долгое время были предметом интереса многих исследователей и актуальны в настоящий момент [4, 5].

Некоторые производные пиразола, замещенные N-арилпирролы, хинолины и триазолы, производные этаноламина, ароматические гидроксильные соединения отмечены в литературе как ингибиторы коррозии для цинка в различных средах [2, 3, 5–8]. Было установлено, что эти соединения образуют защитный слой или пленку на поверхности, способную изолировать корродирующий металл от агрессивных компонентов среды.

В аэрированном 0,5 М растворе хлорида натрия [9] Арамаки обнаружил, что 1,2,3-бензотриазол (БТА) образует на поверхности цинка полислои, состоящие, предположительно, из полимерного комплекса $[Zn(БТА)_2]_n$. С использованием рентгено-фотоэлектронной спектроскопии было доказано формирование данного защитного комплекса. БТА при концентрации $C_{ин} > 0,1$ ммоль/л проявляет более высокие защитные свойства, чем 8-гидроксихинолин или бензоат натрия, однако он уступает S-октил-3-тиопропионату натрия [9].

Усиление защитной способности БТА наблюдается в двух случаях: первое – изменение структуры молекулы введением в нее заместителей, изменяющих электронную плотность триазольного цикла [10], второе – создание смесей на основе БТА либо его замещенных [11–13].

Изучение смеси гептаноата натрия и толилтриазола (ТТА) в работе [13] показало, что может быть создана интересная альтернатива минеральным маслам для формирования очень тонкого защитного слоя на цинке для подавления образования «белой ржавчины». Предложен простой механизм образования пленки на цинке: после первоначального окисления цинка до катионов Zn^{2+} кислородом, присутствующим в растворе, на металле путем соосаждения ТТА/гептаноат образуется тонкий металлический защитный слой. Согласно электрохимическим результатам, гептаноат-анионы предпочитают оказывать ингибирующее влияние на анодную реакцию, образуя нерастворимый и гидрофобный слой цинкового мыла. Помимо нерастворимости и пленочного характера пленки, соединение ТТА/гептаноат действует как эффективный барьер выделения кислорода на цинке и резко снижает скорость его восстановления.

Изучение адсорбции на цинке ИК класса производных триазолов, являющихся экологически безопасными для окружающей среды, будет проведено в настоящей работе. Методом эллипсометрии *in situ* будет изучена адсорбция триазола и его замещенных на окисленной поверхности цинка, вычислена величина свободной энергии адсорбции и высказано предположение о природе связи ингибитора с поверхностью цинка. Проведение поляризационных измерений позволит судить о пассивирующей и защитной способности соединений в нейтральном хлоридном растворе, содержащем анионы Cl^- .

Материалы и методы

Изучение анодного поведения триазолов проводилось в боратном буферном растворе pH 7,4, приготовленном на дистиллированной воде. Растворы ИК готовили в боратном буферном растворе. Способность выбранных для исследования соединений снижать токи активного растворения или самопроизвольно пассивировать цинк изучали потенциодинамическим методом при снятии анодных поляризационных кривых. Эксперимент проводили на электроде из цинка марки Ц1 [14] с содержанием Zn – 99,975%, примесей Fe, Al, Cu, Sn, Pb, Cd, As – до 0,025%.

Исследования адсорбции на окисленной поверхности цинка проводили на ручном эллипсометре RR2000 в электрохимической ячейке, которая одновременно позволяет поддерживать заданный потенциал электрода E от потенциостата и измерять эллипсометрический угол Δ . Потенциалы E электрода в растворе измеряли относительно хлоридсеребряного электрода сравнения, в статье их величины приведены в пересчете на стандартный водородный электрод. Перед исследованием цинковый электрод катодно восстанавливали при $E = -0,9$ В в течение 15 мин, затем скачком переводили в анодную область $E = 0,2$ В. Время окисления электрода 120–150 минут.

При толщине $d \leq 10$ нм однородной пленки справедливы уравнения, которые позволяют перейти от изменений Δ к степени заполнения поверхности Θ [15]:

$$d = \alpha(\Delta - \Delta_0) \quad (1)$$

где α – коэффициент пропорциональности, Δ_0 – значение эллипсометрического угла для исходной поверхности, Δ – значение эллипсометрического угла во время эксперимента. Чтобы получить изотерму адсорбции аниона ИК, в ячейку с боратым буфером pH 7,4 добавляли порциями концентрат изучаемого ИК. Для каждой $C_{\text{ин}}$ угол Δ уменьшается во времени и через 90–120 мин перестает меняться. Таким образом, определяем разницу углов ($-\delta\Delta = \Delta - \Delta_0$) для построения изотермы адсорбции. Значение $C_{\text{ин}}$, при которой угол Δ начинает меняться, соответствует началу изотермы. Величина $C_{\text{ин}}$, при которой изменение угла Δ прекращается после добавления очередной порции ИК, соответствует формированию первого условного монослоя. Для этой концентрации степень заполнения поверхности $\Theta \rightarrow 1$ [15].

Экспериментальная зависимость изменения угла $(-\delta\Delta)$ от $\log C_{\text{ин}}$ перестраивается в изотерму адсорбции $\Theta = f(\ln C)$ и рассчитывается свободная энергия адсорбции $(-\Delta G_a^0)$.

Адсорбция ИК адекватно описывается полным уравнением Темкина [16]:

$$\Theta = \frac{1}{f} \ln \frac{1 + C \cdot B_{\max}}{1 + C \cdot B_{\min}} \quad (2)$$

где f – фактор неоднородности поверхности, характеризующий изменение энтальпии адсорбции с заполнением поверхности; $B_{\max}$ и $B_{\min}$ – константы адсорбционного равновесия, соответствующие самым высоким и самым низким значениям энергии адсорбции. Величина B связана со свободной энергией адсорбции $(-\Delta G_a^0)$ соотношением:

$$B_{\max, \min} = \exp[-\Delta G_{a, \max(\min)}^0 / RT] \quad (3)$$

При определении $(-\Delta G_{a, \max}^0)$ и $(-\Delta G_{a, \min}^0)$, коэффициента f , $B_{\max}$ и $B_{\min}$ использовали методику, описанную ранее в [16].

Анодные поляризационные кривые снимали на компьютеризированном потенциостате *IPC-PRO MF* (Россия). Для этого электрод из цинка площадью $0,64 \text{ см}^2$ помещали в электрохимическую ячейку с разделенными электродными пространствами. Рабочий электрод перед опытом зачищали на наждачных бумагах различной зернистости и обезжиривали ацетоном. Потенциалы электрода (E) измерялись относительно хлорид-серебряного электрода и пересчитывали на нормальную водородную шкалу. Вспомогательный электрод – пирографит. Поляризационные исследования проводили при предварительном катодном восстановлении электрода. Для удаления оксидной пленки, образованной на воздухе, проводили катодную поляризацию электрода в хлоридсодержащем буферном растворе pH 7,4 при $E = -0,9 \text{ В}$ в течение 900 сек, затем потенциостат отключали до установления потенциала свободной коррозии $E_{\text{кор}}$, через 900 сек вводили исследуемые ИК. После установления нового значения $E_{\text{кор}}$ снимали поляризационные кривые со скоростью развертки потенциала $0,2 \text{ мВ/с}$. Потенциал питтингообразования ($E_{\text{пт}}$) определяли по резкому росту тока на поляризационной кривой с последующей визуальной идентификацией питтинга на поверхности электрода. Погрешность в измерении $E_{\text{пт}}$ равна $\pm 0,01 \text{ В}$.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Формирование защитных слоев на цинке связано с адсорбцией ингибиторов на поверхности металла, которую изучали оптическим методом *in situ* эллипсометрией. Адсорбция 1,2,4-триазола и его производных исследовалась на окисленной поверхности цинка при $E = 0,2 \text{ В}$ (Рисунок 1) в нейтральном буферном растворе. Из

измерений эллипсометрического угла от концентрации соединений строим изотерму адсорбции (Рисунок 1б). Из этой изотермы можно определить величину свободной энергии адсорбции ($-\Delta G_{a,\max}^0$), выявить характер взаимодействия соединения с поверхностью образца и сделать предположение об ориентации аниона в условном монослое.

Адсорбция 1,2,4-триазола на окисленном цинке начинается в области концентраций 1 мкмоль/л и уже при $C_{\text{ин}} = 10$ мкмоль/л наступает предельное заполнение поверхности анионами ингибитора [17]. Расчет свободной энергии адсорбции ($-\Delta G_{a,\max}^0$) по ур. (2) дает величину 44 кДж/моль, что уже говорит о возможной хемосорбции вещества на поверхности металла (Таблица).

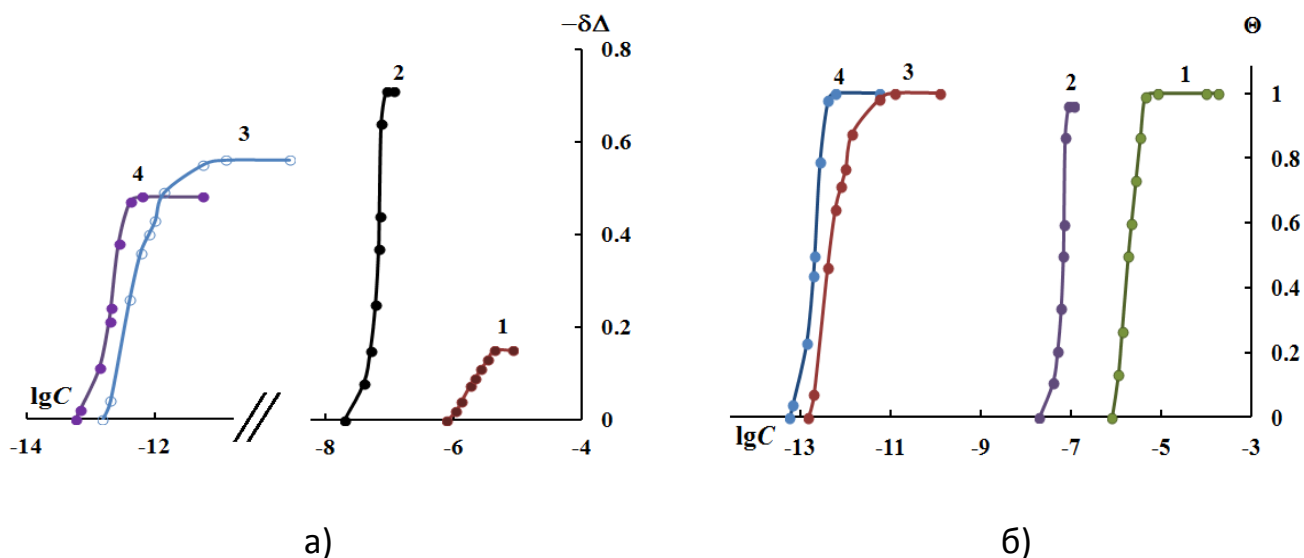


Рисунок 1. Зависимость изменения эллипсометрического угла (Δ) (а) и степени заполнения поверхности (Θ) (б) от логарифма концентрации 1,2,4-триазола (1), 3-АТ (2), 5-С₃Н₇SO₂-3-АТ (3) и 5-С₉Н₁₉SO₂-3-АТ (4) на окисленной поверхности цинка при $E = 0,2$ В в боратном буферном растворе pH 7,4.

Введение в структуру 1,2,4-триазола группы $-\text{NH}_2$ в 3 положение усиливает адсорбцию соединения на 2 порядка в сравнении с самим 1,2,4-триазолом. При этом значение ($-\Delta G_{a,\max}^0$) = 50 кДж/моль, что превышает незамещенное соединение на 6 кДж/моль и также свидетельствует в пользу химического взаимодействия аниона 3-АТ с поверхностью цинка (Таблица).

Дальнейшее усложнение структуры 3-АТ введением алкилсульфогруппы в 5 положение очень сильно сказывается на начале изотермы (Рисунок 1, зависимость 3 и 4), происходит сдвиг влево по оси логарифма концентраций на 7 порядков в сравнении с 1,2,4-триазолом и на 5 порядков – с 3-АТ. Значения ($-\Delta G_{a,\max}^0$) = 82 кДж/моль для 5-С₃Н₇SO₂-3-АТ и ($-\Delta G_{a,\max}^0$) = 83 кДж/моль для 5-

$C_9H_{19}SO_2$ -3-АТ превышают незамещенное соединение почти в 2 раза и также подтверждает хемосорбцию их анионов на поверхности цинка.

Таблица. Адсорбционные характеристики изотерм для 1,2,4-триазола, 3-АТ, 5- $C_3H_7SO_2$ -3-АТ и 5- $C_9H_{19}SO_2$ -3-АТ на окисленной поверхности цинка в боратном буферном растворе pH 7,4: минимальные и максимальные значения B , $-\Delta G_{a,max}^0$, фактора энергетической неоднородности f и толщины условного монослоя d .

ИК	$B_{i,max}$ л/моль	$B_{i,min}$ л/моль	$-\Delta G_{a,min}^0$, кДж/моль	$-\Delta G_{a,max}^0$, кДж/моль	f	d , нм
1,2,4-триазол	$8,63 \cdot 10^5$	$2,40 \cdot 10^5$	41	44	1,28	0,1
3-АТ	$6,20 \cdot 10^8$	$2,26 \cdot 10^8$	46	50	1,64	0,5
5- $C_3H_7SO_2$ -3-АТ	$4,43 \cdot 10^{12}$	$3,24 \cdot 10^{11}$	75	82	1,62	0,36
5- $C_9H_{19}SO_2$ -3-АТ	$6,7 \cdot 10^{12}$	$1,9 \cdot 10^{12}$	80	83	1,26	0,3

Ранее нами в работе [7] эллипсометрическим методом был определен комплексный показатель преломления цинка $N = n - ik$, где n – действительная часть, k – коэффициент поглощения, i – мнимая единица. При потенциале $E = -0,9$ В в боратном буферном растворе, где согласно диаграмме Пурбе на поверхности цинка нет оксидов, $N_{Zn} = 3,66 - 5i$. При переключении потенциала из катодной области «скачком» в анодную $E = 0,2$ В из измерений эллипсометрических углов нами был определен комплексный показатель преломления оксида $N_{окс} = 1,62 - 0,4i$ и его толщина. В нейтральном растворе толщина оксида достигает ≈ 4 нм. Толщины оксидов и адсорбционных пленок вычислялись по программе *Spreadsheet Ellipsometry*. Коэффициент α в ур. (1) равен 0,65 нм/град. Если предположить, что для всех замещенных триазолов показатель преломления лежит в пределах от 1,67 до 1,70 (средний показатель преломления для органических молекул), то можно оценить толщину d адсорбированного монослоя этих молекул.

Применяя ур. (1), получили толщины условных монослоев для трех изученных соединений (Таблица). Информация о толщине условного монослоя позволяет предположить расположение аниона триазола в адсорбционном слое: 1,2,4-триазол, 5- $C_3H_7SO_2$ -3-АТ и 5- $C_9H_{19}SO_2$ -3-АТ адсорбируются на окисленном цинке в положении, близком к плоскому, а 3-АТ в наклонном к поверхности положении [17].

Поляризационные измерения на цинке в хлоридном (0,01 моль/л) буферном растворе проводились с добавками самого эффективного по величине свободной энергии адсорбции ($-\Delta G_{a,max}^0$) ингибитора, а, именно, 5- $C_9H_{19}SO_2$ -3-АТ.

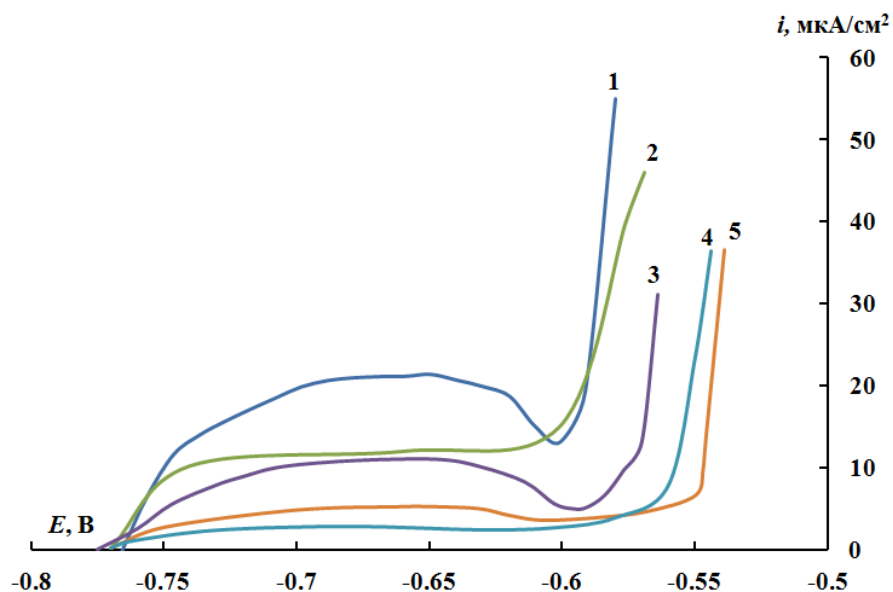


Рисунок 2. Анодные поляризационные кривые цинка в боратном буферном растворе pH 7,4 с 10 ммоль/л NaCl (1) и добавками $C_9H_{19}SO_2-3-AT$ в ммоль/л: 2 – 0,014, 3 – 0,037, 4 – 0,8, 5 – 2,0.

Анодные поляризационные кривые цинка в боратном буфере с добавкой 0,01 М хлорида натрия и разных концентраций 5- $C_9H_{19}SO_2-3-AT$ представлены на Рисунке 2. При $C_{ин} = 0,014$ ммоль/л происходит снижение токов активного растворения цинка без облагораживания $E_{пт}$. Дальнейшее увеличение $C_{ин}$ до 0,8 ммоль/л приводит к увеличению $E_{пт}$ до $-0,56$ В, а для $C_{ин} = 2,0$ ммоль/л до $-0,54$ В, что на 0,05 В положительнее фонового значения.

Выводы:

1. Триазол и его производные 5- $C_3H_7SO_2-3-AT$ и 5- $C_9H_{19}SO_2-3-AT$ адсорбируются на окисленной поверхности цинка при $E = 0,2$ В с величинами свободных энергий адсорбции, рассчитанных по полной изотерме Темкина 82 и 83 кДж/моль, соответственно. Такие высокие значения свободных энергий адсорбции достоверно свидетельствуют в пользу хемосорбции этих соединений на поверхности цинка.
2. Поляризационные измерения цинка в боратном буферном растворе с добавкой хлорида натрия показали, что 0,8 ммоль/л 5- $C_9H_{19}SO_2-3-AT$ самопроизвольно пассивируют цинковый электрод и сдвигают потенциал локальной депассивации в область положительных значений. Важно отметить, что рабочие концентрации 5- $C_9H_{19}SO_2-3-AT$ на три порядка ниже, чем концентрация хлорид-иона.

Список литературы

1. Yu.I. Kuznetsov, Organic corrosion inhibitors: where are we now? A review. Part II. Passivation and the role of chemical structure of carboxylates, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2016, **5**, no. 4, 282–318. doi: [10.17675/2305-6894-2016-5-4-2](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2016-5-4-2)
2. Yu.I. Kuznetsov, Organic Inhibitors of Corrosion of Metals, New York, Plenum Press. 1996. 283 p.
3. Ю.И. Кузнецов и Л.П. Казанский, Физико-химические аспекты защиты металлов ингибиторами коррозии класса азолов, *Успехи химии*, 2008, **77**, no. 3, 227–241. doi: [10.1070/RC2008v077n03ABEH003753](https://doi.org/10.1070/RC2008v077n03ABEH003753)
4. S.A. Awad and Kh.M. Kamel, Mechanism of corrosion-inhibition and corrosion-promotion of zinc by phosphate ions, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, 1970, **24**, 217–225.
5. E. Rocca, C. Caillet, A. Mesbah, M. Francois and J. Steinmetz, Intercalation in zinc-layered hydroxide: Zinc hydroxyheptanoate used as protective material on zinc, *Chem. Mater.*, 2006, **18**, 6186–6193. doi: [10.1021/cm0616026](https://doi.org/10.1021/cm0616026)
6. S. Manov, F. Noli, A.M. Lamazouere and L. Aries, Surface treatment for zinc corrosion protection by a new organic chelating reagent, *J. Appl. Electrochem.*, 1999, **29**, 995–1003. doi: [10.1023/A:1003585816876](https://doi.org/10.1023/A:1003585816876)
7. Н.П. Андреева, Ю.В. Ушакова, Ю.И. Кузнецов, М.О. Агафонкина, Л.П. Казанский и Ю.Я. Андреев, Адсорбция флюофенамината натрия на цинке из водных растворов, *Коррозия: материалы, защита*, 2013, **9**, 24–29.
8. М.О. Агафонкина, А.М. Семилетов, Ю.И. Кузнецов, Н.П. Андреева и А.А. Чиркунов, Адсорбция олеилсаркозината натрия на цинке и ее пассивирующее действие в нейтральном водном растворе, *Коррозия: материалы, защита*, 2016, **5**, 15–21.
9. K. Aramaki, Effects of organic inhibitors on corrosion of zinc in an aerated 0.5 M NaCl solution, *Corros. Sci.*, 2001, **43**, 1985–2000. doi: [10.1016/S0010-938X\(00\)00174-8](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(00)00174-8)
10. L.P. Kazansky, I.A. Selyaninov and Yu.I. Kuznetsov, Angle resolved XPS of monomolecular layer of 5-chlorobenzotriazole on oxidized metallic surface, *Appl. Surf. Sci.*, 2012, **259**, 385–392. doi: [10.1016/j.apsusc.2012.07.056](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.07.056)
11. S.H. Sonawanec, B.A. Bhanvasea, A.A. Jamalia, S.K. Dubeya, S.S. Kalea, D.V. Pinjari, R.D. Kulkarnic, P.R. Gogateb and A.B. Pandit, Improved active anticorrosion coatings using layer-by-layer assembled ZnO nanocontainers with benzotriazole, *Chem. Eng. J.*, 2012, **189–190**, 464–472. doi: [10.1016/j.cej.2012.02.076](https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.02.076)
12. D.G. Shchukin, M. Zheludkevich, K. Yasakau, S. Lamaka, M.G.S. Ferreira and H. Mowald, Layer-by-layer assembled nanocontainers for self healing corrosion protection, *Adv. Mater.*, 2006, **18**, 1672–1678. doi: [10.1002/adma.200502053](https://doi.org/10.1002/adma.200502053)
13. C. Georges, E. Rocca and P. Steinmetz, Synergistic effect of tolutriazol and sodium carboxylates on zinc corrosion in atmospheric conditions, *Electrochim. Acta*, 2008, **53**, 4839–4845. doi: [10.1016/j.electacta.2008.01.073](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.01.073)

-
14. ГОСТ 3640-94 Цинк, технические условия.
 15. P. Silva-Bermudez, S.E. Rodil and S. Muhl, Albumin adsorption on oxide thin films studied by spectroscopic ellipsometry, *Appl. Surf. Sci.*, 2011, **258**, 1711–1718. doi: [10.1016/j.apsusc.2011.10.020](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.10.020)
 16. M.O. Agafonkina, N.P. Andreeva, Yu.I. Kuznetsov and S.F. Timashev, Substituted Benzotriazoles as Inhibitors of Copper Corrosion in Borate Buffer Solutions, *Russ. J. of Phys. Chem A*, 2017, **91**, 1414–1421. doi: [10.1134/S0036024417080027](https://doi.org/10.1134/S0036024417080027)
 17. М.О. Агафонкина, Ю.И. Кузнецов и Н.П. Андреева, Адсорбция и защитные свойства производных 1,2,4-триазола на цинке в нейтральном хлоридном растворе, *Коррозия: материалы, защита*, 2021, **7**, 11–19. doi: [10.31044/1813](https://doi.org/10.31044/1813)

Adsorption and protective properties of 5-alkylsulfonyl-3-amino-1,2,4-triazoles on zinc in a neutral chloride solution

N.P. Andreeva and M.O. Agafonkina*

Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the Russian Academy of Sciences, 31-4, Leninsky prospekt, 119071, Moscow, Russia

*E-mail: magafonkina10@gmail.com

Abstract

The adsorption, protective and passivating action of substituted triazoles, namely, 5-nonylsulfonyl-3-amino-1,2,4-triazole and 5-propylsulfonyl-3-amino-1,2,4-triazole on the oxidized surface of zinc in a neutral buffer solution was studied. It is shown that 5-nonylsulfonyl-3-amino-1,2,4-triazole anions have higher values of free energy of adsorption ($-\Delta G_{a,\max}^0$) on zinc at $E=0.2$ V compared to 3-amino-1,2,4-triazole. The values calculated using the complete Temkin isotherm are 83 and 82 kJ/mol for 5-nonylsulfonyl-3-amino-1,2,4-triazole and 5-propylsulfonyl-3-amino-1,2,4-triazole, respectively. Such high values reliably suggest chemisorption interaction of these organic anions with the oxidized zinc surface.

Keywords: zinc, passivity, adsorption, triazole, substituted triazoles, free energy of adsorption, chemisorption, ellipsometry.