

УДК 620.197.3

Рост анодных пленок на меди и особенности адсорбции на них 5-трифторметил-3-амино-1,2,4-триазола

М.О. Агафонкина* и Н.П. Андреева

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН), Ленинский просп.31, корп. 4, Москва, 119071 Россия

**E-mail: agafonkina@inbox.ru*

Аннотация

Изучено адсорбционное и пассивирующее действие 3-амино-1,2,4-триазола (3-АТ) и 5-СF₃-3-амино-1,2,4-триазола (ТФАТ) на меди в нейтральном боратном буферном растворе. Оба соединения хемосорбируются на окисленной поверхности меди при потенциале $E=0,0$ В (н.в.э.) с величинами свободных энергий адсорбции 57,7 и 96,6 кДж/моль для 3-АТ и ТФАТ, соответственно. Эллипсометрическим методом подтвердили образование комплекса Cu(I)-ТФАТ, обнаруженного ранее методами рентгенофотоэлектронной и Оже-спектроскопии. Толщина комплекса Cu(I)-ТФАТ за 220 мин окисления при $E=0,35$ В достигает ≈ 4 нм.

Ключевые слова: медь, пассивность, адсорбция, 3-амино-1,2,4-триазол, 5-СF₃-3-амино-1,2,4-триазол, свободная энергия адсорбции, эллипсометрия.

Поступила в редакцию 12.04.2024 г.; После доработки 17.04.2024 г.; Принята к публикации 27.04.2024 г.

doi: 10.61852/2949-3412-2024-2-2-95-107

Введение

Азолы и композиции на их основе известны как ингибиторы коррозии (ИК) меди и ее сплавов [1–13]. Наличие в молекуле азолов гетероатомов (N, P, O, S) с неподелёнными электронными парами и ароматических колец с делокализованными π -электронами позволяет им адсорбироваться на поверхности металлов, образуя защитные плёнки [5, 7, 10].

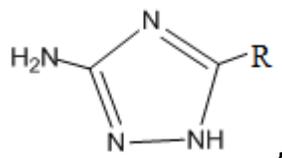
Самым изученным ИК меди этого класса является 1,2,3-бензотриазол (БТА). Проведенные исследования ингибирующего действия БТА на меди показали его высокую эффективность в нейтральных и щелочных средах [7, 10–26].

Замещенные БТА [5, 7, 27–30] более эффективны для защиты меди в кислых и нейтральных растворах. Но высокая стоимость и худшая растворимость в воде делает их малоприспособными для ингибирования коррозии.

3-амино-1,2,4-триазол (3-АТ) и его производные [10, 19, 21, 26, 31–37] хорошо растворимы в воде. Его молекула заметно гидрофильней ($\log P^I = -0,87$), чем молекула БТА ($\log P = 1,3$). Вместе с тем, 3-АТ во многих случаях не уступает БТА в эффективности защиты меди от коррозии, а иногда даже превосходит ее [10, 19, 31].

Простейшим и давно известным способом повышения эффективности ИК является введение гидрофобного заместителя R в органические молекулы. Для защиты меди он использовался применительно к БТА [7, 10, 19, 30] и 3-АТ [36–37], причем в последнем случае его возможности более широки. Например, в нейтральном растворе боратного буфера 5-пентил-БТА, характеризующийся $\log P = 3,19$, намного прочнее адсорбируется на меди, чем сам БТА. Об этом свидетельствуют величины свободной энергии адсорбции ($-\Delta G_a^0$) этих ингибиторов, полученные эллипсометрическим методом: 69,1 и 52,5 кДж/моль, соответственно [29].

В [35–37] уже исследованы триазолы состава:



где $R = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_5\text{H}_{11}, \text{C}_7\text{H}_{15}, \text{C}_9\text{H}_{19}, \text{C}_{11}\text{H}_{23}, \text{SC}_5\text{H}_{11}, \text{COOH}$.

Целью настоящей работы является исследование кинетики роста оксидных пленок на меди в нейтральном боратном буферном растворе pH 7,4 без и с добавлением ингибиторов при разных потенциалах. Будет проведен анализ особенностей адсорбционной и пассивирующей способности по отношению к меди 3-амино-1,2,4-триазола (3-АТ) и 5- CF_3 -3-амино-1,2,4-триазола (ТФАТ).

Методика эксперимента

В качестве объектов исследования выбраны 3-АТ и его фторпроизводное, структура и характеристики которых представлены в Таблице 1.

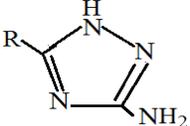
Электрохимические и эллипсометрические исследования проводили в боратном буферном растворе pH 7,4 без и с добавкой 0,01М NaCl на меди марки М0 (ГОСТ 859-2001) с содержанием Cu 99,95%, O ≤ 0,01% и P ≤ 0,04%.

Буферный раствор был приготовлен на дистиллированной воде из тетрабората натрия и борной кислоты, pH рабочего боратного буфера 7,4.

Все изученные соединения хорошо растворимы в воде и боратном буфере при концентрациях $C_{\text{ин}}$ до 16 ммоль/л.

¹ $\log P$ является характеристикой гидрофобности молекулы, определяемой по логарифму коэффициента распределения этого органического соединения в системе двух несмешивающихся жидкостей (октанол–вода) [38]. Положительная величина $\log P$ указывает на относительную гидрофобность соединения, а отрицательная – на его гидрофильность.

Таблица 1. Физико-химические параметры 3-АТ и его замещенного. $\log P$ рассчитан по программе ACD/Labs.

	Молекулярная масса, г/моль	Температура кипения	$\log P$
3-АТ	84,0	159°C	-0,87
5-CF ₃ -3-АТ (ТФАТ)	139,8	187–189°C	0,82

Электрохимические измерения проводили в боратном буферном растворе (рН 7,4) с добавкой 0,01 моль/л NaCl. Медный электрод цилиндрической формы был изолирован по бокам эпоксидной смолой, рабочая поверхность площадью 0,785 см² была зачищена и отшлифована на наждачной бумаге (1000). После промывки ацетоном, образец помещали в электрохимическую ячейку с разделёнными электродными пространствами. Поляризационные кривые регистрировали на потенциостате IPC Pro MF, в качестве электрода сравнения использовали хлоридсеребряный электрод сравнения, в статье их величины приведены в пересчете на стандартный водородный электрод. Противозлектрод – пирографит.

Перед разверткой потенциала электрод выдерживали 15 мин при $E = -0,6$ В для удаления оксидных плёнок. Потенциал отключали и после установления стационарного потенциала $E_{ст}$ включали от этого потенциала развертку со скоростью 0,2 мВ/с. Потенциал питтингообразования $E_{пт}$ определяли по резкому росту тока.

Для эллипсометрических исследований электрод шлифовали на абразивной бумаге разной зернистости, полировали на фетре, пропитанном взвесью окиси алюминия. Поверхность электрода обезжирена, если на ней после промывки удерживается капля влаги. Для удаления воздушнообразованного оксида электрод выдерживали при потенциале $E = -0,6$ В около 30 мин. Окисление меди проводили при $E = 0,0$ В и $E = 0,35$ В. Для этого после удаления оксида потенциал скачком смещался в анодную область.

Изотермы адсорбции ИК на окисленной поверхности меди получали эллипсометрическим методом “*in situ*”. Измеряемые эллипсометрические углы Δ и Ψ характеризуют состояние поверхности электрода. Через эти углы можно определить толщину пленки d .

Во время эксперимента сдвиг фазы Δ меняется:

$$\delta\Delta = (\Delta - \Delta_0), \quad (1)$$

где угол Δ_0 – начальное значение эллипсометрического угла, а Δ – его текущее значение, определенное после изменения состояния поверхности при хемосорбции молекул ИК или изменении потенциала. При росте оксида или адсорбции ингибитора

$\delta\Delta < 0$. Точность в определении величины эллипсометрического угла сдвига фаз $\delta\Delta$ составляет $\pm 0,05^\circ$.

Постоянство эллипсометрических параметров после окисления электрода при $E = 0,0$ В указывает на стабильность поверхности. Через 120 мин после окисления добавляли в фоновый раствор концентрат ИК. Когда после добавления очередной порции ингибитора угол Δ перестает меняться, это соответствует степени заполнения поверхности $\theta \rightarrow 1$. Из этих данных будет построена изотерма адсорбции ингибитора.

Адсорбция этих соединений, как показано в [29] адекватно описывается полным уравнением Темкина:

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

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:

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

При определении $(-\Delta G_{a, \max}^0)$, $(-\Delta G_{a, \min}^0)$, коэффициента f , B_{\max} , и B_{\min} использовали методику, описанную ранее в [29].

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Электрохимические исследования

Исследовано влияние незамещенного 3-АТ (Рисунок 1) и ТФАТ (Рисунок 2) на электрохимическое поведение меди при катодной и анодной поляризации.

На анодной поляризационной кривой меди можно выделить два пика анодного растворения. Первый пик при $E = 0,15$ В соответствует окислению меди до Cu^+ , второй пик при более положительном потенциале обычно соответствует окислению меди до Cu^{2+} [39].

При добавлении 3-АТ с $C_{\text{ин}} = 0,025$ моль/л подавляется первый пик, второй пик растет. При увеличении $C_{\text{ин}} = 1$ ммоль/л 3-АТ подавляет процесс анодного растворения меди за счёт образования комплекса с одновалентной медью Cu^+ . Величина $E_{\text{пт}}$ растёт с ростом $C_{\text{ин}}$ 3-АТ: от $E_{\text{пт}} \sim 0,59$ В для фонового раствора до $E_{\text{пт}} \sim 0,8$ В при $C_{\text{ин}} = 1$ ммоль/л.

Влияние заместителя (F_3C-) на защитную способность ингибитора можно установить, сравнив поляризационные кривые замещенного ТФАТ и незамещенного 3-АТ.

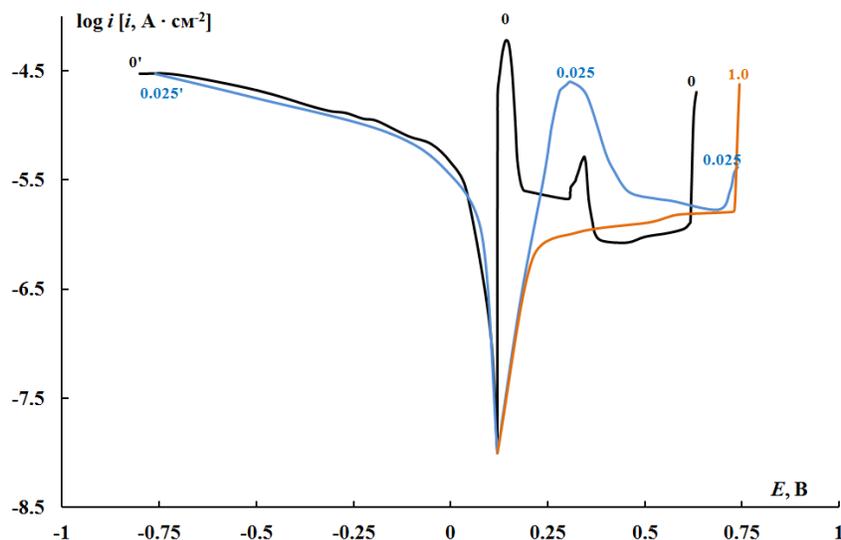


Рисунок 1. Поляризационные кривые на меди в боратном буфере pH 7,4 с добавкой 0,01М хлорида натрия и 3-АТ с концентрациями, указанными рядом с кривыми в ммоль/л.

Из Рисунка 2 видно, что при $C_{ин} = 1,5$ моль/л подавляются оба пика анодного растворения и $E_{пт}$ сдвигается в область выделения кислорода $E_{пт} \sim 1$ В.

Из термодинамических представлений следует [39], что в нейтральном растворе при более отрицательных E медь образует одновалентные соединения, а при более положительных – двухвалентные. Ранее в [36, 37] для качественной и количественной оценки состава поверхности медного электрода при разных E применяли метод РФЭС. Для проведения этого анализа использованы спектры элементов, входящих в молекулы ингибитора (атомы С, N и F), а также Cu и O. В работе [37] приведены спектры XPS $Cu_{2p_{3/2}}$ электронов как функции предварительной обработки медного электрода: выдержке в боратном буфере при потенциале $E = -0,6$ В (выдержка 90 мин), при установлении стационарного $E_{ст} = 0,05$ В, после первого пика, наблюдаемого при $E = 0,15$ В, после второго пика, наблюдаемого в области потенциалов $E = 0,35$ В. Восстановленный образец полностью повторяет форму Оже-спектра CuLMM чистой металлической меди.

Образец после установления стационарного значения даёт пик CuLMM, на котором обнаруживается, как металлическая медь, так и оксид меди (I) приблизительно в равных пропорциях, что говорит о том, что по достижении $E_{ст}$ медь уже частично окисляется до Cu_2O .

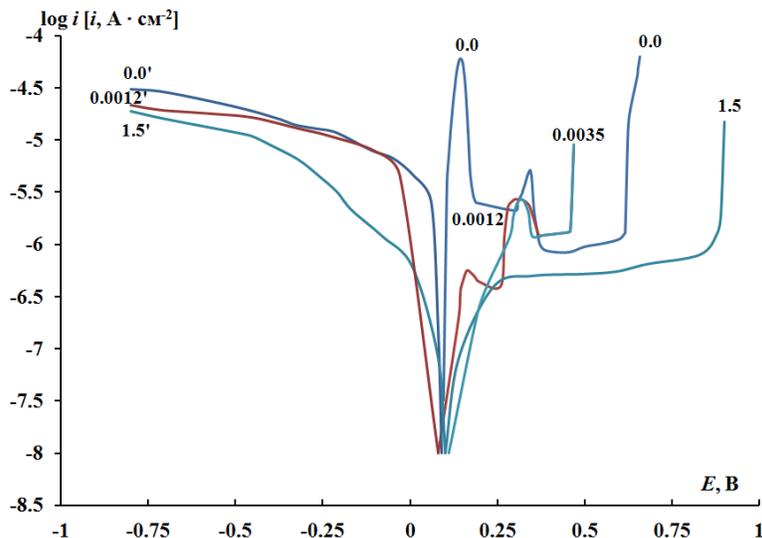


Рисунок 2. Поляризационные кривые на меди в боратном буфере pH 7,4 с добавкой 0,01 М хлорида натрия и ТФАТ с концентрациями, указанными рядом с кривыми в ммоль/л.

Оже-спектр образца после первого пика повторяет спектр оксида одновалентной меди Cu_2O , что подтверждает, что первый пик на потенциостатической кривой соответствует процессу полного окисления металлической меди до Cu_2O .

Оже-спектры после второго пика однозначно разделить на компоненты металл–оксид (I) уже не удаётся, потому что на поверхности образуется значительное количество оксида двухвалентной меди CuO .

Эллипсометрические исследования

Наличие на поверхности оксидов меди Cu_2O и CuO можно продемонстрировать и методом эллипсометрии. На Рисунке 3 приведена кинетика роста оксидной пленки при $E=0,0$ В (кривая 1) и $E=0,35$ В (кривая 2). При $E=0,0$ В через 1,5 часа угол Δ перестает меняться и остается постоянным в течение 6 ч. Толщина оксида Cu_2O d достигает за 120 мин $\approx 0,8$ нм и практически остается постоянной при дальнейшем окислении. Поэтому изотермы адсорбции 3-АТ и ТФАТ получали при этом потенциале. При $E=0,35$ В изменения Δ имеют куполообразную форму. С таким эффектом мы сталкивались в [25, 40]. Исследуя кинетику роста для разных E , мы обнаружили, что для $E < 0,3$ В и для $E > 0,6$ В толщина оксида линейно увеличивается во времени. Для $0,3 < E < 0,5$ В зависимость толщины от времени имеет куполообразную форму. Мы предположили, что нелинейная зависимость толщины оксидных пленок от времени указывает на разный состав образующихся оксидов и, вероятно, их полупроводниковые свойства. При потенциалах образования Cu_2O толщина оксида растет с увеличением потенциала. В настоящей работе мы

проанализируем как ведет себя 3-АТ и ТФАТ при $E=0,35$ В на предварительно окисленной меди.

Для этого после 100 мин окисления в ячейку добавляли ИК. На Рисунке 3 все концентрации на кривых относятся к концентрации ингибитора в растворе. Кривая 3 относится к добавлению 3-АТ. Из Рисунка 3 видно, что 3-АТ ($C_{инн}=1$ ммоль/л) подавляет рост оксида и его растворение.

Другая картина наблюдается при добавлении разных концентраций ТФАТ: кривая 4 ($C_{инн}=0,1$ ммоль/л), кривая 5 (1 ммоль/л), кривая 6 (2 ммоль/л). Видно, что при увеличении концентрации ТФАТ происходит постепенное подавление роста оксида и его растворения. При $C_{инн} \geq 1,5$ ммоль/л) подавляется рост оксида. На этом же рисунке кривая 7 относится к случаю, когда ТФАТ ($C_{инн}=2$ ммоль/л) добавили при восстановлении поверхности, а затем потенциал был переключен к $E=0,35$ В. Мы предполагаем, что на поверхности растет комплекс $Cu(I)$ -ТФАТ, толщина которого с течением времени увеличивается. Увеличение толщины комплекса $Cu(I)$ -ТФАТ во времени было показано также методом РФЭС в [35].

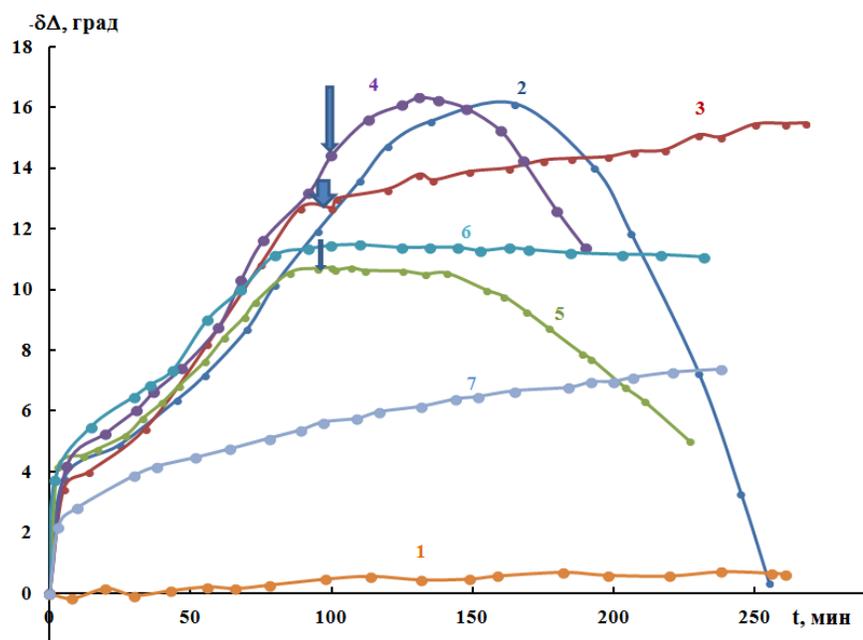


Рисунок 3. Кинетика изменения угла Δ при переключении потенциала меди скачком от $E=-0,6$ В к: $E=0,0$ В (1), к $E=0,35$ В (2); добавление 1 ммоль/л 3-АТ (3), 0,1 ммоль/л ФТАТ (4), 1 ммоль/л ФТАТ (5), 2 ммоль/л ФТАТ (6), кривая (7) окисление с 2 ммоль/л ФТАТ. Момент добавления указан стрелкой.

Изотермы адсорбции 3-АТ и ТФАТ были получены на окисленной поверхности при $E=0,0$ В. На Рисунке 4 приведены зависимости изменения эллипсометрического угла $\delta\Delta$ от $\log C$ и изотермы адсорбции для исследованных 3-АТ и ТФАТ (Рисунок 4а, б).

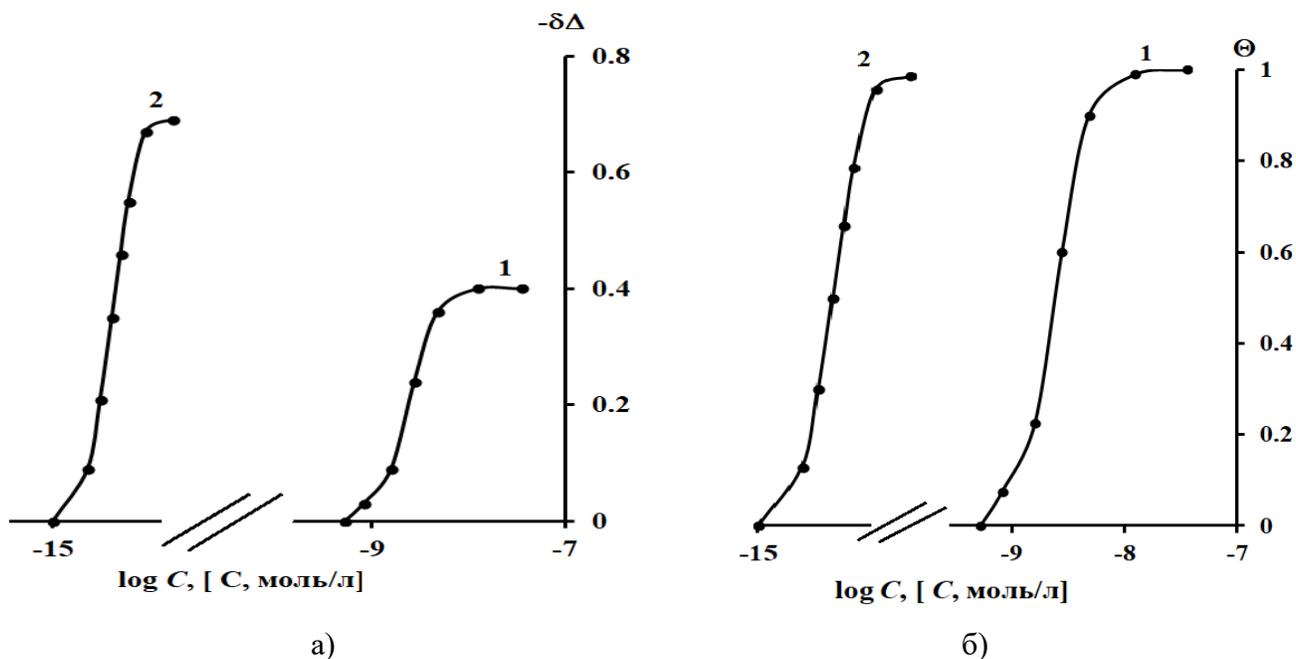


Рисунок 4. Зависимость изменения эллипсометрического угла Δ (а) и степени заполнения Θ окисленной поверхности меди при $E = 0,0$ В в нейтральном буферном растворе рН 7,4 при адсорбции 3-АТ и ТФАТ.

Как видно из зависимостей $\delta\Delta$ от $\log C_{\text{ин}}$, представленных на Рисунке 4а, адсорбция ТФАТ происходит в области очень низких $C_{\text{ин}}$ ($\log C \approx -15 \div -13$ моль/л) и описывается высокой величиной свободной энергии адсорбции ($-\Delta G_{\text{a,max}}^0 = 96,6$ кДж/моль). Для 3-АТ ($-\Delta G_{\text{a,max}}^0$) составляет всего 57,7 кДж/моль. Такие высокие величины свободных энергий адсорбции достоверно указывают на химическое взаимодействие органических анионов с окисленной поверхностью меди в нейтральном водном растворе.

Из экспериментальных данных определили толщины образующихся пленок. Толщина комплекса Cu(I)-ТФАТ за 220 мин достигает ≈ 4 нм. Были рассчитаны толщины адсорбированных монослоев исследованных соединений. Для незамещенного 3-АТ, $d = 0,36 \pm 0,1$ нм при длине молекулы $l = 0,6$ нм, что позволило предположить наклонное расположение адсорбированной молекулы. Для ТФАТ наиболее вероятна вертикальная ориентация на поверхности меди молекул $l = 0,59$ нм, $d = 0,61$ нм. Ингибитор ТФАТ по сравнению с 3-АТ обладает высокой величиной ($-\Delta G_{\text{a,max}}^0$).

Выводы

1. Электрохимические исследования показали, что для подавления обоих пиков анодного растворения меди в боратном буферном растворе pH 7,4 требуется большая концентрация ТФАТ (1,5 ммоль/л), чем 3-АТ (1 ммоль/л).
2. Эллипсометрическим методом подтвердили образование комплекса Cu(I)-ТФАТ, обнаруженного методами РФЭС. Толщина комплекса Cu(I)-ТФАТ за 220 мин окисления достигает ≈ 4 нм.
3. По результатам адсорбционных измерений оба соединения хемосорбируются на предварительно окисленной поверхности меди в нейтральном буферном растворе при $E=0,0$ В. Величины свободных энергий адсорбции, рассчитанные по полной изотерме Тёмкина для 3-АТ и ТФАТ, соответственно, составляют 57,7 и 96,6 кДж/моль.

Список литературы

1. G. Kear, B.D. Barker and F.C. Walsh, Electrochemical corrosion of unalloyed copper in chloride media—a critical review, *Corros. Sci.*, 2004, **46**, no. 1, 109–135. doi: [10.1016/S0010-938X\(02\)00257-3](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(02)00257-3)
2. F. Ammeloot, C. Fiaud and E.M.M. Sutter, Characterization of the oxide layers on a Cu 13Sn alloy in a NaCl aqueous solution without and with 0.1 M benzotriazole. Electrochemical and photoelectrochemical contributions, *Electrochim. Acta*, 1999, **44**, no. 15, 2549–2558. doi: [10.1016/S0013-4686\(98\)00391-0](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(98)00391-0)
3. E.M.M. Sutter, B. Millet, C. Fiaud and D. Lincot, Some new photoelectrochemical insights in the corrosion-passivation processes of copper in aqueous chloride solution under open-circuit conditions, *J. Electroanal. Chem.*, 1995, **386**, no. 10, 101–109. doi: [10.1016/0013-4686\(93\)80085-E](https://doi.org/10.1016/0013-4686(93)80085-E)
4. H.O. Curkovic, E. Stupnisek-Lisac and H. Takenouti, Electrochemical quartz crystal microbalance and electrochemical impedance spectroscopy study of copper corrosion inhibition by imidazoles, *Corros. Sci.*, 2009, **51**, no. 10, 2342–2348. doi: [10.1016/J.CORSCI.2009.06.018](https://doi.org/10.1016/J.CORSCI.2009.06.018)
5. 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)
6. F.M. Al Khrafi, A.M. Abdullah, I.M. Ghayad and B.G. Ateya, Effect of sulfide pollution on the stability of the protective film of benzotriazole on copper, *Appl. Surf. Sci.*, 2007, **253**, no. 22, 8986–8991. doi: [10.1016/j.apsusc.2007.05.017](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.05.017)
7. Yu.I. Kuznetsov, Triazoles as a class of multifunctional corrosion inhibitors. A review. Part I. 1,2,3-Benzotriazole and its derivatives. Copper, zinc and their alloys, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2018, **7**, no. 3, 271–307. doi: [10.17675/2305-6894-2018-7-3-1](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2018-7-3-1)

8. O. Blajiev and A. Hubin, Inhibition of copper corrosion in chloride solutions by amino-mercapto-thiadiazol and methyl-mercapto-thiadiazol: an impedance spectroscopy and a quantum-chemical investigation, *Electrochim. Acta*, 2004, **49**, no. 17–18, 2761–2770. doi: [10.1016/j.electacta.2004.01.037](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2004.01.037)
9. Y. Van Ingelgem, A. Hubin and J. Vereecken, Investigation of the first stages of the localized corrosion of pure copper combining EIS, FE-SEM and FE-AES, *Electrochim. Acta*, 2007, **52**, no. 27, 7642–7650. doi: [10.1016/j.electacta.2006.12.039](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2006.12.039)
10. Ю.И. Кузнецов и Л.П. Казанский, Физико-химические аспекты защиты металлов ингибиторами коррозии класса азолов, *Успехи химии*, 2008, **77**, no. 3, 227–242. doi: [10.1070/RC2008v077n03ABEH003753](https://doi.org/10.1070/RC2008v077n03ABEH003753)
11. I. Dugdale and J.B. Cotton, An electrochemical investigation on the prevention of staining of copper by benzotriazole, *Corros. Sci.*, 1963, **3**, no. 2, 69–74. doi: [10.1016/s0010-938x\(63\)80001-3](https://doi.org/10.1016/s0010-938x(63)80001-3)
12. J.P. Cotton and I.R. Scholes, Benzotriazole and Related Compounds as Corrosion Inhibitors for Copper, *Br. Corros. J.*, 1967, **2**, no. 1, 1–5. doi: [10.1179/000705967798327235](https://doi.org/10.1179/000705967798327235)
13. G.W. Poling, Reflection infra-red studies of films formed by benzotriazole on Cu, *Corros. Sci.*, 1970, **10**, no. 5, 359–370. doi: [10.1016/S0010-938X\(70\)80026-9](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(70)80026-9)
14. F. Mansfeld, T. Smith and E.P. Parry, Benzotriazole as Corrosion Inhibitor for Copper, *Corrosion*, 1971, **27**, no. 7, 289–294. doi: [10.5006/0010-9312-27.7.289](https://doi.org/10.5006/0010-9312-27.7.289)
15. R. Walker, Benzotriazole as a Corrosion Inhibitor for Immersed Copper, *Corrosion*, 1973, **29**, no. 7, 290–298. doi: [10.5006/0010-9312-29.7.290](https://doi.org/10.5006/0010-9312-29.7.290)
16. D. Chadwick and T. Hashemi, Adsorbed corrosion inhibitors studied by electron spectroscopy: Benzotriazole on copper and copper alloys, *Corros. Sci.*, 1978, **18**, no. 1, 39–51. doi: [10.1016/S0010-938X\(78\)80074-2](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(78)80074-2)
17. K. Cho, J. Kishimoto, T. Hashizume, H.W. Pickering and T. Sakurai, Adsorption and film growth of BTA on clean and oxygen adsorbed Cu(110) surfaces, *Appl. Surf. Sci.*, 1995, **87/88**, 380–385. doi: [10.1016/0169-4332\(94\)00506-0](https://doi.org/10.1016/0169-4332(94)00506-0)
18. M.B. Petrović and M.M. Antonijević, Copper Corrosion Inhibitors. Period 2008–2014. A Review, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2015, **10**, no. 2, 1027–1053. doi: [10.1016/S1452-3981\(23\)05053-8](https://doi.org/10.1016/S1452-3981(23)05053-8)
19. M. Finšgar and I. Milosev, Inhibition of copper corrosion by 1,2,3-benzotriazole: A review, *Corros. Sci.*, 2010, **52**, no. 9, 2737–2749. doi: [10.1016/j.corsci.2010.05.002](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.05.002)
20. M.M. Antonijević, S.M. Milic and M.B. Petrović, Films formed on copper surface in chloride media in the presence of azoles, *Corros. Sci.*, 2009, **51**, no. 6, 1228–1237. doi: [10.1016/j.corsci.2009.03.026](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.03.026)
21. Н.П. Андреева, М.О. Агафонкина, Ю.И. Кузнецов, Адсорбция 1,2,3-бензотриазола на меди из боратного буфера, *Коррозия: материалы, защита*, 2010, no. 9, 7–11.

-
22. E.A. Skrypnikova, S.A. Kaluzhina and L.E. Agafonova, Inhibition of copper pitting corrosion in alkaline sulphate media by benzotriazole at elevated temperatures, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2014, **3**, no. 1, 59–65. doi: [10.17675/2305-6894-2014-3-1-059-065](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2014-3-1-059-065)
 23. T. Kosec, I. Milosev and B. Pihlar, Benzotriazole as an inhibitor of brass corrosion in chloride solution, *Appl. Surf. Sci.*, 2007, **253**, no. 22, 8863–8873. doi: [10.1016/j.apsusc.2007.04.083](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.04.083)
 24. Yu.I. Kuznetsov, N.P. Andreeva and M.O. Agafonkina, Adsorption and Protecting Properties of 1,2,3-Benzotriazole on MNZh 5 Alloy in Neutral Solutions, *Russian J. of Electrochemistry*, 2014, **50**, no. 10, 989–993. doi: [10.1134/S1023193514100048](https://doi.org/10.1134/S1023193514100048)
 25. Ю.И. Кузнецов, Д.Б. Вершок, Н.П. Андреева, Влияние электродного потенциала меди на адсорбцию некоторых триазолов в боратном буфере, *Коррозия: материалы, защита*, 2018, no. 12, с. 20–26. doi: [10.31044/1813-7016-2018-0-12-20-25](https://doi.org/10.31044/1813-7016-2018-0-12-20-25)
 26. D.Q. Zhang, L.X. Gao and G.D. Zhou, Inhibition of copper corrosion by bis-(1,1'-benzotriazoly)- α, ω -diamide compounds in aerated sulfuric acid solution, *Appl. Surf. Sci.*, 2006, **252**, no. 14, 4975–4981. doi: [10.1016/j.apsusc.2005.07.010](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2005.07.010)
 27. K.F. Khaled, M.A. Amin and N.A. Al-Mobarak, On the corrosion inhibition and adsorption behaviour of some benzotriazole derivatives during copper corrosion in nitric acid solutions: a combined experimental and theoretical study, *J. Appl. Electrochem.*, 2010, **40**, 601–613. doi: [10.1007/s10800-009-0035-8](https://doi.org/10.1007/s10800-009-0035-8)
 28. Yu.I. Kuznetsov, M.O. Agafonkina, N.P. Andreeva, I.A. Arkhipushkin and L.P. Kazanskii, Inhibiting the Corrosion of MNZh 5-1 Alloy in Neutral Solutions of 5-Chloro-1,2,3-Benzotriazolol, *Russ. J. Phys. Chem. A*, 2017, **91**, no. 11, 2230–2236. doi: [10.1134/S0036024417110127](https://doi.org/10.1134/S0036024417110127)
 29. 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. Phys. Chem. A*, 2017, **91**, no. 8, 1414–1421. doi: [10.1134/S0036024417080027](https://doi.org/10.1134/S0036024417080027)
 30. Z. Khiati, A.A. Othman, M. Sanchez-Moreno, M.C. Bernard, S. Joiret, E.M.M Sutter and V. Vivier, Corrosion inhibition of copper in neutral chloride media by a novel derivative of 1,2,4-triazole, *Corros. Sci.*, 2011, **53**, no. 10, 3092–3099. doi: [10.1016/j.corsci.2011.05.042](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.05.042)
 31. K. Es-Salah, M. Keddou, K. Rahmouni, A. Srhiri and H. Takenouti, Aminotriazole as Corrosion Inhibitor of Cu-30Ni Alloy in 3% NaCl in Presence of Ammonia, *Electrochimica Acta*, 2004, **49**, no. 17–18, 2771–2778. doi: [10.1016/S0013-4686\(04\)00244-0](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(04)00244-0)
 32. M. Finšgar, EQCM and XPS analysis of 1,2,4-triazole and 3-amino-1,2,4-triazole as copper corrosion inhibitors in chloride solution, *Corros. Sci.*, 2013, **77**, 350–359. doi: [10.1016/j.corsci.2013.08.026](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.08.026)

-
33. Y.I. Kuznetsov, K.S. Shikhaliev, M.O. Agafonkina, N.P. Andreeva, I.A. Arkhipushkin, A.Yu. Potapov and L.P. Kazansky, Effect of substituents in 5-R-3-amino-1,2,4-triazoles on the chemisorption on copper surface in neutral media, *Corros. Eng., Sci. Technol.*, 2021, **56**, no. 1, 60–70. doi: [10.1080/1478422x.2020.1807087](https://doi.org/10.1080/1478422x.2020.1807087)
 34. Yu.I. Kuznetsov, M.O. Agafonkina, H.S. Shikhaliev, N.P. Andreeva and A.Yu. Potapov, Adsorption and passivation of copper by triazoles in neutral aqueous solution, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2014, **3**, 137–148. doi: [10.17675/2305-6894-2014-3-2-137-148](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2014-3-2-137-148)
 35. Yu.I. Kuznetsov, H.S. Shikhaliev, M.O. Agafonkina, N.P. Andreeva, A.M. Semiletov, A.A. Chirkunov, A.Yu. Potapov and V.E. Solov'ev, Formation of Passivating Layers by 1,2,4-Triazole Derivatives on Copper in Aqueous Solutions, *Rus. J. Phys. Chem. A*, 2017, **91**, 2455–2462. doi: [10.1134/S0036024417120147](https://doi.org/10.1134/S0036024417120147)
 36. A.A. Chirkunov, Yu.I. Kuznetsov, Kh.S. Shikhaliev, M.O. Agafonkina, N.P. Andreeva, L.P. Kazansky and A.Yu. Potapov, Adsorption of 5-alkyl-3-amino-1,2,4-triazoles from aqueous solutions and protection of copper from atmospheric corrosion, *Corros. Sci.*, 2018, **144**, 230–236. doi: [10.1016/j.corsci.2018.08.056](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.08.056)
 37. I.A. Arkhipushkin, M.O. Agafonkina, L.P. Kazansky, Yu.I. Kuznetsov and K.S. Shikhaliev, Characterization of Adsorption of 5-carboxy-3-amino-1,2,4-triazole towards Copper Corrosion Prevention in Neutral Media, *Electrochem. Acta*, 2019, **308**, 392–399. doi: [10.1016/j.electacta.2019.04.014](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.04.014)
 38. C. Hanch and A. Leo, *Substituent Constants for Correlation Analysis in Chemistry and Biology*, Wiley-Interscience: New York, 1979, 339 p.
 39. M. Pourbaix, *Atlas d'équilibres électrochimiques*, Gauthier-Villars, Paris, 1963, 644 p.
 40. Н.П. Андреева, М.О. Агафонкина, И.А. Кузнецов и Ю.И. Кузнецов, Анодные окисные пленки на меди в нейтральном боратном буферном растворе и адсорбция на них малоната натрия, *Коррозия: материалы, защита*, 2021, **10**, 36–42. doi: [10.31044/1813-7016-2020-0-10-36-41](https://doi.org/10.31044/1813-7016-2020-0-10-36-41)

Growth of anode films on copper and features of adsorption of 5-trifluoromethyl-3-amino-1,2,4-triazole on them

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

*A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry,
Russian Academy of Sciences, Leninsky pr. 31, 119071 Moscow, Russian Federation*

*E-mail: agafonkina@inbox.ru

Abstract

The adsorption and passivation effect of 3-amino-1,2,4-triazole (3-AT) and 5-CF₃-3-amino-1,2,4-triazole (TFAT) on copper in a neutral buffer solution was studied. Both compounds are chemisorbed on the oxidized copper surface at a potential $E=0$ V with adsorption free energies of 57,7 and 96,6 kJ/mol for 3-AT and TFAT, respectively. The ellipsometric method confirmed the formation of the Cu(I)-TFAT complex, previously discovered by XPS and OES. The thickness of the Cu(I)-TFAT complex reaches ≈ 4 nm after 220 min of oxidation at $E=0,35$ V.

Keywords: copper, passivity, adsorption, 3-amino-1,2,4-triazole, free energy of adsorption, 5-CF₃-3-amino-1,2,4-triazole, ellipsometry.