

## УДК 620.197.3

### Адсорбция и защитные свойства замещенных малонатов натрия на никеле в нейтральных водных растворах

М.О. Агафонкина,<sup>1\*</sup> Н.П. Андреева,<sup>1</sup> Ю.И. Кузнецов<sup>1</sup> и  
Х.С. Шихалиев<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН), Ленинский просп.31, корп. 4, Москва, 119071 Россия  
<sup>2</sup>ФГБОУ ВО «ВГУ» Воронежский государственный университет, Университетская площадь, 1, Воронеж, 394018 Россия

\*E-mail: [agafonkina@inbox.ru](mailto:agafonkina@inbox.ru)

#### Аннотация

Изучено адсорбционное и защитное действие малоната натрия и его алкилпроизводных (C<sub>2</sub> и C<sub>9</sub>) на поверхности никеля в нейтральном буферном растворе. Получены изотермы адсорбции малоната и его алкилпроизводных на окисленной поверхности никеля и определены величины свободной энергии адсорбции  $-\Delta G_a^0$ , которые лежат в пределах от 51 до 79 кДж/моль. Выявлена зависимость величины защитного эффекта от гидрофобности алкилмалонатов. Чем выше гидрофобность соединения, тем выше величина защитного эффекта. Разработана композиция малоната и лаурата натрия в соотношении 4:1, которая обладает более высоким защитным действием, чем сами малонат и лаурат натрия в отдельности.

**Ключевые слова:** никель, малонат натрия, алкилпроизводные малоната натрия, пассивность, потенциал питтингообразования, свободная энергия адсорбции, эллипсометрия.

Поступила в редакцию 29.11.2024 г.; После доработки 1.12.2024 г.; Принята к публикации 3.12.2024 г.

doi: [10.61852/2949-3412-2024-2-4-20-33](https://doi.org/10.61852/2949-3412-2024-2-4-20-33)

#### Введение

Широкое промышленное применение никеля в виде покрытий, либо как компонента нержавеющей сталей и сплавов во многом связано с его пассивностью, которая протекает в широкой области рН [1]. Пассивные пленки (без осаждения на них гидроокиси) никеля очень тонкие 0,9–1,2 нм и их толщина  $d$  практически не зависит от приложенного потенциала.

Анализируя результаты многочисленных исследований Г. Штреблов [2] пришел к выводу, что пассивная пленка на поверхности никеля состоит из двух слоев: внутреннего NiO и внешнего Ni(OH)<sub>2</sub>, который при увеличении анодного потенциала переходит в NiOOH. Однако Ni(OH)<sub>2</sub> не существует на поверхности в том же виде как в объемной фазе с ее гексагональной решеткой, а скорее является некоторой модификацией структуры NiO [3–5]. При любой модели пассивной пленки на никеле она включает лишь Ni<sup>2+</sup>, тогда как на железе ее образуют Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup> и возможно даже катионы большей валентности. Вероятно, по этой причине никель является хорошей моделью исследования начальных стадий депассивации металла и его ингибирования [6–8].

При исследовании пассивации никеля в водных средах наиболее информативными оказываются оптические методы, которые могут применяться одновременно с электрохимическими измерениями. Одним из таких методов является отражательная эллипсометрия. По-видимому, впервые пассивация никеля исследована эллипсометрическим методом в кислых сульфатных растворах (pH 3,15) [9]. Позже Н. Сато и К. Кудо [10] использовали эллипсометрический и кулонометрический методы для изучения пассивных пленок на никеле в боратном буфере pH 8,2. В нейтральных и щелочных растворах поведение никелевого электрода исследовалось эллипсометрическим методом в работах [11–15].

Пассивирующие свойства 1,2,3-бензотриазола (БТА) на никеле из водного нейтрального раствора изучены в [16]. На сплаве медь–никель защитные пленки, образованные БТА, исследованы в [17]. Ингибирование анодного растворения меди, никеля и железа проводили с помощью снятия анодных и катодных поляризационных кривых, а взаимодействие БТА с поверхностью этих металлов методом спектроскопии комбинационного рассеяния. Авторы работы предположили, что БТА может существовать в виде нейтральной молекулы в комплексе с атомом никеля [Ni–БТА], поскольку частота валентного колебания в тригональной плоскости 1025 см<sup>-1</sup> близка к частоте нейтральной молекулы (1021 см<sup>-1</sup>). Учитывая, что такой комплекс с никелем образуется из нейтральных молекул БТА, взаимодействие ингибитора с поверхностью должно быть слабым, а пленка [Ni–БТА], сформированная на поверхности никеля, не является такой же компактной, как в случае меди и железа. Этим и объясняется слабый ингибирующий эффект БТА на никеле.

Усиление адсорбционной способности БТА на окисленной поверхности никеля удалось достигнуть введением в 5-ое положение триазольного кольца атома хлора [18]. Адсорбция 5-хлорБТА по сравнению с БТА начинается при меньших концентрациях как на восстановленной, так и на окисленной поверхности никеля в нейтральном буферном растворе. Она характеризуется повышенной величиной стандартной свободной энергии адсорбции  $-\Delta G_a^0$ , превышающей в слабощелочных растворах 60 кДж/моль, что позволяет предположить хемосорбцию триазола на

оксиде никеля. Также стабилизация пассивного состояния никеля раствором 5-хлор-БТА в боратном буферном растворе рН 7,4–9,1 с 0,01 М хлорида натрия эффективнее, чем самим БТА.

Помимо соединений класса триазолов на никеле проводилось изучение адсорбционных и пассивирующих свойств порфиринов. В частности, димегина – динатриевой соли протопорфирина [19]. Проводили адсорбционные и поляризационные исследования при введении добавок димегина при  $C_{\text{ин}} = 10^{-6} - 10^{-4}$  моль/л. Проведенные электрохимические эксперименты доказали высокую эффективность димегина противостоять локальной депассивации никеля в хлоридном растворе: 5 мкмоль/л димегина сдвигает потенциал питтингообразования  $E_{\text{пт}}$  на 0,1 В по сравнению с фоновой кривой, 10 мкмоль/л – на 0,13 В, 20 мкмоль/л – 0,17 В, 50 мкмоль/л – 0,19 В. Необходимо отметить, что добавки димегина на 3 порядка ниже, чем концентрация хлорида в боратном буфере. Из этих результатов можно сделать вывод о способности димегина образовывать с поверхностными ионами металла комплексы, противостоящие агрессивным хлорид-ионам в буфере. Адсорбция димегина происходит при меньших концентрациях на восстановленной поверхности никеля при  $E = -0,65$  В с величиной  $-\Delta G_a^0 = 75,3$  кДж/моль. Была выявлена также плоская ориентация аниона порфирина на поверхности никеля и вычислена толщина условного монослоя  $d = 0,6$  нм.

В литературе приводится большое количество исследований органических ингибиторов коррозии в нейтральном водном хлоридном растворе на никеле, на его сплаве 30Ni–70Cu или латуни [20–32]. Изучено влияние 3-метил-4-амино-1,2,4-триазола (МАТА) на коррозионное поведение медно-никелевого сплава 70–30 (монель) в 3% растворе NaCl гравиметрическими, поляризационными и импедансометрическими методами. Поляризационные измерения показали, что МАТА является ингибитором смешанного типа (действует на анодную и катодную реакции), ингибируя коррозию монеля путем блокирования активных центров поверхности металла. Изменения емкости двойного слоя связаны с адсорбцией органического ингибитора на поверхности металла, что приводит к образованию защитной пленки. Толщина этой пленки растет с увеличением времени экспозиции.

Ранее в [33] мы исследовали адсорбцию и защитные свойства натриевых солей алкилмалоновых кислот по отношению к меди и показали, что увеличение энергии адсорбции от малоната (47,7 кДж/моль) до нонилмалоната (83,9 кДж/моль) коррелирует с увеличением количества атомов углерода в алкиле и, следовательно, с увеличением гидрофобности молекул или анионов. В настоящей работе продолжили исследование адсорбции натриевых солей малоновой и алкилмалоновой кислот из боратного буферного раствора на поверхности никеля. Для усиления ингибирующей и защитной способности были разработаны композиции малоната натрия с лауратом натрия.

## Материалы и методы

Рабочие электроды для поляризационных и эллипсометрических измерений изготовлены из никеля марки Ni (99,99%). В исследованиях использовали малонат натрия и его 2-замещенные алкилмалонаты натрия  $\text{NaOOCCH}(R)\text{COONa}$  с длиной алкила  $R$ : 2, 4, 7 и 9 атомов углерода, 1,2,3-бензотриазол (БТА) и лаурат натрия  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CO}_2\text{Na}$  (ЛН). Фоновый электролит – боратный буферный раствор pH 7,4. В этом растворе все изучаемые соединения хорошо растворимы при комнатной температуре.

Для эллипсометрических измерений применяли растворы с  $C_{\text{ин}} = 10^{-6} - 10^{-9}$  М, для электрохимических исследований – концентраты 0,05 М. Для проведения эллипсометрических исследований металлический электрод из Ni шлифуется на оптическом стекле наждачными бумагами, постепенно уменьшая степень ее зернистости до получения зеркального блеска. Полируется на фетре, пропитанном взвесью окиси алюминия. Поверхность электрода обезжирена, если на ней при промывке дистиллированной водой удерживается капля влаги. Электрод с каплей влаги помещается в специально сконструированную тефлоновую ячейку с кварцевыми окнами для проведения одновременно эллипсометрических и электрохимических измерений.

Исследования адсорбции на окисленной поверхности никеля проводили на ручном эллипсометре RR2000 в электрохимической ячейке, которая одновременно позволяет поддерживать заданный от потенциостата потенциал электрода и измерять эллипсометрический угол сдвиг фаз  $\Delta$ . Точность в определении угла  $\pm 0,05^\circ$ . Потенциалы  $E$  электрода в растворе измеряли относительно хлоридсеребряного электрода сравнения, в статье их величины приведены в пересчете на стандартный водородный электрод. Воздушно образованную пленку оксида удаляли поляризацией при  $E = -0,65$  В в течение 0,5 часа. Затем потенциал смещали к  $E = 0,2$  В и электрод выдерживался при этом потенциале 2 часа для стабилизации оксидной пленки на электроде.

Чтобы получить изотерму адсорбции соединения, в ячейку с боратным буфером pH 7,4 добавляли порциями концентрат изучаемого вещества. Для каждой  $C_{\text{ин}}$  угол  $\Delta$  уменьшается во времени и через 60–80 мин перестает меняться. Таким образом, определяем разницу между начальным значением угла ( $\Delta_0$ ) и после введения определенной порции ингибитора ( $\Delta$ ):  $(-\delta\Delta) = \Delta - \Delta_0$ . Эта разность нужна для построения зависимости  $(-\delta\Delta)$  от логарифма  $C_{\text{ин}}$ . Экспериментальная зависимость изменения угла  $\Delta$  от  $\lg C_{\text{ин}}$  перестраивается в изотерму адсорбции  $\theta = f(\ln C)$  и рассчитывается величина  $-\Delta G_a^0$ .

Адсорбция изученных соединений адекватно описывается полным уравнением Темкина [34]:

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

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:

$$B_{\max, \min} = \exp[-\Delta G_{a, \max(\min)}^0 / RT] \quad (2)$$

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 [34].

Электрохимические исследования заключались в получении анодных поляризационных кривых в боратном буферном растворе с добавлением 0,01 М NaCl и определенных концентраций ОИК. Их получали на электродах из никеля в электрохимической ячейке с разделенными электродными пространствами на потенциостате IPC-PRO MF (РФ). Рабочий электрод предварительно зачищали на наждачных бумагах разной зернистости 180–1000 и обезжиривали ацетоном.

Проводили две серии опытов: с катодным удалением воздушнообразованной оксидной пленки и без него.

В первой серии опытов удаление воздушнообразованной плёнки оксидов на образце (выдержкой электрода 15 мин в боратном буфере pH 7,4 с 0,01 М NaCl при  $E = -0,65$  В) потенциостат отключали до установления потенциала свободной коррозии  $E_{\text{кор}}$ . После установления новой величины  $E_{\text{кор}}$ , формирующегося при адсорбции на электроде вводимых в буферный раствор органического ингибитора коррозии, ОИК снова подключали потенциостат и снимали поляризационные кривые со скоростью сканирования потенциала 0,2 мВ/с.

Потенциал локальной депассивации электрода хлорид-ионами  $E_{\text{пт}}$  определяли по резкому росту тока на поляризационной кривой, с дальнейшей визуальной идентификацией питтинга на поверхности. Погрешность в измерении  $E_{\text{пт}}$  составляет 0,01 В. Защитный эффект ОИК на никеле оценивали по величине возрастания  $E_{\text{пт}}$ , вызванного введением его в фоновый раствор, т.е.  $\Delta E = E_{\text{пт}}^{\text{ин}} - E_{\text{пт}}^{\text{фон}}$ .

Во второй серии опытов никелевый электрод погружали в боратный буфер с 0,01 М NaCl на 15 мин, после установления  $E_{\text{кор}}$ , вводили ОИК и снова ожидали 15 мин, после установления нового  $E_{\text{кор}}$ , задавали запись анодной поляризационной кривой.

## Экспериментальные результаты и их обсуждение

### Адсорбционные измерения

Процесс формирования защитной пленки на никеле начинается с адсорбции ОИК на его поверхности из раствора или газовой фазы. В нашем случае, процесс формирования условного монослойного заполнения анионами ОИК на окисленной поверхности никеля проводили при постоянном наложении потенциала  $E=0,2$  В в боратном буферном растворе рН 7,4.

Адсорбция малоната натрия начинается в области концентраций  $\lg C=-7,3$  и уже при  $\lg C=-6,8$  наблюдается полное заполнение поверхности, т.н. условный монослой (Рисунок 1а, 1б). Изменение эллипсометрического угла  $\Delta$  составляет  $0,21^\circ$ . Расчет свободной энергии адсорбции по полной изотерме Тёмкина дает  $-\Delta G_{a,\max}^0=51,6$  кДж/моль. Это величина близка к  $-\Delta G_{a,\max}^0$  на меди, но ниже, чем на медном сплаве МНЖ5-1.

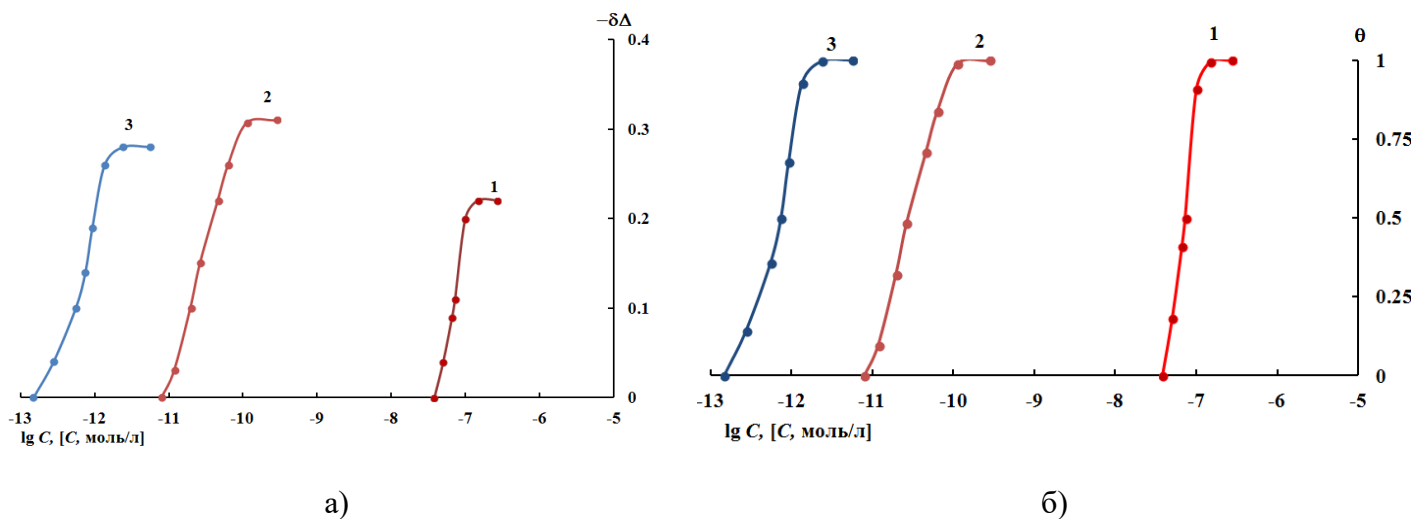


Рисунок 1. Зависимость изменения эллипсометрического угла ( $-\delta\Delta$ ) (а) и степени заполнения поверхности (б) от концентрации натриевых солей дикарбоновых кислот: 1 – малоновой, 2 – этилмалоновой ( $C_2$ ), 3 – нонилмалоновой ( $C_9$ ) в боратном буферном растворе рН 7,4 на окисленной поверхности никеля при  $E=0,2$  В.

Введение этильного алкила в малонат натрия сдвигает начало адсорбционного слоя на 3,5 порядка в область более низких концентраций. Начало адсорбционной зависимости в области  $\lg C=-11,05$  и уже при  $\lg C=-9,7$  формируется условный монослой. Величина  $-\Delta G_{a,\max}^0=70$  кДж/моль сопоставима с  $-\Delta G_{a,\max}^0$  на меди и на 8 кДж/моль ниже, чем на медном сплаве (Таблица 1).

При удлинении алкила до нонила происходит дальнейшее смещение начала адсорбционной зависимости в область низких концентраций, аналогично тому, как

это происходило ранее на окисленной поверхности меди при  $E=0,0$  В в нейтральном буферном растворе. На никеле при  $E=0,2$  В адсорбция нонилмалоната натрия начинается при  $\lg C = -12,9$  кДж/моль. Это почти на 5 порядков ниже, чем незамещенный малонат натрия. Значение  $-\Delta G_{a,\max}^0 = 79,9$  кДж/моль немного выше  $-\Delta G_{a,\max}^0$  на меди и на 10 кДж/моль ниже, чем на медном сплаве (Рисунок 1, Таблица 1).

**Таблица 1.** Адсорбционные характеристики изотерм для малоната, этилмалоната и нонилмалоната натрия на поверхности меди и медного сплава МНЖ5-1 при потенциале  $E=0,0$  В, никеля при  $E=0,2$  В: минимальные и максимальные значения  $B$ ,  $-\Delta G_{a,\max}^0$  и фактора  $f$ .

Ингибитор	Металл	$B_{i,\max}$ л/моль	$B_{i,\min}$ л/моль	$-\Delta G_{a,\min}^0$ , кДж/моль	$-\Delta G_{a,\max}^0$ , кДж/моль	$f$
Малонат натрия	Медь	$0,43 \cdot 10^7$	$0,08 \cdot 10^7$	43,6	47,7	1,65
	МНЖ5-1	$1,8 \cdot 10^{11}$	$8,11 \cdot 10^{10}$	72,1	74,1	0,78
	Никель	$2 \cdot 10^7$	$1 \cdot 10^7$	49,9	51,6	0,71
Этил- малонат натрия	Медь	$0,28 \cdot 10^{11}$	$0,14 \cdot 10^{11}$	67,6	69,4	0,70
	МНЖ5-1	$9,06 \cdot 10^{11}$	$5 \cdot 10^{11}$	76,6	78,1	0,59
	Никель	$3,47 \cdot 10^{10}$	$5,86 \cdot 10^9$	65,6	70,0	1,77
Нонил- малонат натрия	Медь	$9,0 \cdot 10^{10}$	$2,77 \cdot 10^{10}$	69,5	72,4	1,17
	МНЖ5-1	$8,5 \cdot 10^{13}$	$2,5 \cdot 10^{13}$	86,3	89,4	1,22
	Никель	$1,85 \cdot 10^{12}$	$5,55 \cdot 10^{11}$	76,9	79,9	1,21

### *Поляризационные измерения никеля в присутствии алкилмалонатов натрия*

В процессе формирования защитного слоя анионами алкилмалонатов образуется барьер, способный противостоять действию агрессивных хлорид-анионов из нейтрального боратного буфера рН 7,4 с добавкой 0,01 М хлорида натрия. В [35] нами изучались защитные свойства малоната натрия и его алкилпроизводных на меди. Показано, что для всех соединений при 3 ммоль/л имеет место небольшое увеличение  $E_{\text{кор}}$ , наиболее заметное для  $C_9$ . Ингибирующий эффект в области активного растворения наблюдается для всех алкилмалонатов, что выражается в снижении плотности тока пассивации. При этом наиболее гидрофильные малонат и этилмалонат слабо препятствуют локальной депассивации меди. Установлено, что гидрофобность молекул алкилмалонатов закономерно увеличивается с ростом длины углеводородной цепи. (Таблица 2). С ростом гидрофобности поверхностная активность алкилмалонатов увеличивается и, следовательно, увеличивается их ингибирующее действие.

Аналогичная картина наблюдается на никеле: чем больше гидрофобность алкилмалоната, тем выше  $E_{пт}$  на никеле. Эти значения получены из серии поляризационных измерений, полученных при предварительном восстановлении никеля в течение 15 мин при  $-0,85$  В. Однако снижения токов активного растворения не наблюдается, так как никель изначально находится в пассивном состоянии. При  $C_{ин}=5$  ммоль/л для самого малоната защитный эффект при локальной депассивации электрода не велик  $\Delta E=0,02$  В, но с увеличением длины алкила он растет. Для этилмалоната  $\Delta E=0,04$  В, а для нонилмалоната  $\Delta E=0,16$  В.

Для сравнения защитного действия на никеле, обусловленного алкилмалонатами, дополнительно проводилось изучение 1,2,3-бензотриазола (БТА) и лаурата натрия. БТА со своей гидрофобностью  $\lg P=1,29$  располагается в интервале ее величин между этил- и бутилмалоната натрия.  $\Delta E$  для БТА составляет  $0,08$  В, что в пределах ошибки измерения адекватно вписывается в зависимость защитного эффекта от гидрофобности соединения.

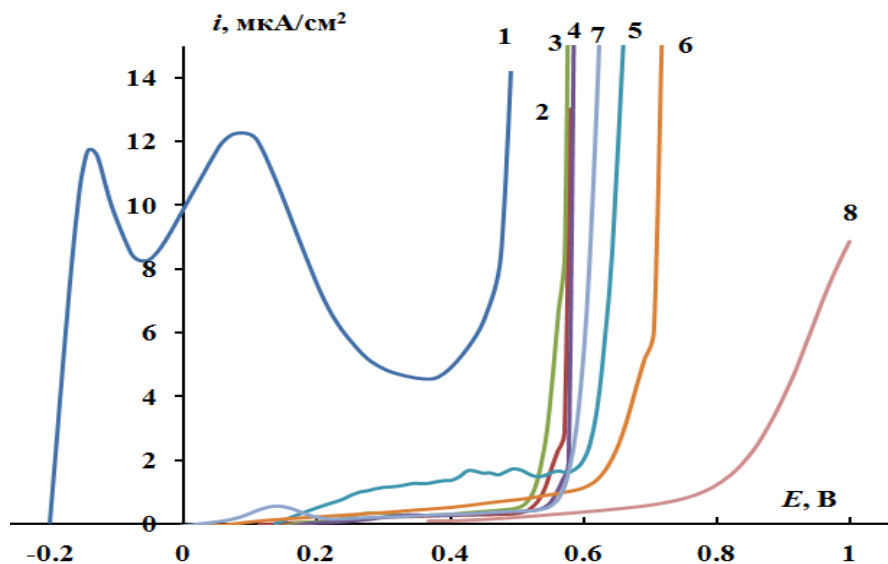
Для лаурата натрия значение коэффициента гидрофобности самое высокое и, следовательно, защитный эффект также максимальный, который удалось получить на никеле при  $C_{ин}=5$  ммоль/л.

**Таблица 2.** Гидрофобные характеристики малоната натрия и его производных ( $\lg P$ ,  $\lg D$ ), а также величины  $E_{кор}$  и  $E_{пт}$ , взятые из анодных поляризационных кривых никеля, полученных в боратном буфере pH 7,4, содержащем  $0,010$  моль/л NaCl и  $0,005$  М ОИК после предварительного восстановления образованной на воздухе оксидной пленки на электроде. Величины  $\lg D$  и  $\lg P$  рассчитаны с помощью программы ACD Labs.

Вещество	$\lg P$	$\lg D$	$E_{кор}, \text{ В}$ $C_{ин}=5 \text{ ммоль/л}$	$E_{пт}, \text{ В}$	$\Delta E, \text{ В}$
Фон	–	–	0,02	0,41	–
Малонат натрия	–0,56	5,26	0,07	0,46	0,05
Этилмалонат натрия	0,32	4,38	0,09	0,48	0,07
Бутилмалонат натрия	1,38	3,27	0,12	0,49	0,08
Гептилмалонат натрия	2,98	1,68	0,14	0,59	0,18
Нонилмалонат натрия	4,04	0,62	0,16	0,62	0,21
Лаурат натрия	5,03	2,44	0,06	0,82	0,41
1,2,3-бензотриазол	1,29	1,50	0,02	0,57	0,16

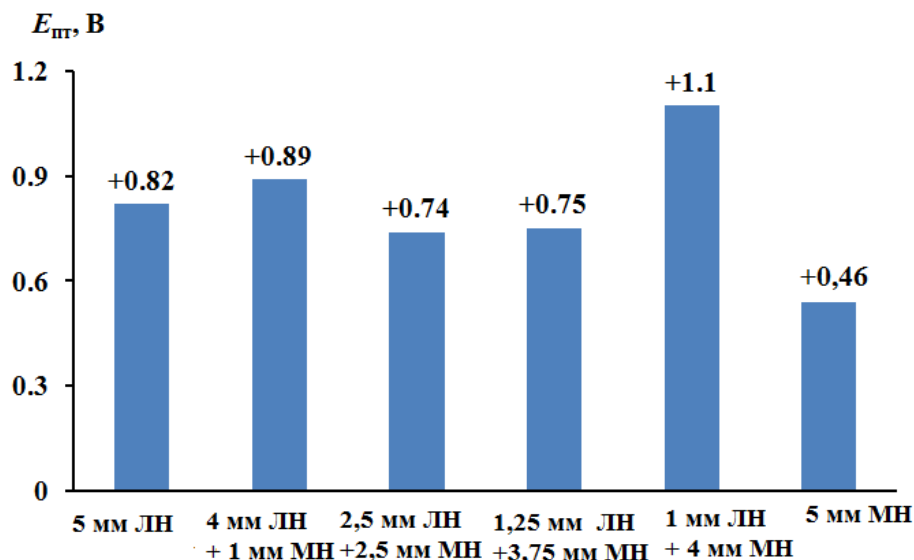
Вторая серия поляризационных измерений это отсутствие катодного восстановления никеля перед введением ОИК (Рисунок 2). Важно отметить, что в этом случае фоновая кривая никеля имеет 2 ярко выраженных пика активного растворения, что не наблюдалось при предварительном катодном восстановлении.

Уже введение 5 ммоль/л алкилмалонатов натрия способствует самопроизвольной пассивации никелевого электрода и облагораживает  $E_{пт}$  на 0,05 В для нонилмалоната натрия (Рисунок 2). Для БТА располагается между бутил и гептилмалонатом натрия, что снова подчиняется зависимости защитного эффекта от коэффициента гидрофобности. Максимальная защита никеля достигается лауратом натрия и составляет 0,11 В.



**Рисунок 2.** Анодные поляризационные кривые никеля без предварительного его восстановления в боратном буферном растворе pH 7,4 с содержанием 0,01 М NaCl (1) с добавкой натриевых солей малоновой кислоты (2) и ее замещенных при  $C_{ин} = 5$  ммоль/л: этил (3), бутил- (4), гептил- (5), нонил- (6), БТА (7) и лаурата натрия (8).

Для снижения токсичного воздействия на окружающий мир и природную воду, нами предложена композиция на основе нетоксичного малоната натрия в смеси с лауратом натрия при их разных соотношениях. Величины  $E_{пт}$  для никеля (без предварительного восстановления его оксида) измерялись на анодных поляризационных кривых, полученных в боратном буферном растворе с 0,01 М NaCl (Рисунок 3). Как видно из рисунка сам малонат натрия обеспечивает  $E_{пт} = 0,46$  В, а лаурат натрия  $E_{пт} = 0,82$  В. При их смешивании 4 ммоль/л малоната натрия + 1 ммоль/л лаурата натрия  $E_{пт}$  становится 1,1 В, что является лучшим результатом. Если использовать соотношение наоборот, 4 ммоль/л лаурата натрия и 1 ммоль/л малоната натрия, то  $E_{пт} = 0,89$  В, что всего на 0,07 В выше самого лаурата натрия. Другие соотношения лаурата и малоната натрия в композиции не обладают взаимным влиянием компонентов, как это наблюдалось выше.



**Рисунок 3.** Зависимость величины защитного эффекта  $\Delta E$  от соотношения малоната натрия (МН) и лаурата натрия (ЛН) в их смеси на пассивной поверхности никеля в нейтральном буферном растворе с 0,01 М хлорида натрия.

## Выводы

1. Адсорбция малоната и его алкилпроизводных изучена на окисленной поверхности никеля в нейтральном боратном буферном растворе. Получены изотермы адсорбции, которые рассчитаны по полной изотерме Темкина с величинами  $-\Delta G_{a,\max}^0$ , указывающим даже для самого малоната (51,6 кДж/моль) а тем более для этилмалоната (70 кДж/моль) и нонилмалоната натрия (79,9 кДж/моль) на хемосорбционное взаимодействие анионов алкилмалонатов с поверхностью никеля.
2. Выявлена зависимость величины защитного эффекта  $\Delta E$  от числа атомов углерода в структуре алкилмалоната: он возрастает с ростом длины алкила.
3. Разработана композиция малоната и лаурата натрия в соотношении 4:1, которая обладает более высоким защитным действием, чем малонат и лаурат натрия по отдельности.

## Список литературы

1. *Коррозия*, Справочник под ред. Л.Л. Шрайера, Пер. с английского под ред. В.С. Синявского, 1981, М.: Металлургия, С. 632.
2. Н.Н. Strehblow, *In book: Surface and Interface Characterization in Corrosion*, 1994, Houston, NACE International, 179.
3. В. MacDougall and J.M. Graham, *In book: Corrosion Mechanism in Theory and Practice*, Ed.: P. Marcus and J. Oudar, 1995, N.-Y.: Marcel Dekker, 143.

4. E. Sikora and D.D. Macdonald, Nature of the passive film on nickel, *Electrochim. Acta*, 2002, **48**, no. 1, 69–77. doi: [10.1016/S0013-4686\(02\)00552-2](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(02)00552-2)
5. E.E. Abd and El Aal, Anodic oxide films on nickel electrode in borate solutions, *Corros. Sci.*, 2003, **45**, no 1, 641–658. doi: [10.1016/S0010-938X\(02\)00135-X](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(02)00135-X)
6. Ю.И. Кузнецов и О.А. Лукьянчиков, Реакционная способность карбоксилсодержащих анионов при локальном растворении металлов, *Доклады АН СССР*, 1986, **291**, № 4, 894–898.
7. Ю.И. Кузнецов и О.А. Лукьянчиков, О влиянии солей замещенных бензойных кислот на локальное растворение металлов, *Электрохимия*, 1987, **23**, № 9, 1225–1231.
8. Ю.И. Кузнецов и О.А. Лукьянчиков, О депассивации никеля в нейтральных растворах аминокислот, *Защита металлов*, 1988, **24**, № 6, 930–937.
9. J.O. Bockris, A.K.N. Reddy and B. Rao, An Ellipsometric Determination of the Mechanism of Passivity of Nickel, *J. Electrochem. Soc.*, 1966, **113**, no. 11, 1133–1144. doi: [10.1149/1.2423775](https://doi.org/10.1149/1.2423775)
10. N. Sato and K. Kudo, An ellipsometric study of anodic passivation of nickel in borate buffer solution, *Electrochim. Acta*, 1974, **19**, no. 8, 461–470. doi: [10.1016/0013-4686\(74\)87025-8](https://doi.org/10.1016/0013-4686(74)87025-8)
11. З.И. Кудрявцева, Л.А. Буркальцева и А.Г. Пшеничников, Применение эллипсометрического метода для исследования поверхностных свойств никелевых электродов в щелочном электролите, *Электрохимия*, 2004, **40**, № 11, 1409–1415.
12. А.Г. Пшеничников, З.И. Кудрявцева, Л.А. Буркальцева, Н.А. Жучкова и Н.А. Шумилова, Исследование состояния поверхности никелевого электрода эллипсометрическим и потенциодинамическим методами, *Электрохимия*, 1980, **16**, № 2, 161–165.
13. J.L. Ord, An Ellipsometric Study of the Anodic Oxidation of Nickel in Neutral Electrolyte, *J. Electrochem. Soc.*, 1977, **124**, no. 11, 1714–1719. doi: [10.1149/1.2133142](https://doi.org/10.1149/1.2133142)
14. З.И. Кудрявцева, В.А. Опенкин, Н.А. Жучкова, Е.И. Хрущева и Н.А. Шумилова, Исследование адсорбции кислорода на никеле в щелочных электролитах эллипсометрическим и электрохимическим методами, *Электрохимия*, 1975, **11**, № 10, 1488–1492.
15. W. Visscher, Ellipsometry of nickel-oxides and -hydroxides in alkaline electrolyte, *Le Journal de Physique Colloques*, 1983, **44**, no. (C10), 213–216. doi: [10.1051/jphyscol:19831044](https://doi.org/10.1051/jphyscol:19831044)
16. P.G. Cao, J.L. Yao, J.W. Zheng, R.A. Gu and Z.Q. Tian, Comparative Study of Inhibition Effects of Benzotriazole for Metals in Neutral Solutions As Observed with Surface-Enhanced Raman Spectroscopy, *Langmuir*, 2002, **18**, no. 1, 100–104. doi: [10.1021/la010575p](https://doi.org/10.1021/la010575p)

17. J.M. Maciel, R.F.V.V. Jaimes, P. Corio, J.C. Rubim, P.L. Volpe and A.A. Neto, The characterisation of the protective film formed by benzotriazole on the 90/10 copper–nickel alloy surface in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> media, 2008, *Corros. Sci.*, **50**, no. 3, 879–886. doi: [10.1016/j.corsci.2007.10.011](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2007.10.011)
18. Н.П. Андреева, Ю.Я. Андреев, Л.И. Есина и Ю.И. Кузнецов, Стабилизация пассивного состояния никеля адсорбцией 1,2,3-бензотриазолов в нейтральном растворе, *Коррозия: материалы, защита*, 2013, № 1, 13–19.
19. O.Y. Grafov, M.O. Agafonkina, N.P. Andreeva, L.P. Kazanskii and Y.I. Kuznetsov, Adsorption of Depocolin and Dimegin on Nickel from Neutral Aqueous Solutions, *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, 2018, **55**, no. 7, 1304–1310. doi: [10.1134/s2070205119070074](https://doi.org/10.1134/s2070205119070074)
20. T. Chieb, K. Belmokre, M. Benmessaoud, S.El Hassane Drissi, N. Hajjaji and A. Srhiri, The Inhibitive Effect of 3-Methyl 4-Amino 1,2,4-Triazole on the Corrosion of Copper-Nickel 70–30 in NaCl 3% Solution, *Mater. Sci. Appl.*, 2011, **2**, 1260–1267. doi: [10.4236/msa.2011.29170](https://doi.org/10.4236/msa.2011.29170)
21. B. Jiang, S.L. Jiang, X. Liu, A.L. Ma and Y.G. Zheng, Corrosion Inhibition Performance of Triazole Derivatives on Copper-Nickel Alloy in 3.5 wt.% NaCl Solution, *J. Mater. Eng. Perform.*, 2015, **24**, no. 12, 4797–4808. doi: [10.1007/s11665-015-1759-8](https://doi.org/10.1007/s11665-015-1759-8)
22. M. Metikos-Hukovic, R. Babic, I. Skugor, and Z. Grubac, Copper-Nickel Alloys Modified with Thin Surface Films: Corrosion Behaviour in the Presence of Chloride Ions, *Corros. Sci.*, 2011, **53**, no. 1, 347–352. doi: [10.1016/j.corsci.2010.09.041](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.09.041)
23. M. Elbakri, R. Tourir, M.E. Touhami, A. Srhiri, and M. Benmessaoud, Electrosynthesis of Adherent Poly(3-Amino-1,2,4-Triazole) Films on Brass Prepared in Nonaqueous Solvents, *Corros. Sci.*, 2008, **50**, no. 6, 1538–1545. doi: [10.1016/j.corsci.2008.02.014](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.02.014)
24. R.J.K. Wood, S.P. Hutton, and D.J. Schiffrin, Mass-Transfer Effects of Noncavitating Seawater on the Corrosion of Cu and 70Cu-30Ni, *Corros. Sci.*, 1990, **30**, no. 12, 1177–1201. doi: [10.1016/0010-938X\(90\)90198-E](https://doi.org/10.1016/0010-938X(90)90198-E)
25. X.L. Zhu and T. Lei, Characteristics and Formation of Corrosion Product Films of 70Cu-30Ni Alloy in Seawater, *Corros. Sci.*, 2002, **44**, no. 1, 67–79. doi: [10.1016/S0010-938X\(01\)00041-5](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(01)00041-5)
26. S.J. Yuan and S.O. Pehkonen, Surface Characterization and Corrosion Behaviour of 70/30 Cu–Ni Alloy in Pristine and Sulfide-Containing Simulated Seawater, *Corros. Sci.*, 2007, **49**, no. 3, 1276–1304. doi: [10.1016/j.corsci.2006.07.003](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2006.07.003)
27. R.S. Goncalves, D.S. Azambuja, and A.M.S. Lucho, Electrochemical Studies of Propargyl Alcohol as Corrosion Inhibitor for Nickel, Copper, and Copper/Nickel (55/45) Alloy, *Corros. Sci.*, 2002, **44**, no. 3, 467–479. doi: [10.1016/S0010-938X\(01\)00069-5](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(01)00069-5)

- 
28. Z. Mountassir and A. Srhiri, Electrochemical Behaviour of Cu–40Zn in 3% NaCl Solution Polluted by Sulphides: Effect of Aminotriazole, *Corros. Sci.*, 2007, **49**, no. 3, 1350–1361. doi: [10.1016/j.corsci.2006.07.001](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2006.07.001)
  29. M.M. Antonijevic, S.M. Milic, S.M. Serbula, and G.D. Bogdanovic, The Influence of Chloride Ions and Benzotriazole on the Corrosion Behaviour of Cu37Zn Brass in Alkaline Medium, *Electrochim. Acta*, 2005, **50**, no. 18, 3693–3701. doi: [10.1016/j.electacta.2005.01.023](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.01.023)
  30. W.A. Badawy, K.M. Ismail, and A.M. Fathi, Corrosion Control of CuNi Alloys in Neutral Chloride Solutions by Amino Acids, *Electrochim. Acta*, 2006, **51**, no. 20, 4182–4189. doi: [10.1016/j.electacta.2005.11.037](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.11.037)
  31. I. Milošev and M. Metikoš-Huković, Passive films on 90Cu-10Ni alloy: The Mechanism of Breakdown in Chloride Containing Solutions, *J. Electrochem. Soc.*, 1991, **138**, 61–67.
  32. F. Mohamed Mahgoub and A. Mohamed Hefnawy, Inhibition Mechanism of Pitting Corrosion of Nickel in Aqueous Medium by Some Macrocyclic Compounds, *Open J. Phys. Chem.*, 2012, **2**, no. 4, 221–227. doi: [10.4236/ojpc.2012.24030](https://doi.org/10.4236/ojpc.2012.24030)
  33. I.A. Kuznetsov, A.A. Chirkunov, Yu.I. Kuznetsov, Kh.S. Shikhaliev, M.O. Agafonkina, N.P. Andreeva and Yu.A. Kovygin, Protection of copper against corrosion in neutral solutions by salts of 2-alkylmalonic acids, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2022, **11**, no. 3, 1401–1417. doi: [10.17675/2305-6894-2022-11-3-29](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2022-11-3-29)
  34. М.О. Агафонкина, Н.П. Андреева, Ю.И. Кузнецов, С.Ф. Тимашев, Замещенные бензотриазолы как ингибиторы коррозии меди в буферном боратном растворе, *Журнал физической химии*, 2017, **91**, № 8, 1294–1301. doi: [10.7868/S0044453717080027](https://doi.org/10.7868/S0044453717080027)
  35. И.А. Кузнецов, Н.П. Андреева, М.О. Агафонкина, Адсорбция анионов 2-алкилмалоновых кислот на меди и защита ее от коррозии в хлоридных растворах, *Коррозия: защита материалов и методы исследований*, 2024, № 2, 81–94. doi: [10.61852/2949-3412-2024-2-2-81-94](https://doi.org/10.61852/2949-3412-2024-2-2-81-94)

---

## Adsorption and protective properties of substituted sodium malonates on nickel in neutral aqueous solutions

**M.O. Agafonkina, N.P. Andreeva, Yu.I. Kuznetsov and Kh.S. Shikhaliev**

The adsorption and protective action of sodium malonate and its alkyl derivatives (C<sub>2</sub> and C<sub>9</sub>) on the surface of nickel in a neutral buffer solution was studied. Adsorption isotherms of malonate and its alkyl derivatives on the oxidized surface of nickel were obtained and the values of free energy of adsorption  $-\Delta G_a^0$  were determined, which lie in the range from 51 to 79 kJ/mol. The dependence of the protective effect on the hydrophobicity of alkylmalonates was revealed. The higher the hydrophobicity of the compound, the higher the protective effect. A composition of sodium malonate and laurate in a ratio of 4:1 has been developed, which has a higher protective effect than sodium malonate and laurate alone.

**Keywords:** *nickel, sodium malonate, alkyl derivatives of sodium malonate, passivity, pitting potential, free energy of adsorption, ellipsometry.*