

# 铜表面二硫代氨基甲酸改性葡萄糖自组装膜的缓蚀作用

张沈阳 廖强强\* 徐少迪 杨冬 赵璐璐 葛红花

(上海电力学院,上海热交换系统节能工程技术研究中心 上海 200090)

**摘 要** 合成了一种环境友好型的缓蚀剂——二硫代氨基甲酸改性葡萄糖(DTCG)。采用该缓蚀剂在铜表面制备了自组装膜,并运用电化学阻抗谱、极化曲线方法研究了该膜在3% NaCl溶液中对铜的缓蚀性能。研究表明,DTCG自组装膜对铜有良好的缓蚀效果,在自组装时间为4 h、自组装浓度为120 mg/L的缓蚀效率接近于97%。量子化学计算结果也证明了DTCG具有优异的缓蚀性能。

**关键词** 二硫代氨基甲酸改性葡萄糖,自组装膜,铜,电化学方法,量子化学

中图分类号:O646.6

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2013)05-0596-06

DOI:10.3724/SP.J.1095.2013.20310

国内外对含有二硫代氨基甲酸(DTC)基团的化合物用作金属的缓蚀剂有一些报道。Aljinovica等<sup>[1]</sup>研究了在海水中二乙基二硫代氨基甲酸钠(NaDDTC)对CuNi<sub>10</sub>Fe白铜的缓蚀行为,发现对白铜的缓蚀作用归结为在白铜表面形成具有保护作用的Cu<sub>2</sub>O膜和通过键合原子S形成的不溶性的Cu-NaDDTC的配合物膜。我们也研究了在3% NaCl溶液中二乙基二硫代氨基甲酸钠对H65黄铜的缓蚀行为,其缓蚀效率在120 mg/L时最高可达95%<sup>[2]</sup>。Aiman等<sup>[3]</sup>采用吡咯烷二硫代氨基甲酸铵(APDTC)用作给水管网中钢管的防腐剂,发现随着APDTC浓度的增大和浸泡时间的延长,碳钢的腐蚀速率降低,但是溶液中的Fe<sup>2+</sup>浓度小,将降低APDTC的缓蚀效率。江红<sup>[4]</sup>用APDTC替代2-巯基苯骈噻唑(MBT)作为火电厂除盐水中的铜缓蚀剂,发现相同条件下APDTC缓蚀效率比MBT高,不影响水质,不会因溶解氧的增加而析出。范洪波等<sup>[5-6]</sup>研究了在0.5 mol/L HCl溶液中NaDDTC对碳钢的缓蚀行为,发现该化合物是一种混合型缓蚀剂。他们还合成了一系列含DTC基团的缓蚀剂,探讨了它们在硫酸介质中对碳钢的缓蚀行为,发现N原子上取代基对缓蚀效果影响较大,但有关取代基是如何影响的却未阐明<sup>[7]</sup>。我们对铜表面NaDDTC和APDTC自组装膜的缓蚀性能进行了研究,结果表明,它们在侵蚀性介质中表现出很好的缓蚀效果<sup>[8-9]</sup>。小分子的链状DTC类化合物如NaDDTC的急性毒性LD<sub>50</sub>值很小,为1500 mg/L(大鼠经口),但NaDDTC的水溶液不稳定,其0.1%溶液(即1000 mg/L)在琥珀色瓶中只能保存7 d。环状DTC类化合物如APDTC急性毒性LD<sub>50</sub>值为450 mg/L(大鼠经口),虽然比较稳定,但APDTC对眼睛、呼吸系统和皮肤有刺激性,且其基体吡咯烷是含氮杂环化合物,具有一定的毒性<sup>[10]</sup>。

鉴于DTC基团本身的低毒性,且具有强配位能力。本课题组将DTC基团取代天然产物葡萄糖中的羟基,制备出含DTC基团的改性葡萄糖(DTCG)<sup>[11]</sup>,申请的发明专利也得到授权(授权专利号:ZL 200810036723.1)。我们将DTCG作为铜的新型环境友好型缓蚀剂。本文采用电化学方法研究了在3% NaCl溶液中铜表面DTCG自组装膜(SAMs)的缓蚀性能,并初步分析了DTCG的缓蚀作用机理。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器和试剂

电化学实验采用三电极体系,工作电极为铜电极,辅助电极和参比电极为上海精密科学仪器有限公司生产的铂电极和饱和甘汞电极(SCE)。电化学测量使用美国阿美特克有限公司(AMETEK)的2273型电化学工作站。电化学阻抗谱测量频率范围为0.05 Hz~100 kHz,交流激励信号峰值为5 mV;极化曲

线扫描速率为 10 mV/s,扫描电位为  $-0.35 \sim -0.15$  V。采用日本日立公司 SU-1500 型扫描电子显微镜一体机对在 120 mg/L 的 DTCG 溶液中自组装 12 h 后的铜电极样品表面膜层化学成分进行分析,加速电压为 15 kV。本文所示电位均相对于 SCE,所有实验均在室温下测试。

1.2 电极的预处理及自组装膜的制备

铜电极用环氧树脂密封,工作面积  $0.78\text{ cm}^2$ ,表面经 1#~6#金相砂纸逐级打磨抛光,用无水乙醇、丙酮除油,经去离子水冲洗干净后放入电解池,电解液为 0.1 mol/L KCl 溶液,实验前工作电极先经过氧化还原预处理,  $-0.20$  V 下极化处理 60 s,再于  $-1.1$  V 下极化处理 60 s,反复处理几次后立即浸入 DTCG (DTCG 的制备见参考文献[11]) 自组装液中,控制组装时间即可在铜电极表面形成 DTCG SAMs。

1.3 量子化学计算

量子化学计算由 Gaussian 09 软件完成,采用 ground state(基态),DFT(密度泛函),b3lyp 杂化泛函的方法,运用 6-31G ++ (d,p) (重原子、氢均加极化函数、弥散函数)基组对 DTCG 分子进行几何结构优化并计算分子轨道能量,其它设定均为默认。

2 结果与讨论

2.1 电化学阻抗谱

图 1 为铜电极在不同浓度的 DTCG 溶液中自组装 4 h 后再在 3% NaCl 溶液中浸泡 4 h 后的 Nyquist 图。该阻抗谱图均呈现一个压扁的半圆,圆中心在实轴以下,这就是所谓的“弥散效应”。半圆与  $Z$  轴上的弦长对应于铜电极的膜电阻  $R_f$  值, $R_f$  值越大,说明缓蚀效果越好<sup>[12]</sup>。从图 1 可以看出,随着自组装浓度的增加,阻抗谱图弦长随之增加, $R_f$  值增大,说明组装膜的抗腐蚀能力逐渐增大。当自组装浓度在 120 mg/L 时  $R_f$  值达到最大,随着自组装浓度进一步增加, $R_f$  值略有下降,说明自组装时间为 4 h 时,最佳组装浓度为 120 mg/L 左右。许多缓蚀剂的效率都存在一个浓度极值现象,这可能是当浓度增大时缓蚀剂分子之间的相互作用造成分子胶束现象,形成相当数量的分子聚集体,而缓蚀剂分子聚集体的形成,将导致其缓蚀能力略有下降<sup>[13-14]</sup>。

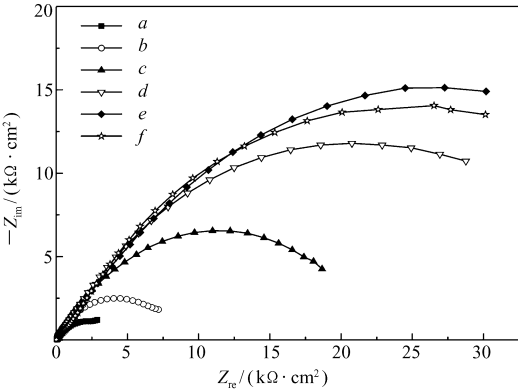


图 1 在不同浓度的 DTCG 溶液中自组装 4 h 的铜电极在 3% 的 NaCl 溶液中浸泡 4 h 后的 Nyquist 图

Fig. 1 Nyquist plots of the copper electrodes immersed in 3% NaCl for 4 h after assembled with different concentrations of DTCG for 4 h

$\rho(\text{DTCG})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$ : a. 0; b. 30; c. 60; d. 90; e. 120; f. 150

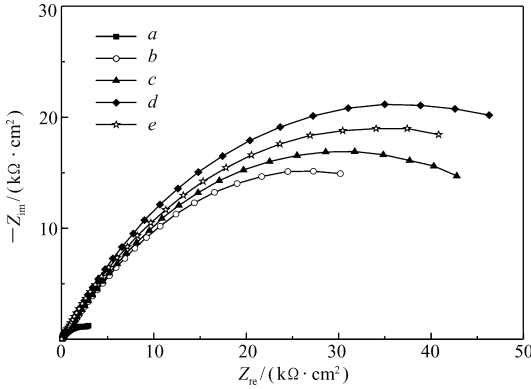


图 2 铜电极在 120 mg/L 的 DTCG 溶液中组装不同时间后再在 3% 的 NaCl 溶液中浸泡 4 h 后的 Nyquist 图

Fig. 2 Nyquist plots of the copper electrodes immersed in 3% NaCl for 4 h after assembled in 120 mg/L DTCG solution for different assembled time

Time/h: a. 0; b. 4; c. 8; d. 12; e. 24

图 2 为铜电极在 120 mg/L 的 DTCG 溶液中组装不同时间后再在 3% 的 NaCl 溶液中浸泡 4 h 后的 Nyquist 图。从图 2 可以看出,相对于未组装铜电极(即曲线 a),组装 4 h 后的铜电极的阻抗值有了很大的提高,然后随着组装时间从 4 h 增加至 12 h,对应的阻抗谱图弦长也逐步增加, $R_f$  值增大,说明缓蚀效

果随之增大。组装时间超过 12 h 后,  $R_f$  值略有下降, 组装时间在 12 h 左右时的缓蚀效果最好。缓蚀剂分子在金属表面的自组装过程是一个动态吸脱附过程, 自组装过程要达到吸脱附平衡需要一定的时间。虽然自组装时间从 4 ~ 24 h 的阻抗值有些差别, 但是与空白阻抗值相比(0 h), 变化并不算大, 这点从表 2 中的缓蚀效率可以看出来。

2.2 极化曲线

同时运用塔菲尔极化曲线, 考察了组装浓度和组装时间对铜表面 DT CG 自组装膜在 3% NaCl 溶液中的缓蚀效果的影响(见图 3、图 4), 并且计算了相应的缓蚀效率。

图 3 显示的是铜电极在含不同浓度的缓蚀剂溶液中组装 4 h 后, 再在 3% NaCl 溶液中浸泡 4 h 后的极化曲线。表 1 列出了与图 3 对应的腐蚀电位  $E_{\text{corr}}$  和腐蚀电流密度  $i_{\text{corr}}$  等电化学参数。缓蚀效率可由下式求得<sup>[15]</sup>:

$$\eta = (1 - \frac{i_{\text{corr}}}{i_{\text{corr}}^0})$$

式中,  $i_{\text{corr}}^0$  和  $i_{\text{corr}}$  分别代表组装前、后的腐蚀电流密度。

从图 3 可看出相同电位下, 组装了 SAMs 的铜电极无论是阳极电流密度还是阴极电流密度均有明显的降低, 因此可认为 SAMs 形成的同时增大了电极的阳极极化和阴极极化, 抑制了阳极和阴极反应过程。从表 1 可看出, 相对于空白电极, 组装了 DT CG SAMs 的铜电极在 3% NaCl 溶液中  $i_{\text{corr}}$  明显降低, 电流密度随 DT CG 浓度的增加而下降, 缓蚀率均在 60% 以上, 说明 DT CG 自组装膜对铜有比较好的缓蚀效果。当 DT CG 浓度为 120 mg/L 时, 缓蚀效果最好, 缓蚀效率达到 96.96%。

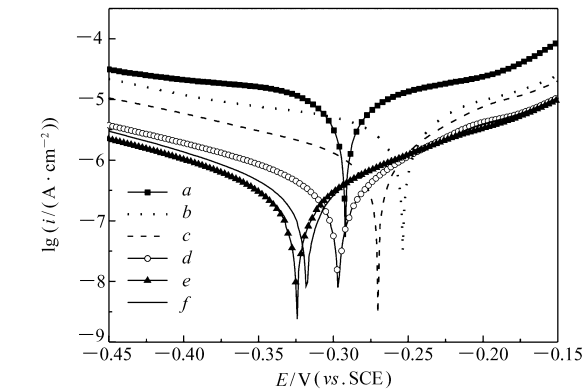


图 3 在不同浓度 DT CG 溶液中自组装 4 h 的铜电极在 3% 的 NaCl 溶液中浸泡 4 h 后的极化曲线  
Fig. 3 Polarization curves of the copper electrodes immersed in 3% NaCl for 4 h after assembled with different concentrations of DT CG for 4 h  
 $\rho(\text{DT CG})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$ ; a. 0; b. 30; c. 60; d. 90; e. 120; f. 150

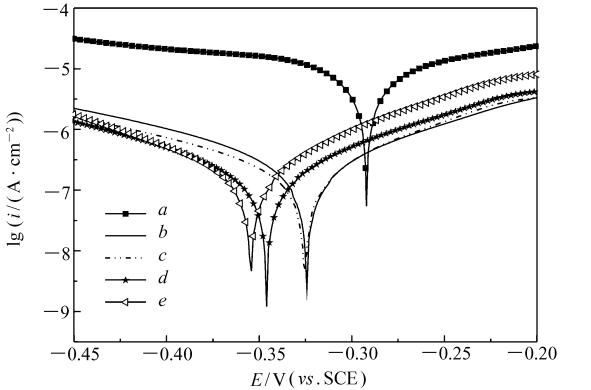


图 4 在 120 mg/L 的缓蚀剂组装不同时间后再在 3% 的氯化钠溶液中浸泡 4 h 后测定的极化曲线  
Fig. 4 Polarization curves of the copper electrodes immersed in 3% NaCl for 4 h after assembled in 120 mg/L DT CG solution for different time  
Time/h; a. 0; b. 4; c. 8; d. 12; e. 24

表 1 在不同浓度 DT CG 溶液中组装的铜电极在 3%NaCl 溶液中的电化学参数			
Table 1 Electrochemical parameters of the copper electrodes immersed in 3%NaCl solution with different assembled concentrations of DT CG			
$\rho(\text{DT CG})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	$E_{\text{corr}}/\text{mV}(\text{vs. SCE})$	$10^6 i_{\text{corr}}/(\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$	$\eta/\%$
0	-291.215	5.098	-
30	-255.622	1.838	63.95
60	-272.147	0.569 8	88.825
90	-296.048	0.199 5	96.09
120	-321.864	0.155	96.96
150	-318.391	0.183 8	96.39

图 4 为铜电极在 120 mg/L 的 DT CG 缓蚀剂中组装不同时间后, 再在 3% 的 NaCl 溶液中浸泡 4 h 后

的极化曲线。表 2 为与图 4 对应的腐蚀电位  $E_{\text{corr}}$  和腐蚀电流密度  $i_{\text{corr}}$  等电化学参数。从表 2 可看出,虽然不同组装时间对铜电极的缓蚀效率有影响,但是组装时间在 4 ~ 24 h 范围内,缓蚀效率均在 97% 左右,变化不大。因此,可以认为 DTCT 在铜表面的吸附在 4 h 以后就基本上达到饱和。

表2 组装不同时间的铜电极在3%的氯化钠溶液中的电化学参数  
Table 2 Electrochemical parameters of the copper electrodes immersed in 3% NaCl solution with different assembled time

Time/h	$E_{\text{cor}}/\text{mV} (vs. \text{SCE})$	$10^6 i_{\text{cor}} / (\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$	$\eta/\%$
0	-291.215	5.098	-
4	-321.864	0.155	96.96
8	-330.204	0.149 5	97.07
12	-348.833	0.132 8	97.40
24	-361.781	0.179 4	96.48

### 2.3 EDS 能谱分析

图5为铜电极在含有120 mg/L DT CG 中组装12 h 的EDS图。由图5可以看出,在0.832、8.048和8.905 keV处出现3个Cu元素的特征峰;在0.277、0.392、0.525和2.308 keV处分别出现C、N、O和S元素的特征峰。因为DT CG分子中同时含有C、N、O和S这4个元素,而这4个元素的特征峰在EDS图中均出现了,说明在电极表面有DT CG,即DT CG吸附在铜电极的表面。

## 2.4 缓蚀机理分析

根据量子化学前线轨道理论,化学反应中最容易变化的是前线轨道,即分子的最高占有轨道(HOMO)和最低空轨道(LUMO)。一般有机缓蚀剂均含有电负性较大、具有孤对电子的O、N、S及P等原子为中心的极性基团,而过渡金属表面有大量空的 $d$ 轨道,有机缓蚀剂通过电子转移以配价键形式与过渡金属表面形成金属配合物而起到缓蚀作用。在电子转移过程中,缓蚀剂提供电子,而过渡金属表面的空轨道则成为受电子中心。

优化后的 DTCC 结构如图 6 所示。从图 6 可以看出, 含有孤对电子的 4 个硫原子的密立根电荷

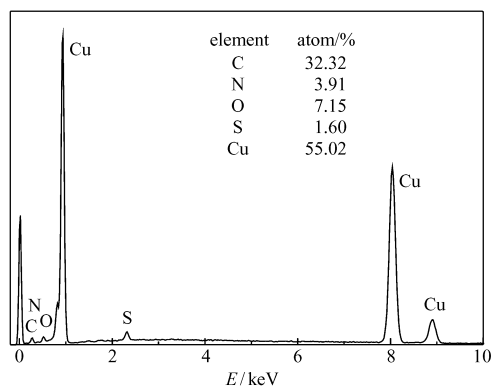


图5 铜电极在含 120 mg/L 的 DTCG 中组装 12 h 后电极的 EDS 图

Fig. 5 The EDS analysis of the copper electrodes assembled in 120 mg/L DTG solution for 12 h

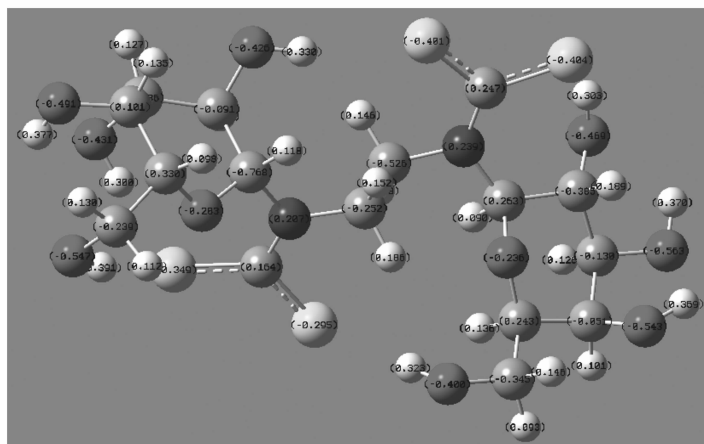


图 6 优化后的 DTCG 结构示意图

Fig. 6 Optimized molecular structure of DTCG

(Mulliken charge) 相差较大,其中有 2 个硫原子的密立根电荷分别为  $-0.401$  和  $-0.404$ ,而另 2 个硫原子的密立根电荷分别为  $-0.349$  和  $-0.295$ ,说明这 4 个硫原子的电子云密度分布并不相同,密立根电荷分别为  $-0.401$  和  $-0.404$  的 2 个硫原子具有更强的给电子能力,更容易将孤对电子贡献给铜原子空的  $d$  轨道,从而形成牢固的配位键。我们曾采用拉曼光谱和分子动力学模拟研究 NaDDTC 和 APDTC 在铜表面的吸附行为,这 2 个 DTC 化合物均是通过 S 原子与 Cu 原子之间的配位键牢固地吸附在铜表面,从而阻挡了侵蚀性离子对铜的腐蚀<sup>[8-9]</sup>。含有相同 DTC 官能团的 DTCG 化合物在铜表面的成膜也应该遵循相同的吸附机理。

表 3 DTCG 的量子化学参数  
Table 3 Quantum chemical parameters for DTCG

Parameter	$E_{\text{HOMO}}/\text{eV}$	$E_{\text{LUMO}}/\text{eV}$	$\Delta E(E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}})/\text{eV}$
Value	$-0.097\ 179$	$3.881\ 17$	$3.978\ 349$

分子的最低空轨道能量  $E_{\text{LUMO}}$  和最高占据轨道能量  $E_{\text{HOMO}}$  之差  $\Delta E$  是分子稳定性的重要标志,差值越大,稳定性越强。反之,差值越小,稳定性越差,越易参加化学反应<sup>[16]</sup>。表 3 给出了 DTCG 分子的最高占据轨道能量( $E_{\text{HOMO}}$ )和最低空轨道能量( $E_{\text{LUMO}}$ )及最低空轨道能量和最高占据轨道能量的差( $\Delta E$ )。从表 3 可见,DTCG 的最低空轨道的能量和最高占据轨道能量之差  $\Delta E$  为  $3.978349\ \text{eV}$ ,差值较小,说明该分子不稳定,反应活性很高,即分子与金属原子(离子)相互作用的能力很强,这与 DTCG 缓蚀效率较高的实验结果是相符的。

3 结 论

在铜表面自组装了二硫代氨基甲酸改性葡萄糖单分子膜以抵抗 3% NaCl 溶液的腐蚀。电化学研究结果表明,DTCG 自组装膜对铜有很好的缓蚀作用。当组装时间为 4 h、DTCG 浓度为  $120\ \text{mg/L}$  时缓蚀效率最高。DTCG 在铜表面的吸附较快。自组装时间在 4 h 以后,DTCG 在铜表面的吸附就基本上达到饱和。

参 考 文 献

[1] Aljinovicăa L J, Gudiă S, Mith M S Î. Inhibition of CuNi10Fe Corrosion in Seawater by Sodium-diethyl-dithiocarbamate: An Electrochemical and Analytical Study[J]. *J Appl Electrochem*, 2000, **30**: 973-979.

[2] Liao Q Q, Yue Z W, Li Y J, *et al.* Inhibition of Brass Corrosion in 3% NaCl Solution by Sodium Diethyldithiocarbamate [J]. *Corrosion*, 2010, **66**(12): 125002-1-6.

[3] Aiman E Al-Rawajfeh, Ehab M Al-Shamaileh. Inhibition of Corrosion in Steel Water Pipes by Ammonium Pyrrolidine Dithiocarbamate (APDTC) [J]. *Desalination*, 2007, **206**(1-3, 5): 169-178.

[4] JIANG Hong. The Test and Discussion on Using Copper Inhibitor APDC as a Substitute for MBT [J]. *Ind Water Treat*, 1998, **18**(3): 15-17 (in Chinese).  
江红. 用 APDC 代替 MBT 铜缓蚀剂的试验与讨论 [J]. *工业水处理*, 1998, **18**(3): 15-17.

[5] Fan H B, Wang H L, Guo X P, *et al.* Corrosion Inhibition Mechanism of Carbon Steel by Sodium *N,N*-Diethyl Dithiocarbamate in Hydrochloric Acid Solution [J]. *Anti-Corros Methods Mater*, 2002, **49**(4): 270-276.

[6] Fan H B, Fu C Y, Wang H L, *et al.* Inhibition of Corrosion of Mild Steel by Sodium *N,N*-Diethyl Dithiocarbamate in Hydrochloric Acid Solution [J]. *Br Corros J*, 2002, **37**(2): 122-125.

[7] FAN Hongbo, HU Yongyou, ZHENG Jiashen. Inhibiting Mechanism of Sodium Dithiocarbamate to the Corrosion of Mild Steel in Sulfuric Acid [J]. *J South China Univ Technol* (Nat Sci Edn), 2005, **33**(6): 55-58 (in Chinese).  
范洪波, 胡勇有, 郑家桢. 硫酸介质中二硫代氨基甲酸钠对碳钢的缓蚀机理 [J]. *华南理工大学学报(自然科学版)*, 2005, **33**(6): 55-58.

[8] Liao Q Q, Yue Z W, Yang D, *et al.* Inhibition of Copper Corrosion in Sodium Chloride Solution by the Self-assembled Monolayer of Sodium Diethyldithiocarbamate [J]. *Corros Sci*, 2011, **53**(5): 1999-2005.

[9] Liao Q Q, Yue Z W, Yang D, *et al.* Self-assembled Monolayer of Ammonium Pyrrolidine Dithiocarbamate on Copper Detected Using Electrochemical Methods, Surface Enhanced Raman Scattering and Quantum Chemistry Calculations [J]. *Thin Solid Films*, 2011, **519**(19): 6492-6498.

[10] JIANG Min, LI Yongmei, GU Guowei. Study on Toxicity of Nitrogenous Heterocyclic Compounds to Aquatic Organisms [J].

*Acta Sci Circum*,2005,**25**(9):1253-1258((in Chinese).

江敏,李咏梅,顾国维. 含氮杂环化合物对水生生物的毒性作用研究[J]. 环境科学学报,2005,**25**(9):1253-1258.

- [11] LIAO Qiangqiang,LI Yijiu,XIANG Bo,*et al.* Synthesis of a Modified Dithiocarbamate Glucose[J]. *Synth Chem*,2010,**18**(5):582-585(in Chinese).

廖强强,李义久,相波,等. 二硫代氨基甲酸改性葡萄糖的合成[J]. 合成化学,2010,**18**(5):582-585.

- [12] YIN Renhe,WAN Zongyue,XU Qunjie,*et al.* Study of Self-assembled Monolayer of Plant Acid for B30 Corrosion and Inhibiting Mechanism[J]. *Funct Mater*,2007,**38**(4):562-564,572(in Chinese).

印仁和,万宗跃,徐群杰,等. 植酸自组装单分子膜对白铜 B30 缓蚀作用的研究[J]. 功能材料,2007,**38**(4):562-564,572.

- [13] LI Ying,LIN Haichao,CAO Chunan. Relationship Between the Existing Form and Inhibiting Behavior of DDA on Inhibiting Interface[J]. *Acta Phys Chim Sin*,1998,**14**(8):719-724(in Chinese).

李瑛,林海潮,曹楚南. DDA 在碱酸介质中的存在状态与缓蚀行为的关系[J]. 物理化学学报,1998,**14**(8):719-724.

- [14] ZHANG Daquan,GAO Lixin,WANG Zhien. Study of Inhibition Effects of 2-*n*-Undecylimidazole on Copper in 3% NaCl Solution[J]. *J Chinese Soc Corros Prot*,2002,**22**(4):237-240(in Chinese).

张大全,高立新,汪知恩. NaCl 溶液中烷基咪唑对铜的缓蚀作用研究[J]. 中国腐蚀与防护学报,2002,**22**(4):237-240.

- [15] Zhang D Q,He X M,Cai Q,*et al.* Arginine Self-assembled Monolayers Against Copper Corrosion and Synergistic Effect of Iodide Ion[J]. *J Appl Electrochem*,2009,**39**(8):1193-1198.

- [16] Khaled K F. Guanidine Derivative as a New Corrosion Inhibitor for Copper in 3% NaCl Solution[J]. *Mater Chem Phys*,2008,**112**(1):104-111.

## Inhibitive Effect of the Self-assembled Monolayers of Dithiocarbamate Modified Glucose on Copper Surface

ZHANG Shenyang, LIAO Qiangqiang\*, XU Shaodi, YANG Dong, ZHAO Lulu, GE Honghua  
(Shanghai Engineering Research Center of Energy-Saving in Heat Exchange Systems,  
Shanghai University of Electric Power, Shanghai 200090, China)

**Abstract** Dithiocarbamate modified glucose(DTCG), an environment-friendly corrosion inhibitor, has been synthesized. Corrosion inhibition effect of DTCG self-assembled monolayers(SAMs) formed on copper surface was measured in 3% NaCl solution using electrochemical impedance and polarization curve methods. The results indicate that DTCG SAM has good corrosion inhibition effect for copper and its inhibition efficiency can be close to 97% after self-assembling in 120 mg/L DTCG for 4 h. Quantum chemical calculations also show that DTCG possesses excellent anticorrosion performance.

**Keywords** dithiocarbamate modified glucose, self-assembled monolayer, copper, electrochemical methods, quantum chemistry