

炔氧甲基胺氨基三甲撑磷酸盐的 缓蚀作用和阳极吸脱附行为研究^①

杜天保* 曹殿珍 陈家坚 曹楚南

(金属腐蚀与防护国家重点实验室,中国科学院金属腐蚀与防护研究所,沈阳 110015)

摘要 采用稳态极化曲线和交流阻抗测试技术研究了环己基二炔氧甲基胺氨基三甲撑磷酸盐在盐酸介质中的缓蚀作用机理和阳极吸脱附行为. 对极化曲线实验数据按弱极化曲线模式进行拟合. 研究表明,环己基二炔氧甲基胺磷酸盐在盐酸介质中的缓蚀机理为覆盖效应. 吸附等温式符合Freundlich等温式. 随缓蚀剂的脱附,阻抗谱在低频区出现感抗弧,且随脱附的进行而增大.

关键词 缓蚀,脱附,阻抗谱,极化曲线

炔氧甲基胺和季铵系列化合物具有优异的缓蚀性能,已成功地应用于石油开采工业^[1]. 对这一系列化合物的吸附和脱附行为也曾得到深入的研究^[2]. 近期,我们由炔氧甲基胺和氨基三甲撑磷酸合成得到炔氧甲基胺三甲撑磷酸盐化合物. 这一化合物的水溶性明显优于未成盐的胺和季铵化合物,并保持着同样优良的缓蚀性能. 然而,有关其吸附行为和缓蚀作用机理尚未明了. 系统的研究这一化合物的缓蚀特性和吸附特征对深入认识有机物结构对吸附行为和缓蚀机理的影响具有重要意义. 本文采用稳态极化曲线和交流阻抗技术研究了炔氧甲基胺磷酸盐化合物在盐酸介质中的缓蚀作用和吸脱附行为,并探讨了该化合物在盐酸介质中的吸附模型和缓蚀特性.

1 实验方法

实验电极为工业纯铁,电极面积 0.785 cm^2 ,非工作表面以环氧树脂涂封. 依次以400#、1000#砂纸磨光,用丙酮擦洗,溶液用蒸馏水配制. 空白溶液为 1 mol/L HCl . 电化学测量采用三电极体系,辅助电极为铂电极,参比电极为饱和甘汞电极. 本文所有电位均相对于SCE,实验均在室温下进行. 实验前试样在溶液中浸泡2 h使电位稳定. 实验所用环己基二炔氧甲基胺氨基三甲撑磷酸盐为本实验室合成,分子式为: $[\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}(\text{CH}_2\text{OC}\equiv\text{CH})_2]^+ [\text{C}(\text{H}_2\text{PO}_3)_3]^-$.

1) 稳态极化曲线的测量

利用EG&G PAR M342系统测量稳态极化曲线,扫描速度为 0.2 mV/s . 极化曲线实验数据采用弱极化曲线拟合软件处理,求得电化学参数.

2) 交流阻抗的测定

交流阻抗采用EG&G PAR M378电化学测量系统测定. 由EQUIVCRT. PAS软件拟合测量结果,求出 R_p 、 C_d 等电化学参数.

① 本文1996-02-02收到,1996-04-01收到修改稿; 国家自然科学基金资助项目

2 结果与讨论

2.1 炔氧甲基胺膦酸盐在盐酸介质中的电化学特征

图1为添加不同浓度的炔氧甲基胺膦酸盐在盐酸介质中的极化曲线.由图可见,腐蚀电位随缓蚀剂添加浓度变化不大,与空白溶液相近,且阴、阳极极化曲线基本平行,由此可推断炔氧甲基胺膦酸盐在盐酸介质中的缓蚀作用机理为覆盖效应^[3].极化曲线拟合的电化学参数列于表1.

表中缓蚀效率

$$P = (1 - i_{corr}/i_{corr}^0) \times 100\% \quad (1)$$

当缓蚀作用为覆盖效应时,腐蚀电极在缓蚀剂溶液中的法拉第导纳表达式为

$$Y_F = (1 - \theta) \times Y_F^0 + \theta \times Y'_F \quad (2)$$

式中 θ 为覆盖度, Y_F^0 和 Y'_F 分别为空白溶液中和覆盖度为 i 时的法拉第导纳.如为几何覆盖效应,有

$$Y'_F = 1/R_t \quad (3)$$

R_t 为 $\theta=1$ 时的转移电阻.但当 θ 足够小时,则

$$Y_F = (1 - \theta) \times Y_F^0 + \theta/R_t \quad (4)$$

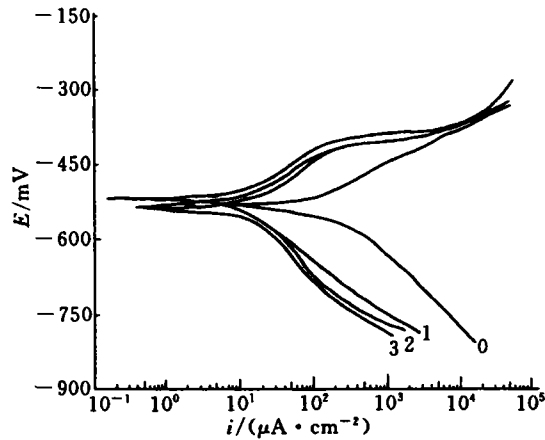


图1 缓蚀剂在盐酸中的极化曲线

Fig. 1 The polarization curves of the inhibitor in hydrochloric acid 0-blank solution; 1~ 40×10^{-6} 2~ 80×10^{-6} 3~ 160×10^{-6}

表1 铁在添加不同浓度缓蚀剂的盐酸溶液中弱极化曲线拟合的电化学参数

Tab. 1 Electrochemical parameters of iron in hydrochloric acid with inhibitor by weak-polarization fitting technique

| $C(\times 10^{-6})$ | 0 | 40 | 80 | 160 |
|-------------------------------------|--------|-------|-------|-------|
| $E_{corr}(\text{mV})$ | 535 | 524 | 540 | 529 |
| $i_{corr}(\mu\text{A}/\text{cm}^2)$ | 164.51 | 24.23 | 17.24 | 10.01 |
| $b_a(\text{mV})$ | 82.8 | 97.5 | 92.4 | 88.17 |
| $b_c(\text{mV})$ | 112.6 | 115.4 | 116.3 | 121.2 |
| P | \ | 85.3 | 89.5 | 94.1 |

图2是添加缓蚀剂浓度为 80×10^{-6} 时的阻抗谱,由三个时间常数组成,包括一个高频容抗弧,一个低频容抗弧和一个低频感抗弧.此时的缓蚀效率为89%, $(1 - \theta)$ 不能忽略,法拉第导纳符合式(4),它与空白溶液中的阻抗谱近似^[4].图3是添加缓蚀剂浓度为 160×10^{-6} 时的阻抗谱,它只由一个时间常数组成,是一个弥散的大容抗弧,此时的缓蚀效率为95%左右, $1 - \theta$ 可以

忽略, 法拉第导纳符合式(3), 故只表现出一个容抗弧。

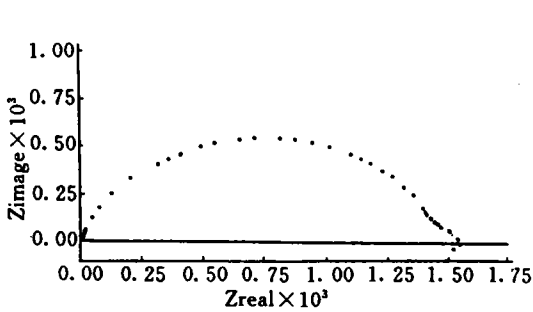


图2 铁在添加 80×10^{-6} 缓蚀剂的盐酸溶液中的阻抗谱

Fig. 2 The EIS for Fe in hydrochloride acid with 80×10^{-6} inhibitor at corrosion potential

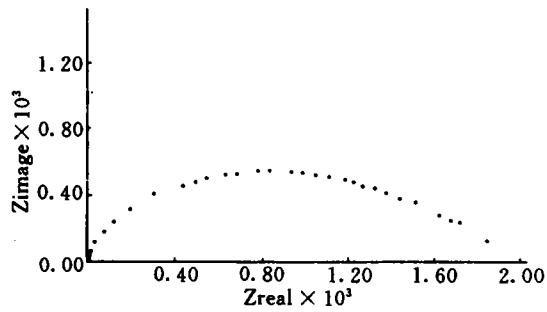


图3 铁在添加 160×10^{-6} 缓蚀剂的盐酸溶液中的阻抗谱

Fig. 3 The EIS for Fe in hydrochloride acid with 160×10^{-6} inhibitor at corrosion potential

2.2 炔氧甲基胺磷酸盐的吸附性能

缓蚀剂分子在界面上的吸附量或覆盖度及分子吸附状态可以通过界面电容有所反映. 表2是铁电极在1 mol/L HCl介质中, 添加不同浓度缓蚀剂时的界面电容 C_s 、极化电阻 R_p 、弥散效应系数 n 及相对覆盖度 μ 的变化.

表2 铁在添加缓蚀剂的盐酸溶液中阻抗谱拟合的电化学参数

Tab. 2 Electrochemical parameters of iron in hydrochloride acid with inhibitor by EIS fitting technique

| $C(\times 10^{-6})$ | 0 | 40 | 80 | 160 |
|------------------------|-------|--------|--------|--------|
| $C_s(\mu F/cm^2)$ | 200.2 | 28.2 | 18.4 | 10.2 |
| $R(\Omega \cdot cm^2)$ | 146.2 | 1269.8 | 1440.2 | 1901.5 |
| n | 0.94 | 0.82 | 0.71 | 0.66 |
| μ | \ | 85.9 | 90.8 | 94.9 |

如表, 电极的界面电容随缓蚀剂浓度的增加而下降, 表明电极界面的水分子被缓蚀剂分子取代. 当表面缓蚀剂吸附接近饱和时, 电容值不再变化, 弥散效应系数也表现出同样的变化. 这主要是由于当浓度增大时, 覆盖度增大, 电极裸表面分数减小, 电流的集中程度变大, 电场分布的不均匀程度增大, 导致弥散效应增强, 弥散系数减小. 对于覆盖效应类型的缓蚀剂, 存在

$$P = \lambda \mu \tag{5}$$

$$\mu = 1 - C_s/C_s^0 \tag{6}$$

$$\theta = (1 - I_{corr}/I_{corr}^0) \times 100\% \tag{7}$$

$$\lambda = 1/(1 - C/C_s^0) \tag{8}$$

以上, P 为缓蚀效率, μ 为相对复盖度, 对同一缓蚀剂体系 λ 为常数. 图4示出由测量的电

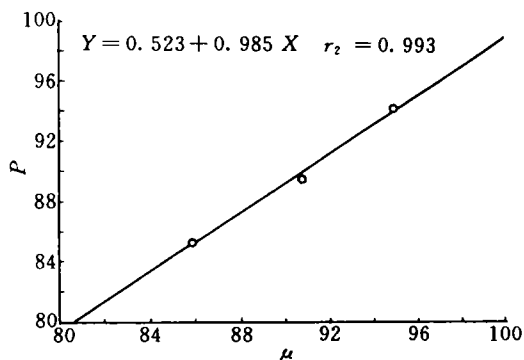


图4 相对覆盖度 μ 和缓蚀效率 P 图
Fig. 4 The plot of coverage μ and inhibition efficiency P

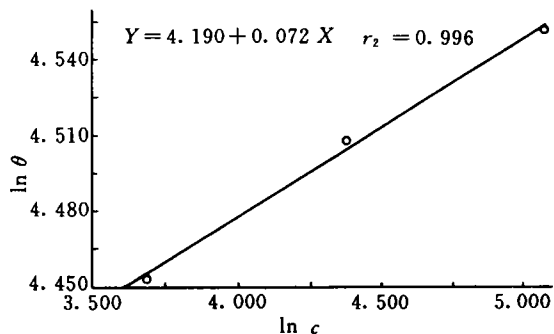


图5 $\ln\theta$ 和 $\ln C$ 图
Fig. 5 The plot of $\ln\theta$ and $\ln C$

容数据计算的相对覆盖度 μ 与缓蚀效率 P 间存在很好的线性关系,而且截距接近于零,这表明炔氧甲基胺膦酸盐在 1 mol/L HCl 介质中是以覆盖效应模式来产生缓蚀作用的.

假设炔氧甲基胺膦酸盐在盐酸介质中的吸附符合 Freundlich 等温式

$$\theta = KC^m \tag{9}$$

其中 θ 为覆盖度, C 缓蚀剂浓度,两边取对数,得

$$\ln\theta = \ln K + m \ln C \tag{10}$$

图5为 $\ln\theta \sim \ln C$ 作图,由最小二乘法进行线性回归,直线的相关系数很接近1,表明盐酸中炔氧甲基胺膦酸盐在纯铁电极上符合 Freundlich 吸附.

2.3 炔氧甲基胺膦酸盐的阳极脱附行为

从图1的极化曲线也可看出,当阳极电位达到一定值时,腐蚀电流急剧增加,缓蚀剂分子出现阳极脱附.这主要是当电位正移到脱附电位附近时,电极表面的电场导致缓蚀剂分子之间产生较大斥力,同时金属表面上金属原子的离子化能力大部分都已达到或超过缓蚀剂吸附层的能垒,阳极溶解电流迅速增大,在大量金属离子的冲击下,吸附层分子发生了大量的脱附.图6为对铁在添加 160×10^{-6} 缓蚀剂的盐酸中,分别在缓蚀区、脱附区和完全脱附区测得的阻抗谱.由图可见,随着脱附过程

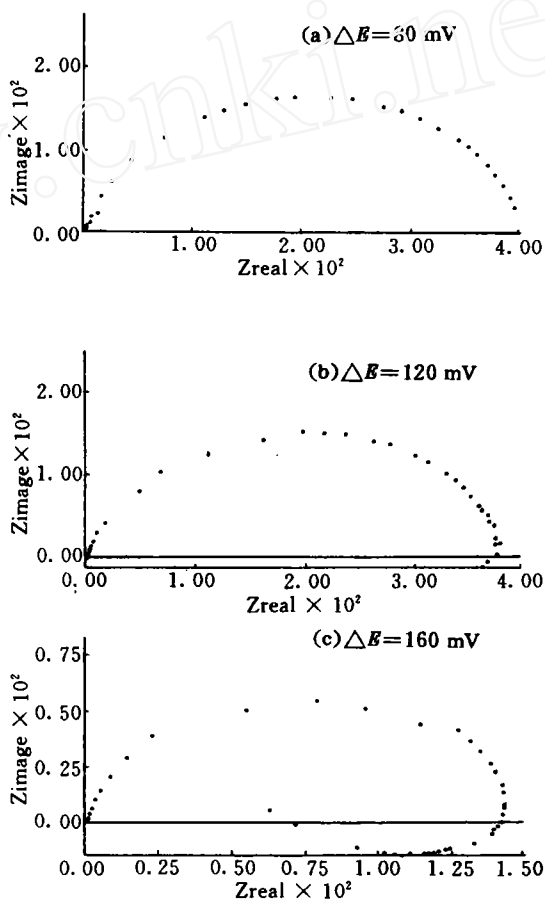


图6 铁在添加 160×10^{-6} 缓蚀剂的盐酸溶液中于不同极化电位下的阻抗谱
Fig. 6 The EIS for Fe in hydrochloride acid with 160×10^{-6} inhibitor at different potential

的进行,阻抗谱在低频区出现了感抗弧,并逐渐增大,这是由于在脱附电位附近,覆盖度 θ 随电位的正移而降低,直至电位不变时,覆盖度也还逐渐变小,造成 $(d\theta/dE) < 0$,引起低频感抗弧的出现^[2].

2.4 炔氧甲基胺磷酸盐化合物缓蚀作用机理

炔氧甲基胺磷酸盐化合物在盐酸溶液中可以完全解离为炔氧甲基胺阳离子(CHPOMA⁺)和胺基三甲撑磷酸阴离子(NTMP⁻).在盐酸溶液中,Cl⁻及NTMP⁻的特性吸附使得电极表面电势分布转为阴极性,促进了带正电荷的CHPOMA⁺离子吸附在已经吸附的Cl⁻和NTMP⁻上.从分子结构上看,CHPOMA⁺存在五个吸附活性中心,其中两个为炔氧甲基上的三键,可以提供 π 电子与电极表面的空 d_{z^2} 杂化轨道形成 $\pi-d_{z^2}$ 反馈键,产生很强的化学吸附作用,而且Cl⁻和NTMP⁻的特性吸附改善了电极表面电负性,有利于N、O等极性原子的静电吸附,这样可以使五个吸附集团都发挥作用,在一个分子中以两种不同的方式发生吸附,形成了分子内协同效应,导致了缓蚀剂在盐酸介质中具有优异的缓蚀性能.

3 结 论

- 1) 炔氧甲基胺氨基三甲撑磷酸盐在盐酸介质中的缓蚀作用以覆盖效应为主.
- 2) 在盐酸介质中炔氧甲基胺氨基三甲撑磷酸盐于铁电极表面的吸附符合Freundlich等温式.
- 3) 炔氧甲基胺氨基三甲撑磷酸盐在盐酸介质中存在阳极脱附现象,随阳极脱附的进行,阻抗谱低频区出现感抗弧.

The Inhibition and Desorption Behavior of N,N-dipropoxy Methyl Amine Trimethyl Phosphonate in Hydrochloride Acid

Du Tianbao Cao Dianzhen Chen Jiajian Cao Chunan

(State Key Laboratory for Corrosion and Protection, Institute of Corrosion and Protection of Metals, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110015)

Abstract The performance of inhibition mechanism and desorption behavior of the N,N-dipropoxy methyl amine trimethyl phosphonate for iron in hydrochloride acid were investigated by means of static polarization and electrochemical impedance spectroscopy technique. The data of the polarization curves were fitted by weak-polarization fitting technique. The results show that N,N-dipropoxy methyl amine trimethyl phosphonate possesses high inhibiting efficiency and geometric blocking effect. It is also showed that this inhibitor obeys the Freundlich adsorption isotherm. With the increase of anodic potential, a low-frequency induce arc was observed.

Key words Inhibition, Desorption, EIS, Polarization curves

References

- 1 曹殿珍等. 炔氧甲基胺和炔氧甲基季铵盐的合成和缓蚀性能. 腐蚀科学与防护技术, 1990, 2: 72
- 2 王佳, 陈家坚等. 二丙炔氧甲基烷基胺类缓蚀剂的电化学研究. 中国腐蚀与防护学报, 1991, 11: 124
- 3 杜天保, 余家康等. 铁在硫酸中腐蚀电位下的EIS及添加DDA和Cl⁻的影响. 腐蚀科学与防护技术, 1995, 7: 300
- 4 曹楚南, 张鸣镝等. 铁在盐酸中自腐蚀电位下添加缓蚀剂的阻抗谱研究. 中国腐蚀与防护学报, 1993, 13: 101

《电化学》第2卷第4期 部分内容预告

综述

Fujkawa Keikichi, Feng Li: A Review of Differential Electrochemical Mass Spectroscopy Technique, Part II. The Application of DEMS to Some Electrode Processes

研究快讯

Lin Changjian, Luo Jinli et al; Scanning Combination Micro pH Electrode for situ pH Imaging for the Localized Corrosion

研究论文

胡蓉晖, 杨汉西, 查全性等: 微电极定量方法评价贮氢合金的电化学性质

Luo Jin, Lin Zhonghua et al; Study of Electrochemical Behaviors of Cytochrome C on Pretreated Gold Electrode

技术论文

马树华, 王佛松等: 锂离子电池负极碳材料的表面改性及修饰 1. 表面氧化还原处理对碳材料电极性能的影响

刘红梅, 衣宝廉等: 氧阴极用于电解电渗法制备硅溶胶研究