

# 界面缓蚀剂的吸附稳定性

甘复兴\* 汪的华 邹津耘

(武汉大学环境科学系 武汉 430072)

**摘要** 研究表明:在一定条件下,阳极脱附电位可作为评价缓蚀剂吸附稳定性的一个经验参数;缓蚀剂吸脱附诱导的电化学振荡是缓蚀体系的一种特殊失稳状态,即缓蚀剂吸附过程与电极反应中间吸附态产物耦合的结果;卤素离子的协同作用不仅可以提高某些有机缓蚀剂的吸附复盖度,而且可以增强其吸附稳定性;微分极化曲线是研究吸附稳定性的有效方法。

**关键词** 界面缓蚀剂,吸附稳定性,阳极脱附,电化学振荡,微分极化曲线

## 1 吸附稳定性概念

### 1.1 化学稳定性与吸附稳定性

不少缓蚀剂在贮存、使用过程中,其物理化学性状和缓蚀效率会发生衰退变劣,这就是缓蚀剂稳定性问题,也是缓蚀剂开发应用中经常遇到的一个重要实际问题。对此,人们往往从缓蚀剂的化学稳定性(即缓蚀剂组成、分子结构和构象在贮存使用过程中是否发生有害变化)或各组分之间的配伍性(即缓蚀剂各组分在贮存、使用过程中是否发生不良反应)等方面寻找原因,这无疑是正确的,特别是在高温浓酸强氧化性介质中,更是如此。如作者就曾研究 HEDP、TTA 等有机缓蚀剂在臭氧循环水处理中的氧化分解问题<sup>[1]</sup>。

但对于以吸附机理起作用的界面缓蚀剂,其稳定性就不仅取决于其自身的化学稳定性,而且取决于它在电极表面形成的吸附膜的稳定性。缓蚀剂在界面上的吸附是一个动态过程,其在界面吸附后是否会因体系能量的波动而发生大规模脱附以致造成缓蚀效率的显著降低,这就是我们所称的吸附稳定性问题。显然,研究缓蚀剂的吸附稳定性,对于开发苛刻条件下的高效长效缓蚀剂以及针对不同需要的特种功能缓蚀剂(如电池中的“开关”缓蚀剂),具有重要的理论指导意义。

### 1.2 吸附稳定性与脱附动力学

缓蚀剂的吸附稳定性实际上是一个脱附问题,包括脱附机制与脱附速率。脱附是采取渐进方式还是加速(雪崩)方式,属脱附机制问题。脱附速率则取决于其脱附活化能。根据吸附位能

本文 1998-12-15 收到,1999-01-03 收到修改稿; 国家自然科学基金和金属腐蚀与防护国家重点实验室资助项目

\* 通讯联系人

曲线,脱附活化能为吸附自由能与吸附活化能之和,即:

$$E_{a, des} = G_{ads} + E_{a, ads} \quad (1)$$

水溶液中吸附粒子在电极/溶液界面上的吸附自由能  $G_{ads}$  主要由下列几项组成<sup>[2]</sup>:1) 憎水项. 吸附粒子的存在破坏了溶液中水分子的短程四面体有序结构,若这些粒子自溶液内部移向界面层,就会减弱这种破坏作用而使体系的自由能降低;2) 电极表面与吸附粒子之间的相互作用,大致分为静电相互作用和化学作用两类;3) 吸附层中吸附粒子之间的相互作用. 包括 Van der Waals 力、静电场力;4) 置换电极表面的水分子. 缓蚀剂取代水分子吸附比直接吸附在电极表面需要释放额外的自由能. 当电极体系能量波动使得  $G_{ads}$  为正值时,已吸附的缓蚀剂分子就有可能脱附. 而吸附活化能  $E_{a, ads}$  则主要取决于缓蚀剂在电极表面所形成的吸附过渡态的能量. 因此,体系中一切影响上述各项的因素都与吸附稳定性有关,包括电极表面电荷、电极材料、吸附粒子的性质和浓度、共存吸附粒子的性质和浓度、以及活性金属电极上各种阴阳极反应的耦合作用等等.

## 2 实验方法

### 2.1 动电位扫描法

实验材料为工业纯铁,将棒状试样嵌入聚四氟乙烯套筒中,露出  $0.42 \text{ cm}^2$  的圆形端面为工作电极. 实验前用 0—6 号金相砂纸逐级打磨至镜面,无水乙醇去油,二次蒸馏水清洗. 参比电极为 SCE;辅助电极为铂片. 工作电极浸入试液中 2 h 后,用 PARC M352 腐蚀测量系统中的动电位扫描技术测量阴、阳极极化曲线,电位扫描速度为  $0.2 \text{ mV/s}$ .

### 2.2 计时电流法

工作电极为铁圆盘电极,直径 5 mm,实验前用 0~6 号金相砂纸逐级打磨至镜面,依次用无水乙醇、二次水清洗. 饱和甘汞电极(SCE)作参比电极,辅助电极为铂片. 采用夹层玻璃电解池,阴、阳极室之间用玻璃砂芯分隔. 测量装置由 PAPC M352 腐蚀测量系统和 DW-3 型旋转电极组成,用计时电流法测量振荡波形.

所用试剂除 PAP 为实验室合成外,余者皆为 A. R. 试剂,用二次蒸馏水配制试液,电解液通高纯  $\text{N}_2$  去氧,实验温度恒定为  $30 \pm 0.5$ .

## 3 关于吸附稳定性的若干新实验现象

### 3.1 阳极脱附与吸附稳定性

不少研究工作发现,在含有有机缓蚀剂的酸性介质中,铁电极阳极极化到足够正的电位区,电流密度随电极电位正移迅速增大,并接近无缓蚀剂时空白溶液中的电流值,在极化曲线上出现一“电位平阶”,缓蚀剂失去对阳极过程的抑制. 对于这一现象,早期的研究工作认为是因为腐蚀反应机理发生改变而导致阳极 Tafel 斜率的变化. 近年来,我国和一些国外学者通过测量不同电位下的界面电容等手段,证实了这种现象是由于吸附粒子的脱附引起的<sup>[3~4]</sup>,称之为“阳极脱附”,并将极化曲线上缓蚀区 Tafel 线和电位平阶区延长线的交点电位定义为阳极脱附电位  $E_{des}$ ,其物理意义是:缓蚀剂脱附速度开始超过吸附速度即将发生大量脱附的临界电位. 界面缓蚀剂的阳极脱附缩小了缓蚀剂的吸附电位区间,在一定条件下反映了缓蚀剂的

吸附稳定性. 作者对曼尼希碱类缓蚀剂及其复配物的阳极脱附行为进行了仔细的研究, 发现阳极脱附电位越正, 缓蚀剂吸附稳定性越高, 缓蚀性能愈好. 因此, 可将缓蚀剂的阳极脱附电位作为评价其吸附稳定性的一个经验参数. 作者还根据阳极脱附常常具有明显的诱导期等新实验结果, 提出了阳极脱附的自催化机制.

### 3.2 吸脱附诱导电化学振荡与吸附稳定性

最近, 我们在研究缓蚀剂吸附动力学时发现, 在一定电位下, 当缓蚀剂吸附达稳定后对体系施加一个适当的电位阶跃, 出现了电流周期振荡行为. 若体系中不存在缓蚀剂的吸附则不出现振荡现象, 故我们称之为“缓蚀剂吸脱附诱导电化学振荡”<sup>[5]</sup>. 图1为在含有缓蚀剂-苯胺基苯丙酮(PAP)的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中, 当电位由腐蚀电位阶跃至  $-0.50\text{ V (SCE)}$  时, 铁旋转圆盘电极上发生的电流振荡波. 这种新振荡具有如下特征: (1) 振荡发生在铁电极的活性区, 振荡的电位窗口为缓蚀剂的吸附电位范围, 阳极电流、阴极电流均可发生振荡, 随电极电位不同, 振荡波形也有所不同; (2) 振荡频率较低 ( $10^{-3} \sim 10^{-1}\text{ Hz}$ ), 振幅较小, 电流的周期行为对应着部分吸附粒子脱附与再吸附循环; (3) 振荡可持续进行, 增大搅拌速度对阳极过程的影响大于对阴极过程的影响, 但搅拌不能

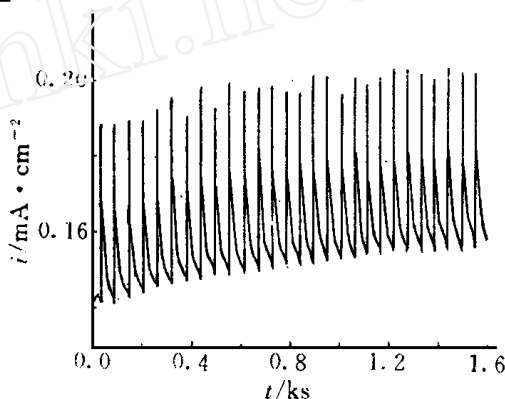


图1 铁旋转圆盘电极在  $0.5\text{ mol/L H}_2\text{SO}_4 + 2 \times 10^{-4}\text{ mol/L PAP}$  溶液中自开路电位阶跃至  $-0.50\text{ V}$  时的电流振荡

Fig. 1 The current oscillations of Fe RDE in  $0.5\text{ mol/L H}_2\text{SO}_4 + 2 \times 10^{-4}\text{ mol/L PAP}$  potential-stepped from the open potential to  $-0.50\text{ V}$  ( $\omega = 3\ 600\text{ rpm}$ )

终止振荡. 进一步的实验和理论研究表明, 这种新振荡的发生发展与缓蚀粒子的吸附稳定性密切相关, 是一种特殊的吸附不稳定状态, 当增大缓蚀剂浓度或添加卤素阴离子时, 随着吸附稳定性增加, 可抑制这种振荡. 界面缓蚀剂体系的这种失稳行为是由缓蚀剂的吸附过程与电极反应吸附态中间产物交互作用或耦合而发生的一种自催化循环过程.

### 3.3 协同作用与吸附稳定性

研究了十六烷基三甲基溴化铵(CTAB), 溴代十六烷基吡啶(HDPB), -苯胺基苯丙酮(PAP)三种结构不同的含氮有机缓蚀剂分别与卤素离子  $\text{X}^-$  在铁电极上联合吸附时的阳极脱附行为. 三种有机缓蚀剂分别与  $\text{I}^-$  共存时, 其阳极脱附电位  $E_{\text{des}}$  均比缓蚀剂单独存在时大幅度正移, 也比  $\text{I}^-$  单独存在时正, 说明它们与  $\text{I}^-$  联合吸附的稳定性比单独吸附时高. 特别有意义的是, 含有吡啶环的 HDPB 在很低浓度时便表现很高的缓蚀效率 (95%), 但阳极极化时容易脱附,  $E_{\text{des}}$  为  $-0.442\text{ V}$ . 当与  $\text{I}^-$  共存时, 尽管缓蚀效率无明显变化, 但其  $E_{\text{des}}$  大幅正移了  $61\text{ mV}$ , 说明  $\text{I}^-$  对 HDPB 的影响主要不是提高其吸附复盖度, 而是提高其吸附稳定性.

实验中, 我们还发现联合吸附时, 共存粒子浓度对阳极脱附电位的影响有两条规律, 一条是半对数律, 另一条是零作用律, 可用下式描述:

$$E_{des} = a + b \lg C \begin{cases} b > 0 (i \text{ 为 } X^-, \text{HDPB, 高浓度 PAP}) \\ b = 0 (i \text{ 为 CTAB, 低浓度 PAP}) \end{cases} \quad (2)$$

对此,可依据联合吸附模式来解释.对交错吸附模式,  $b > 0$ ;对重叠吸附模式,  $b = 0$ .

#### 4 研究吸附稳定性的一种新方法——微分极化曲线

某些缓蚀剂阳极脱附时,极化曲线上电位平台不太明显,用常规半对数极化曲线求  $E_{des}$  误差较大.况且仅用  $E_{des}$  一个参数难以全面表征脱附动力学特征,为此我们提出了微分极化曲线方法,用来研究缓蚀剂的阳极脱附与吸附稳定性.定义  $S = \lg i / dE$ ,其意义为半对数极化曲线上每一点斜率的倒数.由半对数极化曲线数据计算出对应电位  $E$  下的  $S$  值,作出  $S-E$  曲线,即得到所谓微分极化曲线.

缓蚀剂阳极脱附的突出特点是在阳极极化曲线的某一电位区间 Tafel 斜率突然变小,而在脱附前和完全脱附后极化曲线的斜率基本不变,在微分极化曲线上则对应着一个脱附峰.图 2 为含缓蚀剂 PAP 的硫酸溶液中铁电极的阳极微分极化曲线.由曲线特点,我们定义  $S$  开始迅速增大时的电位  $E_s$  为脱附起始电位,  $S$  降至常数时的电位  $E_f$  为脱附终止电位,  $E = E_f - E_s$  为脱附电位宽度,  $S$  最大的电位  $E_p$  为脱附峰电位,此时脱附速度最快.根据发生脱附前即  $E = E_s$  时缓蚀剂的吸附复盖度  $\theta_s$  和电位扫描速度,还可根据下式计算平均脱附速度  $\overline{V}_{des}$ :

$$\overline{V}_{des} = \frac{S \cdot \Delta E}{E} \quad (3)$$

采用微分极化曲线方法,除可按上述定义更精确测定阳极脱附的  $E_s$ 、 $E_f$ 、 $E_p$ 、 $\overline{V}_{des}$  等特征参数外,还有一个突出优点,即它可以更直观、灵敏地描述吸脱附动态过程,为分析缓蚀剂的吸附稳定性提供了有力的工具.实验发现,即使在  $E < E_s$  时,即缓蚀剂开始大量脱附之前,微分极化曲线上也出现了许许多多小脱附峰,说明此时缓蚀剂就已处于吸附—脱附的交替消长的动态过程中.

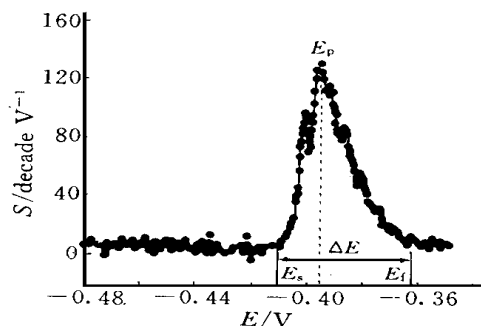


图 2 铁电极在 0.5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4 + 1 \times 10^{-3}$  mol/L  $\text{I}^- + 1 \times 10^{-4}$  mol/L PAP 溶液中的阳极微分极化曲线

Fig. 2 The anodic differential polarization curve involving an inhibitor anodic desorption peak of iron electrode in 0.5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4 + 1 \times 10^{-3}$  mol/L  $\text{I}^- + 1 \times 10^{-4}$  mol/L PAP solution

# The Adsorption Stability of Interface Corrosion Inhibitor

Gan Fuxing\*      Wang Dihua      Zou Jinyun

(Dept. of Environmental Sci., Wuhan Univ., Wuhan 430072)

**Abstract** Some new results on the adsorption stability of interface corrosion inhibitor are presented. The concept of adsorption stability and the factors influencing the adsorption stability were discussed. It is shown that the anodic desorption potential can be employed to evaluate the adsorption stability of the inhibitor as an empirical character in some conditions. Electrochemical oscillations phenomena were observed for the first time on a rotating iron electrode in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solution containing organic inhibitor in the active potential region. These potentiostatic current oscillations can occur under cathodic polarization, as well as under anodic polarization. The oscillation period, amplitude, incubation time and waveform changed with the applied potential and electrode rotating speed. The oscillations sustained even with strong stirring, but were inhibited by the codsorption of organic molecules and halides. This periodic behavior of oscillation may be attributed to the cycle between the partial desorption and adsorption of the inhibitor on the iron surface. The synergistic effect of organic molecules and halides ions may enhance the adsorption stability of the inhibitor on the metal surface. A differential polarization curve method was proposed to study the adsorption stability and anodic desorption behaviors of the inhibitor.

**Key words** Interface inhibitor, Adsorption stability, Anodic desorption, Electrochemical oscillation, Differential polarization curve

## References

- 1 Gan Fuxing, Der-Tau Chin, Amanda K Meitz. Effect of ozone on corrosion of carbon steel and copper in the presence of HEDP and TTA in cooling water. *ASHRAE Transaction*, 1996, 102: 456
- 2 查全性等著. 电极过程动力学导论. 第二版, 北京: 科学出版社, 1987: 71
- 3 Drazic D M, Drazic V J, Jevtic B. The slow adsorption of halide ions and some organics and their influence on corrosion rate determination from polarization data. *Electrochim Acta*, 1989, 34: 125
- 4 王佳, 曹楚南. 缓蚀剂阳极脱附现象的研究. -缓蚀剂阳极脱附的阻抗谱特征. *中国腐蚀与防护学报*, 1995, 15: 247
- 5 Wang D H, Gan F X, Zou J Y. New electrochemical oscillations induced by the adsorption-desorption of corrosion inhibitor in  $\text{Fe}/\text{H}_2\text{SO}_4$  system. *Electrochim. Acta*, 1998, 43: 2 241