

β -苯胺基苯丙酮在铁电极上吸附动力学的研究

汪的华* 卜宪章 邹津耘 甘复兴

(武汉大学环境科学系 武汉 430072)

摘要 用计时电流法研究了 $0.5 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 溶液中 β -苯胺基苯丙酮(PAP)、卤素离子(Cl^- , I^-)在铁电极上的吸附动力学行为以及 Cl^- 对 PAP 吸、脱附速度的影响, 求得了吸、脱附速度常数 k_a , k_d 和吸附自由能参数 f 值. 结果表明, 当 PAP 发生化学吸附时, k_a 比 k_d 约大 2 个数量级, 吸附粒子间存在吸引力. 在电极表面已吸附有 Cl^- 的条件下, 且当 PAP 浓度较低时发生静电吸附, k_a 比 k_d 约大 4 个数量级, 吸附粒子间存在排斥力; 浓度高时则发生化学吸附.

关键词 铁, 缓蚀剂, β -苯胺基苯丙酮, 吸附动力学

在汞或某些贵金属表面上, 有机物的吸附通常在相当短的时间内 (ms 级) 便可达到平衡, 其吸附过程往往是扩散控制的; 而在非贵金属表面上, 许多化合物的吸附过程则要慢得多, 且为吸附步骤所控制^[1,2]. 由于在腐蚀着的金属表面上, 表面层总是不断变化的, 例如铁的溶解会严重影响缓蚀剂的吸附过程. 因此, 缓蚀剂吸附行为的研究通常采用稳态方法确定其所遵循的吸附等温式和各种热力学参数, 而较少研究缓蚀剂的吸附动力学. 对于混合型缓蚀剂, 其吸附既阻化金属的阳极溶解过程, 也阻化金属表面上的析氢反应. 在较强的阴极极化条件下, 处于阴极保护下的铁表面基本上是稳定的, 因此可通过研究缓蚀剂对析氢反应速度的影响来计算吸附速度常数并探讨吸附动力学^[3,4]. 前文^[5]用稳态方法研究了酸性介质缓蚀剂 β -苯胺基苯丙酮(PAP)在铁电极上的吸脱附行为, 本文在此基础上研究 PAP 在铁电极上的吸附动力学, 并与热力学研究结果进行比较.

1 实验原理和方法

酸性介质中, PAP 是铁的一种混合型缓蚀剂^[5], 稳态极化曲线表明 PAP 对铁/酸液体系的 b_c 基本无影响. 据此, 在恒定阴极电位下待析氢电流稳定后注入缓蚀剂即可由电流的衰减曲线求得每一瞬间的 θ 值:

$$\theta = 1 - i_c / i_c^0 \quad (1)$$

式中 i_c^0 和 i_c 分别为含和不含缓蚀剂时的阴极电流密度. 考虑到 PAP 分子在电极/溶液界面对水分子的取代吸附以及吸附分子间的作用力, 其吸、脱附速度可分别表示为:

本文 1997-07-03 收到, 1997-10-14 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

$$U_t = k_a C e^{n-1} (1 - \theta)^n \exp(f\theta/2) \quad (2)$$

$$U_t = k_d \theta \exp(-f\theta/2) \quad (3)$$

式中 k_a 、 k_d 分别为缓蚀剂的吸、脱附速度常数, C 是缓蚀剂浓度, f 为表征吸附粒子间作用力性质和大小的参数(称为吸附自由能参数), n 是一个缓蚀剂分子吸附时取代的吸附水分子数 据此, 覆盖度随时间的变化可表示为:

$$d\theta/dt = k_a C e^{n-1} (1 - \theta)^n \exp(f\theta/2) - k_d \theta \exp(-f\theta/2) \quad (4)$$

当吸附达到平衡时, $d\theta/dt = 0$, 上式即成:

$$[\theta/e^{n-1} (1 - \theta)^n] \exp(-f\theta) = B C \quad (B = k_a/k_d) \quad (5)$$

B 为吸附平衡常数, 式(5)即 Flory-Huggins 吸附等温式 将 n 值代入式(4), 用自编计算机软件对 θ_t 曲线进行拟合, 可得到 k_a 、 k_d 和 f 值 以工业纯铁圆盘电极(面积 0.20 cm^2)作工作电极, 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, 对电极用铂片, 实验温度为 30 ± 1 。采用 DW-3 型旋转电极装置, 将电极浸入 0.5 mol/L H_2SO_4 溶液中, 转速调至 3600 r/min , 在恒定阴极电位下用 PARCM 352 腐蚀测量系统记录电流-时间曲线, 待析氢电流稳定约 5 min 后, 迅速注入少量缓蚀剂浓溶液使其达到确定浓度, 继续记录电流-时间曲线, 整个实验过程通高纯氮保护

本实验选定 -600 mV (vs SCE) 为极化电位, 主要考虑如下: 1) -600 mV 处于强极化区, 阳极反应可忽略, 电极表面较稳定; 2) 该电位接近硫酸中铁的零电荷电位^[6]。

2 结果与讨论

2.1 PAP 在铁电极上的吸脱附速度

图 1 示出 -600 mV 下于 0.5 mol/L H_2SO_4 溶液中加入 $1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ PAP 时铁电极的 $i-t$ 曲线, 由图可见, PAP 吸附达到平衡所需的时间超过 1800 s , 其相应的 θ_t 关系曲线见图 2, 又据式(4), 取 $n=5$ ^[5] 进行曲线拟合, 所得拟合曲线同时示于图 2 由此求得的 k_a 、 k_d 和 f 值分

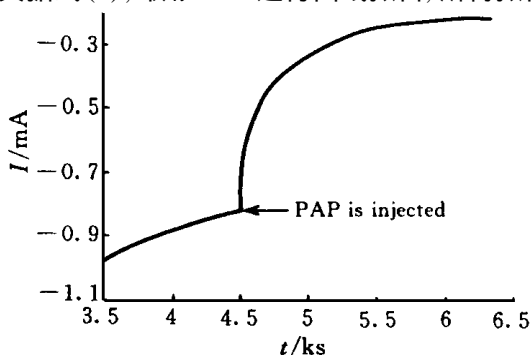


图 1 -600 mV 下于 0.5 mol/L H_2SO_4 浓液中加入 $1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ PAP 时铁电极的 $i-t$ 曲线

Fig 1 The $i-t$ curve of iron electrode in 0.5 mol/L H_2SO_4 with addition of $1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ PAP (-600 mV , 3600 r/min)

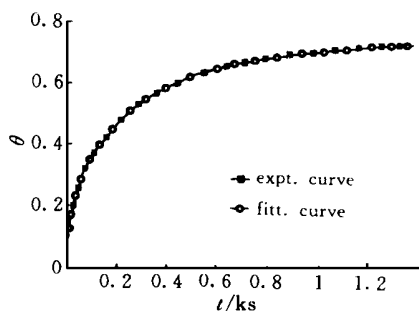


图 2 由图 1 数据得到的 $\theta-t$ 及其拟合曲线

Fig 2 θ_t curve of PAP adsorption on iron according to Fig 1 and its fitting curve

别为 $0.27 \text{ mol/L} \cdot \text{s}^{-1}$, $3.9 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, 0.92 ; $f > 0$, 表明吸附粒子间存在引力

实验测量了 -600 mV 下于 0.5 mol/L H_2SO_4 溶液中加入不同浓度 PAP 时铁电极的 $i-t$ 曲线, 表 1 列出由 $\theta-t$ 曲线进行拟合得到的吸附动力学参数。结果表明, PAP 浓度对吸、脱附速度常数无明显的影响, 即不同浓度下的 k_a (k_d) 均具相同数量级, 且 k_a 比 k_d 约大 2 个数量级。文献[5]指出, 对不含 Cl^- 的硫酸溶液, 在 $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 浓度范围内, PAP 通过苯胺基端 $p-\pi$ 共轭电子形成配键吸附在铁表面上, 酮基端指向溶液, 因形成分子间氢键致使吸附粒子间出现引力。本工作采取 PAP 浓度范围较小, 由于这种斜立的吸附取向不太可能随浓度的变化而改变, 其吸、脱附活化能变化也不大, 因而不同浓度下求得的 k_a 、 k_d 值甚接近。

表 1 溶液中 PAP 浓度对其在铁上吸附动力学参数的影响

Tab 1 Influence of PAP concentration on its adsorption kinetic parameters on iron (-600 mV vs SCE, 30°C)

$C_{\text{PAP}}/\text{mol L}^{-1}$	5×10^{-5}	1×10^{-4}	2×10^{-4}	1×10^{-3}
$k_a/\text{mol L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	5.7×10^{-1}	3.4×10^{-1}	3.5×10^{-1}	2.7×10^{-1}
k_d/s^{-1}	3.8×10^{-3}	5.9×10^{-3}	8.1×10^{-3}	3.9×10^{-3}

2.2 卤素离子的吸附动力学行为

表 2 列出 0.5 mol/L H_2SO_4 溶液中 Cl^- 、 I^- 在铁上的吸附动力学参数。可以看出, Cl^- 的吸附是一个相当缓慢的过程, 两相比较, I^- 在铁上的吸附要快得多, 且 I^- 的吸附平衡常数比 Cl^- 的约大 2 个数量级。Drazic 等人在搅拌溶液条件下研究了硫酸溶液中卤素离子在铁上的吸附过程^[1], 发现 I^- 在 10 min 内基本可达吸附平衡, 而 Cl^- 则要经历一个小时以上才能建立吸附平衡。由于卤素离子带负电, 故吸附粒子间存在斥力, $f < 0$ 。

表 2 Cl^- 、 I^- 在铁上的吸附动力学参数

Tab 2 The adsorption kinetic parameters of Cl^- 、 I^- on iron (-600 mV vs SCE, 30°C)

$C_x/\text{mol L}^{-1}$	$k_a/\text{mol L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	k_d/s^{-1}	f	B
$0.1 (\text{Cl}^-)$	3.2×10^{-2}	1.1×10^{-2}	-11.4	2.9
$1 \times 10^{-3} (\text{I}^-)$	1.8	7.8×10^{-3}	-1.9	2.3×10^2

2.3 Cl^- 对 PAP 吸附动力学的影响

表 3 列出由实验测得的于含 Cl^- 的 0.5 mol/L H_2SO_4 溶液中, PAP 在铁电极上的吸附动力学参数以及由 k_a 、 k_d 计算得到的吸附平衡常数 B 。

表 3 氯离子对 PAP 在铁上的吸附动力学参数的影响

Tab 3 Influence of chloride ion on the adsorption kinetic parameters of PAP on iron (0.5 mol/L H_2SO_4 , 30°C , -600 mV vs SCE)

$C_{\text{Cl}^-}/\text{mol L}^{-1}$	$C_{\text{PAP}}/\text{mol L}^{-1}$	$k_a/\text{mol L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	k_d/s^{-1}	f	B
0	1×10^{-3}	2.7×10^{-1}	3.9×10^{-3}	0.92	69.2
0.1	2×10^{-5}	66	1.8×10^{-3}	-16	3.7×10^4
0.1	1×10^{-3}	1.2×10^{-2}	4.9×10^{-4}	5.0	24.5

表 3 数据说明, 在含有 0.1 mol/L Cl^- 的硫酸溶液中, 其 k_a 、 k_d 和 f 值因 PAP 浓度不同而有所不同。这是由于氯离子首先特性吸附于铁表面上, 而在一定程度上质子化形成的 PAH^+ 粒子又能通过静电作用靠近已有 Cl^- 吸附的电极/溶液界面并发生吸附。当 PAP 浓度较低时, PAH^+ 吸附于 Cl^- 外侧, 吸附层存在横向斥力, 此际 $f < 0$; 而当 PAP 浓度较高时, 由于其分子的 p - π 或 π 电子可与表面铁原子空 d 轨道形成配键, 从而 PAP 和/或 PAH^+ 能直接吸附在铁表面上, 进入内亥姆霍兹层, 并与 Cl^- 以交错模式同时吸附, 使吸附层出现横向引力, 即 $f > 0$ 。简言之, 上述前一种情况 PAP 发生静电吸附, 后一种情况则为化学吸附, 因后者的吸附活化能比前者大, 故静电吸附的 k_a 比化学吸附的 k_a 大。

由表 3 数据还可看出, 同为化学吸附, 有 Cl^- 存在时, 其 k_a 、 k_d 比不含 Cl^- 时要小约 1 个数量级, 这可能是当 Cl^- 存在时, 相应的吸附过程存在 PAP 与 Cl^- 的竞争吸附, 需要克服较高的活化能垒, 因而 k_a 较小; 况且 Cl^- 的存在使吸附层出现较强的引力, 使 PAP 不易脱附, 从而 k_d 也要小一些。此外, 尽管 Cl^- 存在时 PAP 的吸附平衡常数 B 值要小一些, 但由于其缓蚀效果乃来自 Cl^- 和 PAP 在铁表面的联合吸附, 由于此时的吸附层更致密, 覆盖度更高^[5], 故上述结果实际上并不矛盾。

作者曾用稳态方法求取表 3 所列三种溶液中 PAP 在铁表面的吸附平衡常数 B 和吸附自由能参数 f , 其值依次分别为 115 、 8.5×10^6 、 85 和 $7.6 - 12.7 \times 10^2$ ^[5], 两种方法结果大体吻合, 说明实验条件下用计时电流法研究铁电极上缓蚀剂的吸附动力学是可行的。

PAP 作为一种高效的高温浓盐酸缓蚀剂, 其应用主要集中在两个方面: 一是油井酸化缓蚀剂, 另一是钢铁酸洗缓蚀剂。前者要求缓蚀剂提供长期稳定的保护效果, 缓蚀效率达 99% 以上; 后者需要保持一定的酸洗速度, 同时酸洗废液通常能够再生利用, 虽仅希望缓蚀剂提供中等的保护效果, 但应有较快的吸附速度。由吸附动力学的研究结果, 我们对 PAP 的应用有以下两点认识: 1) 用于油井酸化时, 采用较高的 PAP 浓度, 使 PAP 与 Cl^- 在设备表面按交错吸附模式发生化学吸附, 以提供优良的缓蚀效果和吸附稳定性; 2) 用于钢铁盐酸酸洗尤其是连续自动酸洗生产线时, 采用较低 PAP 浓度, 可以保证在较低的缓蚀剂浓度下提供较快的吸附速度和适中的缓蚀效果, 既节约了缓蚀剂的用量, 又便于废酸液的处理和再生利用。

3 结 论

1) 对于酸性溶液中的混合抑制型缓蚀剂, 在阴极强极化条件下, 可通过加入缓蚀剂后析氢电流的衰减曲线研究缓蚀剂的吸附动力学。

2) 在硫酸溶液中, PAP 在铁电极上发生化学吸附, 求得 k_a 、 k_d 分别具有 10^{-1} 和 10^{-3} 数量级, 吸附粒子间存在吸引力。而在电极表面已有 Cl^- 吸附的条件下, PAP 浓度和联合吸附模式对缓蚀剂的 k_a 和 k_d 有明显的影响。

A Study of Adsorption Kinetics of β -phenylaminopropiophenone on Iron in Acid Solution

Wang Dihua* Bu Xianzhang Zou Jinyun Gan Fuxing

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

Abstract The adsorption kinetics of β -phenylaminopropiophenone (PAP) on iron electrode in 0.5 mol/L H_2SO_4 solution with or without Cl^- were investigated by chronoamperometry. According to the following adsorption kinetic equation

$$d\theta/dt = k_a C e^{n-1} (1 - \theta)^n \exp(f\theta/2) - k_d \exp(-f\theta/2)$$

The rate constants k_a , k_d as well as the adsorption free energy parameter f of PAP in sulfuric acid solution was calculated by using a computerized curve fitting program, the calculated k_a , k_d are in the order of $10^{-1} \text{ mol/L s}^{-1}$ and 10^{-3} s^{-1} , respectively, $f > 0$ in the concentration region of 5×10^{-5} to $1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ of PAP. While in the 0.5 mol/L H_2SO_4 solution with 0.1 mol/L Cl^- , the values of k_a , k_d are 66 mol/L s^{-1} and $1.8 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, respectively, $f < 0$ when $C_{PAP} = 2 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$, but the k_a , k_d equal to $1.2 \times 10^{-2} \text{ mol/L s}^{-1}$, $4.9 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, and $f > 0$ when $C_{PAP} = 1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$. Otherwise, authors proved that the PAP occurred electrostatic adsorption under former condition, and it is chemisorbed on the iron surface under latter condition.

Key words Iron, Corrosion inhibitor, β -phenylaminopropiophenone, Adsorption kinetics

References

- 1 Drazic D M, Drazic V J, Jevtic V. The slow adsorption of halide ions and some organics and their influence on corrosion rate determination from low polarization data. *Electrochimica Acta*, 1989, 34(8): 1 251
- 2 Delahay P. Double layer and electrode kinetics. New York: Interscience, 1965: 236
- 3 Vracar L J, Drazic D M. Influence of chloride ion adsorption on hydrogen evolution reaction on iron. *J. Electroanal. Chem.*, 1992, 339: 267
- 4 Drazic D M, Vracar L J, Drazic V J. The kinetics of inhibitor adsorption on iron. *Electrochimica Acta*, 1994, 39(8/9): 1 165
- 5 卜宪章, 汪的华, 邹津耘, 甘复兴. 酸性溶液中 β -苯胺基苯丙酮在铁电极上的吸脱附行为. *电化学*, 1997, 3(1): 55
- 6 L · L · 安德罗波夫著, 吴仲达等译. 理论电化学. 北京: 高等教育出版社, 1982: 274