

ВЛИЯНИЕ СОЛЕЙ ТЕТРААЛКИЛАММОНИЯ НА КАТОДНОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ ВОДОРОДА В КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ КИСЛЫХ БРОМИДНЫХ РАСТВОРАХ

© 1995 г. М. А. Плетнев, И. Б. Ширококов, О. Е. Овечкина, С. М. Решетников

Удмуртский государственный университет, г. Ижевск

Поступила в редакцию 12.10.94 г.

Экспериментально исследовано влияние неорганического (K^+) и органических: тетраэтил- ($ТЭА^+$) и тетрабутиламмоний ($ТБА^+$) бромидов на катодное выделение водорода в концентрированных кислых бромидных растворах. Показано, что влияние катионов тетраалкиламмония на скорость катодного выделения водорода в кислых бромидных растворах обусловлено изменением структуры воды в адсорбционном слое.

Четвертичные соли аммония эффективно тормозят кислотную коррозию металлов в присутствии галид-ионов. Механизм защитного действия этого класса соединений рассматривался в большом количестве оригинальных работ [1 - 8], обзоров [9 - 12] и монографий [13, 14]. Можно выделить три наиболее разработанных подхода к решению этого вопроса.

В работах Л.И. Антропова [5, 10] и С.М. Решетникова [1, 2, 14] основной причиной ингибирующего действия солей четвертичного аммония ($СЧА$) считается появление при их адсорбции положительного Ψ_1 -потенциала, что приводит к увеличению энергии активации разряда ионов водорода и анодного растворения металла.

В работах И.Д. Вдовенко с сотр. [3, 4] ингибирующее действие $СЧА$ объяснено структурированием растворителя (воды) в диффузной части ДЭС и уменьшением подвижности ионов гидроксония в приэлектродном слое.

В серии работ Б.Н. Афанасьева с сотр. [7, 8, 12] показано, что Ψ_1 -потенциал при адсорбции $СЧА$ изменяется незначительно. Защитный эффект обусловлен изменением условий разряда деполяризатора на поверхности металла, так как в присутствии органических соединений изменяется диэлектрическая проницаемость плотной части двойного слоя и среднее расстояние от поверхности металла до разряжающегося иона.

Таким образом, единой точки зрения на механизм защитного действия тетраалкиламмониевых солей нет.

Скорость электродной реакции в присутствии поверхностно-активных веществ ($ПАВ$) в рамках упомянутых представлений описывают уравнением [15]

$$j_\theta = j_0(1 - \theta)^r \exp(-s_1\theta), \quad (1)$$

где $r^\# = A_{\text{деп}} / A_{(H_2O)}$; $A_{\text{деп}}$ – площадь, приходящаяся на частицу деполяризатора; $A_{(H_2O)}$ – средняя площадь, занимаемая ассоциатом, состоящим из N молекул воды; $1 - \theta$ – множитель, характеризующий адсорбционную блокировку электрода $ПАВ$; $\exp(-s_1\theta)$ – множитель, характеризующий адсорбционное изменение характеристик двойного электрического слоя.

При высоких заполнениях поверхности металла частицами $ПАВ$ необходимо учитывать также скорость реакции при предельной степени заполнения:

$$j_\theta = j_0(1 - \theta)^r \exp(-s_1\theta) + j_{\theta=1}\theta, \quad (2)$$

где $j_{\theta=1}$ – скорость реакции при единичной степени заполнения.

При $\theta = 1$ в правой части уравнения (2) первое слагаемое обращается в нуль, в итоге

$$j_\theta = j_{\theta=1}, \quad (3)$$

из чего следует, что степень торможения электрохимической реакции при $\theta = 1$ достигает предела.

Большинство работ, посвященных изучению ингибирующих свойств $СЧА$, выполнено в растворах с концентрацией анионов фона $[A] < 1 \text{ М}$ и $[СЧА] < 10 \text{ мМ}$. В этих условиях торможение может существенно зависеть от адсорбционного Ψ_1 -потенциала. В концентрированных растворах электролитов изменением Ψ_1 -потенциала при адсорбции можно пренебречь. Если же при этом использовать высокие концентрации $ПАВ$, при которых выполняется условие (3), то степень торможения электрохимической реакции перестает зависеть от концентрации и, следовательно, от степени заполнения поверхности металла молекулами ангибитора.

В настоящей работе экспериментально проверены изложенные соображения на примере влияния бромидов тетраэтил- и тетрабутиламмония на электрохимическое поведение железа в концентрированных кислых бромидных растворах.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Электрохимические процессы изучали потенциодинамически (0.5 мВ/с) с помощью потенциостата Ер-22. Не извлекая электрод из раствора, регистрировали кривые понижения и повышения его поляризации от -0.5 до 0.0 В и обратно (потенциал везде относительно нормального водородного электрода). Ячейка трехэлектродная с разделенными катодным и анодным пространствами. Температуру в интервале $0 - 60^\circ\text{C}$ поддерживали с помощью ультратермостата и холодильника с точностью не хуже $\pm 0.05^\circ\text{C}$. В экспериментах с вращающимся дисковым электродом использовали установку СВА-1Б. Растворы деаэрировали аргоном 30 мин перед каждым опытом.

Рабочим электродом служил торец армированного фторопластом цилиндра из железа арко, с площадью 0.46 см^2 . Перед введением в раствор электрод зачищали наждачной бумагой и обезжиривали этанолом.

Растворы готовили из перегнанной бромоводородной кислоты "х. ч.", бромида калия "ос. ч.", перекристаллизованных продажных бромидов тетраэтиламмония (ТЭАБ) и тетрабутиламмония (ТБАБ) и дважды дистиллированной воды.

В качестве фонового использовали раствор состава $0.5\text{ М НВг} + 3\text{ М КВг}$. Влияние солей тетраалкиламмония (ТАА) изучали в системах:

I. $0.5\text{ М НВг} + x\text{ М}[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]\text{Вг} + (3 - x)\text{ М КВг}$, где $x = 0.1 - 3\text{ М}$;

II. $0.5\text{ М НВг} + x\text{ М}[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]\text{Вг} + (3 - x)\text{ М КВг}$, где $x = 0.01 - 1.5\text{ М}$. (При $C_{\text{ТБАБ}} > 1.5\text{ М}$ раствор расслаивался.)

Таким образом, во всех изученных растворах суммарная концентрация катионов и бромид-ионов сохранялась; изменялось только соотношение концентраций катионов калия и тетраалкиламмония.

Статистическую обработку результатов эксперимента проводили на компьютере IBM AT-386 по оригинальным программам.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Из рис. 1 видно, что в фоновом растворе кривые повышения и понижения поляризации существенно отличаются. При повышении поляризации искажается анодная кривая, при понижении — катодная, на ветвях понижения скорость анодной реакции уменьшается, а катодной — возрастает.

При замене ионов калия на катионы тетраэтил- и тетрабутиламмония различие между поляризационными кривыми повышения и понижения поляризации возрастает, причем на катодных кривых проявляется предельный ток.

Степень торможения электрохимической реакции Z определяли по формуле

$$Z = (j_0 - j_\theta)/j_0, \quad (4)$$

где j_0 — плотность тока при данном потенциале в фоновом растворе; j_θ — то же в присутствии органического катиона.

Из рис. 2 видно, что с увеличением концентрации катиона тетраалкиламмония степень торможения катодной и анодной реакций возрастает, достигая предела при концентрациях 0.5 М ТБА^+ или 1 М ТЭА^+ .

Из литературы известно, что единичная степень заполнения поверхности металла ТБА^+ достигается в интервале объемных концентраций $10^{-4} - 10^{-3}\text{ М}$ [12]. При этом галид-ионы повыша-

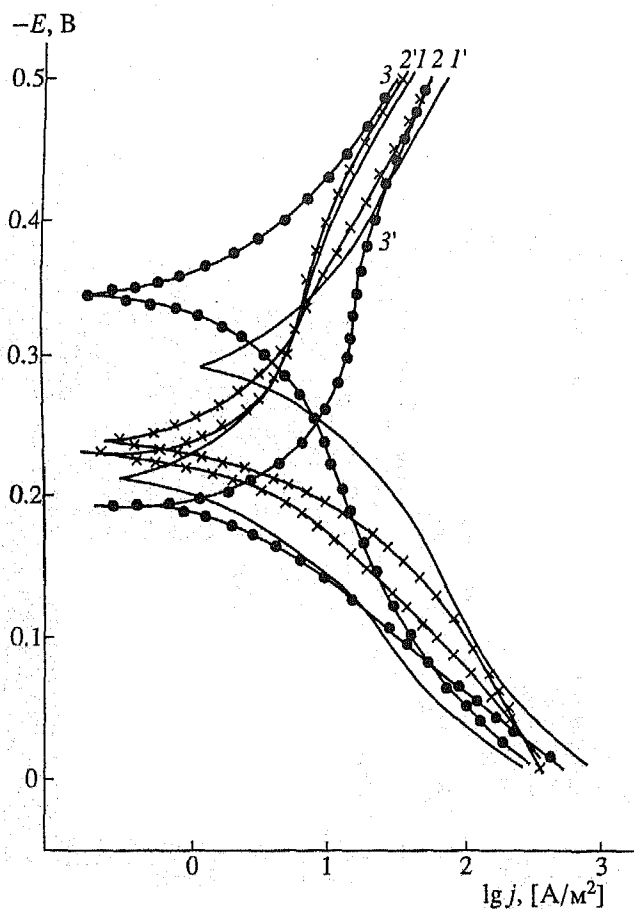


Рис. 1. Кривые повышения ($I - 3$) и понижения ($I' - 3'$) поляризации в фоновом растворе (I, I') и системах I ($2, 2'$) и II ($3, 3'$) при температуре 293 К .

ют адсорбцию органических катионов [10, 13, 14]. Следовательно, при концентрации $[TAA^+] > 10^{-3} - 10^{-2}$ М выполняется условие (3), т.е. дальнейшее увеличение концентрации органических катионов не должно приводить к возрастанию тормозящего действия. По-видимому, рост тормозящего действия органических катионов с повышением концентрации при $C_{TAA^+} > 10^{-2}$ М обусловлен не ростом степени заполнения поверхности, а иными эффектами.

И.Д. Вдовенко указывал на возможность замедления диффузии ионов водорода в адсорбционном слое катионов тетраалкиламмония [3, 4, 20]. Кроме того, при высоких концентрациях этих катионов вязкость раствора повышается [18, 19]. Однако, как показали эксперименты с вращающимся дисковым электродом, скорость катодной реакции в присутствии ТБА⁺ и ТЭА⁺ не зависит от частоты вращения, т.е. появление участка предельного тока на поляризационных кривых обусловлено кинетическими факторами, а не замедленной диффузией.

Ионы водорода проникают к поверхности металла по эстафетному механизму [12], поэтому гидратированные катионы тетраалкиламмония не блокируют поверхность металла от деполаризатора [1, 2, 14]. Вследствие указанных выше причин наблюдаемые предельные токи по ионам водорода в катодной области потенциалов не могут быть обусловлены "эффектом Лошкарёва" [16, 17].

Замедление катодного процесса при высоких концентрациях органических катионов можно объяснить исходя из того, что катион тетраалкиламмония, обладая большим числом гидратации, структурирует вокруг себя молекулы воды. При высоких концентрациях органических катионов вся вода оказывается вовлеченной в гидратные оболочки (это касается ионов ТАА⁺ и в объеме раствора, и в приэлектродном слое), создавая тем самым эффект "кристалличности". Этот эффект должен сильнее проявляться вблизи поверхности электрода, где концентрация ионов ТАА⁺ вследствие электростатической адсорбции по слою бромид-ионов выше, чем в объеме раствора.

В концентрированных растворах ТАА⁺ процесс передачи протона по эстафетному механизму может осуществляться тремя способами: 1) от одной молекулы воды к другой; 2) от молекулы к структурному ассоциату и наоборот; 3) от одного ассоциата к другому. Следовательно, изменение структуры воды в приэлектродном слое при адсорбции катионов ТАА⁺ может влиять и на скорость электровосстановления ионов водорода. При комнатной температуре адсорбированные гидратированные органические катионы координируют вокруг себя настолько много молекул воды, что может осуществляться эстафетный механизм передачи протона по любому из трех указан-

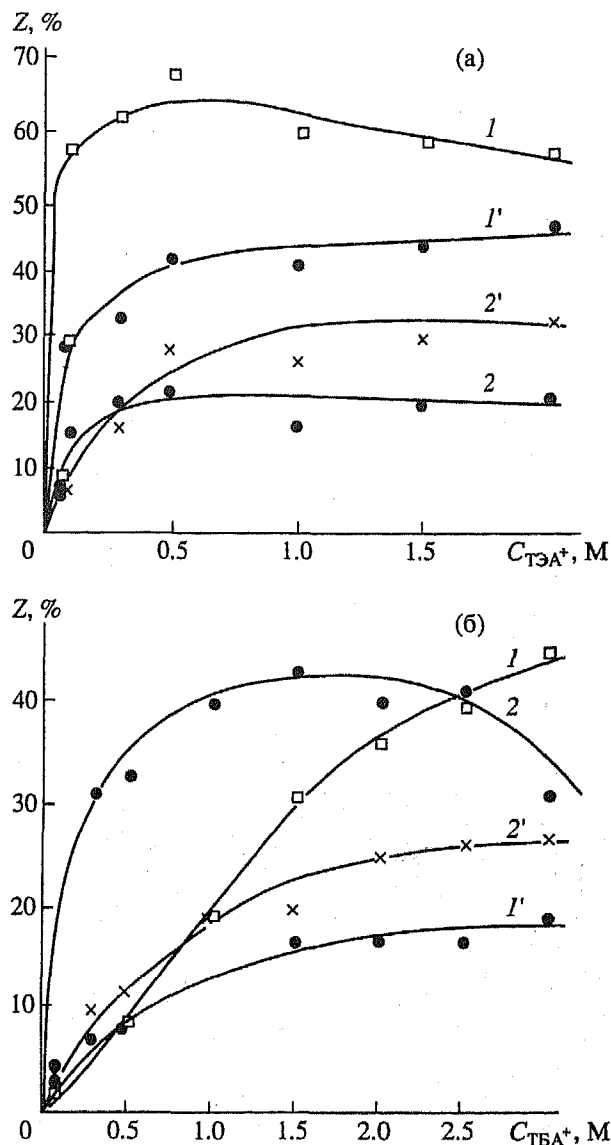


Рис. 2. Зависимость степени торможения анодной (1, 2) и катодной (1', 2') реакций от концентрации бромидов тетраэтил- (а) и тетрабутиламмония (б) при повышении (1, 1') и понижении (2, 2') поляризации железного электрода.

ных путей. С повышением температуры скорость теплового движения молекул воды увеличивается, что приводит к уменьшению гидратации органических катионов аналогично тому, как это происходит в объеме раствора, а высвободившиеся молекулы воды уплотняют адсорбционный слой. В результате с повышением температуры возрастает степень торможения катодной реакции. Косвенным подтверждением приведенных рассуждений является расслаивание системы II при высоких температурах и концентрациях. При этом образуются две фазы: раствор ТБАБ в воде и раствор воды в ТБАБ.

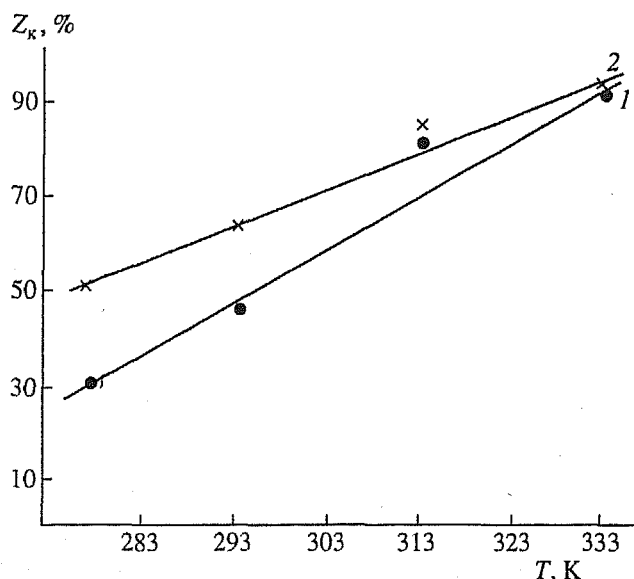


Рис. 3. Зависимость степени торможения катодной реакции от температуры при различной концентрации $[(C_2H_5)_4N]Br$; 1 – 0.5 М; 2 – 2.5 М.

Из эксперимента следует, что при увеличении температуры тормозящее действие ионов ТБА⁺ и ТЭА⁺ возрастает (рис. 3).

Аналогичные данные по росту защитного действия СЧА при повышении температуры были получены ранее И.Д. Вдовенко и Л.И. Вакуленко [3, 20], однако они предполагали хемосорбцию катионов на поверхности металла. На наш взгляд, хемосорбция тетраалкиламмониевых катионов представляется маловероятной, так как органический катион лишен электронодных свойств.

Данные факты хорошо объясняются с привлечением метода перколяции. Если объем адсорбированного слоя разбить на небольшие ячейки, в центре которых может находиться ион ТБА⁺, то каждая такая ячейка может находиться в двух состояниях: “занято” или “пусто”. Термин “пусто” означает ячейку, заполненную только молекулами воды. Если “занятая” ячейка окружена “пустыми” ячейками, то это гидратированный ион ТБА⁺. Переход ячейки из состояния “пусто” в состояние “занято” осуществляется с вероятностью, пропорциональной концентрации ионов ТБА⁺ и расстоянию от поверхности электрода. Занятые ячейки могут быть либо изолированы друг от друга, либо образовывать группы из ближайших соседей. Группа связанных ячеек представляет собой изолирующий кластер, который нарушает структурную непрерывность чистой воды вблизи поверхности. В пустых ячейках, заполненных молекулами воды, протон может передаваться по туннельному механизму [21]. По мере увеличения концентрации ионов ТБА⁺ число изолирующих кластеров растет, разрушая исход-

ную систему водородных связей. Иначе говоря, происходит разрушение исходного соединяющего кластера из молекул воды и изолирование поверхности электрода. Другим возможным эффектом дробления исходного кластера молекул воды является как бы прорастание изолирующих кластеров ТБА⁺ сквозь объем адсорбционного слоя с повышением температуры, что связано с разрушением гидратных оболочек вследствие увеличения подвижности отдельных молекул воды. Это также приводит к увеличению защитного эффекта через увеличение концентрации изолирующих кластеров.

Таким образом, наряду с уже хорошо ранее известными блокировочным и двойнослойным эффектами на скорость электровосстановления ионов водорода влияет изменение структуры и свойств растворителя (воды) в приэлектродном слое. Последнее связано с образованием объемных адсорбционных комплексов. Исходя из того, что протон проникает к поверхности электрода по эстафетному механизму, изменение структуры воды в приэлектродном слое при адсорбции катионов ТБА⁺ может влиять на скорость электровосстановления ионов водорода. Поэтому при обсуждении механизма защитного действия ингибиторов кислотной коррозии необходимо учитывать как адсорбционные эффекты, связанные с изменением степени заполнения (1) – (3), так и структурирование растворителя, особенно при высоких концентрациях ингибитора.

ВЫВОДЫ

1. Влияние катионов тетраалкиламмония на скорость реакции катодного выделения водорода в кислых бромидных растворах обусловлено изменением структуры воды в адсорбционном слое.
2. Предложенная модель позволяет объяснить концентрационные и температурные зависимости тормозящего действия тетраэтил- и тетрабутиламмония на катодное выделение водорода на железе в концентрированных кислых бромидных растворах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Решетников С.М., Кичигин В.И., Бурмистр М.В. // Защита металлов. 1982. Т. 18. № 6. С. 927.
2. Решетников С.М. // Защита металлов. 1980. Т. 16. № 5. С. 623.
3. Вдовенко И.Д., Лисогор А.И., Перехрест Н.А. и др. // Укр. хим. журн. 1981. Т. 47. № 11. С. 1162.
4. Вдовенко И.Д., Перехрест Н.А., Лисогор А.И. и др. // Защита металлов. 1981. Т. 17. № 6. С. 744.
5. Антропов Л.И., Погребова И.С., Дремова Г.И. // Защита металлов. 1971. Т. 7. № 1. С. 2.
6. Плетнев М.А. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГПИ, 1989. 165 с.