

Удмуртский государственный университет
УРОО СНИОО Удмуртской республики
Дом науки и техники

**Материалы четвёртой
международной школы-семинара**

**СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ
ИССЛЕДОВАНИЯ И ПРЕДУПРЕЖДЕНИЯ
КОРРОЗИОННЫХ РАЗРУШЕНИЙ**

Издательский Дом «Удмуртский университет»
Ижевск 2003

Удмуртский государственный университет
УРОО СНИОО Удмуртской республики
Дом науки и техники г. Ижевск

**СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ
ИССЛЕДОВАНИЯ И ПРЕДУПРЕЖДЕНИЯ
КОРРОЗИОННЫХ РАЗРУШЕНИЙ**



УДК 620

ИЗУЧЕНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ИНГИБИРУЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ СОЛЕЙ ТЕТРААЛКИЛАММОНИЯ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

© И.Б. Ширококов, М.А. Плетнев

Удмуртский государственный университет

Ингибирующее действие симметричных солей тетраалкиламмония (ТАА) на катодное выделение водорода в кислых растворах возрастает при увеличении длины углеводородного радикала, из-за их способности влиять на структуру воды в приэлектродном слое и на транспорт ионов водорода к поверхности металла.

На катодных ветвях поляризационных кривых снятых в кислых бромидных растворах в присутствии изученных соединений обнаружены участки предельных токов недиффузионного происхождения, интервал существования которых так же зависит от длины углеводородных радикалов, концентрации ТАА и рН среды.

В настоящей работе методом молекулярной динамики (пакет TINKER v3.9, © 1990-2001 by Jay W. Ponder) изучен процесс взаимодействия катионов: $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+$ – $[(\text{C}_3\text{H}_{11})_4\text{N}]^+$ с большим ансамблем из молекул воды (до 512 молекул). Расчет осуществлялся с использованием потенциала OPLSAA в NPT-ансамбле в кубической ячейке с ПГУ.

В ходе расчетов были определены: координационные числа, радиусы первой и второй гидратной оболочки и значения коэффициентов самодиффузии молекул воды в них, построены функции радиального распределения для изучаемых катионов ионов в интервале температур 273–373 К. Расчеты показали различие в строении гидратных

оболочек катионов $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+$ – $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]^+$ и $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]^+$ – $[(\text{C}_5\text{H}_{11})_4\text{N}]^+$.

Радиус $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+$ и $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]^+$ совпадает с размерами полостей в структуре воды, что позволяет предполагать, что они могут либо внедряться в существующие полости, либо создавать их, что оказывает существенного влияния на исходную систему водородных связей. Размеры катионов $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]^+$ и $[(\text{C}_5\text{H}_{11})_4\text{N}]^+$ существенно больше (до 7,5 Å) существующих пустот, что приводит к возникновению новой системы водородных связей в формировании которой существенную роль играют пронизывающие объем системы углеводородные радикалы, в пространстве между которыми располагаются как отдельные молекулы воды, так и небольшие ассоциаты из молекул воды.

Если принять, что в приэлектродном слое имеет место локальное увеличение концентрации органических катионов, то здесь, как и в объеме концентрированного раствора, происходит изменение структуры воды.

Высказанное позволяет объяснить образование участков предельных токов на поляризационных кривых в кислых бромидных растворах. Катионы тетраметил- и тетраэтиламмония в виду своей гидрофобности и небольшого радиуса фактически представляет собой сферу с нанесенным на её поверхность положительным зарядом куда не могут проникнуть отдельные молекулы воды. Следовательно при адсорбции данных катионов на железном электроде по слою бромид-ионов не образуется участков структурированной воды. Это обусловлено радиусом катионов и межмолекулярным расстоянием. Одиночные молекулы воды в данной случае при максимальной степени заполнения при тетрагональном или гексагональном расположении ионов на поверхности электрода могут располагаться лишь в пространстве между узлами данных двумерных решеток. Вблизи поверхности электрода не образуется объемных зон

структурированной воды (толщина слоя 4–6 Å). С другой стороны адсорбция катионов тетраметил- и тетраэтиламмония на поверхности электрода приводит к образованию в плотной части ДЭС положительно заряженной плоскости, а так как разряжающийся протон представляет собой положительно заряженную систему, то это вызывает отталкивательное кулоновское взаимодействие и увеличение энергии активации процесса разряда протона, что приводит к изменению Ψ_1 -потенциала. Этим можно объяснить наличие слабовыраженных участков предельных токов на поляризационных кривых для систем, содержащих ионы тетраэтиламмония..

Катионы тетрабутил- и тетрапентиламмония имеют на концах углеводородных радикалов заряды значительно меньшие и близкие к зарядам на нейтральных молекулах чет вертикальных предельных углеводородов. Молекулы воды находятся в пространстве между углеводородными радикалами. При адсорбции данных катионов на железном электроде по слою бромид-ионов наиболее плотная упаковка их на поверхности соответствует расположению катионов так, что их гидрофобные углеводородные радикалы располагаются перпендикулярно поверхности электрода, что способствует замедлению трансляционного движения молекул воды и удержанию их вблизи поверхности электрода. Так как межионное расстояние вследствие их большого радиуса и разветвленного строения велико, то при их адсорбции между ними наблюдается пространство, заполненное молекулами воды. Ширина данного участка составляет величину порядка 10 диаметров молекул воды, а глубина порядка 12–14 Å для тетрабутил- и тетрапентиламмония.

Это позволяет молекулам воды, удерживаемым углеводородными радикалами, образовывать систему водородных связей в адсорбционном слое. Транспорт протона осуществляется по системе формирующихся в ней водородных связей, что приводит к изменению механизма пе-

редачи протона при транспорте его из объема раствора к поверхности электрода и возникновению участков предельных токов на поляризационных кривых. Относительно небольшие заряды на концевых группах углеводородных радикалов не должны препятствовать возникновению двухмерного конденсированного слоя.

Полученные результаты подтверждают гипотезу о связи ингибирующего действия катионов тетраалкиламмония с их способностью влиять на структуру воды в приэлектродном слое.