

月桂酸咪唑啉对铜在盐酸溶液中缓蚀行为研究

周欣, 李梦冉, 付义东, 周文彬, 孙杰

(沈阳理工大学 环境与化学工程学院, 沈阳 110159)

摘要: 通过电化学方法中动电位极化曲线和电化学阻抗谱研究月桂酸咪唑啉在 0.5 mol/L 盐酸中对铜的缓蚀行为, 采用量子化学计算 (Gaussian)、分子动力学模拟 (MD) 的方法探究月桂酸咪唑啉的缓蚀机理。研究表明: 0.1 mmol/L 月桂酸咪唑啉对 0.5 mol/L 盐酸中铜的缓蚀效率最高, 为 96.58%, 增大浓度反而会降低缓蚀效率; 月桂酸咪唑啉以物理吸附和化学吸附两者结合的方式形成吸附膜, 吸附膜相对致密, 其中咪唑啉环呈现平行吸附的特点。

关键词: 咪唑啉; 电化学; 量子化学计算; 分子动力学模拟

中图分类号: TG178 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3969/j.issn.1003-1251.2024.03.011

Study on Corrosion Inhibition Behavior of Imidazoline Laurate on Copper in Hydrochloric Acid Solution

ZHOU Xin, LI Mengran, FU Yidong, ZHOU Wenbin, SUN Jie

(Shenyang Ligong University, Shenyang 110159, China)

Abstract: The corrosion inhibition behavior of imidazoline laurate on copper in 0.5 mol/L hydrochloric acid was studied by the potentiodynamic polarization curve and electrochemical impedance spectroscopy in electrochemical method. The corrosion inhibition mechanism of imidazoline laurate was explored by quantum chemical calculation (Gaussian) and molecular dynamics simulation (MD). The results showed that 0.1 mmol/L imidazoline laurate had the highest corrosion inhibition efficiency in 0.5 mol/L hydrochloric acid, which was 96.58%, and increasing the concentration would reduce the corrosion inhibition efficiency. Imidazoline laurate forms an adsorption film by combining physical adsorption and chemical adsorption, and the adsorption membrane is relatively dense, and the imidazoline has characteristics of parallel adsorption.

Key words: imidazoline; electrochemistry; quantum chemical computation; molecular dynamics simulations

铜及铜合金因优良的导电导热性、可加工性和延展性应用于多个领域, 但铜在一些具有腐蚀性的酸性环境中易发生腐蚀, 添加缓蚀剂是解决铜腐蚀的有效方法之一^[1-3]。有机缓蚀剂中的 N、O、S 等杂原子在抑制金属腐蚀方面有显著作用^[4-6], 其分子的极性基团和非极性基团可以通

过有序排列形成保护膜^[7-8], 抑制腐蚀行为的发生。且有机化合物一般有较为明显的共轭体系, 包括官能团、自身杂原子及双键、三键等不饱和键等^[9-11], 可为铜提供一个或多个吸附中心, 同时由于该类化合物具有高极化率和高电负性, 易从原子的空轨道给予电子, 从而使其在抑制腐蚀方

收稿日期: 2023-05-08

基金项目: 国家自然科学基金项目(52004165); 沈阳理工大学引进高层次人才科学研究项目(1010147000903)

作者简介: 周欣(1978—), 女, 副教授, 博士, 研究方向为金属的腐蚀与防护; 孙杰(1971—), 通信作者, 男, 教授, 博士, 研究方向为金属的腐蚀与防护。

面有着更为明显的效果^[12-13]。含氮的有机化合物是一种较好的腐蚀抑制剂^[14],咪唑啉类、氮杂环类化合物对大多酸性腐蚀介质有较好的缓蚀性且毒性低、生物降解性好^[15-16]。咪唑啉类缓蚀剂因咪唑啉环上有 π 电子官能团,能在金属表面形成 π 键吸附^[17],咪唑啉化合物一般由咪唑啉环和烷基链组成,咪唑啉环为亲水基团^[18-20],在金属表面形成吸附中心,增强了咪唑啉类化合物的吸附性,起到了良好的缓蚀作用^[21-23],而烷基链为疏水基团并整齐排列在外侧形成保护膜,阻断基材和腐蚀环境的接触,起到良好的缓蚀效果。

本文以月桂酸和缩乙二胺为原料合成2-十一烷基-1-乙氨基咪唑啉(月桂酸咪唑啉),与其他咪唑啉化合物比较而言,仍具有疏氮原子结构,易形成季铵正离子,且由于长烷基链的接入,改变了原咪唑啉分子的极性和疏水基结构,在金属表面更易形成吸附中心,同时由于烷基的强给电子效应,使咪唑啉环上 π 电子官能团增强,易形成 π 键吸附,更有利于其在金属表面形成化学吸附膜,增强了缓蚀效果。

1 实验方法

1.1 主要材料与试剂

实验材料为直径1.5 cm、厚度0.02 cm的黄铜片,电极的工作面积约为1.8 cm²,除工作表面外,其余表面均用环氧树脂固化密封。

月桂酸、缩乙二胺,国药集团化学试剂有限公司;无水乙醇,天津大茂化学试剂有限公司。以上试剂均为分析纯。

1.2 月桂酸咪唑啉的合成

实验室合成月桂酸咪唑啉的路线如图1所示。将月桂酸和缩乙二胺在120~160℃下进行合成,将合成产物在200~260℃下环化处理,再与缩乙二胺反应,得到目标产物。

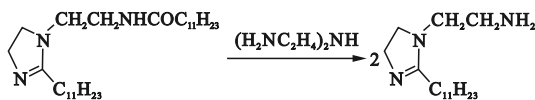
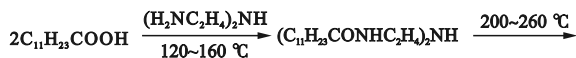


图1 月桂酸咪唑啉的合成路线

Fig. 1 Synthesis route of imidazoline laurate

采用傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)对月桂酸咪唑啉进行表征,如图2所示。

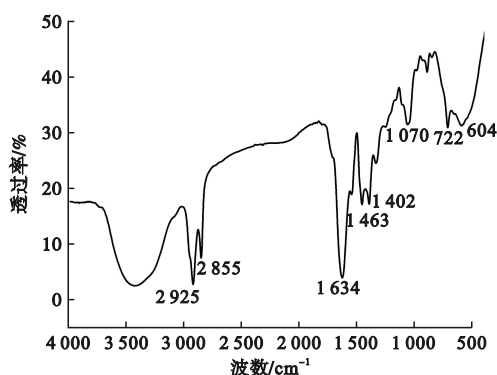


图2 月桂酸咪唑啉的 FTIR 谱

Fig. 2 FTIR spectrum of imidazoline laurate

由图2可见:2 925 cm⁻¹与2 855 cm⁻¹分别为—CH₂的反对称和对称伸缩振动峰;1 634 cm⁻¹为伯氨基 N—H 的振动吸收峰;1 463 cm⁻¹为—CH₃的变角振动峰;1 070 cm⁻¹为咪唑啉环上 C—N 振动吸收峰;722 cm⁻¹为 N—H 的摇摆振动峰。由此证明本实验得到了预期产物月桂酸咪唑啉。

实验溶液是由去离子水和浓盐酸配制成的浓度为0.5 mol/L的盐酸溶液,月桂酸咪唑啉按浓度为0.4、0.6、0.8、1.0、1.2、1.4 mmol/L进行配制,本实验均在常温25℃下进行。

1.3 电化学方法

采用电化学工作站(CS350型,武汉科斯特仪器股份有限公司)进行电化学测量,测试采用三电极体系,工作电极(WE)是铜片(环氧树脂密封),参比电极(RE)是甘汞电极,辅助电极(CE)是铂电极(电极直径 $d=1$ mm),实验装置如图3所示。

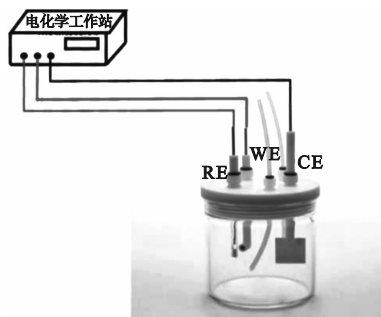


图3 电化学测试装置示意图

Fig. 3 Schematic diagram of electrochemical testing device

铜电极在使用前经过表面处理,用240#、600#、800#、1 000#、1 500#、2 000#的砂纸依次打磨后,用去离子水冲洗并用无水乙醇擦拭试样表面,最后冷风吹干。实验开始前,将实验工作电极提前至少30 min浸入待测溶液,以保证体系稳定并测量开路电位(OCP)。

在稳定的 OCP 下进行电化学交流阻抗谱测试,扰动信号为 $10^5 \sim 10^{-2}$ Hz 频率范围的正弦波,频率振幅为 10 mV,由极化电阻计算腐蚀率 η 为

$$\eta = \frac{R_p - R_{p,0}}{R_p} \times 100\% \quad (1)$$

式中: $R_{p,0}$ 是空白溶液极化电阻; R_p 为添加缓蚀剂后溶液极化电阻。极化电阻值为膜电阻(R_f)和溶液电荷转移电阻(R_{ct})的和,即

$$R_p = R_f + R_{ct} \quad (2)$$

$$R_{p,0} = R_{f,0} + R_{ct,0} \quad (3)$$

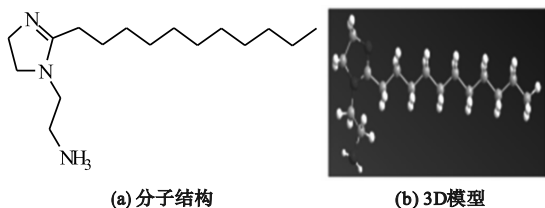
在 OCP ± 250 mV 下进行动电位极化曲线测试,扫描速率为 10 mV/s,通过自腐蚀电流密度之差计算腐蚀率为

$$\eta = \frac{i_{\text{corr},0} - i_{\text{corr}}}{i_{\text{corr},0}} \times 100\% \quad (4)$$

式中: $i_{\text{corr},0}$ 为空白溶液的自腐蚀电流密度; i_{corr} 为加入缓蚀剂后溶液的自腐蚀电流密度。

1.4 量子化学计算

根据 Gaussian 09 中的密度泛函理论(DFT),采用 B3LYP^[24]方法进行量子化学计算,以 6-311G(d) (该基组来源于 6-311G,在其基础上对于重原子增加了 d 轨道的成分)作为计算基组进行几何结构优化和频率计算,得出驻点的能量极小点,并确保计算结果无虚频存在。月桂酸咪唑啉的初始模型均由 Chem 3D 进行搭建,并进行初步的分子结构优化,导入 Gaussian 中进行计算,得出分子静电势(ESP)、最高占据轨道(HUMO)、最低未占轨道(LUMO)及能隙(ΔE),其分子结构及 3D 模型如图 4 所示。



(a) 分子结构

(b) 3D模型

图4 月桂酸咪唑啉分子结构及 3D 模型

Fig. 4 Molecule structure and 3D model of imidazoline laurate

1.5 分子动力学模拟

利用 Material Studio 软件中的 Forcite 模块研究月桂酸咪唑啉在铜表面的吸附情况。研究对象为 5 层 Cu(111) 面,300 个 H_2O 分子和 1 个月桂酸咪唑啉缓蚀剂分子。采用 COMPASS 力场和正则系综(NVT),时间步长为 1.0 fs,模拟时间为 500 ps,计算过程中固定底部 4 层金属原子,保持吸附分子与金属表面自由相互作用,缓蚀剂分子

与铜基底之间相互作用能 E_{interact} 的计算式为

$$E_{\text{interact}} = E_{\text{tot}} - (E_{\text{sub}} + E_{\text{inh}}) \quad (5)$$

式中: E_{tot} 是模拟过程中体系的全部能量; E_{sub} 是所有 H_2O 分子和铜基底的能量; E_{inh} 是自由缓蚀分子的能量。

结合能 E_{binding} 是 E_{interact} 的相反数,其表达式为

$$E_{\text{binding}} = -E_{\text{interact}} \quad (6)$$

2 结果与讨论

2.1 动电位极化曲线

铜电极分别在盐酸空白溶液和含不同浓度月桂酸咪唑啉的 0.5 mol/L 盐酸溶液中的动电位极化曲线如图 5 所示。图中 i 为电流密度。

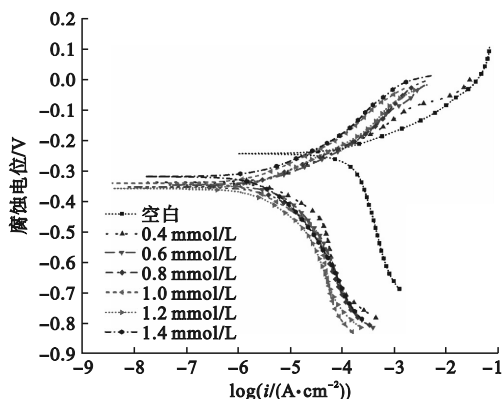


图5 铜在不同浓度月桂酸咪唑啉的 0.5 mol/L 盐酸中的动电位极化曲线

Fig. 5 Kinetic potential polarization curves of copper in 0.5 mol/L hydrochloric acid solution with different concentrations of imidazoline laurate

由图 5 可知,在加入不同浓度月桂酸咪唑啉的溶液体系中,测得极化曲线的自腐蚀电位均出现负移现象。在加入缓蚀剂的体系中,阳极部分和阴极部分的极化曲线均向低自腐蚀电流密度区偏移,且从图中观察到,随缓蚀剂浓度增大,偏移幅度增大,表明月桂酸咪唑啉可以在阳极和阴极区与铜表面发生作用,有效抑制了铜在 0.5 mol/L 盐酸溶液中的阳极和阴极反应。随着月桂酸咪唑啉缓蚀剂的加入,阳极极化曲线斜率并没有发生较大改变,曲线斜率接近平行,表明该缓蚀剂的氨基、烷基基团和咪唑啉环皆有较大作用,使其吸附在铜表面,且吸附性较强。阴极极化曲线斜率发生较大程度改变,表明缓蚀剂分子吸附于铜表面可能改变阴极氢的还原机制,从而具有一定的腐蚀抑制性能。

使用 CS Studio5 软件的 Taffel 拟合得到铜在

不同浓度月桂酸咪唑啉盐酸溶液中的相关电化学参数,如表 1 所示。表中: c 为缓蚀剂浓度; E_{corr} 为腐蚀电位; i_{corr} 为腐蚀电流密度; β_a 为阳极频率; β_c 为阴极频率; η 为缓蚀效率。

表 1 铜在不同浓度月桂酸咪唑啉的盐酸中的
动电位极化曲线参数

Table 1 Parameters of the kinetic potential polarization curves of copper in 0.5 mol/L hydrochloric acid solution with different concentrations of imidazoline laurate

$c/$ (mmol·L ⁻¹)	$E_{\text{corr}}/$ mV	$i_{\text{corr}}/$ ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)	$\beta_a/$ (mV·dec ⁻¹)	$\beta_c/$ (mV·dec ⁻¹)	$\eta/$ %
空白	-243.24	173.61	91.38	603.95	—
0.4	-337.16	6.71	93.71	109.29	96.14
0.6	-340.80	5.92	100.83	208.66	96.59
0.8	-352.35	3.38	92.25	164.06	98.05
1.0	-340.18	2.27	96.34	146.47	98.69
1.2	-349.23	2.89	97.75	164.54	98.34
1.4	-218.46	3.53	101.10	210.52	97.97

由表 1 可知,加入月桂酸咪唑啉试剂后自腐蚀电流密度明显减小,表明月桂酸咪唑啉有显著的腐蚀抑制作用。当缓蚀剂浓度由 0.4 mmol/L 增加至 1.0 mmol/L 时,自腐蚀电流密度持续减小,继续增加缓蚀剂浓度至 1.4 mmol/L,自腐蚀电流密度则呈现反向增大的趋势,月桂酸咪唑啉溶液在 1.0 mmol/L 时自腐蚀电流密度最小,达到最好的缓蚀性能,缓蚀效率为 98.69%。原因可能是,月桂酸咪唑啉为分子量较大的有机化合物,其在盐酸水溶液中溶解度受限,且当浓度达到 1.0 mmol/L 及以上时,缓蚀剂分子在铜基底表面达到饱和和吸附点,随着缓蚀剂浓度继续增大呈现缓蚀性能递减趋势。通过表 1 中自腐蚀电位数据可知,加入月桂酸咪唑啉的腐蚀电位均向负值移动,除 1.4 mmol/L 浓度外,其余腐蚀电位偏移幅度与空白实验差值均大于 85 mV。通过以上数据分析表明,月桂酸咪唑啉吸附在铜表面形成保护膜,阻隔了腐蚀介质与铜的直接接触,从而延缓了铜的腐蚀。

2.2 电化学阻抗谱

图 6 分别为铜在不同浓度月桂酸咪唑啉的 0.5 mol/L 盐酸溶液中的 Nyquist、Bode 和相位角图。由图 6(a) 可知,空白腐蚀介质的曲线由高频区的半圆弧和低频区斜率近似为零的直线组成。因为铜表面的不平整和不均匀及一些液相分子在

金属表面的吸附导致半圆形容抗弧并不会过于“完美”地发生弥散效应;低频区的直线表示 Warburg 扩散阻抗,可理解为溶液中的氧或氯离子对铜氧化腐蚀形成的络合物在固液界面间相互扩散所形成。

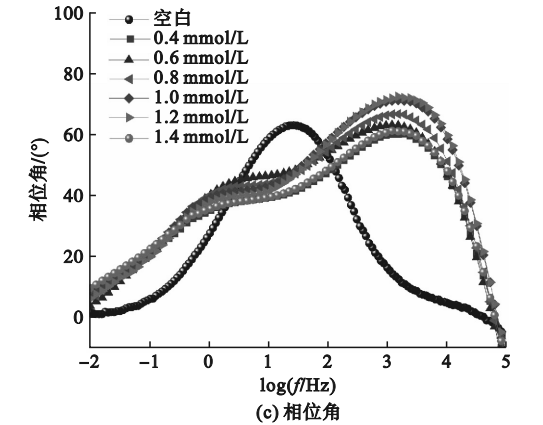
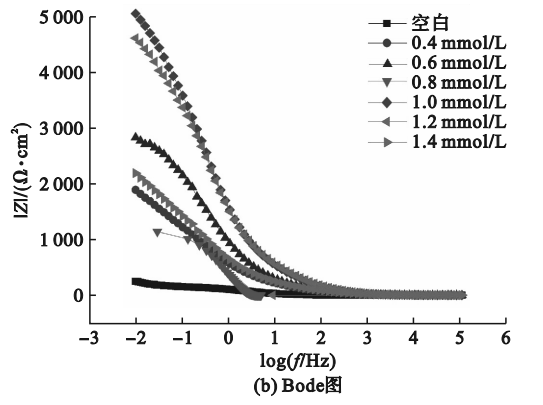
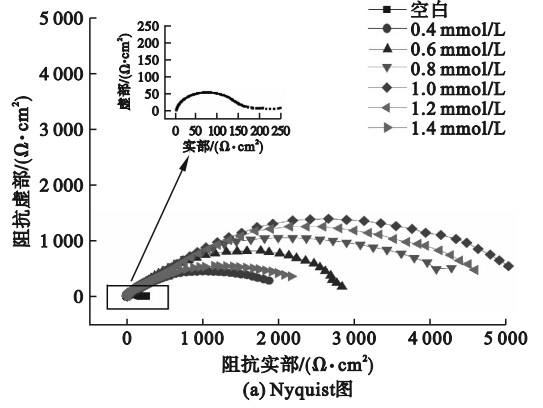


图 6 铜在不同浓度月桂酸咪唑啉的 0.5 mol/L 盐酸溶液中的 Nyquist、Bode 和相位角图

Fig. 6 Nyquist, Bode and phase angle of copper in 0.5 mol/L hydrochloric acid solution with different concentrations of imidazoline laurate

当加入月桂酸咪唑啉试剂后,由图 6(a) 可见,容抗弧的半径明显增大,且低频区的直线消失,表明 Warburg 扩散阻抗作用由于缓蚀剂与铜表面发生作用而消失。在 0.4 ~ 1.0 mmol/L 区间

内,容抗弧的半径大小受浓度影响逐渐增大;在 1.0 ~ 1.4 mmol/L 区间内,容抗弧受浓度过大影响,其半径逐渐变小;当浓度为 1.0 mmol/L 时,呈现一个半径最大的半圆型容抗弧,可以认为缓蚀剂浓度过大对月桂酸咪唑啉的缓蚀性能起到了反作用,与极化曲线所得结论一致。由图 6(a) 还可见,缓蚀剂的加入并没有明显改变容抗弧的形状,可以推断出月桂酸咪唑啉分子在铜表面通过形成吸附膜的方式来抑制金属铜的腐蚀,且 Warburg 扩散阻抗的消失表明该分子吸附于铜表面所形成的吸附膜较为致密,说明月桂酸咪唑啉具有一定的缓蚀性能。

由图 6(b) 和图 6(c) 可见,当溶液中月桂酸咪唑啉浓度达到 1.0 mmol/L 时,阻抗模的绝对值 ($|Z|$) 达到最大值,相位角的峰值在同体系中也为较高峰,表明浓度为 1.0 mmol/L 月桂酸咪唑啉作用于铜表面的吸附膜趋于完整,可以有效抑制腐蚀介质对铜基材的侵蚀作用,也表明了 Bode 图、相位角图与 Nyquist 图所呈现的结论保持一致。

图 7 为等效电路图,根据等效电路引入常相位角元件(CPE),其阻抗计算式为

$$Z_{\text{CPE}} = \frac{1}{Y_0 (j\omega)^n} \quad (7)$$

式中: Y_0 为 CPE 常数; ω 为角频率; n 为弥散效应指数,是电极表面的不平整性和不均一度的表征量。 n 的取值不同,CPE 可表现出电阻、电感和电容不同的属性,通常 n 取 +1 表示为电容较为常见。

表 2 铜在不同浓度月桂酸咪唑啉的 0.5 mol/L 盐酸中的交流阻抗曲线参数

Table 2 AC impedance curve parameters of copper in 0.5 mol/L hydrochloric acid solution with different concentrations of imidazoline laurate

$c/(\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1})$	$R_d/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$R_f/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$R_{ct}/(\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$C_f/(\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$	n_1	$C_{dl}/(\text{mF} \cdot \text{cm}^{-2})$	n_2
空白	2.12	137.50	0.06	899.80	0.84	26.91	0.76
0.4	2.13	9.74	2.40	5.77	1.00	0.58	0.47
0.6	2.09	20.22	3.35	6.44	1.00	0.30	0.55
0.8	2.13	30.63	4.99	5.51	1.00	0.26	0.52
1.0	1.87	190.50	5.66	0.10	0.93	0.19	0.55
1.2	1.88	192.20	5.11	8.65	0.94	0.19	0.54
1.4	2.16	10.08	2.87	5.30	1.00	0.52	0.47

由表 2 可知,月桂酸咪唑啉加入后, C_f 值和 C_{dl} 值均出现明显减小趋势,且 C_{dl} 值随月桂酸咪唑啉的浓度呈现先递减后递增的趋势。此现象可通

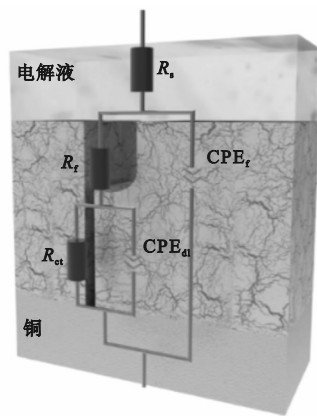


图 7 等效电路图

Fig. 7 Equivalent circuit diagram

过以下公式进行说明。膜电容 (C_f) 和体系电荷转移电容 (C_{dl}) 的值以及阻抗虚部最大时的角频率 (ω_{max}) 可以通过以下公式计算得出。

$$C = Y_0 (\omega_{\text{max}})^{n-1} \quad (8)$$

$$\omega_{\text{max}} = 2\pi f_{\text{max}} \quad (9)$$

式中: C 为电容; f_{max} 为频率最大值。

表 2 为铜在不同浓度月桂酸咪唑啉的 0.5 mol/L 盐酸中的交流阻抗参数,表中 R_d 为电学阻抗。可以看出,月桂酸咪唑啉浓度从 0.4 mmol/L 增至 1.0 mmol/L 时,膜电阻增大,电荷转移电阻增大,而当月桂酸咪唑啉浓度增大至 1.4 mmol/L 时,膜电阻和电荷转移电阻均出现递减趋势,说明月桂酸咪唑啉分子能很好地吸附于铜基材表面,形成致密性良好的吸附膜,从而抑制腐蚀介质的侵入,但膜电阻和电荷转移电阻也受到缓蚀剂浓度的限制。

过以下公式进行说明。

$$C_{dl} = \frac{\epsilon_0 \epsilon S}{d} \quad (10)$$

$$C_f = \frac{F^2 S}{4RT} \quad (11)$$

式中: S 为未被固封的工作面积; d 为体系双电层的厚度; F 为法拉第常数; ϵ_0 和 ϵ 分别表示空气和固液界面双电层的介电常数; R 为气体常数; T 为温度。

当缓蚀剂加入后,吸附于金属铜的表面积会少于工作表面的面积 S ,从而使 C_f 值出现降低的现象。当月桂酸咪唑啉分子吸附于铜表面后,相界面的分子比发生变化,有机分子多于水分子,且月桂酸咪唑啉相对分子质量较大,即体积明显大于水分子,导致双电层厚度增厚,同时其介电常数明显小于水分子,因素叠加共同导致 C_{dl} 值出现降低趋势,并且随着缓蚀剂浓度增加,双电层继续增厚,出现了低浓度下 C_{dl} 逐步递减的现象。

通过电化学交流阻抗实验,计算出铜在不同浓度月桂酸咪唑啉的0.5 mol/L盐酸中的缓蚀效率,如表3所示。

表3 铜在不同浓度月桂酸咪唑啉的0.5 mol/L盐酸中的缓蚀效率

Table 3 Calculation of corrosion inhibition efficiency of copper in 0.5 mol/L hydrochloric acid solution with different concentrations of imidazoline laurate by electrochemical AC impedance experiments

$c/$ (mmol·L ⁻¹)	$R_f/$ (Ω·cm ²)	$R_{ct}/$ (kΩ·cm ²)	$R_p/$ (kΩ·cm ²)	$\eta/$ %
空白	137.50	0.06	0.20	—
0.4	9.74	2.40	2.41	91.90
0.6	20.22	3.35	3.37	94.06
0.8	30.63	4.99	5.02	96.02
1.0	190.50	5.66	5.85	96.58
1.2	192.20	5.11	5.30	96.22
1.4	10.08	2.87	2.88	93.06

表3中的缓蚀效率在数值趋向上基本与动电位极化曲线所得结论具有一致性。月桂酸咪唑啉浓度从0.4 mmol/L增至1.0 mmol/L时,缓蚀效率随之上升,在1.0 mmol/L浓度时,呈现峰值,缓蚀效率 η 为96.58%,而1.0 mmol/L后,可能因浓度过大呈现过饱和吸附等原因,缓蚀效率出现递减现象。

2.3 量子化学分析

量子化学计算为近年来研究有机分子缓蚀机理和结构性质的重要研究方法。图8为月桂酸咪唑啉分子的优化结构、静电势(ESP)及前线轨道分布(HOMO和LUMO)图,表4为月桂酸咪唑啉

的量子化学参数。

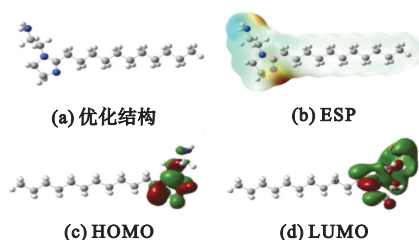


图8 月桂酸咪唑啉分子的优化结构、静电势及前线轨道分布图

Fig. 8 Optimized structure, electrostatic potential and front-line orbital distribution of imidazoline laurate molecule

表4 月桂酸咪唑啉的量子化学参数

Table 4 Quantum chemistry parameters of imidazoline laurate

	E_{LUMO}/eV	E_{HOMO}/eV	$\Delta E/\text{eV}$
月桂酸咪唑啉	0.025 70	-0.210 80	0.236 50

由图8可见,月桂酸咪唑啉的分子内最高占据分子轨道(HOMO)和最低占据分子轨道(LUMO)均以咪唑啉环为中心分布在其附近,表明月桂酸咪唑啉以咪唑啉环为反应位点吸附于铜金属表面。由图8(b)可见,月桂酸咪唑啉出现两处红色富电子区域。一般认为,ESP中的红色富电子区域与发生亲核反应的反应活性相关,蓝色缺电子区域一般与发生亲电反应的反应活性有关。当此类缓蚀剂分子吸附于金属基底表面时,富电子区域呈现明显的亲核性,与金属原子中的空 d 轨道相互作用形成共价键。显然,月桂酸咪唑啉拥有较多的富电子区域,更易贡献出自由电子或自由电子对与铜表面原子形成共价键,具有更强的吸附性。

由分子前线轨道理论可知,分子发生反应的活性与最低空分子轨道和最高占据分子轨道相关。一般认为,更低的最低空轨道能级(E_{LUMO})具有更强的接受电子的能力,是良好的电子受体,而较高的分子最高占用轨道能级(E_{HOMO})则被认为是良好的供电子体,具备很好的给出电子能力。结合表4和图8可得出,月桂酸咪唑啉具备亲核性,易给出电子,与金属原子形成共价配键。

2.4 分子动力学模拟分析

图9为月桂酸咪唑啉在水介质中铜(111)表面的稳定吸附构型。

由图9可以看到,缓蚀剂分子的咪唑啉环均平行地吸附在铜表面,而长链烷基在空间中以垂

直于铜表面方向伸展开来。分子动力学模拟结果与量子化学分析结果相一致,前线分子轨道集中于咪唑啉环上,使其易与铜表面原子建立共价配键,同时,缓蚀剂分子易平行吸附于金属表面,以达到最大的接触覆盖面积,阻碍腐蚀介质对金属表面的侵蚀,而长链烷基向外舒展,众多的烷基链堆积在一起,形成疏水隔膜层,进一步抑制了腐蚀介质对金属表面的侵蚀。

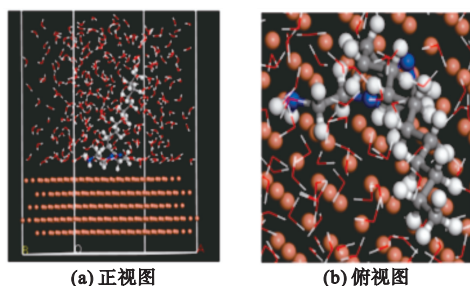


图9 月桂酸咪唑啉在水介质中铜(111)表面的稳定吸附构型

Fig.9 Front and top views of the stable adsorption configuration of imidazoline laurate on the surface of copper(111) plane in aqueous medium

2.5 缓蚀机理分析

通过对缓蚀机理的基本分析,得出月桂酸咪唑啉的缓蚀机理,如图10所示。

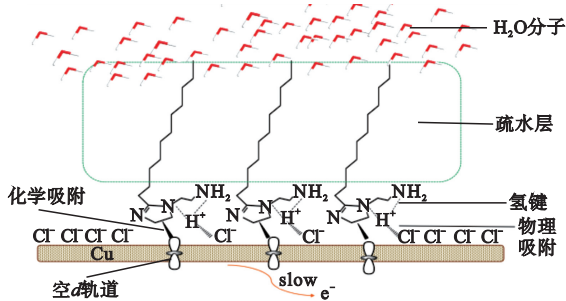


图10 月桂酸咪唑啉分子对铜的缓蚀作用机理示意图

Fig.10 Schematic diagram of the mechanism of corrosion inhibition of imidazoline laurate molecules on copper

在盐酸溶液中,展现平行吸附特点的咪唑啉环由于本身为一个富电子的共轭体系,可通过 π 电子与金属原子的空 d 轨道结合形成共价键,同时氨基等基团再被氢离子质子化后,可通过氯离子的“桥联作用”通过范德华力吸附于金属表面;而月桂酸咪唑啉的长烷基链则以径向方向伸展,众多的烷基链呈现有规律的排列舒展,形成一层相对紧密的疏水层,抑制了水分子等腐蚀介质对金属表面的侵蚀。此外,由于月桂酸咪唑啉分子

与金属表面原子发生化学作用,抑制腐蚀反应的进程,导致电荷转移过程减慢。

从电化学研究中可以得知,当月桂酸咪唑啉浓度很低时,其吸附位点并未完全占满,随着缓蚀剂浓度的增大,其表面吸附膜和疏水层更为致密,从而使缓蚀效率有所提升。随着缓蚀剂浓度达到饱和和吸附点后,体系中的月桂酸咪唑啉分子相对较为密集,分子间的库仑斥力较大,使得吸附膜和疏水层结构被破坏,其缓蚀效率有所下降。

3 结论

本文由月桂酸和缩乙二胺合成了月桂酸咪唑啉,并研究了月桂酸咪唑啉对铜在盐酸溶液中的缓蚀行为,得出如下结论。

1)月桂酸咪唑啉因其能吸附在铜表面形成致密保护膜,且对电荷转移过程有阻碍作用,是一种良好的阴极型缓蚀剂,其浓度为1.0 mmol/L时具有较佳的缓蚀性能,缓蚀效率为96.58%。

2)月桂酸咪唑啉因具有长链烷基基团和咪唑啉环共轭体系,相较于其他种类咪唑啉类化合物,表现出多吸附位点、高 E_{HOMO} 值、低反应能隙,表现出优良的吸附性。

3)月桂酸咪唑啉在进行吸附时,咪唑啉环呈现出平行吸附的特点,咪唑啉环和质子化的氨基基团分别以化学吸附的形式在金属表面发生作用,而长链烷基径向伸展,构建疏水层,进一步抑制腐蚀介质对金属表面的侵蚀。

参考文献 (References):

- [1] BURHAGOHAIN P, SHARMA G. Plant extract as green corrosion inhibitor for mild steel in oil and gas industry: a review [J]. International Journal of Oil, Gas and Coal Technology, 2022, 31(2): 184.
- [2] LI X Q, LU Y A, WEI Q A, et al. Influence of relative humidity and oxygen concentration on corrosion behaviour of copper in H_2S -containing liquid petroleum gas [J]. Metals, 2022, 12(12): 2015.
- [3] HAWSAWI H. Investigation of solupred as a pharmaceutical drug as a corrosion inhibitor for copper corrosion in 1.0 M sulfamic acid solution [J]. Chemical Papers, 2022, 76(12): 7745 - 7757.
- [4] KANUNNIKOVA O M, AKSENOVA V V, PUSHKAREV B E, et al. Peculiarities of corrosion of a zinc coating in neutral media in the presence of inhibitors based on benzotriazole, cyclohexylamine, and morpholine [J]. Russian Journal of Non-Ferrous Metals, 2019, 60(4): 390 - 400.
- [5] ALBO HAY ALLAH M A, BALAKIT A A, SALMAN H I, et al. New heterocyclic compound as carbon steel corrosion inhibitor in 1 M H_2SO_4 , high efficiency at low concentration;

- experimental and theoretical studies[J]. Journal of Adhesion Science and Technology, 2023, 37(3): 525–547.
- [6] SIMOVIĆA R, GRGUR B N, NOVAKOVIĆ J, et al. Black pine (pinus nigra) essential oil as a green corrosion inhibitor for carbon steel[J]. Metals, 2023, 13(3): 508.
- [7] KABAN A, MAYANGSARI W, ANWAR M, et al. Unraveling the study of liquid smoke from rice husks as a green corrosion inhibitor in mild steel under 1 M HCl[J]. Eastern-European Journal of Enterprise Technologies, 2022, 5(6): 41–53.
- [8] 姜欢欢, 乔青安, 孙笑, 等. 含氮杂环化合物在铜表面缓蚀行为的分子模拟[J]. 鲁东大学学报(自然科学版), 2016, 32(1): 50–52, 99.
- JIANG H H, QIAO Q A, SUN X, et al. Molecular modeling of corrosion inhibition of nitrogen-containing heterocyclic compounds on Cu(110) surface[J]. Journal of Ludong University (Natural Science Edition), 2016, 32(1): 50–52, 99. (in Chinese)
- [9] HUANG J Z, HU J E, CAI J S, et al. Inhibition effect of hydrophobic functional organic corrosion inhibitor in reinforced concrete[J]. Materials, 2022, 15(20): 7124.
- [10] HERLE R, SHETTY S D, KINI U A, et al. Inhibiting effect of n-cyclohexyl-n'-phenyl thiourea on the corrosion of 304 ss in hydrochloric acid solution[J]. Chemical Engineering Communications, 2010, 198(1): 120–130.
- [11] OBOT I B, OBI-EGBEDI N O, UMOREN S A, et al. Adsorption and kinetic studies on the inhibition potential of fluconazole for the corrosion of Al in HCl solution[J]. Chemical Engineering Communications, 2011, 198(5): 711–725.
- [12] MUSA A Y, KADHUM A A H, MOHAMAD A B, et al. Electrochemical and quantum chemical calculations on 4,4-dimethylloxazolidine-2-thione as inhibitor for mild steel corrosion in hydrochloric acid[J]. Journal of Molecular Structure, 2010, 969(1/2/3): 233–237.
- [13] BHRARA K, KIM H, SINGH G. Inhibiting effects of butyl triphenyl phosphonium bromide on corrosion of mild steel in 0.5 M sulphuric acid solution and its adsorption characteristics[J]. Corrosion Science, 2008, 50(10): 2747–2754.
- [14] SUDHEER, AHMAD QURAIISHI M. 2-amino-3,5-dicarbonyl-6-thio-pyridines; new and effective corrosion inhibitors for mild steel in 1 M HCl[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014, 53(8): 2851–2859.
- [15] 黄光团, 甄库, 陆柱. 新型咪唑啉衍生物油田注水缓蚀剂的研究[J]. 腐蚀与防护, 2004, 25(2): 50–52.
- HUANG G T, ZHEN K, LU Z. Corrosion inhibitors of new imidazoline derivatives used for water flooding in oilfields[J]. Corrosion & Protection, 2004, 25(2): 50–52. (in Chinese)
- [16] 颜万鑫, 田德道, 黄孟, 等. 咪唑啉缓蚀剂疏水基链对缓蚀性能的影响[J]. 天然气与石油, 2022, 40(5): 101–107, 131.
- YAN W X, TIAN D D, HUANG M, et al. Effect of hydrophobic chain of imidazoline corrosion inhibitor on corrosion inhibition performance[J]. Natural Gas and Oil, 2022, 40(5): 101–107, 131. (in Chinese)
- [17] GRANESE S L, ROSALES B M, OVIEDO C, et al. The inhibition action of heterocyclic nitrogen organic compounds on Fe and steel in HCl media[J]. Corrosion Science, 1992, 33(9): 1439–1453.
- [18] 李杰兰, 梁成浩, 黄乃宝, 等. 苯并咪唑啉衍生物缓蚀剂研究进展[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2011, 23(2): 191–195.
- LI J L, LIANG C H, HUANG N B, et al. Progress on research of benzimidazole derivative as corrosion inhibitor[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2011, 23(2): 191–195. (in Chinese)
- [19] TIAN G C, YUAN K T. Adsorption and inhibition behavior of imidazolium tetrafluoroborate derivatives as green corrosion inhibitors for carbon steel[J]. Journal of Molecular Modeling, 2021, 27(7): 1–16.
- [20] BASIK M, MOBIN M, SHOEB M. Cysteine-silver-gold Nanocomposite as potential stable green corrosion inhibitor for mild steel under acidic condition[J]. Scientific Reports, 2020, 10(1): 279.
- [21] 潘杰, 严志轩, 张黎, 等. 咪唑啉类化合物在 HCl 溶液中对碳钢的缓蚀机理分析[J]. 表面技术, 2018, 47(10): 200–207.
- PAN J, YAN Z X, ZHANG L, et al. Corrosion inhibition mechanism of imidazoline compounds for carbon steel in HCl aqueous solution[J]. Surface Technology, 2018, 47(10): 200–207. (in Chinese)
- [22] 宋伟伟, 张静, 杜敏. 双季铵盐类缓蚀剂的研究进展[J]. 化工进展, 2011, 30(4): 842–847.
- SONG W W, ZHANG J, DU M. Research progress of bisquaternary ammonium compound inhibitors[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2011, 30(4): 842–847. (in Chinese)
- [23] ZHANG C F, HU J Y, YANG Z, et al. Effects of the number of imidazoline ring and the length of alkyl group chain of imidazoline derivatives on corrosion inhibition of carbon steel in HCl solution; molecular simulation and experimental validation[J]. Petroleum, 2022, 8(4): 447–457.
- [24] 陈威, 战风涛, 王鑫, 等. 噻唑啉类高温缓蚀剂的缓蚀性能研究及量子化学计算[J]. 石油学报(石油加工), 2010, 26(S1): 212–217.
- CHEN W, ZHAN F T, WANG X, et al. The anti-corrosion performance study and quantum chemical calculation of a series of the thiazoline high temperature corrosion inhibitors. [J]. Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section), 2010, 26(S1): 212–217. (in Chinese)

(责任编辑:徐淑姣)