

K₂L-SAMs 对碳钢在饱和 CO₂ 油田水中的 缓蚀行为与量子化学研究

陈世亮^{1,2}, 刘 峥¹, 刘 洁¹, 何育梅¹

(1. 桂林理工大学 化学与生物工程学院, 桂林 541004; 2. 陕西咸阳化学工业有限公司, 咸阳 712000)

摘 要: 利用邻氧乙酸苯甲醛缩对氨基苯磺酸钾盐席夫碱(K₂L)缓蚀剂在 20#碳钢表面制备自组装单分子膜(SAMs), 并通过电化学方法研究缓蚀剂自组装膜的最佳组装时间; 采用电化学测试技术和表面分析技术研究 K₂L-SAMs 对碳钢在饱和 CO₂ 油田水介质中的缓蚀行为; 采用密度泛函理论分析缓蚀剂分子的前线轨道、Mulliken 电荷和分子静电势。结果表明: 缓蚀剂在碳钢表面自组装 3 h 后, 可以形成稳定、致密的缓蚀膜; 在碳钢表面形成的 K₂L-SAMs 能有效抑制碳钢的阴极还原过程, 最高缓蚀效率达 87.55%; K₂L 的吸附行为符合 Langmuir 吸附等温式, 吸附机理为典型的化学吸附。量子化学计算结果表明: 羧基是 K₂L 分子的主要吸附活性区域, 能与碳钢表面铁原子作用形成稳定的配位键。

关键词: 碳钢; 自组装膜; 席夫碱; 电化学测试; 缓蚀机理; 量子化学计算

中图分类号: TG174.42

文献标志码: A

Corrosion inhibition and quantum chemistry studies of K₂L-SAMs for carbon steel in CO₂-saturated oilfield water

CHEN Shi-liang^{1,2}, LIU Zheng¹, LIU Jie¹, HE Yu-mei¹

(1. College of Chemical and Biological Engineering, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China;

2. Shaanxi Xianyang Chemical Industrial Co., Ltd., Xianyang 712000, China)

Abstract: The self-assembled monolayers (SAMs) were prepared on the surface of 20# carbon steel by using 2-[(4-sulfonic potassium phenyl imino) methylene] phenoxyacetic acid potassium salt (K₂L) as corrosion inhibitor, and the best self-assembled time of the SAMs on the surface of carbon steel was investigated by electrochemical methods. The inhibition behavior of the K₂L-SAMs with the carbon steel in CO₂-saturated oilfield water was studied by electrochemical test technology and surface analysis technique. The frontier orbitals, Mulliken charges and molecular electrostatic potential of the corrosion inhibitor were analyzed by the density functional theory. The results show that the corrosion inhibitor can form stable and compact corrosion SAM on the surface of carbon steel after 3 h immersion in the aqueous solution of the corrosion inhibitor. The processes of cathodic reduction are restrained by the steady K₂L-SAMs on the surface of carbon steel, and the highest inhibition efficiency is 87.55%. The adsorption behavior of the K₂L-SAMs on the carbon steel surface follows the Langmuir adsorption isotherm, and the adsorption mechanism is typically chemical adsorption. Quantum chemistry calculation results show that carboxyl is mainly active area of the adsorption of K₂L molecule, which can interact with Fe atoms on the carbon steel surface by the stable coordination bonds.

Key words: carbon steel; self-assembled monolayer; Schiff base; electrochemical test; inhibition mechanism; quantum chemistry calculation

自组装膜(Self-assembled monolayers, SAMs)是含有 N、S、O 或 P 等杂原子及 π -电子共轭体系的有机

缓蚀剂分子通过化学键自发地吸附在基底金属表面而形成稳定、规则和热力学稳定的组装膜, 它能有效地

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21266006); 广西自然科学基金资助项目(2012GXNSFAA053034); 广西高校优秀人才培养项目(RC2007021)

收稿日期: 2011-11-30; 修订日期: 2012-03-11

通信作者: 刘 峥, 教授, 博士; 电话: 13978386297; E-mail: lisa4.6@163.com

阻挡腐蚀介质 I^- 、 Br^- 、 Cl^- 、 S^{2-} 、 NO_3^- 和 ClO_4^- 等离子对基底金属的腐蚀, 保护基底免受腐蚀; 相比于传统的缓蚀技术, 自组装膜技术具有用量少、覆盖度高、缺陷少、分子有序排列、缓蚀效率高和环境友好等特点^[1-2], 而人工设计合成的缓蚀剂具有缓蚀率高、价格低廉、毒性低、易生产等优点, 且可以获得预期的界面物理和化学性质。因此, 在金属基底上组装一层紧密排列的缓蚀剂分子膜后, 可以大幅提高缓蚀效率, 降低对环境的污染^[3-4]。

随着经济的发展, 我国对石油需求不断增加, 油气田开采量也日益增大。在油气田开发及集输过程中, 由于油田采出水水质十分复杂, 矿化度高且含有大量 CO_2 等溶解性气体, 对石油设备产生了严重的腐蚀, 经常造成套管穿孔、钻采设备失灵、管线开裂等事故, 已成为影响油田安全生产和经济运行的重大隐患。由于缓蚀剂技术具有用量少、成本低、操作方便、能适应各类环境等优点, 在各大油气田中应用十分广泛。目前国内外使用的油田缓蚀剂主要有含氮化合物类缓蚀剂、含硫化合物类缓蚀剂、含氧或磷类化合物缓蚀剂, 其中含氮化合物类缓蚀剂的应用最为广泛。近年来, 随着人们环保意识的增强和可持续发展思想的深入, 开发环境友好型缓蚀剂成为未来缓蚀剂的发展方向, 席夫碱衍生物、咪唑啉衍生物、烷基胺和生物高聚物等缓蚀剂因其高效低毒而引起人们广泛关注^[2]。在油气田开采中, 缓蚀剂一般都是采用传统加注法, 但这种方法在井中较高温度下, 容易形成粘稠状物质, 造成井下堵塞, 导致缓蚀效果大大下降。将自组装膜技术用于油气田中的腐蚀与防护, 是解决这一问题的有益探索^[5]。

本文作者在碳钢表面自组装邻氧乙酸苯甲醛缩对氨基苯磺酸钾盐席夫碱(K_2L)缓蚀剂分子膜(构造式见图1), 利用电化学测试技术、表面分析技术和量子化学方法研究自组装膜的最佳组装时间、自组装膜在不同温度条件下的缓蚀性能和缓蚀机理, 预测缓蚀剂的活性区域。

1 实验

1.1 主要试剂和仪器

试剂: 邻氧乙酸苯甲醛缩对氨基苯磺酸钾盐席夫碱缓蚀剂(K_2L , 自制), 对氨基苯磺酸(AR, 同济大学应用技术研究所生产), 邻氧乙酸苯甲醛(自制, 熔点 $131\sim 133\text{ }^\circ\text{C}$, 文献值为 $130.5\sim 133\text{ }^\circ\text{C}$)。其他试剂均为分析纯。试样采用规格为 $50\text{ mm}\times 13\text{ mm}\times 1.5\text{ mm}$ 的20#碳钢试片(成分见表1)。

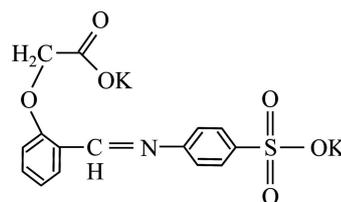


图1 K_2L 的结构式

Fig. 1 Structure of K_2L

表1 20#碳钢的化学成分

Table 1 Chemical composition of 20# carbon steel (mass fraction, %)

C	Mn	Si	S	P
0.17-0.24	0.35-0.65	0.17-0.37	≤ 0.05	≤ 0.04
Ni	Cr	Cu	Fe	
≤ 0.25	≤ 0.25	≤ 0.25	Bal.	

模拟油田水的配制^[6-8]: 分别称量 70 g NaCl、6 g $CaCl_2$ 、4 g $MgCl_2$ 、0.58 g Na_2SO_4 和 0.48 g $NaHCO_3$, 用蒸馏水溶解定容至 1 L, 通入 CO_2 至饱和, 即得饱和 CO_2 模拟油田水。

仪器: CHI8600D 型电化学工作站(北京华科普天科技有限公司生产); JEOL.TSM-6380LV 扫描电子显微镜(日本电子公司生产); XSAM800 多功能表面分析电子能谱仪(英国 Kratos 公司生产)。

1.2 碳钢电极的前处理和自组装膜的制备

参照 GB10124-88 和文献[9], 将碳钢试片(工作电极)依次经 600#、1 000#、1 500# 和 2 000# 水磨砂纸或金相砂纸逐级磨光, 使其表面及棱角各处成光洁镜面, 放入超声波清洗器中用蒸馏水超声清洗 10 min, 用无水乙醇去油, 再用蒸馏水清洗, 环氧树脂密封非工作面, 工作面积为 $20\text{ mm}\times 12\text{ mm}$, 备用。本实验选择溶液吸附法在碳钢电极表面制备水溶性邻氧乙酸苯甲醛缩对氨基苯磺酸席夫碱缓蚀剂自组装膜。将席夫碱缓蚀剂准确配制成 0.5 mmol/L 的缓蚀剂溶液, 再将预处理好的碳钢试片放入缓蚀剂组装液中, 记录组装时间, 即可分别得到不同组装时间下于碳钢试片表面形成的 K_2L -SAMs。

1.3 电化学测试

电化学测试在 CHI860D 电化学工作站上进行, 实验均采用三电极体系, 自组装缓蚀膜的碳钢试片作为工作电极, 铂电极为辅助电极, 饱和甘汞电极为参比电极, 当开路电位稳定后开始测试。极化曲线测试的扫描速率为 0.001 V/s。缓蚀效率计算公式为 $\eta = (I_{\text{corr}}^0 -$

$I_{\text{corr}}/I_{\text{corr}}^0 \times 100\%$ 。式中: I_{corr}^0 为空白试片腐蚀电流; I_{corr} 为自组装缓蚀膜试片的腐蚀电流。交流阻抗谱测定的高频范围为 100 kHz~0.01 Hz, 信号幅度为 5 mV。缓蚀效率计算公式为: $\eta=(R_{\text{ct}}-R_{\text{ct}}^0)/R_{\text{ct}} \times 100\%$, 其中 R_{ct} 和 R_{ct}^0 分别是自组装有缓蚀膜和空白试片腐蚀反应电荷传递电阻。将工作电极浸入席夫碱缓蚀剂组装液中进行自组装, 同时利用电化学工作站测定自组装过程电位随时间的变化(即电位—时间曲线), 直至电位变缓并稳定, 说明缓蚀剂分子已经在碳钢试片表面形成稳定的缓蚀剂分子膜。

1.4 扫描电子显微镜观察

SEM 扫描实验所用样品由同样纯度的碳钢铁片制备而成, 试片大小为 10 mm×10 mm。预处理方法按 1.2 节进行。在 30 °C 下, 将未组装和在 0.5 mmol/L 的缓蚀剂溶液中自组装 3 h 的碳钢试片分别浸入油田水中 48 h 后, 取出经无水乙醇洗、真空干燥, 通过 JEOL.TSM-6380LV 扫描电子显微镜观察表面形貌, 加速电压为 20 kV。

1.5 X 射线光电子能谱测试

将预处理后的碳钢试片浸泡在 0.5 mmol/L K_2L 缓蚀剂水溶液中, 3 h 后取出用大量去离子水洗涤、经乙醇清洗、真空干燥, 然后将上述各试片在 XSAM800 多功能表面分析电子能谱仪上进行测试, 以 Al K_{α} 为激发源(1 486.6 eV), X 光枪在 12 kV、15 mA 条件下工作, 分析室真空压力为 2×10^{-7} Pa, 采用 FAT 方式, 谱仪用 Cu $2p_{3/2}$ (932.67 eV)、Ag $3d_{5/2}$ (368.30 eV)和 Au $4f_{7/2}$ (84.00 eV)标样进行校正, 测试结合能用污染碳 C 1s(284.8 eV)校正, 通能 $E_p=50$ eV。

2 结果与讨论

2.1 极化曲线分析

图 2 所示为在碳钢表面自组装 K_2L 膜不同时间后在模拟油田水介质中的极化曲线。由图 2 可以看出, 组装了 K_2L -SAMs 碳钢电极无论是阳极电流还是阴极电流, 都有明显的降低, 因此可认为 SAMs 的形成增强了电极的阳极极化和阴极极化, 抑制了阳极反应过程和阴极反应过程^[4]。根据实验测得极化曲线, 通过弱极化区拟合, 可以求出腐蚀电位 ϕ_{corr} 、腐蚀电流 I_{corr} 、塔菲尔常数 b_a 和 b_c 及缓蚀效率 η , 结果见表 2。从表 2 中数据可得, 腐蚀电流随组装时间的不同而不同, 缓蚀率也不同; 电流降低代表电极表面分子膜的

电化学过程, 反映缓蚀剂分子在电极表面吸附的强弱, 电流越低, 即电极极化作用越大, 表明碳钢的腐蚀越弱, 缓蚀率越高。自组装不同时间 K_2L -SAMs 的腐蚀电流按组装时间 3、1、24、6、12 h 而增大, 并且都小于空白试片的电流; 自组装时间为 3 h 时缓蚀效果最好, 缓蚀率达到 87.55%, 这显示 K_2L -SAMs 对碳钢在饱和 CO_2 的模拟油田水介质中具有较好的抗腐蚀作用。此外, 自组装了席夫碱 SAMs 碳钢试片的腐蚀电位相对于空白碳钢试片的腐蚀电位均发生较大负移, 阴极还原反应在一定程度上受到抑制, 表明此类缓蚀剂是以抑制阴极为主的缓蚀剂。

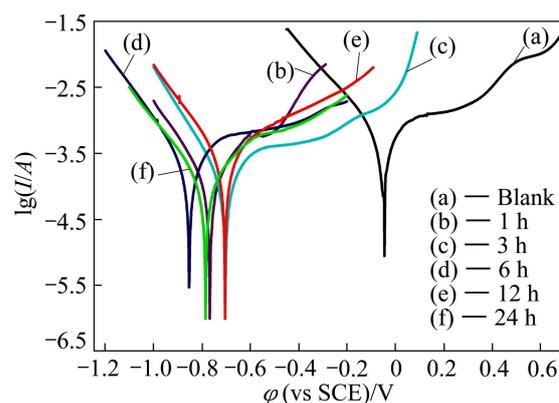


图 2 碳钢自组装 K_2L 膜在不同时间的极化曲线

Fig. 2 Polarization curves of carbon steel with SAMs of corrosion inhibitor K_2L at different times

表 2 碳钢自组装 K_2L 膜在 25 °C 和不同时间的电化学腐蚀参数

Table 2 Electrochemical corrosion parameters of carbon steel with SAMs of corrosion inhibitor K_2L at 25 °C for different times

t/h	$\phi_{\text{corr}}/\text{V}$	$I_{\text{corr}}/\mu\text{A}$	b_a/mV	b_c/mV	$\eta/\%$
0	-0.072	747.60	154.6	105.1	-
1	-0.771	99.98	105.0	165.8	86.63
3	-0.708	93.05	148.8	138.0	87.55
6	-0.850	115.00	143.9	173.4	84.63
12	-0.703	145.30	149.9	184.5	80.57
24	-0.785	110.41	136.3	188.7	85.23

2.2 时间—电位曲线分析

图 3 所示为室温下经预处理碳钢裸电极在 0.5 mmol/L K_2L 水溶液中的电位—时间曲线。由图 3 可知, 在自组装 45 min 以前, 电位急剧负移, 这表明缓蚀剂分子在电极表面逐步吸附形成单分子膜, 自组装 45 min 后电位基本达到稳定状态, 说明碳钢表面形成了完整的缓蚀剂单分子膜。

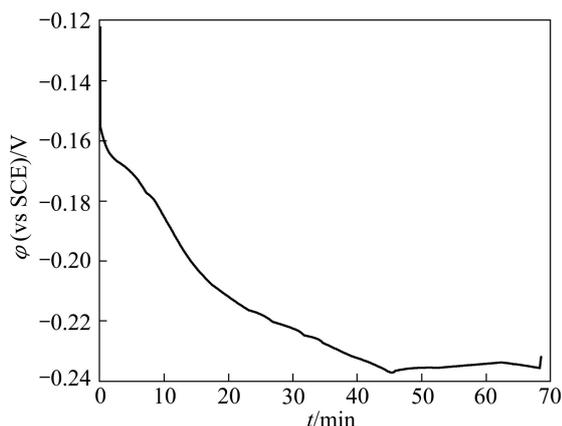


图3 碳钢电极组装 K₂L-SAMs 过程电位—时间曲线

Fig. 3 Potential—time($\phi-t$) curve for carbon steel electrode in assembling K₂L-SAMs

2.3 交流阻抗曲线分析

图4所示空白碳钢电极和在0.5 mmol/L K₂L水溶液中组装 K₂L-SAMs的碳钢电极于油田水介质中在不同温度下的交流阻抗谱。由图4可以看出,与空白电极相比,组装了 K₂L-SAMs的碳钢电极具有较大的阻抗弧半径,并且随着温度的升高而减小,这是由于温度升高,碳钢与腐蚀介质的反应活性增高,导致 K₂L-SAMs 缓蚀单分子膜被破坏。

相应的等效电路如图5所示,解析的电化学参数见表3。其中: R_s 为工作电极和参比电极之间的溶液电阻; CPE 为常相位角元件; R_{ct} 为极化电阻。

从表3可知:溶液电阻 R_s 变化不大,自组装膜电极的电荷转移电阻 R_{ct} 值远大于空白电极的;同时,随着腐蚀介质温度的升高,缓蚀单分子膜的缓蚀效率 η 降低,在60 °C时缓蚀率最低为36.55%,继续升高温度,缓蚀率升高。这一现象主要由模拟油田水介质的腐蚀原理决定,对于饱和 CO₂ 腐蚀的阳极反应机制^[10] 为



随着温度升高,阳极反应速率加快,使得碳钢试片表面形成了腐蚀产物膜,减缓了腐蚀,从而使阳极反应受到抑制,出现了缓蚀率先降后升的现象。

图6所示为合成缓蚀剂的原料邻甲酰基苯氧乙酸钾(L0)和对氨基苯磺酸钾(L1)组装分子膜的交流阻抗谱,由交流阻抗曲线拟合的交流阻抗参数和实验数据见表4。原料溶液配制与目标缓蚀剂溶液配制方法相同, KOH 与原料按 1:1(摩尔比)配制。由图6和表4可得,原料在碳钢表面组装缓蚀膜的阻抗值都接近于

空白试片的阻抗值,且缓蚀率非常低,由此可以推论,合成的缓蚀剂在缓蚀过程中没有发生水解。

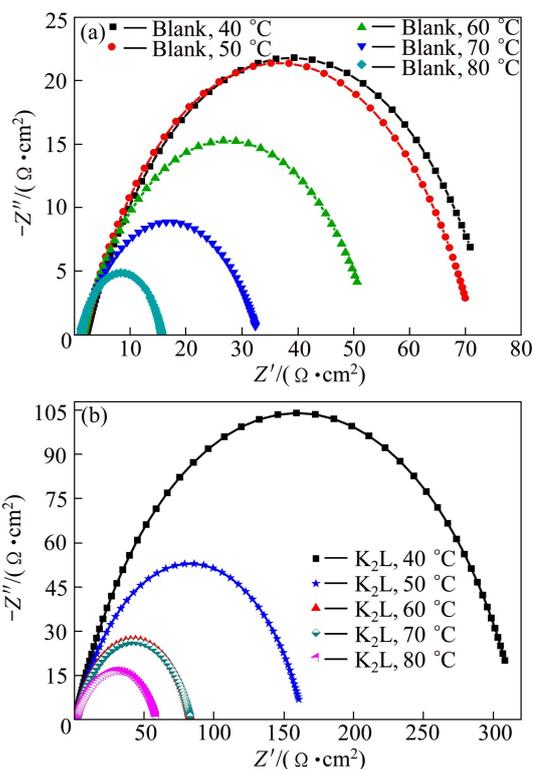


图4 空白碳钢电极和组装 K₂L膜的碳钢电极于油田水介质中在不同温度下的交流阻抗谱

Fig. 4 Electrochemical impedance diagrams of carbon steel in oilfield water for carbon steel with K₂L-SAMs and naked carbon steel electrode at different temperatures

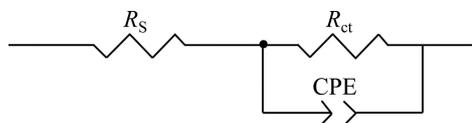


图5 金属—溶液界面等效电路图

Fig. 5 Equivalent circuit for metal—solution interface

2.4 扫描电镜分析

图7所示为碳钢试片表面未组装和组装了 K₂L-SAMs 在油田水介质中腐蚀 48 h 后的 SEM 像。从图7中可以看出,未组装膜碳钢试片表面粗糙不平,腐蚀现象较严重,并且形成了较多的腐蚀产物颗粒^[10],而在碳钢试片自组装缓蚀膜后的 SEM 像中,除了有预处理留下的刮痕外,表面平整光滑,只有少量的点腐蚀,表明缓蚀剂分子在碳钢表面形成了缓蚀单分子膜。进一步证明碳钢表面 K₂L-SAMs 对其在饱和 CO₂ 油田水介质中具有较好的缓蚀效果,这与电化学测试结果是一致的。

表 3 空白碳钢电极和组装 K₂L 膜的碳钢电极于油田水介质中在不同温度下的电化学腐蚀参数

Table 3 Electrochemical corrosion parameters of carbon steel in oilfield water medium for carbon steel with K₂L-SAMs and naked carbon steel electrode at different temperatures

Compound	Temperature/°C	R _S /(Ω·cm ²)	R _{ct} /(Ω·cm ²)	CPE-T/(μF·cm ⁻²)	CPE-P/(μF·cm ⁻²)	η/%
Blank	40	2.23	73.34	0.26	68.24	—
	50	1.82	69.78	0.25	69.98	—
	60	1.47	51.94	0.23	67.63	—
	70	1.18	31.69	0.33	64.93	—
	80	1.28	14.42	0.11	75.48	—
K ₂ L	40	0.79	317.90	0.18	73.75	76.93
	50	1.86	162.30	0.23	73.62	57.01
	60	1.51	81.86	0.15	74.59	36.55
	70	1.92	81.57	0.16	73.29	61.15
	80	1.48	58.00	0.25	66.53	75.14

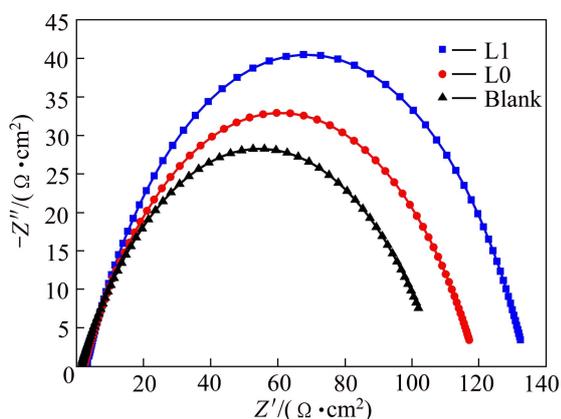


图 6 组装了原料分子膜的碳钢试片在模拟油田水中的交流阻抗谱

Fig. 6 Electrochemical impedance diagrams of carbon steel in simulated oilfield water for carbon steel with raw material films

表 4 碳钢表面组装原料分子膜在油田水中的交流阻抗参数

Table 4 Electrochemical impedance parameters of carbon steel in oilfield water for carbon steel with raw material films

Compound	R _S /(Ω·cm ²)	R _{ct} /(Ω·cm ²)	CPE-T/(μF·cm ⁻²)	CPE-P/(μF·cm ⁻²)	η/%
Blank	1.30	106.60	0.50	62.12	—
L0	2.26	117.00	0.18	65.30	8.89
L1	3.03	131.10	0.16	70.50	18.69

2.5 X 射线光电子能谱分析

利用 X 射线光电子能谱(XPS)研究碳钢表面吸附的缓蚀剂膜层的组成, 图 8 所示为碳钢在 K₂L 缓蚀剂水溶液中浸泡 3 h 后的表面 XPS 能谱图, 所有 XPS 谱均由 XPS Peak-Fit 4.1 软件拟合得到。

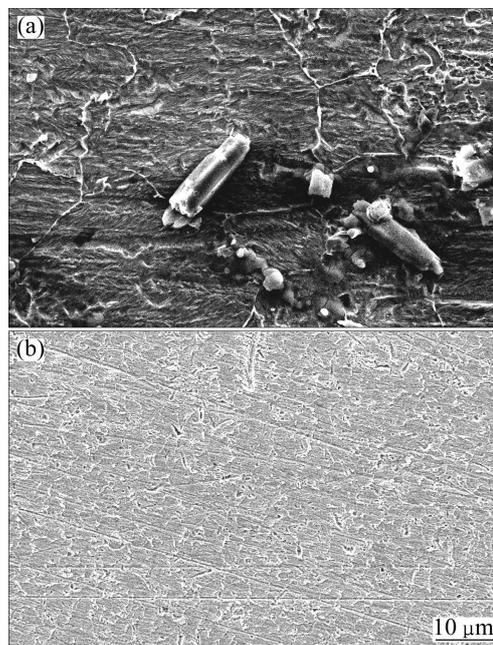


图 7 未组装和组装了 K₂L1-SAMs 碳钢试片在油田水介质中腐蚀 48 h 后的 SEM 像

Fig. 7 SEM images of carbon steel without SAMs (a) and with K₂L-SAMs (b) after corrosion for 48 h in oilfield water medium

图 8 中碳钢表面的 C 1s XPS 谱出现了两个峰, 最大吸收峰位于 284.814 eV 处, 这主要是缓蚀剂分子中的 C—C、C=C 和 C—H 键形成的峰; 次级吸收峰位于 288.233 eV 处, 这可以归属为结构中的 CH₂—O、C=N 键及羧基的 C=O 和 C—O 键的 C 原子。碳钢表面的 O 1s XPS 谱中有 3 个峰: 第 1 个具有较高键能的峰为可以归属为 O²⁻(530.025 eV), 这主要是碳钢表面的铁离子(Fe³⁺)形成的金属氧化物如 Fe₂O₃^[11]的峰;

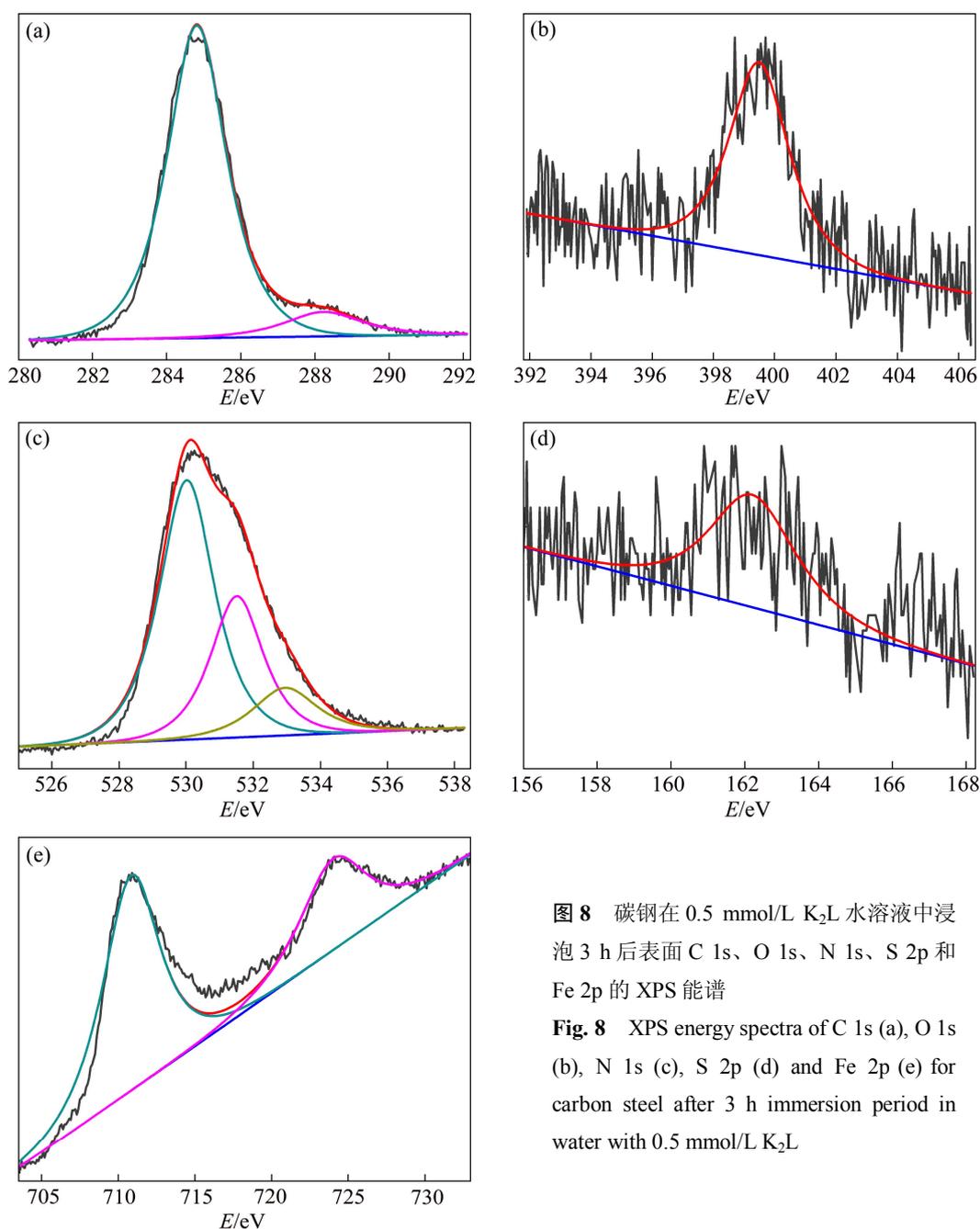


图8 碳钢在0.5 mmol/L K_2L 水溶液中浸泡3 h后表面C 1s、O 1s、N 1s、S 2p和Fe 2p的XPS能谱

Fig. 8 XPS energy spectra of C 1s (a), O 1s (b), N 1s (c), S 2p (d) and Fe 2p (e) for carbon steel after 3 h immersion period in water with 0.5 mmol/L K_2L

第2个峰归属为碳钢表面吸附膜中的缓蚀剂分子中羧基C=O的O(531.514 eV),它来源于表面膜层中的铁氧化物 $FeOOC$ —^[2,12];第3个峰是由碳钢表面吸附的水分子和羧基C—O—的O引起的(532.950 eV)^[2]。这些结果说明缓蚀剂分子在碳钢表面形成了吸附膜,羧基氧原子与表面铁原子形成的配位键,谱图中出现O—Fe键的峰值位于532.950 eV处,这说明缓蚀剂分子在碳钢表面吸附时,电负性较大的氧原子与碳钢表面的铁原子发生相互作用,结合前面的分析,这主要是与缓蚀剂分子中氧原子作为供电子原子向铁原子未填满的3d轨道及空的4p轨道提供电子从而形成较为

牢固的化学键。缓蚀剂在碳钢表面的N 1s XPS谱位于399.482 eV处的峰归属于C—N键中未质子化的N原子(=N—结构)^[13]。碳钢表面的S 2p XPS谱位于162.200 eV(S 2p_{3/2})处的峰归属于磺酸基S原子形成的峰。碳钢表面的Fe 2p XPS谱中可以看出第1个吸收峰位于710.850 eV(Fe 2p_{3/2})处,这是由于在碳钢表面形成的铁(Fe^{3+}/Fe^0)化合物引起的峰^[14]。第2个峰724.020 eV(Fe 2p_{1/2})为 Fe^{3+} 化合物所致^[15]。

2.6 吸附行为

为了研究 K_2L 在碳钢表面的吸附行为,于30 °C

下测定了碳钢试片在含有不同浓度的 K_2L 缓蚀剂饱和 CO_2 油田水中的极化曲线。随着缓蚀剂浓度增加, 缓蚀效率增高, 即吸附在碳钢表面的缓蚀剂分子的数量随之增加。说明缓蚀剂分子在碳钢表面形成组装膜, 阻碍碳钢表面的传质和传荷过程。对于以几何覆盖效应起作用的有机缓蚀剂, 可以认为其在金属表面的覆盖度 θ 等于缓蚀效率 η 。将 θ 分别代入 Langmuir、Frumkin、Temkin 和 Freundlich 吸附等温式, 结果发现 Langmuir 吸附等温式与实验结果拟合较好。覆盖度 θ 与溶液相中缓蚀剂的浓度 c 之间的平衡关系用 Langmuir 吸附等温式表示为 $\theta/(1-\theta)=Kc$, K 为 Langmuir 吸附平衡常数。以 $c\theta^{-1}-c$ 作图(见图 9), 发现 $c\theta^{-1}-c$ 具有良好的线性关系, 线性相关系数 R 为 0.999 55, 表明缓蚀剂在碳钢表面吸附符合 Langmuir 吸附模型, 从线性拟合方程可知, 每一个缓蚀剂分子大约占据 1.041 个吸附点, 是单分子层吸附。

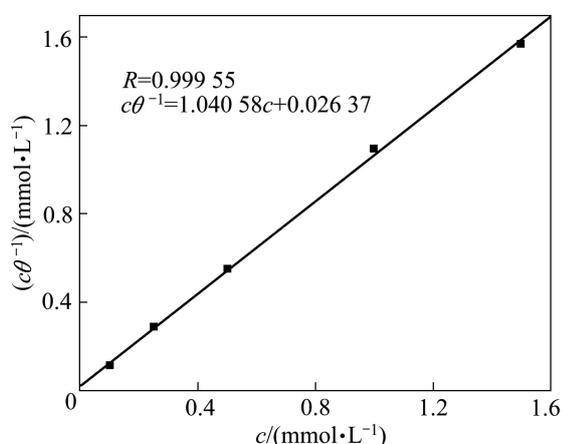


图 9 根据 Langmuir 等温模型的碳钢电极腐蚀数据拟合的吸附曲线

Fig. 9 Fitting curve of corrosion data for carbon steel electrode according to Langmuir thermodynamic kinetic model

由线性方程 $c\theta^{-1}=1.04058c+0.02637$ 求得直线截距 $1/K_{ads}$, 再由 $K_{ads}=(1/55.5)\exp[-\Delta G^{\ominus}]/(RT)$ (式中 R 为摩尔气体常数, T 为热力学温度) 计算得到吸附平衡常数 K_{ads} 为 3.792×10^4 L/mol, 吸附标准吉布斯自由能 ΔG^{\ominus} 为 -36.70 kJ/mol, 是较大的负值, 表明缓蚀剂容易吸附到碳钢表面, 并且以化学吸附为主^[16]。

2.7 量子化学计算

2.7.1 前线轨道分布

前线轨道理论认为, E_{HOMO} 越高, 原子核对 HOMO 轨道上电子的吸引力越弱, 分子提供电子的能力越强; 分子的 E_{LUMO} 与分子接受电子的能力有关,

E_{LUMO} 越低, 越容易接受电子^[17]。HOMO 与 LUMO 之间的能量差 ΔE 是分子稳定性的量度, ΔE 越大, 分子越稳定, 越不容易参加成键。因此, 缓蚀剂分子的 E_{HOMO} 越高, ΔE 越小, 缓蚀剂与金属表面的键合越牢固, 缓蚀性能也越好^[16]。为进一步探讨缓蚀机理, 采用密度泛函理论(DFT) 算法^[18], 在 B3LYP/6-31G* 水平对缓蚀剂 K_2L 分子进行计算得到分子总能量 E 为 $-2\ 682.390\ 4046$ a.u., 最高占据轨道能量 E_{HOMO} 为 $-0.193\ 56$ a.u., 最低非占据轨道能量 E_{LUMO} 为 $-0.063\ 90$ a.u., 能量间隙 ΔE 为 $0.129\ 66$ a.u. ($\Delta E=E_{LUMO}-E_{HOMO}$); 对比文献[16, 19–20]发现, 缓蚀剂 K_2L 具有较小的 ΔE 和较高的 E_{HOMO} , 表明化合物 K_2L 极易与金属发生成键反应而对金属起到缓蚀作用; 这与电化学测试、XPS 和 SEM 分析结果中碳钢表面 K_2L -SAMs 对其在饱和 CO_2 油田水介质中具有较好的缓蚀作用是一致的。

通常认为化学键是由一个分子的 HOMO 轨道和另一个分子的 LUMO 轨道进行最大限度的有效重叠形成的。从图 10 可以看出, 在 K_2L 席夫碱分子的 HOMO 图中, K_2L 电子主要分布在邻氧乙酸的羧基上, 磺酸基上没有分布, 说明邻氧乙酸的羧基作为活性区域更容易向金属的空轨道提供电子。LUMO 的主要成分分布在一 C=N—基和苯环上, 说明这些原子的空轨道作为电子的接受体, 成为与金属原子相互作用的活性区域; 图中红色区域(见网上电子版)表示负电性最大的区域, 即为易接受正电荷的负电荷区域, 绿色区域(见网上电子版)表示正电性最大的区域, 即为易接受负电荷的正电荷区域。铁的外层电子排布为

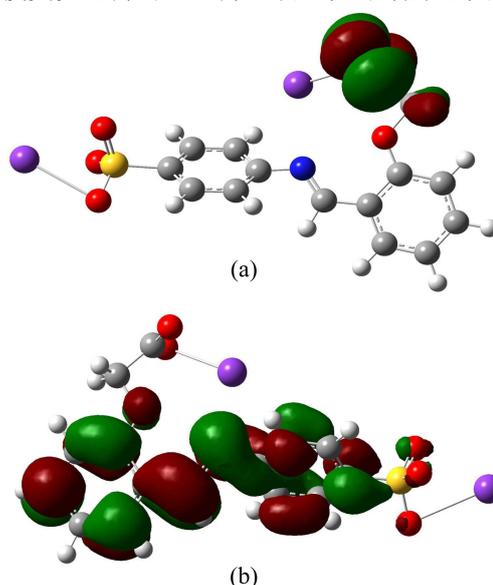


图 10 K_2L 分子的前线轨道密度分布

Fig. 10 Frontier molecular orbital density distribution of K_2L molecule: (a) HOMO; (b) LUMO

$3d^64s^2$, 未填满的 $3d$ 轨道和 $4p$ 空轨道可与缓蚀剂分子的 HOMO 轨道形成配位键, 被电子占满的 $4s$ 轨道也可与 K_2L 化合物的 LUMO 轨道相互作用形成反馈键, 从而使得缓蚀剂分子通过化学吸附的方式在金属表面形成键合越牢固的缓蚀单分子膜, 有效阻止了腐蚀离子对金属表面的腐蚀。

2.7.2 Mulliken 电荷分布

一情况下, 缓蚀剂分子中负电荷密度高的区域易与金属表面原子相互作用, 这些区域成为缓蚀剂分子的活性区域。为了研究缓蚀剂分子的反应活性中心, Mulliken^[21]电荷分布在 B3LYP/6-31G* 水平上计算(见图 11)。从图 11 中可以看出, 在 K_2L 中磺酸基上的氧所带的负电荷最多, 平均达到 -0.625 , 其次负电荷分布在电负性较大的羧基氧原子、乙氧基氧原子和亚胺基氮原子上, 分别为 -0.583 、 -0.518 和 -0.489 ; 当与金属相遇时, 这些原子能够向金属的空轨道提供电子而形成牢固的配位键, 因此, 这些区域成为缓蚀剂分子的活性区域, 由于磺酸基的硫原子带有较多的正电荷(1.186), 对磺酸基氧原子产生较大的吸引力而使其供电子能力减弱, 因此, K_2L 缓蚀剂分子的羧基成为活性最高区域, 这与前线轨道分布分析结果一致。

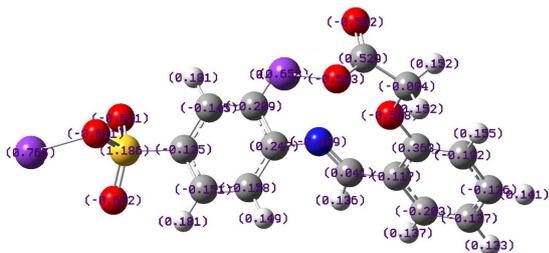


图 11 K_2L 缓蚀剂分子的 Mulliken 电荷分布

Fig. 11 Mulliken charge population of K_2L molecule

2.7.3 分子静电势分析

分子的静电势(Molecular electrostatic potential, MEP)在描述缓蚀剂分子亲电和亲核反应的活性点方面具有很大的优势^[22]。因此, 在 B3LYP/6-31G*水平下计算了 K_2L 的 MEP, 结果如图 12 所示。从图 12 可以看出, 缓蚀剂分子的负电荷区域主要集中在羧基氧原子上, 磺酸基带的负电荷较少, 因此, 羧基成为主要活性区域, 进一步证实了 Mulliken 电荷分布分析中羧基的活性比磺酸基活性强的结论。当缓蚀剂 K_2L 分子遇到金属时, 羧基氧原子更容易向金属原子的空轨道提供电子而形成配位键。这与前线轨道分布分析结果一致。

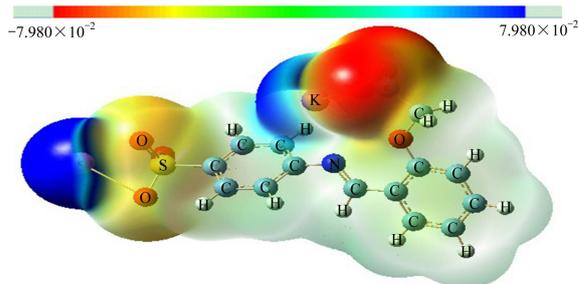


图 12 缓蚀剂分子的静电势图

Fig. 12 Molecular electrostatic potential map of corrosion inhibitor

3 结论

1) 电化学测试和 SEM 分析显示, 碳钢在缓蚀剂 K_2L 水溶液中自组装 3 h 后, 其表面能形成稳定的缓蚀膜, 且 K_2L 缓蚀膜对碳钢在不同温度下的饱和 CO_2 模拟油田水中均具有较好的缓蚀效果。

2) K_2L 席夫碱缓蚀剂分子在碳钢表面上的吸附行为符合 Langmuir 吸附等温式, 且以化学吸附为主, 吸附平衡常数为 3.792×10^4 L/mol。

3) 量子化学研究显示, 缓蚀剂 K_2L 分子的活性中心主要是羧基氧原子, 易向碳钢表面铁原子的 d 轨道提供电子, 形成键合牢固的缓蚀分子膜。

4) XPS 表面成分分析证实 K_2L 在碳钢表面形成了缓蚀膜, 同时也说明缓蚀剂分子与碳钢表面的水分子以及表面铁原子的相互结合形式。

REFERENCES

- [1] 万宗跃, 张利, 印仁和, 徐群杰, 陈浩, 朱律均, 周国定. 3-氨基-1, 2, 4-三氮唑自组装膜对 Cu-Ni 合金缓蚀作用及吸附机理研究[J]. 金属学报, 2008, 44(2): 203-208.
WAN Zong-yue, ZHANG Li, YIN Ren-he, XU Qun-jie, CHEN Hao, ZHU Lü-jun, ZHOU Guo-ding. Anticorrosion action and adsorption mechanism of the self-assembled monolayers of 3-amino-1,2,4-triazole on Cu-Ni alloy [J]. Acta Metall Sin, 2008, 44(2): 203-208.
- [2] 陈世亮, 刘峥, 张小鸽. 金属表面席夫碱缓蚀剂自组装膜的制备及性能研究现状[J]. 腐蚀与防护, 2011, 32(4): 326-330.
CHEN Shi-liang, LIU Zheng, ZHANG Xiao-ge. Research status of preparation and properties of self-assembled monolayers of Schiff base on metal surface [J]. Corrosion & Protection, 2011, 32(4): 326-330.
- [3] 徐群杰, 万宗跃, 印仁和, 朱律均, 曹为民, 周国定, 林昌健. 3-氨基-1, 2, 4-三氮唑自组装膜对黄铜的缓蚀作用[J]. 物理

- 化学学报, 2008, 24(1): 115–120.
- XU Qun-jie, WAN Zong-yue, YIN Ren-he, ZHU Lü-jun, CAO Wei-min, ZHOU Guo-ding, LIN Chang-jian. Inhibition action of the self-assembled monolayers of 3-amino-1,2,4-triazole on brass [J]. *Acta Phys Chim Sin*, 2008, 24(1): 115–120.
- [4] 廖强强, 岳忠文, 朱忠伟, 王毅, 张羽, 周国定, 周琪. 吡咯烷二硫代氨基甲酸铵自组装膜对铜的缓蚀作用[J]. *物理化学学报*, 2009, 25(8): 1655–1661.
- LIAO Qiang-qiang, YUE Zhong-wen, ZHU Zhong-wei, WANG Yi, ZHANG Yu, ZHOU Guo-ding, ZHOU Qi. Corrosion inhibition effect of self-assembled monolayers of ammonium pyrrolidine dithiocarbamate on copper [J]. *Acta Phys Chim Sin*, 2009, 25(8): 1655–1661.
- [5] MIGAHEH M A, FARAG A A, ELSAED S M. Synthesis of a new family of Schiff base nonionic surfactants and evaluation of their corrosion inhibition effect on X-65 type tubing steel in deep oil wells formation water [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2011, 125: 125–135.
- [6] 石顺存, 方茹茗, 唐胜利. 咪唑啉磷酸盐在油田水中的缓蚀性能研究[J]. *油田化学*, 2008, 25(1): 34–37.
- SHI Shun-cun, FANG Ru-tiao, TANG Sheng-li. Study on corrosion inhibition performance of imidazoline phosphonoamide hydrochloride in simulated oilfield water [J]. *Oilfield Chemistry*, 2008, 25(1): 34–37.
- [7] 柴成文, 张国安, 路民旭. X65 钢在 CO₂ 饱和油田水中的电化学行为和腐蚀机理[J]. *腐蚀与防护*, 2008, 29(2): 54–57.
- CHAI Cheng-wen, ZHANG Guo-an, LU Min-xu. Electrochemical behavior and corrosion mechanism of X65 steel in CO₂-saturated oilfield water [J]. *Corrosion & Protection*, 2008, 29(2): 54–57.
- [8] 李静, 路民旭, 严密林, 赵国仙, 孙冬柏, 杨德钧. 模拟油田水介质中 P110 钢的 CO₂ 腐蚀机理[J]. *中国腐蚀与防护学报*, 1999, 19(5): 285–290.
- LI Jing, LU Min-xu, YAN Mi-lin, ZHAO Guo-xian, SUN Dong-bo, YANG De-jun. Corrosion mechanism of steel P110 in CO₂-containing simulated oilfield brine [J]. *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*, 1999, 19(5): 285–290.
- [9] 刘峥, 陈世亮, 王松梅, 刘洁, 王国瑞. 3 种吡啶甲酰胺席夫碱自组装分子膜对铜的缓蚀作用[J]. *功能材料*, 2011, 42: 260–263.
- LIU Zheng, CHEN Shi-liang, WANG Song-mei, LIU Jie, WANG Guo-ru. Inhibition action of the self-assembled monolayers of three kinds of pyridine formyl hydrazone Schiff bases on copper [J]. *Journal of Functional Materials*, 2011, 42: 260–263.
- [10] 陈长风. 油套管刚 CO₂ 腐蚀电化学行为与腐蚀产物膜特性研究[D]. 西安: 西北工业大学, 2002: 43–90.
- CHEN Chang-feng. Research on electrochemical behavior and corrosion scale characteristics of CO₂ corrosion for tubing and casing steel [D]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University, 2002: 43–90.
- [11] TEMESGHEN W, SHERWOOD P. Analytical utility of valence band X-ray photoelectron spectroscopy of iron and its oxides, with spectral interpretation by cluster and band structure calculations [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2002, 273(7): 601–608.
- [12] HEUER J K, STUBBINS J F. An XPS characterization of FeCO₃ films from CO₂ corrosion [J]. *Corrosion Science*, 1999, 41: 1231–1243.
- [13] LEBRINI M, LAGRENÉE M, TRAISNEL M, GENGEMBRE L, VEZIN H, BENTISS F. Enhanced corrosion resistance of mild steel in normal sulfuric acid medium by 2,5-bis(n-thienyl)-1,3,4-thiadiazoles: Electrochemical, X-ray photoelectron spectroscopy and theoretical studies [J]. *Applied Surface Science*, 2007, 253(23): 9267–9276.
- [14] BOUANIS F Z, BENTISS F, TRAISNEL M, JAMA C. Enhanced corrosion resistance properties of radiofrequency cold plasma nitrided carbon steel: Gravimetric and electrochemical results [J]. *Electrochimica Acta*, 2009, 54(8): 2371–2378.
- [15] DICASTRO V, CIAMPI S. XPS study of the growth and reactivity of Fe/MnO thin films [J]. *Surface Science*, 1995, 331/333(1): 294–299.
- [16] 鞠虹, 李焰. 热镀锌钢材在稀盐酸中的缓蚀和量子化学研究[J]. *中国有色金属学报*, 2007, 17(12): 2079–2088.
- JU Hong, LI Yan. Corrosion inhibition and quantum chemistry studies of hot dip galvanized steels in diluted HCl solutions [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2007, 17(12): 2079–2088.
- [17] KHALIL N. Quantum chemical approach of corrosion inhibition [J]. *Electrochimica Acta*, 2003, 48(18): 2635–2640.
- [18] LASHGARI M, ARSHADI M R, PARSAFAR Gh A. A simple and fast method for comparison of corrosion inhibition powers between pairs of pyridine derivative molecules [J]. *Corrosion Science*, 2005, 61(8): 778–783.
- [19] FANG J, LI J. Quantum chemistry study on the relationship between molecular structure and corrosion inhibition efficiency of amides [J]. *Journal of Molecular Structure: Theochem*, 2002, 593(3): 179–185.
- [20] LUO H, GUAN Y C, HAN K N. Corrosion inhibition of a mild steel by aniline and alkylamines in acidic solutions [J]. *Corrosion*, 1998, 54(9): 721–731.
- [21] LEBRINI M, LAGRENÉE M, VEZIN H, GENGEMBRE L, BENTISS F. Electrochemical and quantum chemical studies of new thiadiazole derivative adsorption on mild steel in normalhydrochloric acid medium [J]. *Corrosion Science*, 2005, 47(2): 485–505.
- [22] DEMIR S, DINCER M, KORKUSUZ E, YILDIRIM I. An experimental and theoretical approach to molecular structure of 4-benzoyl-1-p-methoxyphenyl-1H-pyrazole-3-carboxylic acid methanol solvate [J]. *Journal of Molecular Structure*, 2010, 980: 1–6.