

محاسبات کوانتومی DFT و روش‌های الکتروشیمیایی جهت بررسی بازدارندگی خوردگی آریل تری آزینو- بنزیمیدازول-۲- تیون‌ها در محیط اسیدی

ناصر اسمعیلی^{*}، جابر نشاطی و محمد شایگانی اکمل

پردیس انرژی و محیط زیست، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۹۶/۷/۲۲ تاریخ پذیرش: ۹۷/۴/۱۹

چکیده

بازدارندگی خوردگی آریل تری آزینوبنزیمیدازول-۲- تیون‌ها در محیط دو مولار هیدروکلریک اسید با روش‌های محاسبات کوانتومی، پلاریزاسیون و امپدانس الکتروشیمیایی مورد مطالعه قرار گرفت. بررسی منحنی‌های پلاریزاسیون نشان می‌دهد مکانیزم عملکرد این بازدارنده‌ها برای فولاد کربنی در محیط اسیدی از نوع مختلط است. نتایج امپدانس الکتروشیمیایی نشان داد در غلظت‌های کمتر از 50 mg.L^{-1} از بازدارنده، منحنی‌های بد-فاز یک ثابت زمانی دارند، اما در غلظت‌های بالای 50 mg.L^{-1} از بازدارنده این ترکیب‌ها دو نوع ثابت زمانی را دارند. ایزوترم جذب آریل تری آزینوبنزیمیدازول-۲- تیون‌ها از مدل جذب لانگمویر پیروی می‌کند. مقدار انرژی آزاد جذب، این ترکیب‌ها نشان می‌دهد مکانیزم جذب روی فولاد کربنی در محلول هیدروکلریک اسید بیشتر از نوع جذب شیمیایی است. همچنین ساختار هندسی تمام ترکیبات بهینه و عملکرد آنها از نظر ساختاری با روش محاسبات کوانتومی DFT مقایسه شدند. نتایج محاسبات کوانتومی و نتایج روش‌های الکتروشیمیایی ترکیب‌های آریل تری آزینوبنزیمیدازول-۲- تیون‌ها، سازگاری خوبی با هم از نظر عملکرد بازدارندگی خوردگی نشان می‌دهند.

کلمات کلیدی: محاسبات کوانتومی، امپدانس الکتروشیمیایی، پلاریزاسیون، تری آزینوبنزیمیدازول-۲- تیون‌ها، بازدارندگی

مقدمه

اکسیدی دارد. استفاده از بازدارنده‌های خوردگی یکی از راه‌های مهم و مؤثر برای کاهش خوردگی در محیط‌های اسیدی است [۱]. بازدارنده خوردگی ماده شیمیایی است که با اضافه شدن به محیط خورنده باعث کاهش نرخ خوردگی به میزان قابل قبولی می‌شود.

هیدروکلریک اسید یکی از پرکاربردترین اسیدهای معدنی در اسیدشویی و اسیدکاری چاه‌های نفت است و ظرفیت بالایی برای حل نمودن لایه‌های

*مسئول مکاتبات

آدرس الکترونیکی
شناسه دیجیتال (DOI: 10.22078/pr.2018.2937.2374) emailin@ripi.ir

روش میکروسکوپ الکتروشیمیایی روشی عملکرد جلوگیری از خوردگی آنها بررسی گردید [۱۱]. در این مقاله رفتار بازدارندگی خوردگی آنها با روش‌های پلاریزاسیون و امپدانس الکتروشیمیایی در محیط هیدروکلریک اسید دو مولار ارزیابی شدند. همچنین عملکرد آنها از نظر ساختار با روش‌های کوانتومی DFT مورد ارزیابی قرار گرفت و ایزوترم جذب این بازدارنده‌ها بررسی شد.

مواد و روش تحقیق

مواد اولیه شامل ۲- آمینوبنزوتری‌آزول، پتاسیم تیوسیانات و مشتق‌های بنزوئیل کلرید از شرکت مرک آلمان تهیه شدند. جهت آزمایش‌های پلاریزاسیون و امپدانس الکتروشیمیایی از دستگاه پتانسواستات / گالوانواستات Zahner مدل MeX6 ساخت کشور آلمان استفاده شد. در این آزمایش‌ها از یک پیل الکتروشیمیایی دو جداره چهاردهانه استفاده شد. به منظور پایداری شدن سطح، نمونه‌ها قبل از انجام آزمایش به مدت ۱ hr در الکترولیت مورد استفاده غوطه‌ور گردیدند و سپس آزمایش‌ها انجام گرفت. منحنی‌های پلاریزاسیون در محدوده $250 \text{ mV} \pm$ نسبت به پتانسیل مدار باز با سرعت روبش 1 mVs^{-1} به دست آمدند. از فولاد کربنی که مشخصات آن در جدول ۱ داده شده به عنوان الکتروود کار با مساحت $5/0 \text{ cm}^2$ استفاده گردید. به علاوه الکتروود گرافیت به عنوان الکتروود کمکی و الکتروود کالومل اشباع جهت الکتروود مرجع مورد استفاده قرار گرفت. اندازه‌گیری‌های امپدانس براساس پتانسیل مدار باز، بعد از ۱ hr غوطه‌وری در گستره‌ای از 100 kHz تا 10 mHz و با یک دامنه نوسان 10 mV انجام شد. محاسبات کوانتومی DFT جهت بهینه ساختار ترکیبات a-c ۳ نیز با روش B3LYP/6-311G انجام پذیرفت.

یک بازدارنده خوردگی نباید فقط باعث کاهش خوردگی شود بلکه بایستی تا حدی با محیط اطرافش سازگاری داشته باشد تا هیچ‌گونه شرایط پیچیده‌ای در سیستم به وجود نیاید. بازدارنده‌ها با تأثیر در فرآیندهای آندی و کاتدی، موجب کاهش واکنش‌های بین فلز و محیط اطراف آن می‌شوند [۲] و [۳]. همچنین بیشتر تأکید به تولید بازدارنده‌هایی است که زیست تخریب‌پذیر بوده و دارای سمیت کم باشند [۴-۶]. آزل‌ها به عنوان بازدارنده خوردگی به طور گسترده استفاده می‌شوند. بنزیمیدازول، ۲- آمینو بنزیمیدازول، ۲- مرکاپتوبنزیمیدازول، ۱- بنزیل بنزیمیدازول، ۱ و ۲ دی بنزیل بنزیمیدازول، ۲- هیدروکسی متیل بنزو ایمیدازول و ۵ (۶)- نیترو بنزیمیدازول را جهت جلوگیری از خوردگی فولاد کربنی در محلول یک مولار هیدروکلریک اسید توسط پوپووا و همکارانش استفاده شدند [۷ و ۸]. آنها ارتباط بین پارامترهای الکترونی (اثرات مزومری و القایی استخلاف‌ها) و ساختار شیمیایی آزل‌ها و خواص بازدارندگی آنها بررسی نمودند. ۲- آمینو متیل بنزیمیدازول، بیس (بنزیمیدازول ۲- اتیل) سولفید و ۱- (۲- اتیل آمینو) ۲- متیل ایمیدازول برای فولاد کربنی در محلول هیدروکلریک اسید جهت مقایسه عملکرد بازدارندگی خوردگی این ترکیبات از طریق روش‌های الکتروشیمیایی و محاسبات کوانتومی توسط کروزر استفاده شد [۹]. خواص بازدارندگی و جذبی ۱،۱۰،۲- بیس (۱،۲،۴- تری آزل) دودکان رابرای کربن استیل در محلول هیدروکلریک اسید توسط ایچیخ مورد ارزیابی قرار گرفت. عملکرد بازدارندگی این ترکیب از نوع کاتدی بود [۱۰].

مشتق‌های آریل تری آزیوبنزیمیدازول-۲- تیون‌ها از واکنش چند جزئی بین بنزوئیل کلریدها، آمونیوم تیوسیانات و ۲- آمینوبنزیمیدازول سنتز شدند و با

جدول ۱ ترکیب درصد وزنی آلیاژ فولاد کربنی

| عنصر | کربن | منگنز | فسفر | گوگرد | آهن |
|-----------|------|-------|------|-------|------------|
| درصد وزنی | ۰/۱۹ | ۰/۴ | ۰/۰۴ | ۰/۰۰۵ | باقی مانده |

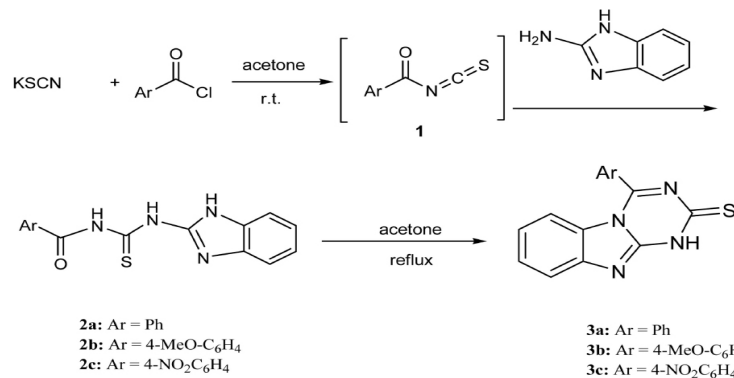
جریان خوردگی و بازده بازدارندگی ترکیب‌های a-c ۳ را نشان می‌دهد. منحنی‌های پلاریزاسیون وابستگی زیادی به زمان غوطه‌وری و دما دارند. لذا سعی شد تا حد امکان شرایط برای تمامی نمونه‌ها یکسان باشد. منحنی‌های پلاریزاسیون نشان می‌دهد که افزودن غلظت‌های مختلف از ترکیبات a ۳ به محلول، حل شدن آندی فولاد را کاهش می‌دهد و واکنش کاتدی را به تاخیر می‌اندازد. همچنین خواص بازدارندگی در غلظت $3/0 \times 10^{-4}$ M به بیش از ۹۰٪ افزایش می‌یابد. لذا به نظر می‌رسد در غلظت $3/0 \times 10^{-4}$ M سطح بیشتری از فولاد کربنی در محلول دو مولار هیدروکلریک اسید به وسیله این بازدارنده‌ها پوشش داده می‌شود. همان‌گونه که در جدول ۲ ملاحظه می‌شود، در مجاورت ترکیب‌های a-c ۳، مقدار پتانسیل خوردگی و شیب‌های خطوط Tafel کاتدی و آندی (β_a و β_c) تغییر می‌کنند.

از واکنش آمونیوم تیوسیانات با بنزوئیل کلرید، ۴-متوکسی بنزوئیل کلرید و ۴-نیترو بنزوئیل کلرید ابتدا حد واسط‌های بنزوئیل ایزوتیوسیانات ۱ ایجاد می‌شود. سپس حد واسط‌های ۱ با ۴-آمینو بنزیمیدازول واکنش می‌دهد و محصولات a-c ۳ تهیه می‌شود. در این واکنش‌ها با افزایش ۴-آمینو بنزیمیدازول در دمای اتاق ترکیب‌های a-c ۲ حاصل می‌شود. چنانچه محلول به مدت ۴ hr رفلاکس شود محصولات a-c ۳ به دست می‌آید. شکل ۱ فرآیند ساخت این ترکیب‌ها را نشان می‌دهد.

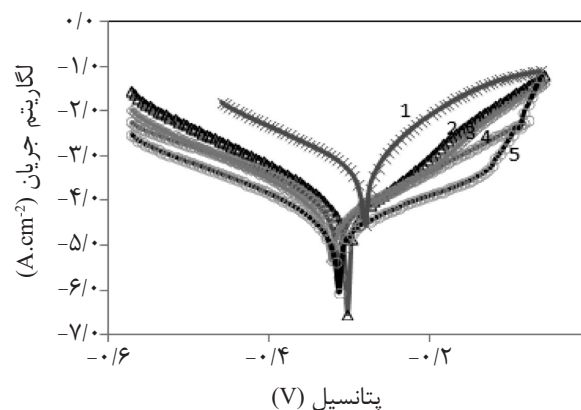
نتایج و بحث

آزمایش‌های پلاریزاسیون

نمودار پلاریزاسیون در محلول HCl دو مولار در مجاورت ترکیب‌های a ۳ در شکل ۲ رسم شده است. جدول ۲ پارامترهای الکتروشیمیایی خوردگی شامل پتانسیل خوردگی، شیب‌های آندی و کاتدی، چگالی



شکل ۱ مکانیسم سنتز آریل تری آزینوبنزیمیدازول-۲- تیون‌ها a-c ۳



شکل ۲ نمودار پلاریزاسیون ۳ آلیاژ فولاد کربنی در محیط ۲ M HCl در مجاورت بازدارنده با غلظت‌های (۱) شاهد (بدون بازدارنده)، (۲) 3×10^{-4} M، (۳) 3×10^{-5} M، (۴) 2×10^{-4} M و (۵) 3×10^{-4} M

جدول ۲ نتایج منحنی‌های پلاریزاسیون برای فولاد کربنی در محلول ۲ mol/L HCl در غلظت‌های مختلف ترکیبات a-c ۳ در ۲۹۸ K

| نوع بازدارنده | غلظت (مولار) | I_{corr} $\mu A/cm^2$ | E mV vs SCE | β_c mV/decade | β_a mV/decade | درصد بازدارندگی %IE |
|---------------|--------------------|----------------------------|----------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| شاهد | - | ۶۰۸ | -۲۸۰ | -۱۲۸ | ۱۳۵ | - |
| ۳ a | 3×10^{-5} | ۱۴۶ | -۲۹۰ | -۱۱۴ | ۸۸/۸ | ۷۵/۹ |
| | 8×10^{-5} | ۵۳/۴ | -۲۹۳ | -۱۱۳ | ۸۰/۸ | ۹۱/۱ |
| | 2×10^{-4} | ۴۵/۸ | -۳۲۸ | -۸۶/۰ | ۱۱۶ | ۹۲/۵ |
| | 3×10^{-4} | ۳۹/۲ | -۳۲۹ | -۷۸/۷ | ۱۲۴ | ۹۳/۶ |
| ۳ b | 3×10^{-5} | ۴۵/۲ | -۳۲۲ | -۸۶ | ۱۱۶ | ۹۲/۳ |
| | 8×10^{-5} | ۴۰/۴ | -۳۱۹ | -۸۲ | ۱۱۱ | ۹۳/۴ |
| | 2×10^{-4} | ۳۴/۴ | -۳۱۲ | -۸۳/۷ | ۱۱۰ | ۹۴/۳ |
| | 3×10^{-4} | ۱۶/۴ | -۲۹۷ | -۸۳/۷ | ۷۲/۹ | ۹۷/۳ |
| ۳ c | 3×10^{-5} | ۱۴۵ | -۲۸۷ | -۱۱۰ | ۴۷/۶ | ۷۶/۱ |
| | 8×10^{-5} | ۵۳/۸ | -۳۱۸ | -۷۶/۳ | ۸۶/۸ | ۹۱/۲ |
| | 2×10^{-4} | ۴۵ | -۲۵۴ | -۷۲/۵ | ۱۲۵ | ۹۲/۱ |
| | 3×10^{-4} | ۲۶/۸ | -۳۰۳ | -۶۶/۱ | ۹۵/۴ | ۹۶/۶ |

خوردگی یکنواخت و جذب به‌صورت تک لایه‌ای صورت گرفته است. فرآیند جذب بستگی به خواص الکترونی بازدارنده، ماهیت سطح فلز، دما، اثرات فضایی و تغییرات درجه فعالیت سطحی دارد. جدول ۳ پارامترهای جذب لانگمویر ثابت تعادل (K_{ads})، ΔG_{ads}° از ترکیبات a-c ۳ برای فولاد کربنی در محلول ۲ M HCl را نشان می‌دهد.

$$K_{ads} C = \frac{\theta}{1-\theta} \quad (۱)$$

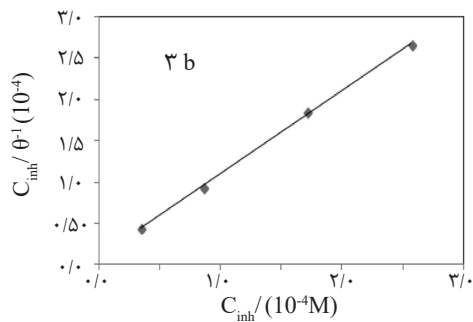
با استفاده از K_{ads} و معادله (۲)، می‌توان تغییر انرژی آزاد جذب را به‌دست آورد و از روی علامت و مقدار آن به فیزیکی و شیمیایی بودن جذب اشاره کرد. از روی علامت و مقدار آن می‌توان به خودبه‌خودی فرآیند جذب و به فیزیکی و شیمیایی بودن جذب اشاره کرد [۱۲].

$$K_{ads} = (1/55.55) \exp(-\Delta G_{ads}^{\circ}/RT) \quad (۲)$$

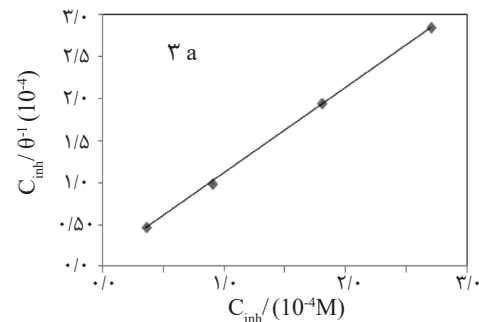
مقدار ΔG_{ads}° در جدول ۳ مشخص می‌کند که جذب بازدارنده‌ها روی سطح فلز خودبه‌خودی است.

می‌توان نتیجه گرفت که این بازدارنده‌ها به‌عنوان یک بازدارنده مختلط برای فولاد کربنی در محیط اسیدی عمل می‌کنند و با افزایش غلظت بازدارنده تا مقدار 3×10^{-4} مولار، مقادیر مقاومت پلاریزاسیون افزایش و مقادیر چگالی جریان خوردگی به میزان قابل توجهی کاهش یافته است.

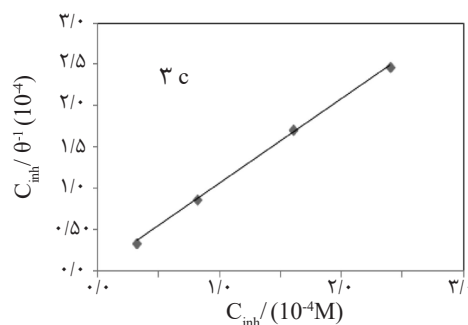
با داشتن درصد پوشانندگی از روش پلاریزاسیون در غلظت‌های مختلف بازدارنده و همچنین معادلات ایزوترم جذب مشخص شد که ایزوترم جذب از مدل لانگمویر (معادله ۱) پیروی می‌کند. مقدار ثابت تعادل فرآیند جذب (K_{ads}) بازدارنده نیز از برون‌یابی منحنی‌های لانگمویر به‌دست آمد. مقادیر K_{ads} جهت ارزیابی استحکام نیروهای جذبی بین مولکول‌های بازدارنده و سطح فلز هستند. شکل‌های ۳ تا ۵ منحنی‌های تغییرات C بر حسب $C \cdot \theta^{-1}$ را برای ترکیب‌های a-c ۳ نشان می‌دهد که شیب خط آن نزدیک به واحد است. بنابراین می‌توان گفت بازدارنده فوق از ایزوترم لانگمویر تبعیت می‌کند. ایزوترم فوق بیان‌گر آن است که



شکل ۴ نمودار جذب لانگمویر ترکیب ۳ b برای فولاد کربنی در محلول ۲ M HCl



شکل ۳ نمودار جذب لانگمویر ترکیب ۳ a برای فولاد کربنی در محلول ۲ M HCl



شکل ۵ نمودار جذب لانگمویر ترکیب ۳ c برای فولاد کربنی در محلول ۲ M HCl

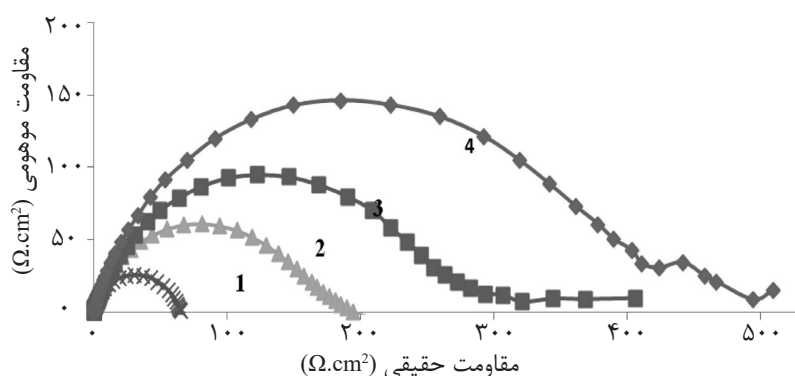
جدول ۳ پارامترهای جذب لانگمویر ثابت تعادل (K_{ads})، ΔG_{ads}° از ترکیبات ۳ a-c برای فولاد کربنی در محلول ۲ M HCl

| R ² | ΔG_{ads}° (kJ/mol ⁻¹) | K_{ads} (10 ⁴ M ⁻¹) | بازدارنده |
|----------------|--|--|-----------|
| ۰/۹۹۹۷ | -۳۳/۰۳ | ۱/۱۱ | ۳ a |
| ۰/۹۹۹۵ | -۴۱/۴۶ | ۳۳/۳۳ | ۳ b |
| ۰/۹۹۹۱ | -۴۰/۷۴ | ۲۵/۰۰ | ۳ c |

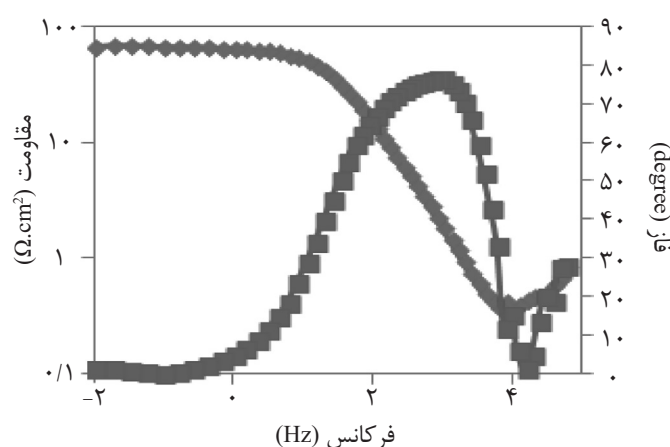
آزمایش‌های امپدانس الکتروشیمیایی

منحنی نایکویست ترکیب‌های ۳ a در گستره غلظتی 3.0×10^{-5} تا 2.5×10^{-4} mol/L در شکل ۶ نشان داده شده است. در غلظت‌های پایین بازدارنده منحنی‌های بد-فاز یک ثابت زمانی را نشان می‌دهند. اما در غلظت‌های بالای بازدارنده این ترکیب‌ها دو نوع ثابت زمانی را نشان می‌دهند. منحنی بد-فاز ترکیب ۳ a در 3×10^{-5} mol/L و مدار معادل ترکیب‌های ۳ a-c در غلظت‌های کمتر از 1.5×10^{-5} mol/L به ترتیب در شکل ۷ و ۸ نشان داده شده است.

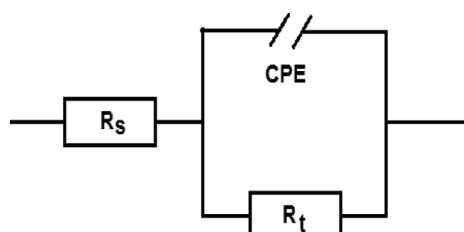
مقدار ΔG_{ads}° محاسبه شده از ترکیب‌های ۳ a-c به ترتیب برابر با $-33/03$ ، $-38/48$ ، $-41/46$ و $-40/74$ kJ/mol می‌باشد که نشان می‌دهد مکانیزم جذب روی فولاد کربنی در محلول دو مولار HCl از نوع جذب شیمیایی است. اندازه منفی‌تر ترکیب ۳ b مشخص می‌کند که وجود گروه الکترون دهنده متوکسی فرآیند جذب روی سطح فولاد کربنی افزایش داده است و خواص بازدارندگی آن نسبت به سایر ترکیب‌ها بیشتر است. ترکیب‌هایی که ΔG_{ads}° برابر -40 kJ/mol یا بالاتر را دارند شامل اشتراک بار یا انتقال بار از مولکول‌های آلی به سطح فلز برای تشکیل پیوند کووالانس است (جذب شیمیایی) [۱۳].



شکل ۶ منحنی نایکوئیست ترکیب ۳ a در محدوده غلظتی (۱) $2 \times 10^{-5} \text{ M}$ (۲) $8 \times 10^{-5} \text{ M}$ (۳) $1/5 \times 10^{-5} \text{ M}$ و (۴) $2/5 \times 10^{-4} \text{ M}$



شکل ۷ منحنی بد-فاز آلیاژ فولاد کربنی مجاورت ترکیب ۳ a با غلظت $3 \times 10^{-5} \text{ M}$ در دمای ۲۹۸ K در ۲ M HCl

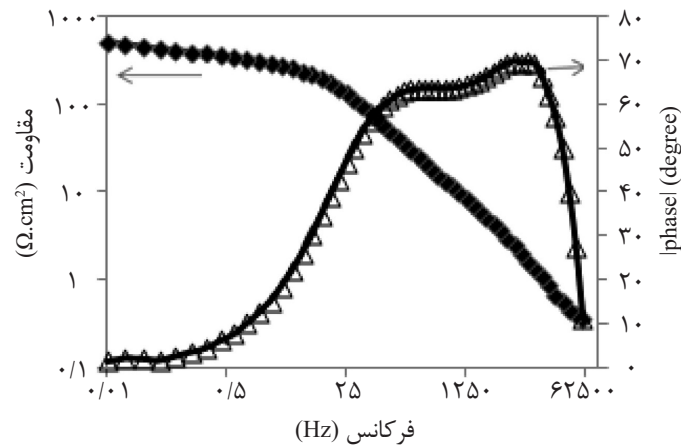


شکل ۸ مدار معادل خوردگی آلیاژ فولاد کربنی ترکیبهای ۳ a-c در دمای ۲۹۸ K در ۲ M HCl

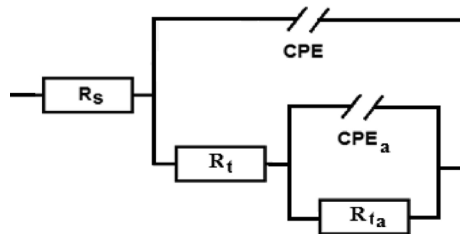
نمونه‌ها در غلظت‌های مختلف در جدول ۴ آمده است. کاهش ظرفیت خازنی و افزایش مقاومت را می‌توان به کاهش ثابت دی الکتریک موضعی و یا افزایش در ضخامت لایه دوگانه الکتریکی نسبت داد که حاکی از آن است جذب مولکولی در مرز بین سطح فلز و محلول صورت می‌گیرد. تغییر اندازه‌های مقاومت انتقال بار و عنصر ثابت فازی به وسیله مولکول‌ها بازدارنده روی سطح فلز انجام می‌شوند که حل شدن اسیدی فولاد کربنی را کاهش می‌دهد.

همچنین منحنی بد-فاز ترکیب ۳ a و مدارهای معادل ترکیب‌ها ۳ a-c در غلظت‌های بیشتر از $1/5 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ به ترتیب در شکل ۹ و ۱۰ رسم شده است. مقاومت محلول، مقاومت انتقال بار و n برای ترکیب‌ها ۳ a-c در جدول ۴ داده شده است. بازده بازدارندگی ($/IE$) با استفاده از مقاومت انتقال بار به دست می‌آید که مقادیر آن در جدول ۴ آمده است. شکل ۱۱ نمودارهای فیت شده برای یک ثابت زمانی و دو ثابت زمانی را نشان می‌دهد.

نتایج حاصل از طیف‌های امپدانس الکتروشیمیایی



شکل ۹ منحنی بد- فاز ترکیب ۳ c با غلظت 2×10^{-4} M در ۲ M HCl

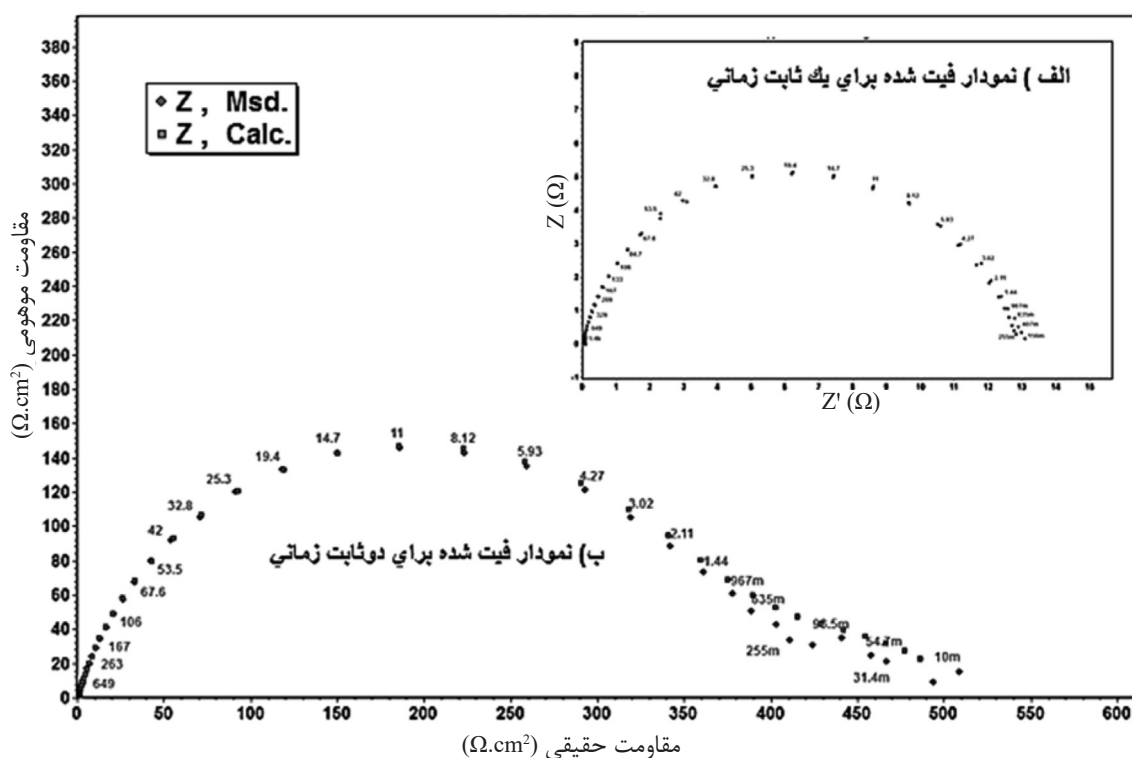


شکل ۱۰ مدار معادل ترکیب‌های a-c ۳ در غلظت بیشتر از $1/5 \times 10^{-5}$ M

جدول ۴ پارامترهای الکتروشیمیایی امپدانس برای فولاد کربنی و بازده بازدارندگی از غلظت‌های مختلف ترکیبات a-c ۳ در محلول M HCl ۲ در ۲۹۸ K

| بازده | R_{t_a} ($\Omega.cm^2$) | n_2 | CPE_a ($10^{-2} F$) | R_t ($\Omega.cm^2$) | R_s ($\Omega.cm^2$) | n_1 | CPE ($10^{-2} F$) | غلظت (مولار) | بازدارنده |
|-------|--------------------------------|-------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|-------|--------------------------|----------------------|-----------|
| - | - | - | - | ۱۲/۰ | ۰/۶ | ۰/۹۵ | ۸/۸۲ | - | شاهد |
| ۸۲ | - | - | - | ۶۶/۷ | ۰/۵۰ | ۰/۸۳ | ۸/۶۰ | $3/0 \times 10^{-5}$ | ۳a |
| ۸۹ | - | - | - | ۱۱۳ | ۰/۴۸ | ۰/۹۳ | ۴/۶ | $8/0 \times 10^{-5}$ | |
| ۹۱/۶ | ۶۷/۷ | | ۱/۳۴ | ۱۴۳ | ۰/۴۸ | ۰/۹۳ | ۴/۶ | $1/5 \times 10^{-4}$ | |
| ۹۶/۴ | ۱۸۳ | ۰/۵۹ | ۵/۰۱ | ۳۸۰ | ۰/۲۶ | ۰/۸۸ | ۹/۸۵ | $2/5 \times 10^{-4}$ | ۳b |
| ۸۶ | - | - | - | ۸۷ | ۰/۵۱ | ۰/۸۵ | ۴/۱۶ | $3/0 \times 10^{-5}$ | |
| ۹۴ | - | - | - | ۲۲۲ | ۰/۶۳ | ۰/۷ | ۴/۲۰ | $8/0 \times 10^{-5}$ | |
| ۹۷/۱ | ۱۳۰ | ۰/۷ | ۲/۱۷ | ۴۱۰ | ۰/۴۰ | ۰/۸۷ | ۸/۵۰ | $1/5 \times 10^{-4}$ | ۳c |
| ۹۷/۶ | ۱۲۰ | ۰/۵۷ | ۱/۱ | ۵۰۰ | ۰/۴۱ | ۰/۹۰ | ۳/۱۰ | $2/5 \times 10^{-4}$ | |
| ۷۹/۳ | - | - | - | ۵۸ | ۰/۴۹ | ۰/۹۱ | ۴/۴۰ | $3/0 \times 10^{-5}$ | |
| ۹۳/۸ | - | - | - | ۱۹۲ | ۰/۷۲ | ۰/۸۸ | ۶/۱۸ | $8/0 \times 10^{-5}$ | ۳c |
| ۹۵/۱ | ۶۴/۵ | ۰/۸۲ | ۱/۲۲ | ۲۴۴ | ۰/۶۱ | ۰/۷۶ | ۱۱/۶ | $1/5 \times 10^{-4}$ | |
| ۹۷/۰ | ۵۰ | ۰/۶۶ | ۱/۹ | ۴۰۰ | ۰/۳۷ | ۰/۹۲ | ۱/۶ | $2/5 \times 10^{-4}$ | |

1. Constant Phase Element (CPE)



شکل ۱۱ نمودارهای فیت شده برای ترکیب‌های a-c ۳ الف) یک ثابت زمانی و ب) دو ثابت زمانی

از جدول ۴ مشاهده می‌شود که اندازه مقاومت انتقال بار R_p با افزایش غلظت افزایش می‌یابد. R_p در غلظت $2/5 \times 10^{-4}$ mol/L به ترتیب برای ترکیبات a-c ۳ به ۳۸۰، ۴۵۰، ۵۰۰ و $400 \Omega \cdot \text{cm}^2$ می‌رسد. از نمودار ۶ مشاهده می‌شود که در غلظت‌های پایین از بازدارنده منحنی‌ها تقریباً به صورت نیم دایره هستند و نشان‌دهنده این است که فرآیند خوردگی تحت کنترل انتقال بار می‌باشد و با افزایش غلظت بازدارنده علاوه بر اینکه قطر نیم دایره‌ها بزرگ می‌شود منحنی‌ها نیز دو قسمتی می‌شوند. بنابراین در غلظت‌های کم از بازدارنده یک حلقه ظرفیتی (شکل‌های ۶، ۷ و ۸) وجود دارد که قطر آنها نمادی از مقاومت پلاریزاسون است که با R_p نشان داده شده است و بیانگر آن است که واکنش فقط تحت کنترل انتقال بار است. با افزایش غلظت، دو حلقه ظرفیتی (دو ثابت زمانی) به وجود می‌آید (شکل‌های ۶، ۹ و ۱۰). اولین حلقه ظرفیتی در محدوده فرکانس‌های بالا قرار دارد و به ثابت زمانی لایه دوگانه مربوط است و دومین حلقه در فرکانس‌های پایین در اثر فرآیند جذب سطحی بازدارنده روی سطح الکترو

از جدول ۴ مشاهده می‌شود که اندازه مقاومت انتقال بار R_p با افزایش غلظت افزایش می‌یابد. R_p در غلظت $2/5 \times 10^{-4}$ mol/L به ترتیب برای ترکیبات a-c ۳ به ۳۸۰، ۴۵۰، ۵۰۰ و $400 \Omega \cdot \text{cm}^2$ می‌رسد. از نمودار ۶ مشاهده می‌شود که در غلظت‌های پایین از بازدارنده منحنی‌ها تقریباً به صورت نیم دایره هستند و نشان‌دهنده این است که فرآیند خوردگی تحت کنترل انتقال بار می‌باشد و با افزایش غلظت بازدارنده علاوه بر اینکه قطر نیم دایره‌ها بزرگ می‌شود منحنی‌ها نیز دو قسمتی می‌شوند. بنابراین در غلظت‌های کم از بازدارنده یک حلقه ظرفیتی (شکل‌های ۶، ۷ و ۸) وجود دارد که قطر آنها نمادی از مقاومت پلاریزاسون است که با R_p نشان داده شده است و بیانگر آن است که واکنش فقط تحت کنترل انتقال بار است. با افزایش غلظت، دو حلقه ظرفیتی (دو ثابت زمانی) به وجود می‌آید (شکل‌های ۶، ۹ و ۱۰). اولین حلقه ظرفیتی در محدوده فرکانس‌های بالا قرار دارد و به ثابت زمانی لایه دوگانه مربوط است و دومین حلقه در فرکانس‌های پایین در اثر فرآیند جذب سطحی بازدارنده روی سطح الکترو

محاسبات کوانتومی

شیمی محاسباتی با ترکیب روش‌های ریاضی و قوانین فیزیک به حل مسائل شیمی با استفاده از کامپیوتر می‌پردازد و جهت پیش‌بینی ساختار مولکولی، خواص مولکولی و واکنش‌های شیمیایی مورد استفاده قرار می‌گیرد. روش تابعیت چگالی (DFT) اخیراً به‌طور گسترده استفاده می‌شود. انرژی و خواص الکترونی مولکول در حالت پایه براساس چگالی احتمال الکترون با روش تابعیت چگالی (DFT) تعیین می‌شود. بالاترین اوربیتال پرشده (HOMO) ۲ و پایین‌ترین اوربیتال خالی (LUMO) ۲ مولکول‌ها نقش مهمی در تئوری محاسباتی جهت بررسی فرآیندهای جذب بازدارنده‌ها روی سطح فلز دارند.

1. Density Functional Theory (DFT)

2. Highest Occupied Molecular Orbital (HOMO)

3. Lowest Unoccupied Molecular Orbital (LUMO)

کاهش می‌یابد. همچنین تمایل به الکترون‌دهی با کاهش الکترون‌گاتیویته (ترکیب ۳ b کمترین مقدار را دارد) افزایش می‌یابد. معمولاً از لحاظ فعالیت شیمیایی مولکول‌های سخت پایدارتر و مولکول‌های نرم فعال‌تر هستند. بنابراین، ترکیب ۳ b الکترون‌ها را آسان‌تر در اختیار اوربیتال d فلز آهن قرار داده و جذب قوی‌تری را تشکیل می‌دهد. با مشاهده تصویرهای گرافیکی عدم استقرار الکترون (شکل ۱۲) در اوربیتال‌های HOMO و LUMO می‌توان به تمرکز الکترون در مولکول‌ها پی برد و مکان‌های پذیرنده و دهنده الکترون را حدس زد. همان‌طور که شکل ۱۲ نشان می‌دهد تمرکز الکترون‌ها در اوربیتال‌های جبهه‌ای HOMO ترکیب‌های ۳ a-c، روی پیوند دوگانه C=S، اتم گوگرد و حلقه شش‌تایی حاوی پیوند دوگانه آگزو C=S می‌باشند و هر سه ترکیب توانایی دهنده‌گی الکترون به فلز و جلوگیری از خوردگی را دارند. به بیان دیگر این بخش از مولکول‌های خود را به اتم فلز آهن می‌دهد و از این سمت مولکول جذب می‌شود. گروه‌های دهنده (مانند $-OCH_3$) باعث افزایش الکترون‌دهی و گروه‌های الکترون‌کشنده (مانند NO_2) سبب کاهش الکترون‌دهی مولکول می‌شوند. ترتیب قدرت الکترون‌دهی یا فعالیت شیمیایی ترکیبات ۳ a-c به ترتیب ۳ c > ۳ a > ۳ b است.

انرژی HOMO (E_{HOMO})، انرژی LUMO (E_{LUMO})، اختلاف انرژی اوربیتال‌های HOMO و LUMO (ΔE_{gap})، الکترون‌خواهی (A)، پتانسیل یونیزاسیون (I)، الکترون‌گاتیویته (X)، سختی (η) و نرمی (S) پارامترهایی هستند که در مطالعات بازدارنده‌های خوردگی استفاده می‌شوند [۱۴ و ۱۵]. ارتباط اوربیتال‌های HOMO و LUMO با سایر پارامترها از رابطه‌های ۳ تا ۸ به دست می‌آیند.

$$A = -E_{LUMO} \quad (۳)$$

$$\Delta E_{gap} = E_{LUMO} - E_{HOMO} \quad (۴)$$

$$I = -E_{HOMO} \quad (۵)$$

$$S = 1/2\mu \quad (۶)$$

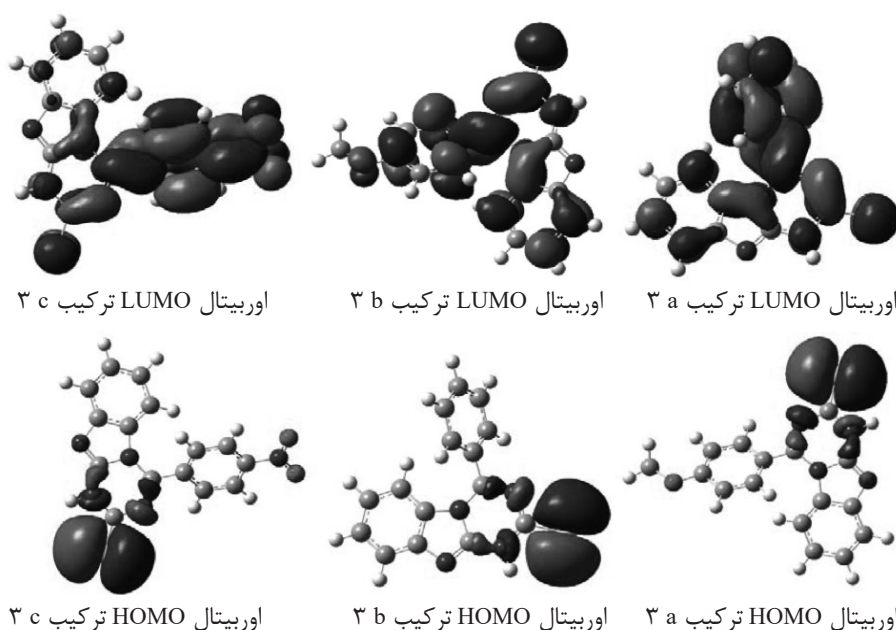
$$X = (I+A)/2 \quad (۷)$$

$$\eta = (I-A)/2 \quad (۸)$$

محاسبات کوانتومی DFT جهت بهینه ساختار ترکیبات ۳ a-c با روش B3LYP/6-311G انجام شد. نتایج در جدول ۵ آمده است. همان‌طور که نتایج نشان می‌دهد E_{HOMO} ترکیب ۳ b از دو ترکیب دیگر کوچک‌تر است. هر چه E_{HOMO} کمتر باشد قدرت الکترون‌دهی آن به فلز بیشتر است. هر چه انرژی یونیزاسیون (I) کمتر باشد تمایل به الکترون‌دهی بیشتر است و هر چه انرژی الکترون‌خواهی (A) بیشتر باشد (انرژی الکترون‌خواهی ترکیب ۳ c از همه بزرگ‌تر است) تمایل به الکترون‌دهی آن

جدول ۵ نتایج محاسبات کوانتومی DFT برای ترکیبات ۳ a-c

| بازدارنده ۳ c | بازدارنده ۳ b | بازدارنده ۳ a | پارامترهای شیمیایی کوانتومی |
|---------------|---------------|---------------|-----------------------------|
| -۷/۲۴۵ | -۶/۰۳۲ | -۷/۲۰۹ | E_{HOMO} (eV) |
| -۳/۸۴۱ | -۲/۷۲۲ | -۲/۹۶۴ | E_{LUMO} (eV) |
| ۳/۴۰۴ | ۳/۳۱۰ | ۳/۵۹۲ | E_{gap} (eV Δ) |
| ۵/۴۷۴۵ | ۷/۳۰۵۹ | ۱۰/۹۶ | D (debye) |
| ۷/۲۴۵ | ۶/۰۳۲ | ۷/۲۰۹ | $I = -E_{HOMO}$ (eV) |
| ۳/۸۴۱ | ۲/۷۲۲ | ۲/۹۶۴ | $A = -E_{LUMO}$ (eV) |
| ۵/۵۴۳ | ۴/۳۷۷ | ۵/۰۸۶ | χ (eV) |
| ۱/۷۰۲ | ۱/۶۵۵ | ۲/۱۲۳ | η (eV) |
| ۰/۲۹۳۸ | ۰/۳۰۲۱ | ۰/۲۳۵۵ | (S (eV |



شکل ۱۲ اوربیتال‌های HOMO و LUMO ترکیب‌های ۳ a-c

می‌دهد مکانیزم جذب روی فولاد کربنی در محلول دو مولار HCl بیشتر از نوع جذب شیمیایی است. مطالعات کوانتومی DFT نیز نشان می‌دهد هر سه ترکیب توانایی دهندگی الکترون و جلوگیری از خوردگی را دارند و سبب جذب بازدارنده روی سطح فلز از طریق اشتراک الکترون می‌شوند و گروه‌های دهنده فعالیت شیمیایی و خواص بازدارندگی را افزایش می‌دهند. روش‌های الکتروشیمیایی مورد مطالعه سازگاری خوبی با هم و با مطالعات کوانتومی DFT در عملکرد بازدارندگی آریل‌تری آزینوبنزیمیدازول-۲-تیون‌های دارند. براساس نتایج حاصل از روش‌های پلاریزاسیون، امپدانس الکتروشیمیایی و مطالعات کوانتومی ترتیب عملکرد بازدارنده‌گی ترکیب‌های ۳ a-c به ترتیب زیر است.

$$3\text{ b} > 3\text{ a} > 3\text{ c}$$

عملکرد بهتر ترکیب ۳ b به علت وجود گروه الکترون‌دهنده متوکسی است که فرآیند جذب روی سطح فولاد کربنی را افزایش داده است.

تشکر و قدردانی

نویسندگان این مقاله از پژوهشگاه صنعت نفت جهت حمایت مالی کمال تشکر و قدردانی را دارند.

نتیجه‌گیری

مشترک‌های آریل‌تری آزینوبنزیمیدازول-۲-تیون‌های ۳ a-c حاصل از ۲-آمینو بنزیمیدازول، پتاسیم تیوسیانات و بنزوئیل کلریدها با استفاده از واکنش‌های چند جزئی در یک ظرف و در شرایط ملایم تهیه شدند. عملکرد بازدارنده خوردگی آنها در محیط هیدروکلریک اسید دو مولار با روش‌های پلاریزاسیون و امپدانس الکتروشیمیایی مطالعه شدند. مقدار پتانسیل خوردگی و شیب‌های خطوط Tafel کاتدی و آنودی نشان می‌دهد که این بازدارنده‌ها برای فولاد کربنی در محیط اسیدی از نوع بازدارنده‌های مختلط هستند. بازده بازدارندگی آنها براساس روش پلاریزاسیون در غلظت 3×10^{-4} مولار بیش از ۹۰٪ است. نتایج امپدانس الکتروشیمیایی نشان داد در غلظت‌های کمتر از 50 mg.L^{-1} از بازدارنده، منحنی‌های بد-فاز یک ثابت زمانی را نشان می‌دهند. اما در غلظت‌های بالای 50 mg.L^{-1} از بازدارنده این ترکیب‌ها دو نوع ثابت زمانی را نشان می‌دهند. ایزوترم جذب آنها از مدل لانگمویر پیروی کند. مقدار انرژی آزاد جذب، ΔG_{ads}° برای آریل‌تری آزینوبنزیمیدازول-۲-تیون‌های ۳ a-c به ترتیب برابر با $-33/03$ ، $-41/46$ و $-40/74 \text{ kJ/mol}$ است که نشان

مراجع

- [1]. Finsgar M. and Jackson, "Application of corrosion inhibitors for steels in acidic media for the oil and gas industry: A review," Corros. Sci., Vol. 86, pp.17-41, 2014.
- [2]. Raja P. B. and Sethuraman M. G., "Natural products as corrosion inhibitor for metals in corrosive media — A review," Mater. Lett., Vol. 62, pp. 113-116, 2008.
- [3]. Tian H., Li W., Hou B. and Wang D., "Insights into corrosion inhibition behavior of multi-active compounds for X65 pipeline steel in acidic oilfield formation water," Corros. Sci., Vol. 125, pp. 68-76, 2017.
- [4]. Awad M. I., "Eco friendly corrosion inhibitors: Inhibitive action of quinine for corrosion of low carbon steel in 1 M HCl," J. Appl. Electrochem, Vol. 36, pp.1163-1168, 2006.
- [5]. Luo X., Pan X., Yuan S., Du S., Zhang C. and Liu Y. "Corrosion inhibition of mild steel in simulated seawater solution by a green eco-friendly mixture of glucomannan (GL) and bisquaternary ammonium salt (BQAS)," Corros. Sci., Vol. 125, pp.139-151, 2017.
- [6]. Hu K., Zhuang J., Ding J., Ma Z., Wang F. and Zeng X. "Influence of biomacromolecule DNA corrosion inhibitor on carbon steel," Journal of Corros. Sci., Vol. 125, pp. 68-76, 2017.
- [7]. Popova A., Christov M., Raicheva S. and Sokolova E., "Adsorption and inhibitive properties of benzimidazole derivatives in acid mild steel corrosion," Journal of Corros.Sci., Vol. 46, pp. 1333-1350, 2004.
- [8]. Popova A., Christov M. and Zvetanova A., "Effect of the molecular structure on the inhibitor properties of azoles on mild steel corrosion in 1 M hydrochloric acid," Journal of Corros. Sci., Vol. 49, pp. 2131-2143, 2007.
- [9]. Cruz J., Pandiyan T. and Garcia-Ochoa E., "A new inhibitor for mild carbon steel: Electrochemical and DFT studies," J. Electroanal. Chem, Vol. 583, pp. 8-16, 2005.
- [10]. Ait Chikh Z., Chebabe D., Dermaj A., Hajjaji N., Srhiri A., Montemor M. F., Ferreira M. G. S. and Bastos A. C., "Electrochemical and analytical study of corrosion inhibition on carbon steel in HCl medium by 1,12-bis(1,2,4-triazolyl) dodecane," Journal of Corros. Sci., Vol. 47, pp. 447-459, 2005.
- [11]. Esmaeili N., Neshati J. and Yavari I., "Scanning electrochemical microscopy for the investigation of corrosion inhibition of triazinobenzimidazole-2-thiones in hydrochloric acid solution," Res. Chem. Intermed., Vol. 42, pp. 5339–5351, 2016.
- [12]. Kustu C., Emregul K .C. and Atakol O ., "Schiff bases of increasing complexity as mild steel corrosion inhibitors in 2 M HCl," Journal of Corros. Sci., Vol. 49, pp. 2800 -2814, 2007.
- [13]. Bentiss F., Bouanis M., Mernari B., Traisnel M., Vezin H. and Lagrenee M., "Understanding the adsorption of 4H-1, 2, 4-triazole derivatives on mild steel surface in molar hydrochloric acid," Vol. 253, pp. 3696-3704, 2007.
- [14]. Obot I. B., Macdonald D. D. and Gasem Z. M., "Density functional theory (DFT) as a powerful tool for designing new organic corrosion inhibitors. Part 1: An overview," Journal of Corros. Sci., Vol. 99, pp.1-30, 2015.
- [15]. Ebenso E. E., Arslan T., Kandemirli F., Caner N. and Love I., "Quantum chemical studies of some rhodanine azosulpha drugs as corrosion inhibitors for mild steel in acidic medium," Int. J. Quantum. Chem., Vol. 110, pp.1003-1118, 2010.



DFT Quantum Mechanical and Electrochemical Methods for evaluation of Corrosion Inhibition of Aryl-triazino-benzimidazole-2-thiones in Acid Media

Naser Esmaeili*, Jaber Neshati, and Mohammad Shayegani

Faculty of Research and Development of Energy and Environment, (RIPI), Tehran, Iran

esmailin@ripi.ir

DOI: 10.22078/pr.2018.2937.2374

Received: October/14/2017

Accepted: July/10/2017

INTRODUCTION

The use of corrosion inhibitors is one of the most effective ways to reduce corrosion in acidic environments [1]. Corrosion inhibitors are chemicals which are reduced the corrosion rate to an acceptable level when they are added to the corrosive media [2]. Azoles are widely used as corrosion inhibitors to prevent corrosion of carbon steel in the hydrochloric acid solution [3-5]. Aryl-triazino-benzimidazole-2-thiones were synthesized *via* three-component reaction between benzoyl chlorides, ammonium thiocyanate, and 2-aminobenzimidazole [6]. In this paper, their inhibition behavior was evaluated by polarization and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) in hydrochloric acid solutions. Their performance was also studied with DFT quantum method.

MATERIALS AND INSTRUMENTS

The reagents and solvents used in this study

were obtained from Merck and used without further purification. For polarization experiments and electrochemical impedance, potentiostat/Galvanostat, Zahner model MeX6, Germany, was used. Also, potentiodynamic polarization curves were obtained with a sweep rate of 1 mV/s in the potential range of ± 0.25 V vs. SCE related to open circuit potential at 298 K. EIS measurements were conducted on open circuit potential after 1 hour immersion in the frequency range of 100 KHz to 10 mHz with potential perturbation AC amplitude of 10 mV.

RESULTS AND DISCUSSION

Figure1 showed the steps of preparation of the compounds 3a-c. Polarization curves show that the addition of different concentrations of 3a to the solution reduces the anodic dissolution of the steel and delayed the cathodic reaction (Fig. 2).

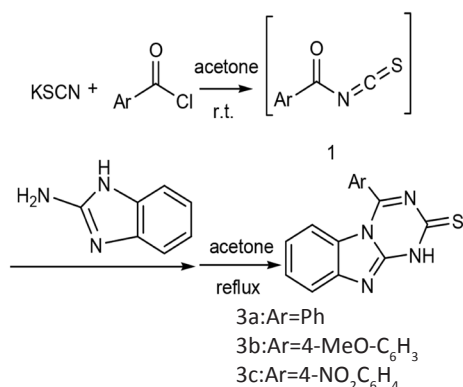


Figure 1: Synthesis of Aryl-triazino-benzimidazole-2-thiones 3a-c.

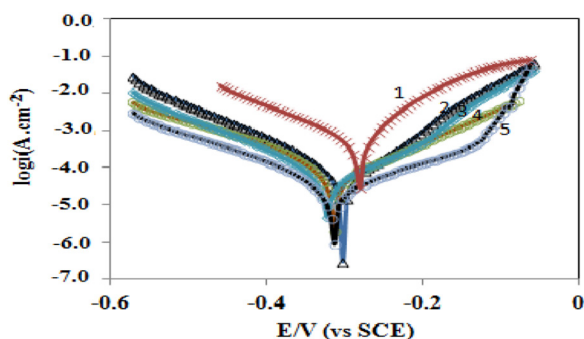


Figure 2: The polarization curves for carbon steel in 2 M HCl solution containing different concentrations of 3a: 1) Blank 2) 3.0×10^{-5} , 3) 8.0×10^{-5} , 4) 2.0×10^{-4} , 5) 3.0×10^{-4} M.

Also, the inhibition properties increase to more than 90% in the concentration of 3×10^{-4} M in 2 M HCl solution. The EIS plots for 3a are shown in Fig. 3.

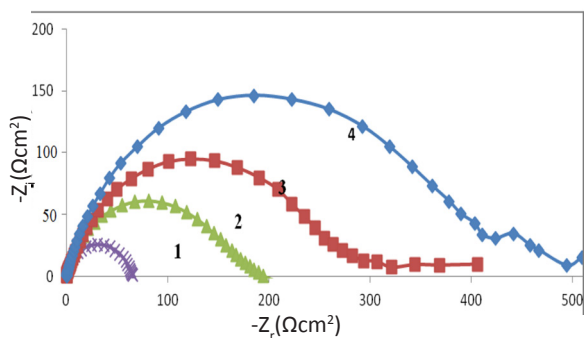


Figure 3: Nyquist plots for carbon steel in 2 M HCl solution containing different concentrations of 3a: 1) Blank 2) 3.0×10^{-5} , 3) 8.0×10^{-5} , 4) 1.5×10^{-4} , 5) 2.5×10^{-4} M.

The impedance curves analysis showed the curve of 3a at low concentrations (3.0×10^{-5} M) are almost half-circle, indicating that the corrosion process is

under the control of the charge transfer and consistent of one time constant. At high concentration (2.5×10^{-4} M) of 3a, there are two capacity rings. The first loop is located in the high frequency range and is related to the time constant and the electrical double layer. In addition, the second loop at low frequencies is produced by the absorption of inhibitor 3a on the surface of the carbon steel.

The Results of EIS experiment show that a decrease in capacitance and an increase in resistance could be attributed to the decrease in local dielectric constant or an increase in the thickness of the electrical double layer, indicating that the molecular absorption occurs at the boundary between the surface of the metal and the solution, reducing the extent of acidic dissolution for the carbon steel.

QUANTUM DFT CALCULATIONS

Quantum DFT calculations have been performed to optimize the structure of 3a-c compounds using B3LYP/ 6-311G. Table 1 shows that E_{HOMO} of 3b is smaller than the other two compounds. Because the E_{HOMO} of the compound 3b is less, its electron-donating is greater. Also, the tendency to electrons is increased by decreasing electronegativity of 3b. Hard molecules have a high HOMO-LUMO gap, and soft molecules have a small HOMO-LUMO gap, and the highest softness, has the highest inhibition efficiency. This is because a soft inhibitor is more reactive towards a metal surface than a hard molecule [7, 8].

CONCLUSIONS

The effect of aminobenzimidazole-2-thions 3a-c on the corrosion behavior of carbon steel in 2 M HCl solution has been described.

Table 1: Quantum DFT calculations For 3a-c.

| Quantum parameter | 3a | 3b | 3c |
|------------------------------|--------|--------|--------|
| E_{HOMO} (eV) | -7.209 | -6.032 | -7.245 |
| E_{LUMO} (eV) | -2.964 | -2.722 | -3.841 |
| ΔE_{gap} (eV) | 3.592 | 3.310 | 3.404 |
| D (debye) | 10.960 | 7.306 | 5.475 |
| $(I=-E_{\text{HOMO}})$ (eV) | 7.209 | 6.032 | 7.245 |
| $A=-E_{\text{LUMO}}$ (eV) | 2.964 | 2.722 | 3.841 |
| χ (eV) | 5.086 | 4.377 | 5.543 |
| η (eV) | 2.123 | 1.655 | 1.702 |
| S (eV) | 0.2355 | 0.3021 | 0.2938 |

Their inhibition efficiency is more than 90% based on the polarization method at a concentration of 3×10^{-4} M. The electrochemical impedance results show that in concentrations less than 50 mg.L⁻¹ of inhibitor, bade-phase curves show a time constant and in concentrations of greater than 50 mg.L⁻¹, bade-phase curves show two time constants. Moreover, DFT quantum studies also show that all three compounds have electron-donor capability and corrosion prevention. Based on the results of quantum DFT studies, polarization and electrochemical impedance methods, the inhibition efficiency of the 3a-c are as follows: 3b>3c>3a

Finally, the presence of methoxy group in 3b enhances the possible interaction between the π -electrons with the vacant d-orbitals of iron atoms.

REFERENCES

- [1]. Finsgar M. and Jackson, "Application of corrosion inhibitors for steels in acidic media for the oil and gas industry: A review," Corros. Sci., Vol. 86, pp.17-41, 2014.
- [2]. Raja P. B. and Sethuraman M. G., "Natural products as corrosion inhibitor for metals in corrosive media — A review," Mater. Lett., Vol. 62, pp. 113-116, 2008.
- [3]. Popova A., Christov M. and Zwetanova A., "Effect of the molecular structure on the inhibitor properties of azoles on mild steel corrosion in 1 M hydrochloric acid," Corros. Sci., Vol. 49, pp. 2131-2143, 2007.
- [4]. Hu K., Zhuang J., Ding J., Ma Z., Wang F. and Zeng X. "Influence of biomacromolecule DNA corrosion inhibitor on carbon steel," Corros. Sci., Vol. 125, pp. 68-76, 2017.
- [5]. Cruz J., Pandiyan T. and Garcia-Ochoa E., "A new inhibitor for mild carbon steel: Electrochemical and DFT studies," J. Electroanal. Chem, Vol. 583, pp. 8-16, 2005.
- [6]. Ait Chikh Z., Chebabe D., Dermaj A., Hajjaji N., Srhiri A., Montemor M. F., Ferreira M. G. S. and Bastos A. C., "Electrochemical and analytical study of corrosion inhibition on carbon steel in HCl medium by 1,12-bis(1,2,4-triazolyl) dodecane," Corros. Sci., Vol. 47, pp. 447-459, 2005.
- [7]. Esmaili N., Neshati J. and Yavari I., "Scanning electrochemical microscopy for the investigation of corrosion inhibition of triazinobenzimidazole-2-thiones in hydrochloric acid solution," Res. Chem. Intermed., Vol. 42, pp. 5339-5351, 2016.
- [8]. Obot I. B., Macdonald D. D. and Gasem Z. M.,

“Density functional theory (DFT) as a powerful tool for designing new organic corrosion inhibitors. Part 1: An overview,” Corros. Sci., Vol. 99, pp.1-30, 2015.

[9]. Ebenso E. E., Arslan T., Kandemirli F., Caner N. and Love I., *“Quantum chemical studies of some rhodanine azosulpha drugs as corrosion inhibitors for mild steel in acidic medium,” Int. J. Quantum. Chem, Vol. 110, pp.1003-1118, 2010.*