

**UTICAJ POLIAKRIALAMIDA (PAA) NA REAKCIJU IZDVAJANJA  
VODONIKA NA POLIKRISTALNOM ZLATU  
THE INFLUENCE OF POLYACRYLAMIDE (PAA) ON HYDROGEN  
EVOLUTION REACTION AT THE POLYCRYSTALLINE GOLD**

D. Čamovska, M. Cvetkovska, T. Grčev

*Univerzitet "Sv. Kiril i Metodij", Tehnološko-metalurški fakultet, Skopje, R. Makedonija*

**Izvod**

*Ispitivan je uticaj poliakrilamida (PAA;  $\overline{M}_n$  od  $5 \cdot 10^3$  –  $1.5 \cdot 10^6$   $\text{g mol}^{-1}$ ) na reakciju izdvajanja vodonika na polikristalnom zlatu, u  $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ , na sobnoj temperaturi. Brzina reakcije je praćena potenciodinamički ( $5 \text{ mV/s}$ ) u potencijalnom području od  $0$  do  $-0.6 \text{ V/she}$ . Konstatovano je da prisustvo PAA u  $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  ( $c_{\text{PAA}} = 2\text{-}500 \text{ ppm}$ ) inhibira izdvajanje vodonika na polikristalnom zlatu stvaranjem adsorbovanog barijernog filma na metalnoj površini. Značajno inhibitorsko dejstvo PAA na korozioni proces je potvrđeno i ispitivanjima na gvožđu i čeliku u kiselim rastvorima, odnosno u realnom korozionom sistemu.*

**Ključne reči:** poliakrilamid, reakcija izdvajanja vodonika, polikristalno zlato

**Abstract**

*The influence of polyacrylamide (PAA;  $\overline{M}_n$  between  $5 \cdot 10^3$  and  $1.5 \cdot 10^6$   $\text{g mol}^{-1}$ ) on hydrogen evolution reaction at the polycrystalline gold in  $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  was studied using potentiodynamic measurements ( $5 \text{ mV/s}$ ) in the potential range from  $0$  to  $-0.6 \text{ V/she}$ . It was concluded that formation of protective layer of PAA, adsorbed on the electrode surface, is responsible for inhibition of hydrogen evolution reaction. The further investigations, especially on iron and steel in acid solutions (real corrosion system) confirm the effective inhibition of corrosion by PAA.*

**Key words:** polyacrylamide, hydrogen evolution reaction, polycrystalline gold.

## 1. UVOD

Inhibitori korozije deluju na jedan, ili više od sledećih mehanizama:

1. Stvaranjem ili iniciranjem stvaranja materijalne barijere za transport reaktivnih čestica do metalne površine, ili reakcionih produkata sa granične površine;
2. Stvaranjem filma koji ima dovoljno visok električni otpor da spreči protok elektrona između anodnih i katodnih mesta;

### 3. Oplemenjivanjem površine.

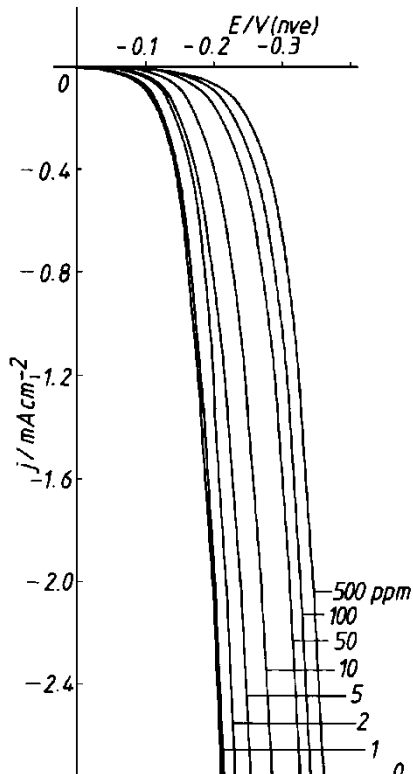
Najefikasniji inhibitori deluju na više od jednog od ovih načina. Za ovaj rad od interesa su polimeri, koji bi se koristili kao inhibitori prilikom uklanjanja metalnih oksida sa metalnih površina. Poznato je da i jako male količine nekih vodorastvorivih polimera (na pr., na bazi derivata akrilne i metakrilne kiseline, akrilamida, metakrilamida, N-alkil supstituiranih amida i sl.) mogu da budu efikasni inhibitori korozije gvožđa i čelika [1-6]. Pokazano je da koncentracije polimera od  $5 \cdot 10^{-6}$  do 2 % uklanjaju korozione produkte sa površine metala i istovremeno obezbeđuju njenu zaštitu od dalje korozije [7-9]. Za razumevanje ili objašnjavanje zaštitnog dejstva inhibitora korozije neophodno je poznavanje njihove sposobnosti za adsorpciju na metalnu površinu u korozionoj sredini [10]. Smatra se da adsorbirani inhibitor (polimer) menja strukturu elektrohemijskog dvosloja na metalnoj površini. Ovo dovodi do promene uslova za prenos naboja kroz graničnu površinu elektroda/rastvor elektrolita, odnosno utiče na kinetiku elektrohemijskog (korozionog) procesa. Imajući u vidu činjenicu da brzina reakcije izdvajanja vodonika presudno utiče na koroziju metala u kiselim sredinama [11-13], ispitivan je uticaj prisustva PAA na ovu reakciju.

## 2. EKSPERIMENTALNI DEO

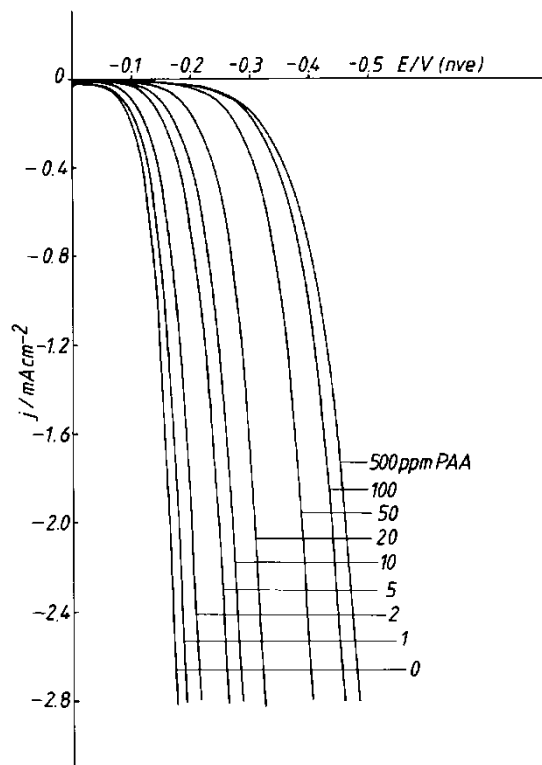
Elektrohemijska merenja su vršena u klasičnoj elektrohemijškoj ćeliji sa trielektrodnim sistemom: zlatnom žicom ( $A_{Au} \cong 0,38 \text{ cm}^2$ ) kao radna elektroda, platinskom folijom (oko  $10 \text{ cm}^2$ ) kao pomoćna elektroda i Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kao referentna elektroda, dok su svi potencijali dati u odnosu na normalnu vodoničnu elektrodu. Ispitivanja su vršena u 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, koja je pripremana razredjivanjem koncentrovane p.a. sumporne kiseline sa redestilovanom vodom ( $3 \text{ do } 5 \cdot 10^{-7} \text{ Scm}^{-1}$ ). Rastvoreni kiseonik je pre svakog eksperimenta uklanjan iz rastvora prodivavanjem visokoprečišćenim azotom. Korišćeno je 6 frakcija poliakrilamida (PAA), molarnih masa od 5 000 do 1500 000 g mol<sup>-1</sup>, dobivenih fracioniranjem taložnim postupkom (voda/acetone). PAA je sintetizovan redoks iniciranom polimerizacijom (voda; Fe<sup>3+</sup>-Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; 303 K). Molarne mase su određene GPS metodom, a polidisperznost se je kretala u intervalu od 1,20 do 1,35.

## 3. REZULTATI I DISKUSIJA

Brzina reakcije izdvajanja vodonika na zlatu (0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) je praćena potenciodinamički (5 mV/s), u potencijalnom području od 0 do -0,6 V/nve. Na slikama 1 i 2 su prikazane neke od polarizacijskih struja-potencijal zavisnosti u odsustvu i prisustvu PAA. Može da se vidi da prisustvo PAA u rastvoru (čak i u jako malim koncentracijama) dovodi do značajnog katodnog pomeranja  $j/E$ -zavisnosti. Ovo znači da su u prisustvu PAA u rastvoru, za odvijanje reakcije izdvajanja vodonika sa određenom brzinom (gustinom struje), potrebni veći katodni prenaponi [13].



Sl. 1.  $j/E$  zavisnosti za reakciju izdvajanja vodonika na Au-elektrodi, u 0,5 M  $H_2SO_4$ , kod 293 K, u odsustvu i prisustvu PAA sa  $\bar{M}_n = 83\ 000\ g\ mol^{-1}$ ;  $(dE/dt) = 5\ mV/s$ ;  $A_{Au} \sim 0,38\ cm^2$



Sl. 2.  $j/E$  zavisnosti za reakciju izdvajanja vodonika na Au-elektrodi, u 0,5 M  $H_2SO_4$ , kod 293 K, u odsustvu i prisustvu PAA sa  $\bar{M}_n = 600\ 000\ g\ mol^{-1}$ ;  $(dE/dt) = 5\ mV/s$ ;  $A_{Au} \sim 0,38\ cm^2$

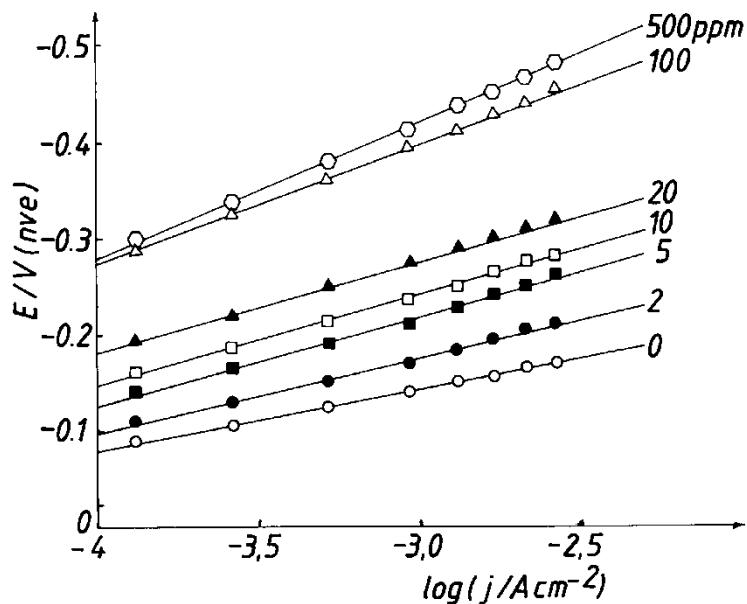
Na slici 3 i u tabelama 1 i 2, su prikazane zavisnosti  $E/\log j$ . Regresionom analizom ovih podataka, metodom najmanjih kvadrata, dobijeni su osnovni kinetički parametri za reakciju izdvajanja vodonika na zlatu u odsustvu i prisustvu PAA ( $\bar{M}_n = 83000\ g\ mol^{-1}$ , odnosno  $600\ 000\ g\ mol^{-1}$ ). U ovoj analizi je korisćena Tafelova jednaćina:

$$\eta_k = (RT/\beta_z F) 2,3 \log j_0 - (RT/\beta_z F) 2,3 \log j_k \quad (1)$$

ili

$$\eta_k = a - b_k \log j_k \quad (2)$$

gde je:  $\eta_k = E_j - E_r = E_j + 0,058\ pH$ ,  $E_j$  je potencijal elektrode prilikom protoka struje ( $j$ ) kroz strujno kolo, dok je  $E_r$  – ravnotežni potencijal, odnosno potencijal otvorenog kola radne elektrode.



Sl.3.  $E/\log j$  zavisnosti za reakciju izdvajanja vodonika na zlatu u prisustvu PAA ( $\bar{M}_n = 600\,000\text{ g mol}^{-1}$ ) (na osnovu podataka sa slike 2)

Na osnovu vrednosti (tab. 1 i 2) parametara za kinetiku reakcije izdvajanja vodonika:  $b_k$ ,  $a$ ,  $j_o$  i  $\beta$  (Tafelov naklon, katodni prenapon za  $j = 1\text{ A cm}^{-2}$ , struja razmene i koeficijent simetrije) može da se zaključiti sledeće:

- U svim slučajevima, Tafelovi parametri  $b_k$  i  $a$  rastu sa porastom koncentracije PAA u  $0,5\text{ M H}_2\text{SO}_4$ , a vrednosti za  $j_o$  i  $\beta$  opadaju.

Tabela 1. Osnovni parametri kinetike reakcije izdvajanja vodonika na zlatu, iz  $0,5\text{ M H}_2\text{SO}_4$  (293 K) u prisustvu PAA ( $\bar{M}_n = 83000\text{ g mol}^{-1}$ )

$c_{PAA}$	$b_k$	$a$	$j_o$	$\beta$	$j_k$	$\eta_z (\theta)$
ppm	mV	V	$\text{A cm}^{-2}$		$\text{A cm}^{-2} (\eta_k = 50\text{ mV})$	
0	72,6	-0,390	$4,2 \cdot 10^{-6}$	0,81	$2,07 \cdot 10^{-5}$	–
5	85,6	-0,467	$3,5 \cdot 10^{-6}$	0,69	$1,34 \cdot 10^{-5}$	0,353
10	93,4	-0,519	$2,8 \cdot 10^{-6}$	0,63	$9,52 \cdot 10^{-6}$	0,540
20	96,8	-0,558	$1,7 \cdot 10^{-6}$	0,61	$5,65 \cdot 10^{-6}$	0,727
100	98,0	-0,592	$0,9 \cdot 10^{-6}$	0,60	$2,95 \cdot 10^{-6}$	0,857
500	96,0	-0,603	$0,5 \cdot 10^{-6}$	0,61	$1,69 \cdot 10^{-6}$	0,918

Tabela 2. Osnovni parametri kinetike reakcije izdvajanja vodonika na zlatu, iz 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (293 K) u prisustvu PAA ( $\bar{M}_n = 600000 \text{ g mol}^{-1}$ ).

$c_{PAA}$	$b_k$	$a$	$j_0$	$\beta$	$j_k$	$\eta_z (\theta)$
ppm	mV	V	A cm <sup>-2</sup>		Acm <sup>-2</sup> ( $\eta_k = 50\text{mV}$ )	
0	62,2	-0,329	$5,14 \cdot 10^{-6}$	0,95	$3,26 \cdot 10^{-5}$	-
2	78,9	-0,413	$5,83 \cdot 10^{-6}$	0,75	$2,53 \cdot 10^{-5}$	0,224
5	91,7	-0,493	$4,21 \cdot 10^{-6}$	0,64	$1,49 \cdot 10^{-5}$	0,543
10	94,4	-0,524	$2,81 \cdot 10^{-6}$	0,63	$9,47 \cdot 10^{-6}$	0,710
20	96,9	-0,569	$1,34 \cdot 10^{-6}$	0,61	$4,40 \cdot 10^{-6}$	0,867
100	123,0	-0,767	$5,81 \cdot 10^{-7}$	0,48	$1,48 \cdot 10^{-6}$	0,955

Ovakav uticaj PAA na kinetiku reakcije izdvajanja vodonika može da se objasni stvaranjem adsorbovanog sloja PAA na metalnoj površini, koji delimično ili potpuno (fizički) blokira metalnu površinu i u značajnoj meri inhibira reakciju. To znači da ovaj model polazi od stvaranja barijernog filma od adsorbiranih organskih molekula na metalnoj površini, koji je u osnovi dielektrik i koji u značajnoj meri inhibira procese prenosa mase (H<sup>+</sup> jona u ovom slučaju) i naboja (elektrona).

Prema tome:

$$j_H = k_H \cdot C_{H^+} \cdot \exp\{-[\beta(\eta_t - \eta_f)F] / RT\} \quad (3)$$

gde je  $\eta_t$  ukupni prenapon kroz granicu metal/film/rastvor, a  $\eta_f$  predstavlja pad potencijala (linearni) kroz film od adsorbiranih molekula. Tako, Tafelov naklon za reakciju izdvajanja vodonika može da se prestavi sledećom jednačinom:

$$\partial \eta_t / \partial \log j = -(2,303 \cdot RT) / \beta \cdot F (1 - \partial \eta_f / \partial \eta_t) \quad (4)$$

Svaki porast vrednosti za Tafelov naklon za reakciju izdvajanja vodonika ( $b_k = \partial \eta_t / \partial \log j$ ), koji za sistem Au/0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> iznosi 0,06 do 0,07 V, može da se pripise delovanju barijernog filma (preko člana  $\partial \eta_f / \partial \eta_t$ , jednačina 4). Prema tome, u prisustvu adsorbiranog sloja organskih molekula na metalnoj površini:  $0 < \partial \eta_f / \partial \eta_t < 1$ , a struja vodonične reakcije kroz ovaj sloj, na osnovu teorije za prenos jona (odnosno naboja) u jakom električnom polju [13] može da se predstavi kao:

$$j_f = F \cdot N_{\text{mob}} \cdot \nu \cdot \exp[-(W + z \cdot e \cdot \eta_f \cdot a/d) / kT] \quad (5)$$

$$j_f = j_H \quad (6)$$

gde je  $N_{\text{mob}}$  koncentracija mobilnih čestica (vodoničnih jona),  $W$  je energija aktivacije,  $\nu$  je frekvencija preskoka,  $2a$  - rastojanje preskoka,  $d$  - debljina filma i  $z$  je naboj čestica.

Kombinovanjem jednačina 3, 5 i 6, dobija se izraz:

$$\frac{\partial \eta_f}{\partial \eta_t} = \frac{\beta}{\beta + z(a/d)} \quad (7)$$

Tabela 3. Osnovni podatci za adsorbiran PAA film na zlatu

Organska supstanca	$c_{\text{org}}$ ppm	$(\partial \eta_f / \partial \eta_t)$	$\eta_t$ V ( $j = 1 \text{ mAcm}^{-2}$ )	$\eta_f$ V ( $j = 1 \text{ mAcm}^{-2}$ )	$d_f$ nm	$e$ $10^{-6} \text{ Vcm}^{-1}$
PAA (83 000)	10	0,223	-0,172	-0,0384	0,18	2,13
	100	0,259		-0,0445	0,22	2,02
PAA (600 000)	10	0,341	-0,142	-0,0484	0,27	1,79
	100	0,494		-0,0702	0,51	1,38
	500	0,556		-0,0790	0,66	1,20

Pomoću podataka iz tabela 1 i 2 i datih jednačina izračunati su neki osnovni podatci za adsorbirani film (tabela 3). Može da se vidi da debljina filma (PAA;  $\bar{M}_n = 600\,000 \text{ g mol}^{-1}$ ) dostiže vrednost od oko 0,7 nm, sto se dobro slaže sa prethodno dobivenom vrednosti (0,9 - 1,0 nm) na osnovu merenja kapaciteta u anodnom području oksidacije Au u  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [14]. Pomoću podataka za  $\eta_f / \eta_t$  (tab. 3) izračunata je i vrednost za gradijenat potencijala kroz film ( $\sim 10^6 \text{ Vcm}^{-1}$ ) sto opravdava primenu modela za prenos jona i naboja u jakom električnom polju.

Dalja ispitivanja na polikristalnom zlatu, kao i na gvoždju i čeliku u kiselim rastvorima (realnim korozionim sistemima) [10] su potvrdila značajno inhibitorsko dejstvo PAA i to kao na katodnu (vodoničnu) reakciju, tako i na kompleksni korozioni proces.

#### 4. ZAKLJUČAK

Prisustvo PAA u 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $c_{\text{PAA}} = 2 - 500 \text{ ppm}$ ) značajno inhibira reakciju izdvajanja vodonika na zlatu. Tafelov naklon za vodoničnu reakciju,  $b_k$ , raste od 60 mV (u odsustvu PAA) na oko 140 mV, struja razmene ( $j_0$ ) se smanjuje od  $\sim 5 \mu\text{Acm}^{-2}$  na oko  $0,5 \mu\text{Acm}^{-2}$ , Tafelov parametar  $\alpha$  se katodno polarizuje za oko 500 mV, a koeficijent  $\beta$  opada od 0,95 do oko 0,4. Sve ovo ukazuje na stvaranje barijernog filma od adsorbiranih PAA-molekula na površini zlata. Na osnovu teorije za prenos mase i naboja kroz barijerne filmove (oksidne, adsorbirane i sl.), odnosno postojanja jakog električnog polja kroz njih, izračunata je debljina filma od oko 0,7 nm, što je u dobroj saglasnosti sa prethodno određenim vrednostima na osnovu kapacitetnih i impedansnih merenja.

**LITERATURA**

- [1] A. Joshi, K. Srinivasan, *Corrosion Prevention and Control*, 36, 5 (1989) pp.138-147.
- [2] V. Karpagam, V. Chandra, G.P. Kalaignan, P. Manisankar, A. Gopalan, T. Vasudevan, *Bull. Electrochem.*, 12, 1,2 (1996) pp.11-21.
- [3] A. El-Sayed, *Corrosion prevention and control*, 3, 2 (1996) pp.27-36.
- [4] S. Muralidharan, K.L.N. Phani, S. Pitchumani, S. Ravichandran, S.V.K. Iyer, *J.Electrochem. Soc.*, 142, 5 (1995) pp.1478-1483.
- [5] S. Sathyanarayanan, K. Dhawan, D.C. Trivedi, K. Balakrishnan, *Electrochim. Acta*, 39, 6 (1994) pp. 831-837.
- [6] A. Chetouani, K. Medjahed, K. E. Sid-Lakhdar, B. Hammouti, M. Benkaddour and A. Mansri, *Corr. Sci.*, 46, 10 (2004) pp.2421-2430.
- [7] The Patent Office, London, Patent specification 1, 133, 382; 1968
- [8] M. Cvetkovska, T. Grchev, J.W. Schultze, *Corr.Sci.*, 32, 1 (1991) pp. 103-112
- [9] D. Chamovska, M. Cvetkovska, T. Grchev, *J. Serb. Chem. Soc.*, 72, 7 (2007) pp. 687-698.
- [10] Yu. S. Lipatov, L. M. Sergeeva, *Adsorption of Polymer*, John Willy & Sons, New York, 1974, pp.31-66.
- [11] P. Radhakrishnamurty, S. Sathyanarayana, A.K.N. Reddy, *J. Applied Electrochem.*, 7 (1977) pp. 51-55.
- [12] S. Muralidharan, M. A. Quraishi, S. Venkatakrishna Iyer, *Corr. Sci.*, 37, 11 (1995) pp.1739-1750.
- [13] J. O'M. Bockris, B. Yang, *J. Electrochem. Soc.*, 1991, 138 (8) 2237-2252.
- [14] D. Chamovska, M. Cvetkovska, T. Grchev, *Turk. J. Chem.* 30 (2006) pp. 653-661.

