

邻氨基苯酚在 Al-Ga-Sn-Mg/KOH 环境中的抑氢作用

张 燕 宋玉苏

(海军工程大学文理学院 武汉 430033)

摘要: 通过恒电流集气、稳态极化曲线、交流阻抗等电化学方法探讨了邻氨基苯酚在 4 mol/L KOH 溶液中对 Al-0.2Ga-0.1Sn-1Mg 的自腐蚀抑氢作用, 分析了其作用机理. 结果表明: 铝合金在强碱性介质中的自腐蚀析氢呈现出典型的正差异效应, 自腐蚀严重. 由于苯环、胺基、羟基等基团的存在使得邻氨基苯酚易在金属的表面吸附, 减少了 OH⁻ 与金属表面接触的机会, 析氢量降低, 自腐蚀程度减轻, 但铝阳极的活性没有降低, 正差异效应的规律也没有改变, 是碱性介质中铝阳极的良好添加剂.

关键词: 铝合金阳极 邻氨基苯酚 抑氢作用 KOH 溶液

中图分类号: TG174.42 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-4537(2005)06-0369-04

1 前言

铝由于其外层电子结构特殊, 在碱性介质中的活性较强, 且在地壳中储备丰富, 电容量大^[1], 电化摩尔量适当, 没有环境污染, 作为电池负极材料得到大量的研究^[2~7]. 但是铝作为碱性电池的阳极使用时自腐蚀严重, 同时伴有大量的氢气析出, 这不仅给铝阳极在密封装置中使用埋下隐患, 而且大大降低了其放电效率. 因此, 抑制铝阳极在碱性介质中的自腐蚀析氢有着重要意义.

2 试验方法

按配方称取合金元素, 用铝箔包好. 将铝锭于 760℃ 的电阻炉坩锅内熔化, 用 CCl₄ 除气, 扒渣, 将合金元素包用钟罩压入铝液中至完全熔化, 轻轻搅动使其混合均匀, 于铸铁模具中浇铸, 自然冷却, 即得所需铝合金 Al-0.2Ga-0.1 Sn-1Mg.

将铸成的试样加工成 φ10 mm × 60 mm 的圆柱体, 一端为非工作面, 引出导线, 并用环氧树脂密封; 另一端为工作面, 有效面积为 1 cm². 工作面用 800# 耐水砂纸打磨, 丙酮除油, 蒸馏水清洗, 放在干燥器中备用.

铝阳极的析氢曲线测试体系见图 1. 稳压电源用 WYJ-30 型晶体管直流稳压电源. 在碱性介质中, 以恒电流的方式给工作电极加上电流, 电流由大

到小调节, 每一个电流值极化 3 min, 记录每一个极化电流及在极化时间内析出氢气的量, 同时记录此时的极化电位. 氢气析出量按下式换算成电流密度 i_H :

$$i_H = \frac{Q_{H_2}}{St} = 127.5 \frac{V_{测}}{St}$$

其中, S 为电极面积 (cm²), t 为集气时间 (h), V 为集气体积 (ml), Q_{H₂} 为生成氢气代表的电量 (C).

极化曲线用 332-1 电化学腐蚀测试系统 (USA), 辅助电极为金属铂片, 参比电极为 Hg/HgO 电极, 研究电极为铝合金. 极化区间为 -250 mV ~ 250 mV, 扫描速度为 3 mV/s.

电化学交流阻抗技术测试用三电极体系, 参比电极为 Hg/HgO 电极, 辅助电极为铂片, 测量用 PARC-368 交流阻抗测试系统 (USA). 交流阻抗的低频部分测量采用快速傅立叶变换技术, 高频部分则采用相敏检测技术, 测量时选择正弦波电压 5 mV, 频率范围 0.05 Hz ~ 10⁵ Hz.

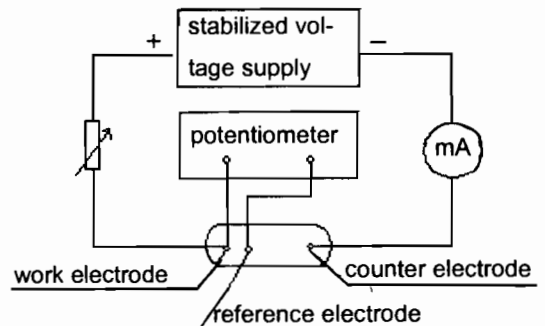


Fig.1 The device of H₂ evolution of Al anodes

定稿日期: 2005-03-28

作者简介: 张燕, 女, 1978 年生, 山东人, 博士生, 研究方向为金属的腐蚀与防护

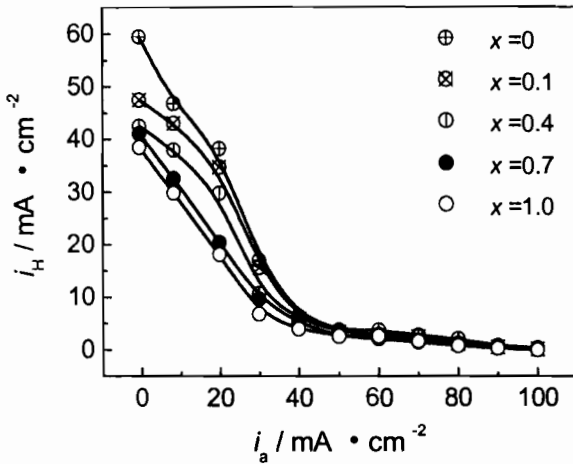


Fig.2 The H₂ evolution curves for Al-anode in 4 mol/L KOH + x mol/L O-aminophenol, T = 25 °C

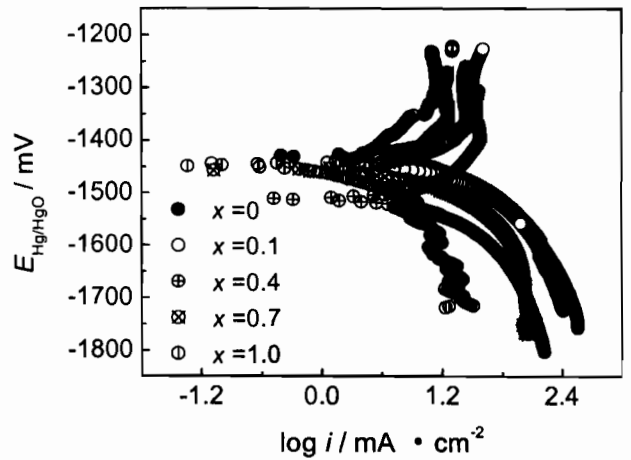


Fig.3 The polarization curves for Al-anode in 4 mol/L KOH + x mol/L O-aminophenol, T = 25 °C

Table 1 The analyzed parameter of polarization curves, T = 25 °C

C/mol·L ⁻¹	E(I=0)/mV	b _a /mV·dec ⁻¹	b _c /mV·dec ⁻¹	I ₀ /μA·cm ⁻²	Kc/mm·a ⁻¹
x = 0	-1426.13	276.33	100	37277.91	1620.77
x = 0.1	-1441.07	366.87	116.99	30019.54	330.42
x = 0.4	-1508.72	378.54	131.87	34422.91	378.88
x = 0.7	-1451.55	676.65	100	50741.89	558.50
x = 1.0	-1445.00	144.96	127.32	972.61	10.01

3 结果与讨论

3.1 邻胺基苯酚浓度对铝阳极在强碱性介质中自腐蚀析氢抑制效果的影响

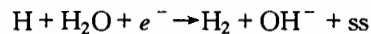
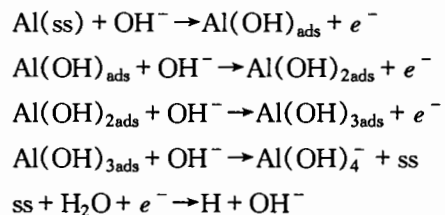
图2为铝阳极在引入不同浓度邻胺基苯酚后的恒电流析氢曲线.可知铝阳极在强碱性介质中的析氢电流密度(i_H)随着极化电流密度(i_a)的减小而增加,呈现出典型的正差异效应.邻胺基苯酚的加入没有改变铝阳极的正差异效应规律,所以没有从根本上改变铝阳极析氢反应的机理.但邻胺基苯酚的引入使得铝阳极在一定时间内的析氢量明显减少,且随着引入浓度的增加析氢电流密度也随之降低,当抑氢剂的浓度达到0.7 mol/L时,浓度再增加,析氢电流密度没有明显的变化.

为了进一步探讨邻胺基苯酚浓度对铝阳极性能的影响,做了其极化曲线,见图3.其相应的参数分析见表1.由线性极化的结果看,当极化电位达到约-1400 mV时,极化曲线上都存在一个钝化区,表明有机物可能在金属的表面存在吸附现象.当邻胺基苯酚的浓度为0.4 mol/L时,自腐蚀电位负移约100 mV,给出了最负的开路电位,自腐蚀电流也明

显降低,与空白溶液相比,其自腐蚀速率降低了4倍,阳极极化也较小,可以认为此时邻胺基苯酚起到最佳的抑氢效果.

3.2 抑氢机理的探讨

铝在4 mol/L KOH溶液中的阳极溶解过程为^[4,8]:



其中“ss”为暴露于碱性溶液中的铝阳极表面.可见,铝基体在碱性介质中首先与OH⁻反应生成氢氧化铝沉淀,沉淀继续与OH⁻反应形成可溶性的AlO₂⁻离子,重新露出活性铝基体.这些裸露的铝基体继续与水发生作用,放出氢气.当KOH溶液中引入邻胺基苯酚以后,苯环中的大π键、胺基和酚羟基使其在铝阳极表面较易吸附,降低了OH⁻的吸附比例,使铝基体与碱性介质的接触面积减小,从而有效的抑制了铝阳极的自腐蚀反应.-NH₂上的氮原子是

Table 2 Simulate parameters of EIS

solution	$R_s/\Omega \cdot \text{cm}^2$	$C_d/F \cdot \text{cm}^{-2}$	$R_f/\Omega \cdot \text{cm}^2$	$R_L/\Omega \cdot \text{cm}^2$	$C_L/F \cdot \text{cm}^{-2}$
KOH	0.53	2.93×10^{-4}	0.56	0.012	5.63×10^{-2}
KOH+O-aminophenol	0.56	2.26×10^{-4}	0.41	0.67	1.20×10^{-3}

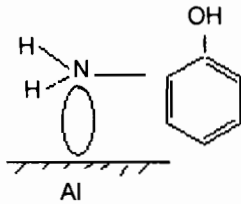


Fig. 4 Absorbion of o- aminophenol on surface of Al electrode

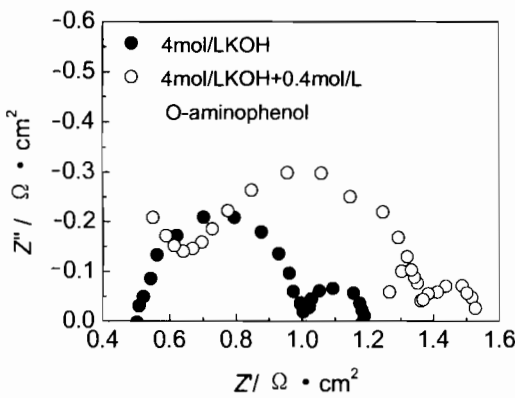


Fig. 5 EIS for Al - anode, T = 25°C

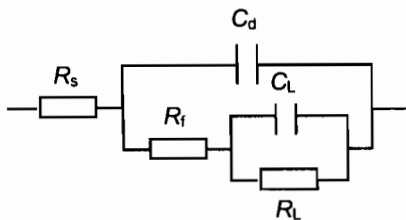
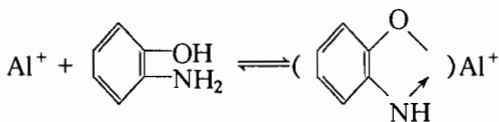


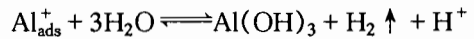
Fig. 6 Equivalent circuit of EIS for Al - anode

良好的配位体^[9],能够在铝阳极表面的活性点上吸附,形成一层亚稳态结构层(图 4),使邻胺基苯酚具有较强的吸附力.随着邻胺基苯酚浓度的增加,抑氢剂在金属表面的吸附量增加,对基体金属的包覆更加紧密,裸露于介质中的活性点数量减少,更好的阻止了铝的自腐蚀,析氢量也越小.而且当邻胺基苯酚与低价铝离子作用生成配合物时,存在着如下的动态平衡,如式:



当邻胺基苯酚的浓度增加时,有利于上式向右移动,

使铝基体表面溶解下来的低价铝离子与抑氢剂发生反应的数量增多,从而使得直接与水反应的 Al^+ 减少,进而动态反应向左移动,如式:



抑制了低价铝离子继续与水反应而导致的析氢,减轻了铝的自腐蚀.当浓度达到一定的值时,抑氢剂在金属表面的吸附达到饱和,浓度再增加,抑氢效果增加甚微.

图 5 为自腐蚀条件下铝阳极在不同介质中的交流阻抗图谱.图中显示两种介质中铝阳极的 EIS 图形状相似,均显示了 2 个半圆弧,说明邻胺基苯酚的引入没有改变铝阳极在碱性介质中的反应机理这与由析氢曲线得出的结论是一致的.图中高频区容抗弧是反映了金属腐蚀反应的转移电阻(R_f)与界面双电层电容(C_d)^[10],低频区出现容抗弧是由于铝表面存在着一层表面吸附膜,铝合金溶解后形成的铝离子与介质中的 OH^- 或抑氢剂分子结合成絮状的产物膜.用 Zsimpwin 分析软件及其等效电路代码 $R(C(R(CR)))$ (图 6)拟合 EIS 图的高频容抗弧,得出的铝阳极反应的转移电阻 R_f 与界面双电层电容 C_d 见表 2.介质中引入邻胺基苯酚后表面吸附电阻 R_L ($0.67 \Omega \cdot \text{cm}^2$)比未引入前($0.012 \Omega \cdot \text{cm}^2$)增大了 50 多倍,吸附电容也明显减小,表明邻胺基苯酚在金属的表面确有吸附现象. R_f 在引入抑氢剂前后变化不大,表明邻胺基苯酚并未因在金属表面吸附而降低铝阳极的活性,故邻胺基苯酚可作为碱性介质中铝阳极的良好抑氢剂.

4 结论

(1) Al-0.2Ga-0.1Sn-1Mg 阳极在碱性介质中析氢电流密度随着极化电流密度的增加而降低,自腐蚀析氢呈现典型的正差异效应.

(2) 由于苯环、胺基、羟基等基团的存在,邻胺基苯酚易在铝阳极的表面吸附,使 OH^- 的吸附量降低,屏蔽了铝阳极的反应表面,溶解速率降低,析氢量减少,自腐蚀得到一定程度的抑制.随着邻胺基苯酚浓度的提高,其在金属表面的吸附量增加,对铝阳极的自腐蚀抑氢作用随之增强,当浓度为 0.4 mol/L 时,抑制析氢的同时保证了阳极活性,效果达到最佳.

参考文献:

- [1]Zhang X, Gu Z M, Tao Y C. Development of electrochemical cells based on aluminum[J]. Modern Chemical Industry, 1998, 10:9 - 11
(张曦, 顾志忙, 陶映初. 铝化学电源研究进展[J]. 现代化工, 1998, 10:9 - 11)
- [2]Alcan J A. European Patent 0358335[P]. 1989 - 08 - 08
- [3]Werner Boehnstedt. The influence of electrolyte additive on the anodic dissolution of aluminum in alkaline solution [J]. J. Power Sources, 1980, 5:245 - 253
- [4]MacDonald D D, Real S, Urquidi - MacDonald M. Evaluation of alloy anodes for aluminum - air batteries III. mechanisms of activation, passivation, and hydrogen evolution [J]. J. Electrochem. Soc., 1988, 135(10):2397 - 2409
- [5]Brown O R, Whitley S. Electrochemical behavior of aluminum in aqueous caustic solutions[J]. Electrochim. Acta, 1987, 32(4): 545 - 556
- [6]Tuck C D S, Hunter J A. The electrochemical behavior of Al - Ga alloys in alkaline and neutral electrolytes[J]. J. Electrochem. Soc., 1987, 134(12):2970 - 2981
- [7]MacDonald D D, Lee K H, Moccari A. Evaluation of alloy anodes for aluminum - air batteries: corrosion studies[J]. Corros. Sci., 1988, 44(9):652 - 657
- [8]MacDonald D D, English C. Development of anodes for aluminium/air batteries - solution phase inhibition of corrosion[J]. J. Appl. Electrochem., 1990, 20:405 - 417
- [9]Monticeli C, Brunoro G, Frignani A, et al. Surface - active substance as inhibitors of localized corrosion of the aluminum alloy AA6351 [J]. Corros. Sci., 1991, 32:693 - 705
- [10] Yan L J, Lin H C. The effect of inhibition for pyruvic acid in the system of Fe/H₂SO₄ + H₂[A]. The Eleventh National Scientific Seminar Thesis Comment Meeting on Inhibitor [C]. Shenzhen, 1999, 11:18 - 20
(闫丽静, 林海潮. 丙炔醇在 Fe/H₂SO₄ + H₂S 体系中缓蚀作用的研究[A], 第十一届全国缓蚀剂学术讨论会论文集[C]. 深圳, 1999, 11:18 - 20)

INHIBITING H₂ - EVOLUTION FOR O - AMINOPHENOL ON THE SYSTEM OF Al - Ga - Sn - Mg/KOH

ZHANG Yan, SONG Yusu

(The College of Arts and Sciences, Naval University of Engineering, Wuhan 430033)

Abstract: The effect of inhibiting H₂ - evolution for O - aminophenol on Al - alloy anode in 4 mol/L KOH was studied by galvanostatic gathering volumes of hydrogen evolution and stable state polarization curves and electrochemical impedance spectrum. The mechanism of inhibiting H₂ - evolution for O - aminophenol was studied also in this paper. The results show that the self - dissolution of Al - anode is very heavy, and the H₂ - evolution quantity manifested typical "positive difference effect". O - aminophenol including phenyl, amidocyanogen and hydroxyl absorbs easily on the surface of metal, which decreases the absorption quantity of OH⁻ on the surface of Al - anode and the volumes of hydrogen evolution. The performance of Al - Ga - Sn - Mg does not get poorer and the "positive difference effect" of Al - anode does not change, which manifest O - aminophenol to be an appropriate inhibitor in this system.

Key words: Al - alloy anode, O - aminophenol, inhibiting H₂ - evolution, potassium hydroxide solution