

植酸盐缓蚀剂及其机理研究

赵地顺, 刘会茹, 徐智策, 庞登甲, 王春芳

(河北科技大学化学与制药工程学院, 石家庄 050018)

摘要 在研究锌锰干电池缓蚀剂的基础上, 筛选出了缓蚀效果较好的植酸盐缓蚀剂。实验结果表明, 植酸盐的最佳质量分数为 0.01%。用循环伏安仪和交流阻抗进一步对其缓蚀机理进行了研究, 得出植酸盐的缓蚀机理为化学吸附过程。

关键词 极化曲线; 循环伏安; 交流阻抗; 缓蚀剂; 缓蚀机理

中图分类号 O 636 **文献标识码** A **文章编号** 0251-0790(2005)02-0334-03

缓蚀剂作为一种经济有效的防护技术广泛地用于化工、石油、能源、交通、机电和建筑等工业领域, 并在某些工业生产中成为不可取代的重要防护措施, 其作用功能和应用范围也不断拓宽^[1]。随着环境保护意识的增强, 对化学电源锌锰干电池中代汞缓蚀剂的研究发展较快^[2,3]。自 1868 年以来, 锌锰干电池一直采用汞作为缓蚀剂, 汞对环境的污染早在 20 世纪 80 年代就受到全世界的关注。发达国家在 20 世纪 90 年代初就立法禁止含汞电池的生产与销售。我国也制定了电池产品实现低汞、无汞化的具体措施。本文在对导电高分子材料研究的基础上^[4-7], 开展了锌锰干电池中代汞缓蚀剂的研究^[8,9], 筛选出了缓蚀效果较好的植酸盐缓蚀剂, 并研究了其缓蚀机理。

1 实验部分

1.1 药品和仪器

氯化锌(分析纯), 氯化铵(分析纯), 植酸盐(化学纯), 苯并三氮唑(化学纯), 8-硝基喹啉(化学纯), 丁炔二醇(化学纯), 尼纳尔, Se-11 和 Se-15(化学纯), CHG(化学纯), 高温缓蚀剂(化学纯), TX-10(化学纯)和锌片。MCP-1 型恒电位仪(天津电子仪器厂), Model 263A 型循环伏安仪(美国 Perkin Elmer, 扫描速度: 100 mV/s, 扫描范围: 0~ 1.5 V, 坐标轴: $x = 0.1 \text{ mV/s}$, $y = 0.15 \text{ mV/s}$, 电流: 1 μA , 电位: 0~ 1.5 V), 5210 交流阻抗谱仪(美国 Perkin Elmer)。

1.2 电极的制作和缓蚀剂溶液的配制

取一锌片将其截成若干个长 10 mm, 宽 5 mm 的小块, 取一段铜导线将其截成若干长 150 mm 小段作为锌电极的导线, 将小锌片和铜导线用焊锡焊好, 用环氧树脂将小锌片焊锡的一面封好, 放到通风处固化, 然后分别用 1 000, 1 500 和 2000# 水砂纸打磨锌片的另一面, 使锌片保持光亮、平整。最后用水和丙酮分别冲洗, 消除锌表面的油污。

取一定量的缓蚀剂和电解液(含有 1.14 mol/L ZnCl₂, 4.67 mol/L NH₄Cl 溶液), 配制成标准溶液。使用时, 先取少量的标准溶液, 然后再加电解液, 配成所需浓度的缓蚀剂溶液。

1.3 极化曲线的测试

实验采用三电极体系, 研究电极为锌电极, 面积约 0.5 cm², 对电极为铂电极, 参比电极为饱和甘汞电极, 用控制电压的方法分别测量锌在含各种缓蚀剂的电解液中的阴阳极极化曲线。根据公式 $\eta = (I_0 - I_1)/I_0 \times 100\%$ (式中, I_0 为空白电解液的电流; I_1 为加有缓蚀剂电解液的电流) 计算缓蚀效率 η 。

1.4 机理研究

用循环伏安仪测循环伏安曲线, 对电极和参比电极同上。工作电极制备方法同上, 面积为

收稿日期: 2004-01-08

基金项目: 河北省自然科学基金(批准号: 598184)资助

联系人简介: 赵地顺(1945 年出生), 男, 教授, 博士生导师。主要从事清洁能源化工研究。E-mail: zhao_dsh@hebust.edu.cn



0.5 cm². 测定同一扫描速度下不同浓度缓蚀剂的循环伏安曲线

2 结果与讨论

2.1 缓蚀剂的筛选

各种缓蚀剂的缓蚀效率和最佳质量分数见表 1. 从表 1 可以看出, 植酸盐的缓蚀效率较高, 而 XJKL + 乙二醇因其溶解性的限制而失去工业应用价值, 因此, 植酸盐是一种较为理想的缓蚀剂

Table 1 Inhibiting efficiency and the best mass fraction of each inhibitor

Inhibitor	Inhibiting efficient (%)	w (%)	Inhibitor	Inhibiting efficient (%)	w (%)
Ninol	72.30	0.020	Propenyl thiourea	65.63	0.015
XJKL + glycol	94.50	0.010 + 0.010	BH-4	57.20	0.005
TX-10	56.25	0.010	Sodium phosphate	57.31	0.010
1-Propynol	45.68	0.010	Inhibitor at high temperature	71.5	0.015
SbCl ₂	27.12	0.020	CHG	27.23	0.015
CeCl ₂	11.50	0.010	Se-15	57.23	0.025
Phosphate	55.26	0.010	PEG(2M)	43.50	0.015
Plant acid salt	83.27	0.015	PEG(400)	27.33	0.010
1,3-Butynediol	71.42	0.010			

2.2 循环伏安曲线的测定

为验证不同浓度的植酸盐的缓蚀效果, 分别做了质量分数为 0.005%, 0.010%, 0.015%, 0.020% 和 0.025% 的植酸盐在同一条件下的循环伏安曲线见图 1. 图 1 中从左到右是向负极扫描, 返回时是向正极扫描. 下方曲线为还原曲线, 上方曲线为氧化曲线. 可以看出, 质量分数为 0.005% 的植酸盐的循环伏安曲线上有较明显的还原峰和氧化峰, 说明该质量分数的缓蚀剂对锌的缓蚀效果较差. 当质量分数增大时, 缓蚀效果明显提高, 尤其是当质量分数为 0.010% 时, 循环伏安曲线较平滑, 还原峰和氧化峰不明显, 说明缓蚀效果很好. 当质量分数再增大时, 出现了还原峰, 并且随着质量分数的增大, 还原峰的峰电位变化不大, 说明质量分数再增大时, 对锌的缓蚀效果变化不大. 从图 1 还可看出, 锌在不同浓度时的还原电位分别为 4.8, 4.9, 5.0, 5.1 和 5.3 V. 其关系图见图 2. 从图 2 可看出, 缓蚀剂植酸盐的质量分数与锌的还原电位近似呈线性关系. 随着浓度的增加, 锌的还原电位增大, 即锌的还原峰右移, 说明随着浓度的增大, 锌不易还原.

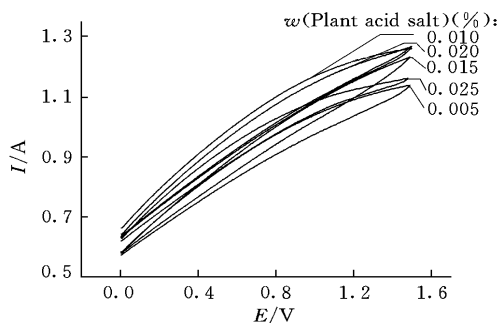


Fig 1 The cyclic voltammograms of plant acid salt

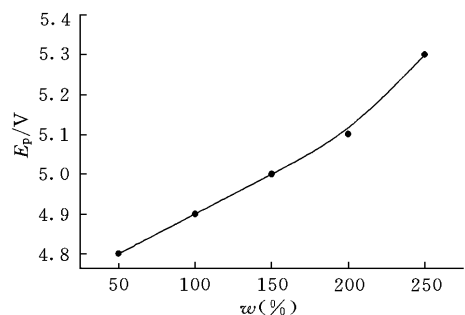


Fig 2 The relationship of plant acid salt mass fraction and zinc reduction potential

2.3 交流阻抗的测定

为分析植酸盐在锌表面的吸附类型和研究其缓蚀效果, 分别测定了空白电解液和加有缓蚀剂植酸盐的电解液的交流阻抗, 结果如图 3 所示. 从图 3 可以看出, 在高频内阻抗谱是由电荷的传输引起的, 而植酸盐的高频弧的半径远远大于空白溶液的半径, 说明电荷传输的阻力大幅度增加, 由此可以得出, 植酸盐对锌起到很好的缓蚀作用.

2.4 缓蚀机理分析

植酸的结构式见 Scheme 1. 植酸盐为环己六醇六磷酸钠或钾盐, 分子式为 X₃C₆H₁₅O₂₄P₆, X 为钠或

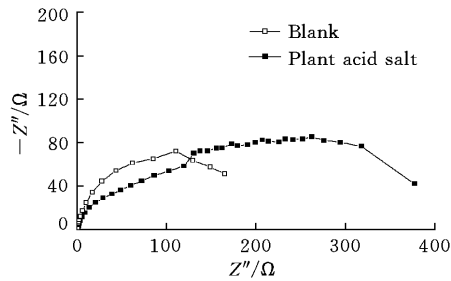
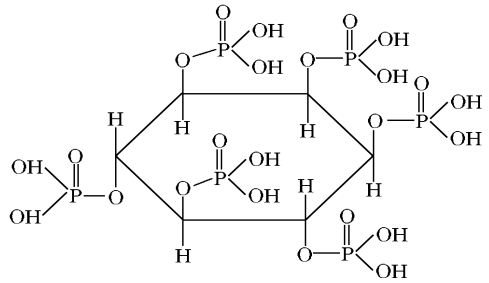


Fig 3 The impedance curve of electrolyte solution and plant acid salt



Scheme 1 The structure of plant acid salt

钾 从其结构看出,植酸盐分子中具有能同金属络合的 24 个氧原子,9 个羟基和 6 个磷酸基,含有可解离的氢离子,因此植酸盐是一种少见的金属多齿螯合剂。当与金属络合时,易形成多个螯合环,所形成的络合物稳定性极强,植酸根离子对锌有较强的络合能力,形成的络合物在锌的表面形成保护膜,从而抑制了锌的腐蚀。另外,由于极性基团数目较多,更易提供电子,使化学吸附增强,缓蚀效果提高。从阻抗谱(图 3)可以看出,植酸盐有 1 个低频弧和 1 个高频弧,高频弧是由电荷传输引起的,说明加入缓蚀剂改变了电极表面的电化学反应,也就是说植酸盐的缓蚀效果是由化学吸附产生的。

参 考 文 献

- [1] L N Chao-Hai(林朝海). Corrosion Science and Protection Technology(腐蚀科学与防护技术)[J], 1997, 9(4): 308—313
- [2] WANG Jin-Liang(王金良). Battery Industry(电池工业)[J], 2000, 5(3): 99—104
- [3] GAO Cui-Qin(高翠琴), ZHOU Yun-Hong(周运鸿), YANG Jing(杨静) *et al.* Chinese J. Power Sources(电源技术)[J], 1997, 21(2): 47—52
- [4] ZHAO Di-Shun(赵地顺), ZHANG Xing-Chen(张星辰), ZHOU Qing-Ze(周清泽). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 1999, 20(5): 768—771
- [5] ZHAO Di-Shun(赵地顺), ZHANG Xing-Chen(张星辰), ZHOU Qing-Ze(周清泽). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2000, 21(5): 794—796
- [6] ZHAO Di-Shun(赵地顺), ZHANG Xing-Chen(张星辰), ZHOU Qing-Ze(周清泽). J. Funct. Polym. (功能高分子学报)[J], 1999, 12(2): 160—164
- [7] ZHAO Di-Shun(赵地顺), SUN Feng-Xia(孙凤霞), ZHANG Xing-Chen(张星辰) *et al.* J. Funct. Polym. (功能高分子学报)[J], 2000, 13(12): 469—475
- [8] ZHAO Di-Shun(赵地顺), LIU Hui-Ru(刘会茹), XU Zhi-Ce(徐智策) *et al.* Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2004, 25(4): 725—728
- [9] ZHAO Di-Shun(赵地顺), LIU Hui-Ru(刘会茹), ZHANG Shu-Lin(张树林) *et al.* CN 1404180A [P], 2003

Plant Acid Salt Inhibitor and Its Inhibiting Mechanism

ZHAO Di-Shun^{*}, LIU Hui-Ru, XU Zhi-Ce, PANG Deng-Jia, WANG Chun-Fang

(School of Chemical and Pharmaceutical Engineering,

Hebei Institute of Science and Technology, Shijiazhuang 050018, China)

Abstract The selected inhibitor of plant acid salt has a higher inhibiting efficiency on the basis of the study of inhibitor in zinc-manganese battery. The experimental results show that the inhibiting effect is the best when its mass fraction is 0.01%. The inhibiting mechanism was studied by measuring cyclic voltammogram and the circuit impedance curves. The result shows that the inhibiting mechanism of plant acid salt is a chemical adsorption process.

Keywords Polarization curve; Cyclic voltammetry; Alternating-current impedance; Inhibitor; Inhibiting mechanism

(Ed : S, X)