

氨基硫脲对锌在氯化铵介质中的缓蚀作用及其吸附行为*

王建明 林 广 陆 勇 乔亦男 张鉴清 曹楚南

(浙江大学化学系 杭州 310027)

摘要 采用失重、腐蚀电位测试、交流阻抗等方法研究了氨基硫脲 (TSC) 对锌在 26% 氯化铵介质中的缓蚀作用机理。研究表明, TSC 对锌在氯化铵中的腐蚀有较好的抑制作用, 其作用机制为几何覆盖效应。TSC 在锌表面的吸附近似符合 Langmuir 等温式。

关键词 氨基硫脲, 氯化铵, 锌, 缓蚀

1 引言

酸性锌锰干电池由于价格低廉、电性能较好, 至今仍是一次电池中使用最广的。但在酸性锌锰电池中, 为了抑制锌的自放电, 常常加入一定量的汞。在环境保护意识越来越强烈的今天, 电池无汞化成为迫在眉睫的问题。国内外很多学者在寻找弱酸性介质中代汞缓蚀剂方面已做了许多有意义的工作^[1~3], 但对缓蚀剂的作用机理尚缺乏深入的研究。本工作在考察氨基硫脲缓蚀行为的基础上, 较深入地研究了其吸附规律和缓蚀作用机理。

2 实验方法

2.1 失重法

腐蚀介质为 26% 的除氧氯化铵溶液, pH 值为 5.1, 试片为 30×30×3mm 的铸态高纯锌 (99.995%)。试片经 800# 砂纸打磨、蒸馏水清洗、丙酮除油、冷风吹干后, 称重。对每种体系均随机选取三块平行试片, 悬挂于盛有 150ml 腐蚀介质的广口瓶中, 用松香与石蜡涂封瓶口, 置于恒温水浴中。经过 96 小时后取出试样, 经适当处理后, 洗涤、吹干、称重。实验温度为 35±1°C。

2.2 电化学性能测试

电化学测试采用三电极体系。研究电极为 φ10mm 的圆柱状高纯锌, 除工作端面外, 用环氧树脂涂封。测试前, 电极经 800# 砂纸打磨、蒸馏水清洗、丙酮除油。辅助电极为铂片, 参比电极为饱和甘汞电极。实验温度为 25±0.5°C。所用化学试剂均为分析纯, 溶液由蒸馏水配制, 均经通氮气除氧。

* 国家自然科学基金 (批准号: 59701008), 浙江省自然科学基金和金属腐蚀与防护国家重点实验室联合资助项目
1998-03-02 收到 1998-06-01 收到修改稿

电化学阻抗谱测试系统主要由 SI1287 恒电位仪、1250 频响分析仪、微机及相应软件组成。激励信号是幅值为 5mV 的正弦波, 频率测试范围为 100kHz~0.003Hz。

3 结果与讨论

3.1 失重法与电化学测试结果

图 1 示出锌在含不同浓度氨基硫脲的 26% 氯化铵溶液中的失重试验结果。从图中可以看出, 当氨基硫脲浓度较低 ($C < 0.2\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) 时, 锌片失重量随添加剂浓度的增加迅速下降; 而当其浓度大于 $0.2\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 失重量几乎保持不变。这表明氨基硫脲对锌在氯化铵介质中的腐蚀有明显的抑制作用, 且随其浓度的增加缓蚀效果增强。

图 2 示出锌电极的腐蚀电位 (E_{corr}) 与 26% 氯化铵溶液中氨基硫脲浓度的关系。溶液中加入氨基硫脲后, 缓蚀体系的腐蚀电位与空白体系相比变化不大。考虑到实验误差等因素, 可以认为腐蚀电位基本保持不变。根据曹楚南^[5]关于缓蚀剂的理论, 可以推测氨基硫脲对锌在氯化铵介质中的缓蚀作用类型可能属于覆盖效应。

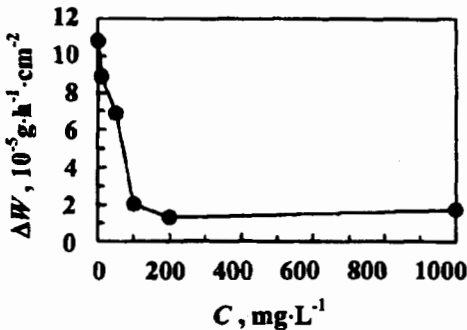


Fig.1 Plot of ΔW of zinc vs. concentration of TSC in 26% NH_4Cl

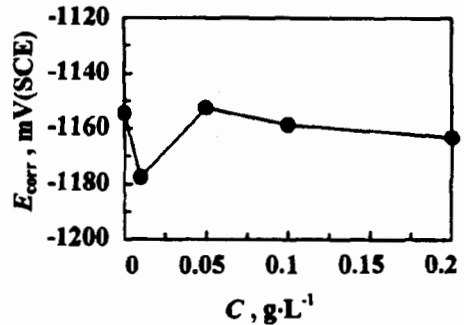


Fig.2 Plot of E_{corr} of zinc vs. concentration of TSC in 26% NH_4Cl

图 3 是锌电极在含与不含氨基硫脲的 26% 氯化铵溶液中的电化学阻抗谱 (EIS)。由图可知, 空白和缓蚀体系的电化学阻抗谱形状非常相似, 在高频区表现为容抗行为, 在低频区谱线出现回收现象, 可能含有一定的感抗成分。低频区谱线的回收现象可能与锌电极表面膜的形成有关, 而高频区的容抗弧则由电化学反应电阻 (R_t) 和界面双层电容 (C_{dl}) 的驰豫过程所引起。对比锌在空白和缓蚀体系中的电化学阻抗谱可知, 在溶液中加入氨基硫脲

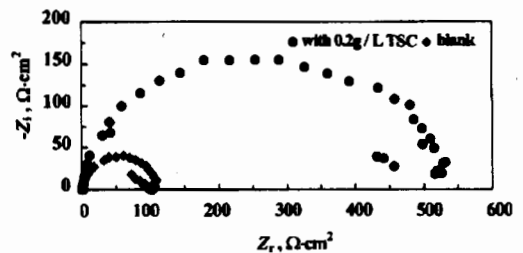


Fig.3 EIS of Zn in 26% NH_4Cl

使电化学反应电阻 (R_t) 增大, 即抑制锌的腐蚀, 而阻抗谱形状的相似性表明氨基硫脲对锌在氯化铵溶液中的缓蚀作用可能属于覆盖效应。应用 EQUIVCRT 软件对阻抗谱的高频容抗进行拟合, 所得参数列于表 1 中。随着溶液中 TSC 浓度的增大 ($C_{\text{TSC}} = 1.0\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 除外), R_t 逐渐增大, C_{dl} 逐渐减小, 这表明氨基硫脲对锌在氯化铵溶液中腐蚀的抑制作用随其浓度的

增加而加强。

Table 1 R_t & C_{d1} of Zn in 26% NH_4Cl with various concentration of TSC

$C_{\text{TSC}}(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	0	0.01	0.05	0.1	0.2	1.0
$R_t(\Omega\cdot\text{cm}^2)$	110.3	159.6	295.3	381.2	494.8	430.6
$C_{d1}(\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2})$	305	238	178	154	139	214

3.2 氨基硫脲的缓蚀作用类型

根据失重可按式计算缓蚀效率 (η):

$$\eta = 1 - \Delta W / \Delta W^0 \quad (1)$$

式中 ΔW 、 ΔW^0 分别表示锌在缓蚀和空白溶液中的失重量, 而且根据阻抗测试结果, η 则可按式计算^[4]:

$$\eta = 1 - R_t^0 / R_t \quad (2)$$

式中 R_t^0 、 R_t 分别表示锌在空白和缓蚀溶液中的电化学反应电阻。

假如 TSC 在电极表面的吸附属于覆盖效应, 则其在锌表面的覆盖度 (θ) 等于其缓蚀效率 (η), 而且可用下式计算^[5]:

$$\theta = (C_{d1}^0 - C_{d1}) / (C_{d1}^0 - C_{d1}^s) \quad (3)$$

式中 C_{d1}^0 和 C_{d1} 分别是空白溶液和加有缓蚀剂溶液中电极的界面电容, C_{d1}^s 则为缓蚀剂在电极表面达到饱和和吸附 ($\theta=1$) 时的双层电容。虽然较难测得 C_{d1}^s 的准确数值, 但是对于确定的体系, C_{d1}^0 和 C_{d1}^s 都为常数, 因此可求得相对覆盖度 μ ^[5]:

$$\mu = \lambda\theta = 1 - C_{d1} / C_{d1}^0 \quad (4)$$

其中常数 $\lambda = 1 - (C_{d1}^s / C_{d1}^0)$ 。

对于氨基硫脲浓度较低 ($C \leq 0.2 \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) 的体系, 应用表 1 中的 C_{d1} 数值, 根据 (4) 式计算其在锌表面的相对覆盖度 (μ), 并以覆盖度 μ 对缓蚀效率 η (由交流阻抗实验测得) 作图 (见 Fig.4)。由图可见, μ 与 η 呈直线关系, 且直线通过原点。由直线方程, 可求得 TSC 在锌表面饱和吸附 (即 $\theta=1$) 时, $C_{d1}^s=94.5\mu\text{F}$ 。这就通过实验证实了 μ 与 η 成正比关系, λ 为常数, 即前面的假设是正确的, 氨基硫脲对锌的缓蚀作用类型属于覆盖效应^[5]。

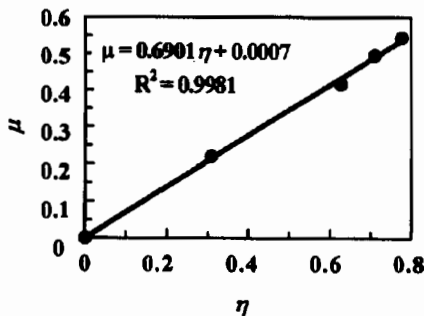


Fig.4 Plot of relative coverage μ vs. inhibition efficiency η

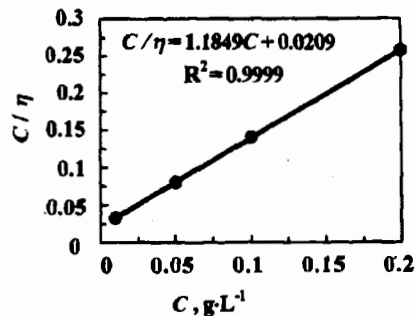


Fig.5 Plot of C/η vs. concentration of TSC

3.3 吸附等温式

上述讨论表明, TSC 的缓蚀作用类型为覆盖效应, 这种情况下, 覆盖度 θ 就等于缓蚀效率 η . 假设低浓度 ($C \leq 0.2\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) 下, 氨基硫脲在锌表面的吸附规律符合 Langmuir 等温式, 即:

$$\theta = KC/(1 + KC) \quad (5)$$

式中 K 为吸附系数, K 的大小表示吸附的强弱. C 为缓蚀剂的浓度, 由于 $\theta = \eta$, 上式可变形为:

$$C/\eta = 1/K + C \quad (6)$$

用表 1 中交流阻抗测得的数据, 以 C/η 对 C 作图 (见 Fig.5), 所得直线的相关系数平方为 0.9999, 可见实验点之间有很好的线性关系, 但是, 直线的斜率为 1.18, 而 Langmuir 方程的斜率应为 1, 这说明上述假设与实际情况还存在一定的偏差. 这一点是可以理解的^[6]. Langmuir 等温式是在假设固体表面完全均匀、添加剂为单层吸附且覆盖度较小等理想条件下得出的; 而锌与腐蚀介质构成的体系较为复杂, 考虑到锌表面状态不可能完全一致、缓蚀剂在溶液中可能生成胶团以及实验误差等因素, 可以认为 TSC 在锌表面的吸附近似符合 Langmuir 等温式.

4 结论

失重和电化学实验表明: 氨基硫脲对锌在 26% 氯化铵溶液中的腐蚀有较强的抑制作用, 且缓蚀作用随其浓度的提高而增强; 腐蚀电位几乎不随缓蚀剂含量的变化而改变; 锌电极在空白和缓蚀溶液中的电化学阻抗谱形状相似. 对上述实验结果进行分析表明, 氨基硫脲对锌在氯化铵溶液中的缓蚀作用属于覆盖效应, 在较低的浓度范围内 ($C \leq 0.2\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), 其在锌表面的吸附近似符合 Langmuir 等温式.

参 考 文 献

- 1 Hang C B, Yang N F, Cao X J, Shi F H. J. Power Source, 1993, 45: 169
- 2 Stupnisek-Lsac E, Kausunic D, Vonkopic-Frac J. Corr. Sci., 1995, 51(10): 767
- 3 Allali A G, Moustafa H. J. Appl. Electrochem., 1992, 22: 644
- 4 曹楚南. 材料保护, 1990, 23(1): 40
- 5 Cao C N. Corr. Sci., 1996, 38(12): 2073
- 6 木冠南. 物理化学学报, 1989, 5(5): 546

INHIBITION EFFECT AND ADSORPTION BEHAVIOR OF THIOSEMICARBAZIDO ON ZINC IN AMMONIUM CHLORIDE SOLUTION

WANG Jian-ming LIN Guang LU Yong QIAO Yi-nan
ZHANG Jian-qing CAO Chu-nan

(Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

ABSTRACT

The corrosion behavior of zinc in ammonium chloride solution with thiosemicarbazido(TSC) was studied by means of corrosion potential measurement, electrochemical impedance spectroscopy and weight-loss method. The experimental results showed that TSC had remarkable inhibition effect on the corrosion of zinc in 26% ammonium chloride solution. The inhibition efficiency of the TSC increased with the increase in its concentration up to $0.2\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. The inhibition of TSC for zinc was found to be the geometric blocking effect, and its adsorption isotherm approximately followed Langmuir isotherm equation.

KEY WORDS Thiosemicarbazido, Ammonium chloride solution, Zinc, Inhibition