

# مطالعه الکتروشیمیایی اثر بازدارندگی نمک تارتارات بر خود خوردگی آلومینیم خالص در محلول پتاسیم هیدروکسید باتری های آلومینیم - هوا

علی حسنزاده<sup>۱\*</sup>، امید طائری<sup>۲</sup>، فاطمه راوری<sup>۳</sup>

<sup>۱</sup> دانشیار، گروه شیمی فیزیک، دانشکده علوم و شیمی، دانشگاه ارومیه، ارومیه، ایران

<sup>۲</sup> گروه شیمی، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران

<sup>۳</sup> استادیار، گروه شیمی، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران

\* نویسنده مسئول: a.hassanzadeh@urmia.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۹/۰۱/۱۳ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹/۰۴/۱۷

## چکیده

در این کار تحقیقی، خود خوردگی فلز آلومینیم خالص (بعنوان آند باتری های آلومینیم - هوا) در محلول یک مولار پتاسیم هیدروکسید در حضور و در غیاب نمک پتاسیم سدیم تارتارات چهار آبه در دمای سی درجه سانتی گراد بررسی شده است. از آنجائیکه واکنش خود خوردگی آلومینیم (که همراه با آزاد شدن هیدروژن است) باعث از بین رفتن آلومینیم در محیط های قلیایی می شود و بنوبه خود باعث کاهش توان باتری می گردد، افزودن بازدارنده ها به الکترولیت موثرترین روش برای حل این مشکل است. در این مطالعه، خود خوردگی فلز آلومینیم با افزودن بازدارنده به الکترولیت با بهره گیری از روش های الکتروشیمیایی شامل نمودارهای پلاریزاسیون، منحنی های امپدانس و میکروسکوپ الکترونی روبشی مطالعه و ارزیابی شده است. نتایج حاصل نشان دهنده روند افزایش بازدارندگی تارتارات با افزایش غلظت در خوردگی آندی آلومینیم می باشد که این روند در غلظت بهینه، به ماکزیمم مقدار خود می رسد. بازدارندگی نمک تارتارات به جذب سطحی آن بر روی آلومینیم ارتباط داده شد و در ادامه، جذب سطحی بازدارنده بر سطح فلز آلومینیم با الگوی لانگمویر مطابقت داده شد و پارامترهای ترمودینامیکی از قبیل ثابت تعادل (۵۰۰) و تغییرات انرژی آزاد گیبس استاندارد جذب سطحی (۳۱/۵۷- کیلوژول بر مول) محاسبه گردید.

**کلیدواژه:** باتری های آلومینیم - هوا؛ بازدارنده خوردگی؛ منحنی های پلاریزاسیون؛ منحنی های امپدانس الکتروشیمیایی؛

# Electrochemical Study of Inhibitory Effect of Tartrate Salt on Self-Corrosion of Pure Aluminum in Potassium Hydroxide Solution of Aluminum-Air Batteries

A. Hassanzadeh<sup>1\*</sup>, O. Taeri<sup>2</sup>, F. Ravari<sup>3</sup>

1 Associated Professor, Department of Physical Chemistry, Faculty of Science and Chemistry, Urmia University, Urmia, Iran

2 Department of Chemistry, Payam-e-Noor University Tehran, Iran

3 Assistant Professor, Department of Chemistry, Payam-e-Noor University Tehran, Iran

\*Corresponding Author: a.hassanzadeh@urmia.ac.ir

Submission: 2020, 04, 23 Acceptance: 2020, 07, 27

## Abstract

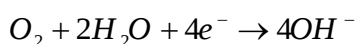
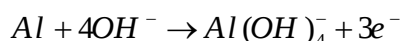
In this research, the corrosion of pure aluminum (as anode of aluminum-air batteries) in 1 M of potassium hydroxide solution in the presence and absence of potassium sodium tartrate tetra hydrate at 30 °C was investigated. Since the self-corrosion reaction of aluminum which accompanied with hydrogen release, causes aluminum to corrode in alkaline environments which in turn reduces battery power, adding inhibitors to the electrolyte is the most effective way to solve this problem. The corrosion study of aluminum has been performed by adding inhibitors to the electrolyte using electrochemical and spectroscopic methods including study of polarization diagrams, impedance curves, X-ray analysis and scanning electron microscopy. The results show increase in corrosion reduction process of aluminum sheet with increasing inhibitor concentration, which has the highest value at optimum concentration. In addition, the surface adsorption of inhibitors onto the aluminum was matched with the Langmuir adsorption isotherms. Thermodynamic parameters of adsorption such as equilibrium constant (5000) and standard Gibbs free energy change (-31.57 kJ/mole) were also calculated.

**Keywords:** Aluminum-air batteries; Corrosion inhibitor; Polarization curves; Electrochemical impedance curves;

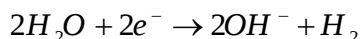
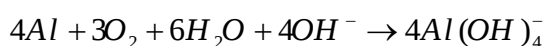
## ۱- مقدمه

دنیای امروزی در مرحله گذار از انرژی های سوخت فسیلی به عنوان انرژی پایه به سمت انرژی های پاک و تجدید پذیر می باشد، این ضرورت بدلیل نیاز زیستگاه بشر امروزی به کاهش آلودگی های محیط زیستی بوده و از اینرو نیاز به تکنولوژی های نوین جهت ذخیره سازی انرژی های پاک، ایمن و در دسترس بیش از پیش احساس می شود. در میان این انرژی ها، باتری های الکتریکی قابل حمل در وسایل نقلیه نقش به سزایی ایفا می کنند. باتری های لیتیومی به دلیل چگالی انرژی پایین، کم بودن مقدار لیتیم در کره زمین و نیاز بالای انرژی در وسایل نقلیه، انتظارات را بر آورده نمی سازند. بنابراین داشتن استراتژی نوین و جایگزین جدید برای انرژی های قابل ذخیره که کاربردهای صنعتی روز دنیا را تامین نماید، مورد نیاز می باشد. در این میان باتری های فلز - هوا به دلیل داشتن چگالی انرژی بالا و قابلیت های دیگر، مورد علاقه فراوان جهت توسعه در صنایع مختلف از جمله خودرو، سفینه های هوایی، دریایی و کشتی ها می باشند. تاکنون انواع مختلفی از باتری های فلز - هوا از قبیل لیتیم - هوا، سدیم - هوا، پتاسیم - هوا، روی - هوا، منیزیم - هوا و آلومینیم - هوا مطالعه شده اند. در این میان باتری های آلومینیم - هوا کاربردهای وسیعی در ذخیره انرژی دارند. این باتری ها در آینده به دلیل قیمت پایین و ظرفیت انرژی ویژه  $2/98 \text{ (Ah/g)}$  خیلی بیشتر از منیزیم - هوا با ظرفیت انرژی ویژه  $2/20 \text{ (Ah/g)}$  و روی - هوا با ظرفیت انرژی ویژه  $2/75 \text{ (Ah/g)}$  کاربرد دارند [۱-۳]. علاوه بر این، آلومینیم یک فلز ارزان قیمت و دوست دار طبیعت با توانایی بازگشت به چرخه طبیعت بالا می باشد [۴]. باتری های آلومینیم - هوا دارای ولتاژ الکتریکی نظری  $2/75$  ولت نسبتاً بالا و دارای چگالی انرژی  $8/7 \text{ (kWh/kg)}$  می باشد که فراتر از باتری های لیتیومی می باشد [۴ و ۵]. باتری های آلومینیم - هوا از آند آلومینیومی، الکترولیتی مناسب و کاتد هوا تشکیل می شوند که معمولاً

الکتrolیت آن هیدروکسید سدیم، هیدروکسید پتاسیم و یا کلرید سدیم می باشد [۶]. واکنش های الکتروشیمیایی آندی و کاتدی در الکترودهای باتری های آلومینیم - هوا به ترتیب به صورت زیر می باشند:



همچنین برای واکنش کلی و خود خوردگی به ترتیب داریم:



به طور طبیعی آلومینیم خیلی خالص در آند باتری های آلومینیم - هوا استفاده می شود. از دیدگاه ترمودینامیکی آلومینیم خالص بعنوان آند در محلول های نمکی پتانسیلی معادل  $-1/66$  ولت و در محلول های قلیایی  $-2/55$  ولت تولید می کند. تشکیل لایه سطحی روئین منجر به جابجایی مثبت در پتانسیل خوردگی آلومینیم شده و فعالیت آن را کاهش می دهد [۷ و ۸]. بکارگیری آلومینیم خالص در باتری های آلومینیم - هوا نیازمند الکترولیتی است که در آن لایه سطحی مزاحم تشکیل نشود لذا بایستی از محلول قلیایی استفاده شود ولی در محلول های قلیایی واکنش خود خوردگی آلومینیم با آزاد شدن گاز هیدروژن واکنشی مزاحم بوده و این واکنش باعث از بین رفتن سریع تر آند می گردد. افزودن بازدارنده ها به الکترولیت موثرترین روش برای حل این مشکل است. مکانیزم بازدارندگی با جذب سطحی مولکول های بازدارنده بر سطح آلومینیم مرتبط بوده که منجر به کندی آزاد شدن هیدروژن و کاهش واکنش خود خوردگی می گردد. محققین زیادی نقش بازدارنده ها را در خود خوردگی آلومینیم در محیط های متفاوت بررسی کردند که به شماری از این بازدارنده ها اشاره خواهیم کرد [۹ و ۳].

هانگ بین و همکارانش تاثیر افزودن بازدارنده ها را در الکترولیت های قلیایی بعنوان ساده ترین و در عین حال موثرترین روش در واکنش های خوردگی آلومینیم خالص در محیط های قلیایی را بررسی نموده و شیوه ای نوین در کاهش سرعت خود خوردگی آلومینیم در محیط های قلیایی ارائه کردند. آنها نشان دادند که افزودن استانات سدیم منجر به ایجاد بازدارنده های موضعی در سطح آلومینیم می نماید که به نوبه خود باعث کاهش میزان خود خوردگی می گردد [۹]. شاوو و همکارانش اثر بازدارندگی یون های تارتارات در حضور یون های کلسیم بر خوردگی آلومینیم فوق العاده خالص را با روش های کاهش وزن، نمودارهای تافلی، امپدانس و اندازه گیری میزان تصاعد گاز هیدروژن در غلظت نسبتاً بالای بازدارنده بررسی نمودند. آنها تاثیر بازدارندگی یون های تارتارات همراه کاتیون کلسیم بر خوردگی آلومینیم در محلول های یک و چهار مولار از پتاسیم هیدروکسید را از این طریق گزارش نمودند [۱۱ و ۱۰]. مقاومت در برابر خوردگی آلومینیم در محیط های قلیایی با تشکیل لایه ای که سطح فلز را می پوشاند، بهبود می یابد این لایه، عموماً لایه ای است نازک و غیر صیقلی که توسط محققین خیلی زیادی گزارش شده است [۱۷-۱۲]. در این تحقیق، عملکرد بازدارندگی نمک پتاسیم سدیم تارتارات چهار آبه در محلول یک مولار پتاسیم هیدروکسید بر خود خوردگی آلومینیم خالص در غلظت های پایینی از بازدارنده با روش های الکتروشیمیایی و تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی مطالعه شده است.

## ۲ - مواد و روش آزمایش

نمک های هیدروکسید پتاسیم و پتاسیم سدیم تارتارات تترا هیدرات از شرکت مرک آلمان خریداری شدند. اندازه گیری های پلاریزاسیون و امپدانس الکتروشیمیایی در یک سل سه الکترودی بزرگ با دستگاه پتانسیواستات-گالوانواستات اتولب

شرکت متروهم سوئسی انجام شد که در آن توری پلاتین بعنوان الکترود کمکی، کالومل اشباع بعنوان الکترود مرجع و صفحه آلومینیومی خالص بعنوان الکترود کار استفاده شده است. در سرتاسر مقاله تمامی مقادیر پتانسیل های اندازه گیری شده نسبت به الکترود مرجع کالومل اشباع گزارش شده اند. منحنی های پلاریزاسیون در محدوده پتانسیلی ۲- ولت تا ۱- ولت با سرعت روبش آندی یک میلی ولت بر ثانیه و با جاروب خطی ولتاژ حاصل شدند. اندازه گیری های امپدانس در محدوده فرکانسی ۱۰۰ کیلوهرتز تا ۱۰ هرتز با یک سیگنال تحریک کننده سینوسی با دامنه ۵ میلی ولت و با روبش فرکانسی از بالا به پایین حاصل شدند. تصاویر SEM قطعات الکترود کار توسط دستگاه Phenom-Prox گرفته شده اند. صفحه آلومینیم خالص الکترود کار با درصد خلوص ۹۹/۹۶ از شرکت مرک آلمان خریداری شده و مشخصات زیر را دارند.

| درصد وزنی | عنصر |
|-----------|------|
| ۰/۰۰۰۶    | Fe   |
| ۰/۰۰۵     | N    |
| ۰/۰۰۰۲    | As   |
| ۰/۰۰۵     | Cu   |
| ۰/۰۰۲     | Mn   |
| ۰/۰۲      | Si   |
| ۰/۰۰۵     | Zn   |
| باقیمانده | Al   |

### ۳ - نتایج و بحث

#### ۳-۱ - نمودارهای پلاریزاسیون

شکل ۱ منحنی های پلاریزاسیون آلومینیم خالص در غیاب و در حضور غلظت های مختلف بازدارنده در محیط قلیایی پتاسیم هیدروکسید ۱ مولار در دمای ۳۰ درجه سانتی گراد را نشان می دهد. همانگونه که از این منحنی ها مشاهده می شود پتانسیل خوردگی در محیط قلیایی با افزایش غلظت بازدارنده به سمت مقادیر پتانسیل های مثبت تر جابجایی پیدا کرده است این جابجایی همراه با کاهش شدت جریان خوردگی بوده است. میزان جابجایی منحنی های پلاریزاسیون در غلظت معینی به بیشترین مقدار خود می رسد که به آن غلظت بهینه گفته می شود و افزایش غلظت بازدارنده بیش از غلظت بهینه موجب تشدید خوردگی و جابجایی منحنی پلاریزاسیون به سمت پتانسیل های مقادیر منفی می گردد. بازدارنده ها هم می توانند در واکنش های آنودی و هم می توانند در واکنش های کاتدی بطور جداگانه و یا در هر دو واکنش بطور همزمان دخالت کرده و مکانسیم واکنش های الکترودی را تغییر دهند و معمولاً مورد دوم در عمل بیشتر دیده می شود. از دیدگاه تجربی [۱۸] دریک تقسیم بندی اگر جابجایی پتانسیل خوردگی بزرگتر از هشتاد و پنج میلی ولت باشد بازدارنده را از نوع بازدارنده کاتدی یا آنودی می گویند و اگر جابجایی پتانسیل خوردگی کمتر از هشتاد و پنج میلی ولت باشد بازدارنده را از نوع بازدارنده مخلوط می گویند. از آنجاییکه در این آزمایش جابجایی پتانسیل خوردگی در مورد نمک تارتارات، یکصد میلی ولت می باشد لذا می توان تارتارات را بازدارنده ای از نوع کاتدی یا آنودی در نظر گرفت. ولی از آنجاییکه جابجایی پتانسیل خوردگی به سمت پتانسیل های مثبت تر است نشان می دهد که تارتارات فقط در واکنش های آنودی تاثیر می گذارد. البته مکانسیم تاثیر این بازدارنده دقیقاً معلوم و شناخته شده نیست ولی بنظر می رسد که آنیون تارتارات ممکن است با جذب شدن بر روی مکان هایی که مولکولهای آب آنجاها را اشغال کرده اند با آلومینیم واکنش داده و به صورت تارتارات آلومینیم بر روی

قطعه آلومینیمی رسوب نماید و مانع خوردگی بیشتر آلومینیم شود.

#### ۳-۲ - روش های محاسباتی

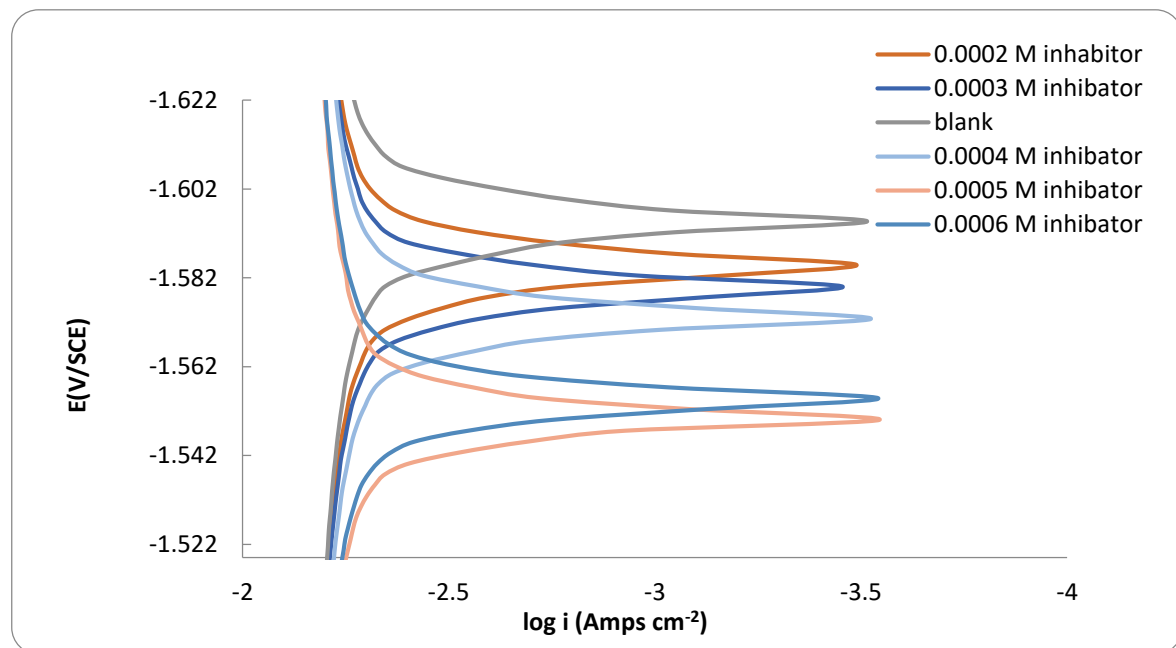
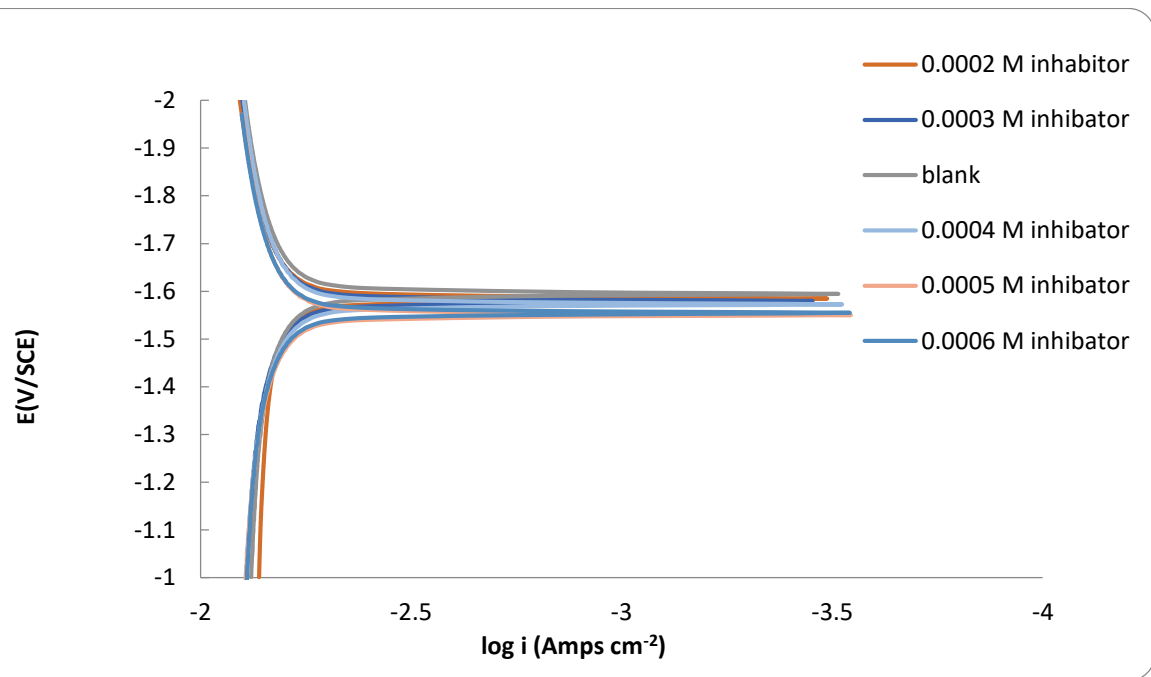
با استفاده از روش تلاقی خطوط راست در نواحی تافلی منحنی های پلاریزاسیون برای غلظت های مختلف از بازدارنده جریان و پتانسیل خوردگی قابل محاسبه می باشند. همچنین می توان با برازش (فیت) این منحنی ها با معادله باتلر-ولمر پارامترهای الکتروشیمیایی از قبیل پتانسیل خوردگی، چگالی جریان خوردگی، شیب های تافلی آنودی و کاتدی را بدست آورد. یکی دیگر از پارامترهای مقایسه ای اثر غلظت های مختلف بازدارنده بر خود خوردگی آلومینیم محاسبه ضریب تاثیر بازدارندگی ( $\eta$ ) می باشد که با داشتن چگالی جریان خوردگی در غیاب و در حضور بازدارنده در هر غلظتی می توان آنرا از رابطه ۱ محاسبه کرد.

$$\eta_{pol.} \% = \frac{(J_{corr.} - j_{corr.})}{J_{corr.}} \times 100 \quad \text{رابطه ۱}$$

در این رابطه  $j_{corr}$  و  $J_{corr}$  به ترتیب چگالی جریان های خوردگی در حضور و در غیاب بازدارنده می باشند. همچنین مقاومت پلاریزاسیون  $R_p$  با استفاده از معادله استرن - گری به صورت رابطه ۲ بدست می آید.

$$R_p = \frac{1}{\frac{\beta_c \beta_a}{(\beta_c + \beta_a)^{2.303}} \times J_{corr}} \quad \text{رابطه ۲}$$

که با استفاده از مقادیر عددی شیب های تافلی کاتدی، آنودی و شدت جریان خوردگی، مقاومت پلاریزاسیون در هر غلظت از بازدارنده قابل محاسبه است.



شکل ۱) منحنی های پلاریزاسیون آلومینیم خالص در غیاب و در حضور غلظت های مختلف پتاسیم سدیم تارتارات چهار آبه در محلول ۱ مولار پتاسیم هیدروکسید در دمای ۳۰ درجه سانتی گراد در بالا و قسمت بزرگنمایی شده آن در پایین

سطح آلومینیوم و ممانعت از خوردگی می شود. در صد ضریب تاثیر بازدارندگی  $\eta\%$  نیز با افزایش غلظت بازدارنده افزایش یافته و در غلظت بهینه مقدار آن بیشینه می شود.

درجه پوشش سطحی ( $\theta$ ) برای غلظت های مختلف بازدارنده متناسب با شدت جریان خوردگی در حضور و در غیاب بازدارنده بوده و با رابطه ۳ قابل محاسبه است.

$$\theta = \frac{I-j}{I} \quad \text{رابطه ۳}$$

که در آن  $j$  و  $J$  چگالی جریان خوردگی در حضور و در غیاب بازدارنده می باشد. همچنین سرعت خوردگی بر حسب میلی اینچ در سال از قانون فارادی با رابطه ۴ قابل محاسبه می باشد.

رابطه ۴

$$CR_{(mpy)} = 1.2866 \times 10^5 \times j_{Corr} (\text{amp/cm}^2) \cdot E.W.(g) / \rho(g/cm^3)$$

جدول ۱ سرعت خوردگی بدست آمده از نمودارهای پلاریزاسیون برای آند آلومینیومی در غلظت های مختلفی از بازدارنده در محیط پتاسیم هیدروکسید یک مولار و در دمای ۳۰ درجه سانتی گراد را نشان می دهد. همانگونه که از مقادیر این جدول مشخص است با افزایش غلظت بازدارنده سرعت خوردگی کاهش می یابد و این کاهش در غلظت بهینه، بیشتر از سایر غلظت هاست، همچنین با افزایش غلظت بازدارنده مقاومت پلاریزاسیون در الکترولیت افزایش می یابد که نشان دهنده جذب سطحی بازدارنده بر روی سطح صفحه آلومینیمی بوده که منجر به بلوکه شدن مکان های فعال روی

### ۳-۳ - مطالعات امپدانسی

شکل ۲ نمودار نایکویست خوردگی آلومینیم خالص در محلول ۱ مولار پتاسیم هیدروکسید و در غلظت های مختلفی از یون های تارتارات در دمای ۳۰ درجه سانتی گراد را نشان می دهد.

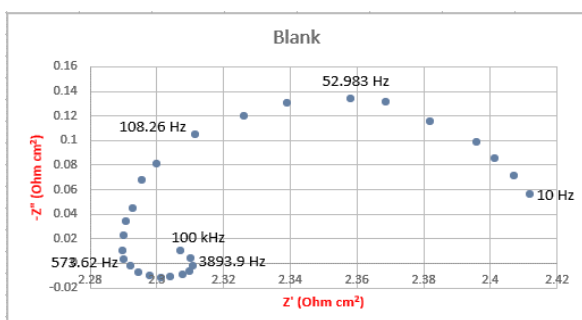
شکل ۳ نمودار نایکویست امپدانس الکتروشیمیایی خوردگی آلومینیم خالص در غیاب بازدارنده در محلول ۱ مولار پتاسیم هیدروکسید در دمای ۳۰ درجه سانتی گراد را نشان می دهد. بطوری که از این نمودار مشاهده می شود، بر اساس گزارش آرمسترانگ [۱۹ و ۲۰] و مکانیسم پیشنهادی زیر، هر نمودار نایکویستی شامل سه ثابت زمانی است که تو صیف آنها به قرار زیر می باشد:

الف) یک نیم دایره کوچک (ثابت زمانی اول) در فرکانس های بالا (در محدوده فرکانسی ۱۰۰ کیلوهرتز تا ۳۹ کیلوهرتز) که مربوط به رفتار امپدانسی لایه اکسید آلومینیم بر روی آلومینیم بوده و بر روی محور عرض ها قرار دارد.

ب) یک نیم دایره کوچک (ثابت زمانی دوم) در فرکانس های متوسط (در محدوده فرکانسی ۳۹ کیلوهرتز تا ۵۷۰ هرتز) که مربوط به رفتار امپدانسی جذب سطحی

جدول ۱) پارامترهای خوردگی حاصل از برازش منحنی های پلاریزاسیون آلومینیم خالص در محلول ۱ مولار پتاسیم هیدروکسید در حضور و در غیاب پتاسیم سدیم تارتارات ترا هیدرات در دمای ۳۰ درجه سانتی گراد

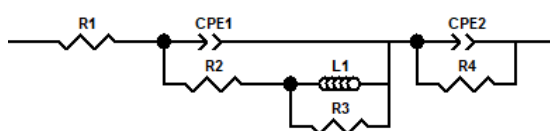
| Concentration (M) | $\beta_a$ (mV/decade) | $ \beta_c $ (mV/decade) | $J_{corr.}$ (A/cm <sup>2</sup> ) | $E_{corr.}$ Volt | CR (mpy) | $R_p$ (Ohm cm <sup>2</sup> ) | $\eta$ % |
|-------------------|-----------------------|-------------------------|----------------------------------|------------------|----------|------------------------------|----------|
| Blank             | ۴۲/۹                  | ۳۳/۱۵                   | ۰/۰۰۳۶۱                          | -۱/۵۹۴           | ۱۵۴۸/۲۰۸ | ۲۲۴۹/۲۶۴                     | -        |
| ۰/۰۰۰۲            | ۲۳/۷۸۹                | ۴۰/۴۷                   | ۰/۰۰۲۰۸                          | -۱/۵۸۴           | ۹۳۴/۹۲۹  | ۲۹۸۴/۱۸                      | ۳۹/۶۱۲   |
| ۰/۰۰۰۳            | ۱۸/۴۱                 | ۲۸/۹۷                   | ۰/۰۰۱۶                           | -۱/۵۸۰           | ۶۸۶/۱۸۶  | ۳۰۵۴/۸۷۴                     | ۵۵/۶۷۸   |
| ۰/۰۰۰۴            | ۲۱/۷                  | ۱۹/۶                    | ۰/۰۰۱۳                           | -۱/۵۷۲           | ۵۵۷/۵۲۶  | ۳۴۳۹/۷۶۳                     | ۶۳/۹۸۸   |
| ۰/۰۰۰۵            | ۱۶/۶۴                 | ۱۸/۴۶۹                  | ۰/۰۰۱۱                           | -۱/۵۵۲           | ۴۷۱/۷۵۳  | ۳۴۵۵/۳۴۷                     | ۶۹/۵۲۹   |
| ۰/۰۰۰۶            | ۱۹/۶۲                 | ۲۹/۷۹                   | ۰/۰۰۱۷                           | -۱/۵۵۴           | ۷۲۹/۰۷۳  | ۳۰۲۱/۴۲۵                     | ۵۲/۹۰۸   |



شکل ۳) نمودار نایکوئیست امپدانس الکتروشیمیایی برای خوردگی آلومینیم در غیاب بازدارنده در محلول ۱ مولار پتاسیم هیدروکسید

### ۳-۴ - آنالیز منحنی های امپدانس

رفتار امپدانس نشان داده شده در نمودارهای نایکوئیست شکل های ۲ و ۳ را می توان با مدار معادل شکل ۴ معادل سازی کرد، ولی از آنجاییکه مقادیر فیت شده با داده های تجربی اختلاف نشان می دهند، پارامترهای بدست آمده چندان معتبر نبوده و نیازمند شناسایی عوامل دخیل ناشناخته دیگر می باشد که خارج از بحث این مطالعه است.

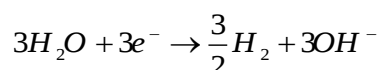
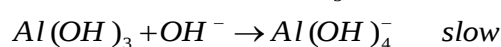
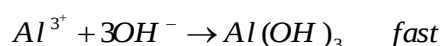
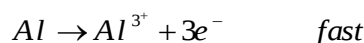


شکل ۴) مدار معادل الکتریکی پیشنهادی برای نمودارهای نایکوئیست تجربی

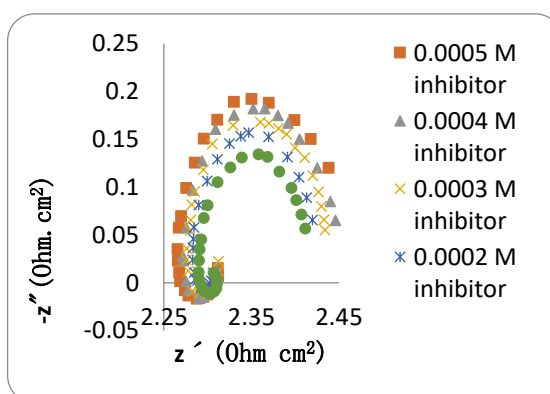
### ۳-۵ - ایزوترم های جذب سطحی

برای محاسبه پارامترهای جذب سطحی آنیون تارتارات بر روی سطح فلز آلومینیم در محلول یک مولار پتاسیم هیدروکسید داده های کسر پوشش سطحی بدست آمده از آزمایشات الکتروشیمیایی در غلظت های متفاوت با انطباق دادن با الگوی جذب سطحی لانگمویر بررسی شد. نتایج حاصل نشان دهنده انطباق خوب جذب سطحی انجام گرفته با این الگو می باشد. رابطه ایزوترم جذب سطحی لانگمویر

بازدارنده یا آنیون هیدروکسیل بر روی آلومینیم بوده و در زیر محور عرض ها قرار دارد.  
(ج) یک نیم دایره بزرگ (ثابت زمانی سوم) در فرکانس های پایین (در محدوده فرکانسی ۵۷۰ هرتز تا ۱۰ هرتز) که مربوط به رفتار امپدانس (مقاومت) انتقال بار بوده و بر روی محور عرض ها قرار دارد.



همانطوریکه از نمودارهای اشکال ۲ و ۳ مشخص است مقاومت انتقال بار با افزایش غلظت بازدارنده افزایش می یابد که تاییدی بر عملکرد مطلوب بازدارنده در ممانعت از خوردگی سطح آلومینیم می باشد. حلقه های کوچک در فرکانس های میانی نیز جذب شدن بازدارنده بر روی سطح فلزی را تایید می نمایند.



شکل ۲) نمودار های نایکوئیست امپدانس الکتروشیمیایی برای فلز آلومینیم در غلظت های مختلف از بازدارنده در محلول ۱ مولار پتاسیم هیدروکسید

الکترواستاتیک (جذب فیزیکی) و مقادیر منفی تر از ۴۰ - کیلوژول برمول نشان دهنده جذب سطحی قوی تر (جذب شیمیایی) بر روی سطح فلز را نشان می دهد. در مطالعه اخیر برای جذب سطحی بازدارنده پتاسیم سدیم تارتارات چهار آبه بر روی صفحه آلومینیم مقدار تغییرات انرژی آزاد گیبس استاندارد در دمای ۳۰ درجه سانتی گراد ۳۱/۵۷ - کیلوژول بر مول محاسبه شد. لذا بر اساس نتیجه بدست آمده، جذب پتاسیم سدیم تارتارات چهار آبه بر روی فلز آلومینیم در محلول قلیایی پتاسیم هیدروکسید شامل هردو نوع برهمکنش (فیزیکی و شیمیایی) می گردد.

جدول ۲) ثابت تعادل و تغییرات انرژی آزاد گیبس استاندارد جذب سطحی پتاسیم سدیم تارتارات تترا هیدرات بر روی سطح آلومینیم

| T / °C | $K_{ads.}$ | $\Delta G^{\theta}$<br>(kJ/mole) |
|--------|------------|----------------------------------|
| ۳۰     | ۵۰۰۰       | -۳۱/۵۷                           |

### ۳-۶ - آنالیز سطحی

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی سطح آند آلومینیمی غوطه ور در محلول ۱ مولار پتاسیم هیدروکسید در غلظت بهینه بازدارنده و در غیاب بازدارنده در شکل ۶ نشان داده شده است. بطوری که از این تصاویر دیده می شود آند آلومینیمی در غیاب بازدارنده دارای سطحی زبر است که خوردگی یکنواخت در آن دیده می شود. افزودن یونهای پتاسیم سدیم تارتارات چهار آبه در محلول باعث تغییر ساختار سطح آند آلومینیمی می گردد لذا می توان چنین استنباط کرد که آنیون بازدارنده بصورت فیلم رسوب گذاری شده بر روی سطح آند فلزی قرار گرفته و مانع خوردگی سطح آلومینیم می گردند. نتایج بالا نشان می دهد واکنش زیر

بقرار رابطه ۵ است که در آن C غلظت بازدارنده و  $\theta$  کسر پوشش سطحی و  $K_{ads}$  ثابت تعادل جذب سطحی می باشد. از رسم منحنی تغییرات  $\frac{C}{\theta}$  بر حسب C در شکل ۵ مقدار ثابت تعادل جذب سطحی قابل حصول است [۲۱].

رابطه ۵

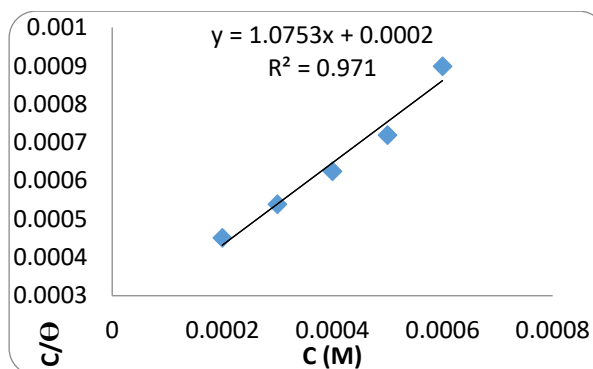
$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K_{ads.}} + C$$

تغییرات انرژی آزاد گیبس استاندارد فرآیند جذب سطحی می تواند از روی مقدار ثابت تعادل جذب سطحی از رابطه ۶ محاسبه شود.

رابطه ۶

$$\Delta G^{\theta} = -RT \ln(55.5 K_{ads.})$$

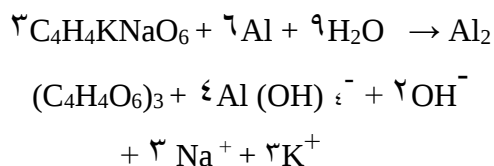
که در آن ۵۵/۵ تعداد مول آب، R ثابت عمومی گازها و T دمای واکنش بر حسب درجه کلون می باشد. نتایج این مدل در جدول ۲ آورده شده اند.



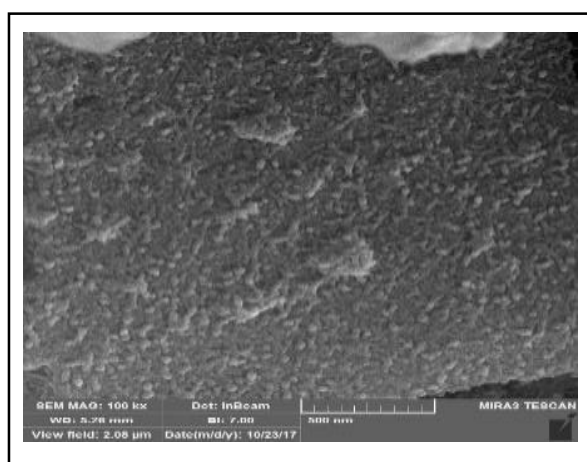
شکل ۵) نمودار ایزوترم جذب سطحی لانگمویر پتاسیم سدیم تارتارات تترا هیدرات بر روی سطح آلومینیم در محلول یک مولار پتاسیم هیدروکسید در دمای ۳۰ درجه سانتی گراد

مقادیر تغییرات انرژی آزاد گیبس استاندارد جذب سطحی تا ۲۰ - کیلوژول برمول نشان دهنده برهمکنش های

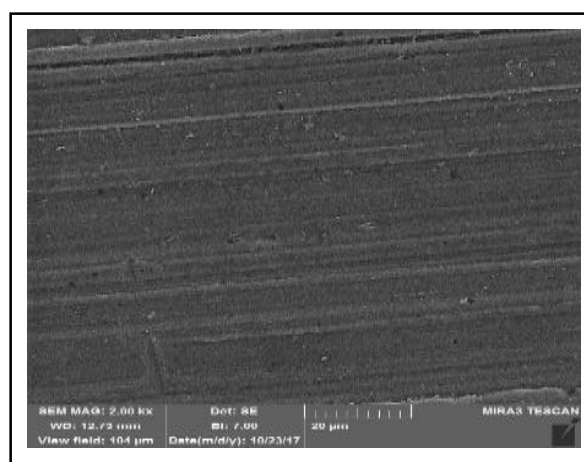
جذب سطحی شده بیشتر از فلز آلومینیم می باشد از خود خوردگی آلومینیم ممانعت نماید.



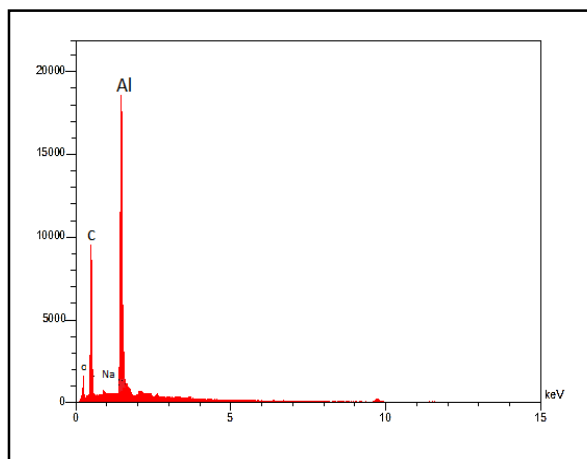
در هنگام افزوده شدن بازدارنده پتاسیم سدیم تارتارات چهار آبه به احتمال زیاد اتفاق می افتد. آنیون جذب سطحی شده بر روی آند (طبق رابطه زیر) باعث ممانعت از خوردگی بیشتر آلومینیم شده و از طرفی باعث می گردد الکترولیت حاوی ذرات بازدارنده در محلول حالت اشباعی به خود نگیرد و نهایتاً بدلیل اینکه پتانسیل متصاعد شدن گاز هیدروژن از لایه



(ب)



(الف)



(د)



(ج)

شکل ۶) تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح فلز آلومینیم پس از غوطه وری در محلول ۱ مولار پتاسیم (الف) محلول فاقد بازدارنده (ب) محلول حاوی بازدارنده در غلظت بهینه (ج) شکل ظاهری صفحه آلومینیم پس از جذب سطحی بازدارنده و (د) نتایج آنالیز عنصری سطح در ناحیه جذب سطحی بازدارنده

## نتیجه گیری

در این کار سرعت خود خوردگی آلومینیم خالص در محلول یک مولار پتاسیم هیدروکسید در غیاب و در حضور غلظت های مختلفی از تارتارات بررسی گردید. نتایج بدست آمده نشان دهنده کاهش خود خوردگی آلومینیم با افزایش غلظت بازدارنده بوده و در غلظت بهینه، مقدار کاهش خود خوردگی مقدار ماکزیمم را پیدا می کند. براساس مطالعات میکروسکوپ الکترونی روبشی و نتایج نمودارهای پخش انرژی اشعه ایکس قطعات آلومینیومی خورده شده در حضور و در غیاب بازدارنده، مشخص گردید لایه جذب سطحی شده بازدارنده بر روی سطح آلومینیم باعث جلوگیری از خود خوردگی آلومینیم می شود که در باتری های آلومینیم - هوا باعث افزایش راندمان می گردد.

## مراجع

- [1] P. G. Bruce, S. A. Freunberger, L. J. Hardwick, J. M. Tarascon, Li-O<sub>2</sub> and Li-S batteries with high energy storage, *Nat. Mater.* Vol. 11, 2012, Pp. 19-29.
- [2] Q. Li, N. J. Bjerrum, Aluminum as anode for energy storage and conversion: a review, *J. Power Sources* Vol.110, 2002, Pp. 1-10.
- [3] R. Mori, Electrochemical properties of a rechargeable aluminum-air battery with a metal organic framework as air cathode material, *RSC Adv.* Vol. 7, 2017, Pp. 6389-6395.
- [4] M. Mokhtar, M. Z. M. Talib, E. H. Majlan, S. M. Tasirin, W. M. F. W. Ramli, W. R.W. Daud, J. Sahari, Recent developments in materials for aluminum-air batteries: a review, *J. Industrial Eng. Chem.* Vol. 32, 2015, Pp. 1-20.
- [5] H. G. Schwarz, Aluminum production and energy, *Encycl. Energy* Vol.1, 2004, Pp. 81-95.
- [6] M. Nestoridi, D. Pletcher, R. J. K. Wood, S. Wang, R. L. Jones, K. R. Stokes, I. Wilcock, The study of aluminum anodes for high power density Al/air batteries, *J. Power Sources* Vol. 178, 2008, Pp. 445-455.
- [7] A. Eftekhari, P. Corrochano, Electrochemical energy storage by aluminum as a lightweight and cheap anode/charge carrier, *Sustainable Energy Fuels*, Vol. 1, 2017, Pp. 1246-1264.
- [8] L. Fan, H. Lu, The effect of grain size on aluminum anodes for Al-air batteries in alkaline electrolytes, *J. Power Sources* Vol. 284, 2015, Pp. 409-415.
- [9] M. Pino, D. Herranz, J. Chacón, E. Fatás, P Carbon treated commercial aluminum alloys as anodes for aluminum-air batteries in sodium chloride electrolyte, *J. Power Sources* Vol. 326, 2016, Pp. 296-302.
- [10] H.B. Shao, J.M. Wang, Z. Zhang, J.Q. Zhang, and C.N. Cao, Inhibition effect of calcium tartrate on the corrosion of pure aluminum in an alkaline solution, *Corrosion*, Vol. 57 (7), 2001, Pp. 577-581.
- [11] H. B. Shao, J. M. Wang, Z. Zhang, J. Q. Zhang, C. N. Cao, The cooperative effect of calcium ions and tartrate ions on the corrosion inhibition of pure aluminum in alkaline solution, *Mater. Chem. Phys.* Vol. 77 (2), 2002, Pp. 305-309.
- [12] A.S. Fouda, A.A. Al-Sarawy, F.Sh. Ahmed, H.M. El-Abbasy, Corrosion inhibition of aluminium 6063 using some pharmaceutical, *Corros. Sci.* Vol. 51, 2009, Pp. 485- 492.
- [13] G.A. El Mahdy, S.S. Mahmoud, Inhibition of acid corrosion of pure aluminum with 5-benzylidene-1-methyl-2-methylthio- imidazole-4-one, *Corrosion NACE* Vol. 51, 1995, Pp. 436-440.
- [14] M. Abdallah, Antibacterial drugs as corrosion inhibitors for corrosion of aluminium in hydrochloric solution, *Corros. Sci.* Vol. 46, 2004, Pp. 1981-1996.
- [15] S.M. Hassan, Y.A. Elawady, A.I. Ahmed, A.O. Baghlafl, Studies on the inhibition of aluminium dissolution by some hydrazine derivatives, *Corros. Sci.* Vol. 19, 1979, Pp. 951-959.

- [16] A.M. Abdel-Gaber, E. Khamis, H. Abo-Eldahab, Sh. Adeel, Novel package for inhibition of aluminium corrosion in alkaline solutions, Mater. Chem. Phys. Vol. 124, 2010, Pp. 773–779.
- [17] T. Zhao, G. Mu, The adsorption and corrosion inhibition of anion surfactants on aluminium surface in hydrochloric acid, Corros. Sci. Vol. 41, 1999, Pp. 1937–1944.
- [18] Ishtiaque Ahamad, Rajendra Prasad, M.A. Quraishi, Adsorption and inhibitive properties of some new Mannich bases of Isatin derivatives on corrosion of mild steel in acidic media, Corrosion Science Vol. 52, 2010, Pp. 1472-1481.
- [19] R.D. Armstrong and V.J. Braham, The mechanism of aluminum corrosion in alkaline solutions, Corrosion Science, Vol. 38 (9), 1996, Pp. 1463-1471.
- [20] P. Su-Il and M. Sung-Mo, Corrosion mechanism of pure aluminum in aqueous alkaline solution, J. Solid State Electrochem. Vol. 4, 2000, Pp. 267-272.
- [21] N. O. Obi-Egbedi, I. B. Obot, Adsorption behavior and corrosion inhibitive potential of xanthene on mild steel/sulphuric acid interface, Arabian Journal of Chemistry Vol. 10, 2017, Pp. 121–130.