

Значна увага до алюміній-повітряних елементів пов'язана як з їх високою питомою енергією, так і з доступністю та низькою вартістю алюмінію. Основна перешкода комерційному застосуванню цих елементів виникає внаслідок високої швидкості самочинної корозії алюмінію в лужних розчинах і в умовах розімкнутого ланцюга, і протягом розряду. Одним із шляхів зниження швидкості самочинної корозії алюмінію є введення у електроліт інгібіторів корозії. У представлений роботі досліджено корозійну поведінку алюмінію в лужних розчинах при наявності інгібіторів, аліфатичних та ароматичних карбонових кислот. Визначений їх вплив на корозійні характеристики алюмінієвих електродів. Буришинова, лимонна та нафталінтетракарбонова кислоти показали найкращу інгібіторну здатність. На основі результатів квантово-хімічних розрахунків висунуті припущення щодо механізму дії інгібіторних добавок на основі карбонових кислот.

Ключові слова: алюмінієві електроди, корозія, інгібітори корозії, карбонові кислоти, поляризаційні криві, квантово-хімічні розрахунки.

YE.M. ZAVERACH, O.I. STREMETSKYI, A.V.SVINTITSKYI  
Khmelnitskyi National University

### CARBOXYLIC ACIDS AS INHIBITORS OF ALUMINIUM CORROSION IN ALKALINE SOLUTIONS

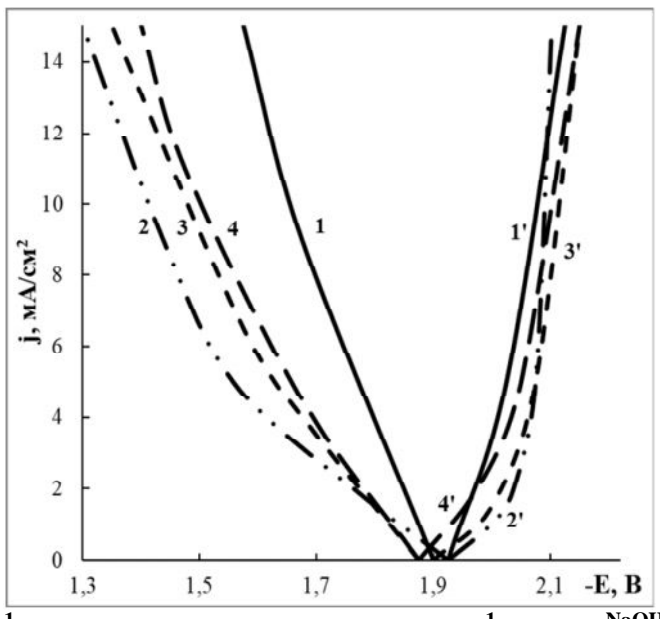
Metal-air batteries have attracted attention in electrochemical research in the last years because they have high specific energies. For these batteries, active metals such as Li, Ca, Mg, Al, Zn may be used as anode materials. Aluminium is a highly attractive energy source because it is the most abundant and economically cheap metal, has the highest among the metals theoretical specific volumetric capacity, as well as its low price-per-energy unit. A major barrier to commercialization of such batteries is the high rate of aluminium self-corrosion in alkaline solutions both under open-circuit conditions and during discharge. One of the ways to suppress this self-corrosion includes introducing corrosion inhibitors into electrolyte. Corrosion behaviour of aluminium in alkaline solutions with inhibitors, aliphatic and aromatic carboxylic acids, was investigated. Influence of inhibitors on corrosion characteristics of aluminium electrodes was estimated. It is shown that introducing carboxylic acids in alkaline solution (1 M NaOH) results in shift of stationary corrosion potential to more positive values and increase of cathodic and anodic polarization. Inhibition efficiency of carboxylic acids depends on the structure of carbon chains and the distribution of electronic density on the oxygen atoms of carboxyl group. Succinic, citric and naphthalenetetracarboxylic acids have shown the best inhibition efficiency. The inhibition efficiency of naphthalenetetracarboxylic acid has become weaker with decreasing of its concentration. Quantum-chemical calculations have been allowed to investigate of mechanisms of inhibition of aluminium corrosion. Electronic properties of molecules of carboxylic acids were calculated by semiempirical quantum-chemical method PM6. The value of formation heat, potential of ionization,  $E_{HOMO}$  and  $E_{LUMO}$  energies, dipole moment and others properties were obtained.

Key words: aluminium electrodes, corrosion, corrosion inhibitors, carboxylic acids, polarization curves, quantum-chemical calculations.

( 1100 7600 / ),  
[1–5].  
[6].  
Li, Ca, Mg, Al, Zn.  
( 2,89 · / 8,04 · / <sup>3</sup> ),  
(-1,66 ),  
[4, 7, 8]. [9–11]

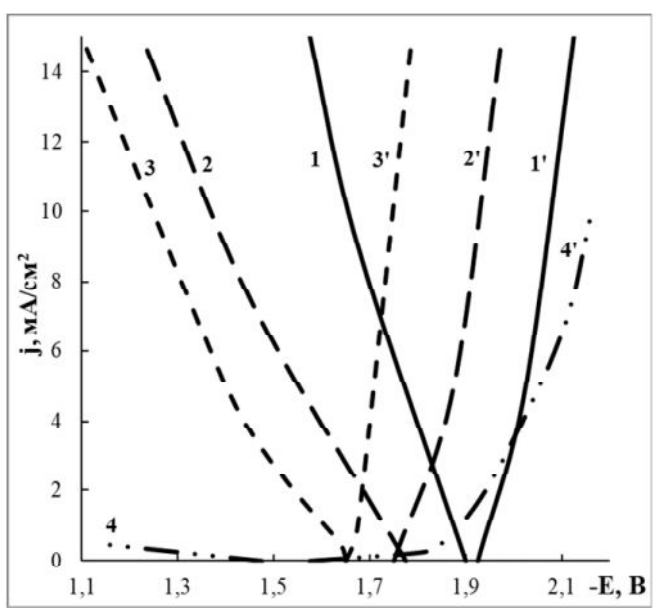
100 2 2 2 99  
 25  
 300 °  
 1 M NaOH  
 : 0,1 4 6 4 ( ) ; 0,1 C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub> ( ) ; 0,1 C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub> ( )  
 ) ; 0,1 8 8 4 ( ) ; 0,1 8 8 4 ( ) ; 0,01 0,1 14 8 8  
 ( ) . 10% NaOH 60 .

5-10 .  
 1 / .  
 -50-1.1  
 -8.  
 -1-01.  
 , Δ ,  
 , Δ ,  
 5 / 2 .  
 :  
 ,  
 ,



1. (1, 1') (0,1 ) :  
 : 2, 2' - 4 6 4 ; 3, 3' - C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>; 4, 4' - C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>

Avogadro 1.1.1  
 Avogadro 1.1.1  
 MOPAC 2016.  
 MOPAC 2016.  
 PM6,  
 (MNDO, AM1, PM3) [12].  
 MOPAC 2016



2. (1, 1') (0,1 ) :  
 : 2, 2' - 8 8 4 ( ) ; 3, 3' - 8 8 4  
 ) ; 4, 4' - 14 8 8

(ΔH),  
 ( ) , ( ) ,  
 ( номо),  
 ( μ), ( LUMO),

( )

1 M NaOH  
 1 M NaOH  
 1 M NaOH ( .1).

1

	$\Delta$	$\Delta$	$\Delta$
1 NaOH	-1,940	140	-100
1 NaOH + 0,1 C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub> ( )	-1,925	350	-150
1 NaOH + 0,1 C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub> ( )	-1,888	240	-140
1 NaOH + 0,1 C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> ( )	-1,875	230	-175
1 NaOH + 0,1 <sub>8 8 4</sub> ( )	-1,763	230	-125
1 NaOH + 0,1 <sub>8 8 4</sub> ( )	-1,650	263	-63
1 NaOH + 0,1 <sub>14 8 8</sub> ( )	-1,525	620	-425

1). [9, 11].  
 1,  $\Delta$ ,  $\Delta$   
 $\pi$ - [9].  
 ( 1).  
 $\Delta$  ( 2', 3', 4' 1).  
 ( 2 . 1).  
 [9].  
 2 PM6.  
 2,  
 $\Delta$  0,037 ( 1). [9].  
 $\Delta$   $\Delta$   $\Delta$

2

	-0,5320	-0,5030	-0,5229	-0,4828
	-0,5430	-0,5069	-0,5269	-0,4940
	-0,5300	-0,4862	-0,5071	-0,4993

( 3). [9]

3

	H /			E <sub>НОМО</sub>	E <sub>ЛУМО</sub>		μ, D
	-805,49	-1738,67	11,634	-11,634	0,173	11,807	0,009
	-854,08	-2038,43	11,424	-11,424	0,386	11,810	0,020
	-1338,02	-2885,56	11,156	-11,156	-0,189	10,967	2,646
	-614,77	-2227,15	10,648	-10,648	-1,179	9,469	2,324
	-632,38	-2227,33	10,611	-10,611	-1,596	9,015	0,003
-	-1218,20	-4154,93	10,298	-10,297	-2,233	8,074	0,018

[13]. E<sub>НОМО</sub>

E<sub>НОМО</sub>

( . 1 2)

( 4' . 1)

Δ

( 4' . 2).

( 2' . 1),

( 4 . 1)

( 4 . 2).

1 M NaOH 0,01 /

-1,838 , Δ

14 8 8

218 -210

0,1

1 M NaOH ( . 1).

Zn<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Sn<sup>2+</sup>, Sn<sup>4+</sup>,

[10].

[9, 10].

Δ Δ

E<sub>НОМО</sub>

Δ

1. Mori R. Electrochemical properties of a rechargeable aluminium-air battery with a metal-organic framework as air cathode material / R. Mori // Royal Society of Chemistry Advances. – 2017. – 7. – P. 6389 – 6395.
2. Mori R. Semi-rechargeable aluminium-air battery with a TiO<sub>2</sub> internal layer with plain salt water as an electrolyte / R. Mori // Journal of Electronic Materials. – 2016. – V. 45, 7. – P. 3375 – 3382.
3. Zein El Abedin S. Electrochemical Behaviour of Al, Al-In and Al-Ga-In Alloys in Chloride Solutions Containing Zinc Ions / S. Zein El Abedin, F. Endres // Journal of Applied Electrochemistry. – 2004. – V. 34, 10. – P. 1071 – 1080.
4. Shao H.B. The cooperative effect of calcium ions and tartrate ions on the corrosion inhibition of pure aluminum in an alkaline solution / H.B. Shao, J.M. Wang, Z. Zhang et al. // Materials Chemistry and Physics. – 2003. – V. 77, 2. – P. 305 – 309.
5. Korovin N.V. Vozdushno-aluminiievyye istochniki toka / N.V. Korovin, B.V. Kleymenov // Informost. – 2002. – 6(24). – P. 62 – 65.
6. Alcoa and Phinergy enter joint development agreement for high energy-density aluminum-air batteries [Access mode: <http://www.greencarcongress.com/2014/02/20140205-alcoa.html>].
7. Lukashchuk T.S. Issledovaniie vliianiia sostava solievych elektrolitov na korrozionnoie i anodnoie povedeniie aliuminiia / T.S. Lukashchuk, V.I. Larin. – Visnyk Kharkivskogo natsionalnogo universytetu. – 2008. – 820. – Chemistry, Issue 16(39). – P. 328 – 331.
8. Shepelenko O. Kvantovo-chimichna interpretatsiia zdatnosti di(tryalkilamino)zamishchenych podandiv ingibuvaty koroziiu aliuminiuu / O. Shepelenko, M. Sachnenko, K. Yakuba // Visnyk Lvivskogo universytetu. Serii chimichna. – 2012. – Issue 53. – P. 369–372.
9. Rozenfeld I.L. Ingibitory korrozii / I.L. Rozenfeld. – M.: Chimii, 1977. – 352 p.
10. Antropov L.I. Ingibitory korrozii mietallov / L.I. Antropov, Ye.M. Makushkin, V.F. Panasienko. – Kiev: Technika, 1981. – 183 p.
11. Romanenkov A.A. Elietrokhimicheskoe rastvorieniie aliuminiia v shchielochnykh eliektrolitach s dobavkami ingibitorov // Access mode: <http://dspace.univer.kharkov.ua/handle/123456789/3871>.
12. Slieta L.O. Kvantova chimiiia / L.O. Slieta, V.V. Ivanov. – Kharkiv: Gimnaziia, 2008. – 443 p.
13. Pochmurskiy V. Ingibuvannia korozii svizhoutvorenoi poverchni diuraliuminiuu ramnolipidnym biokompleksom / V. Pochmurskiy, I. Zin, O Karpenko et al // Fyzyko-chimichna mekhanika materialiv. “Problemy korozii ta protykorozijnogo zachystu”. Special Issue 11. – 2016. – P. 217 – 223.

#### References

1. Mori R. Electrochemical properties of a rechargeable aluminium-air battery with a metal-organic framework as air cathode material / R. Mori // Royal Society of Chemistry Advances. – 2017. – Issue 7. – P. 6389 – 6395.
2. Mori R. Semi-rechargeable aluminium-air battery with a TiO<sub>2</sub> internal layer with plain salt water as an electrolyte / R. Mori // Journal of Electronic Materials. – 2016. – V. 45, Issue 7. – P. 3375 – 3382.
3. Zein El Abedin S. Electrochemical Behaviour of Al, Al-In and Al-Ga-In Alloys in Chloride Solutions Containing Zinc Ions / S. Zein El Abedin, F. Endres // Journal of Applied Electrochemistry. – 2004. – V. 34, Issue 10. – P. 1071 – 1080.
4. Shao H.B. The cooperative effect of calcium ions and tartrate ions on the corrosion inhibition of pure aluminum in an alkaline solution / H.B. Shao, J.M. Wang, Z. Zhang et al. // Materials Chemistry and Physics. – 2003. – V. 77, Issue 2. – P. 305 – 309.
5. Korovin N.V. Vozdushno-aluminiievyye istochniki toka / N.V. Korovin, B.V. Kleymenov // Informost. – 2002. – Issue 6(24). – P. 62 – 65.
6. Alcoa and Phinergy enter joint development agreement for high energy-density aluminum-air batteries // Access mode: <http://www.greencarcongress.com/2014/02/20140205-alcoa.html>.
7. Lukashchuk T.S. Issledovaniie vliianiia sostava solievych elektrolitov na korrozionnoie i anodnoie povedeniie aliuminiia / T.S. Lukashchuk, V.I. Larin. – Visnyk Kharkivskogo natsionalnogo universytetu. – 2008. – 820. – Chemistry, Issue 16(39). – P. 328 – 331.
8. Shepelenko O. Kvantovo-chimichna interpretatsiia zdatnosti di(tryalkilamino)zamishchenych podandiv ingibuvaty koroziiu aliuminiuu / O. Shepelenko, M. Sachnenko, K. Yakuba // Visnyk Lvivskogo universytetu. Serii chimichna. – 2012. – Issue 53. – P. 369 – 372.
9. Rozenfeld I.L. Ingibitory korrozii / I.L. Rozenfeld. – M.: Chimii, 1977. – 352 p.
10. Antropov L.I. Ingibitory korrozii mietallov / L.I. Antropov, Ye.M. Makushkin, V.F. Panasienko. – Kiev: Technika, 1981. – 183 p.
11. Romanenkov A.A. Elietrokhimicheskoe rastvorieniie aliuminiia v shchielochnykh eliektrolitach s dobavkami ingibitorov // Access mode: <http://dspace.univer.kharkov.ua/handle/123456789/3871>.
12. Slieta L.O. Kvantova chimiiia / L.O. Slieta, V.V. Ivanov. – Kharkiv: Gimnaziia, 2008. – 443 p.
13. Pochmurskiy V. Ingibuvannia korozii svizhoutvorenoi poverchni diuraliuminiuu ramnolipidnym biokompleksom / V. Pochmurskiy, I. Zin, O Karpenko et al // Fyzyko-chimichna mekhanika materialiv. “Problemy korozii ta protykorozijnogo zachystu”. Special Issue 11. – 2016. – P. 217 – 223.

/Peer review : 26.02.2018 .

/Printed :30.03.2018 .

: . . . , . . . . .