

铝阳极在 KOH 甲醇 - 乙醇体系中的电化学性能

余祖孝 郝世雄 罗宏 周艳

(四川理工学院材料与化学工程学院材料腐蚀与防护四川省高校重点实验室, 自贡 643000)

文 摘 为了提高铝的活化性能以及降低铝的腐蚀, 用电化学方法研究了在碱性甲醇 - 乙醇有机体系中, 添加剂 H_2O 对铝阳极 (99.999%) 电化学行为的影响。结果表明: 4 mol/L KOH + 甲醇 - 乙醇 (5:5) + 30% H_2O 体系能大幅度抑制铝腐蚀, 缓蚀率高达 70.04%, 但极化程度有所增大。在 -1.20 V 处, 铝的电流密度高达 72.66 mA/cm²; 开路电位 E_{ocp} 负移程度最大 (-1.933 V)。

关键词 铝阳极, 添加剂, 电化学行为

Electrochemical Properties of Aluminum Anode in Alkaline Organic Solution

Yu Zuxiao Hao Shixiong Luo Hong Zhou Yan

(College of Material and Chemical Engineering, Sichuan University of Science & Engineering, Key Laboratory for Corrosion and Protection of Materials, Sichuan Province, Zigong 643000)

Abstract To improve activation properties and decrease the corrosion rates of aluminum, effects of additives H_2O on electrochemical behaviors of aluminum anode (99.999%) in alkaline carbinol-ethanol organic solution were studied by using electrochemical methods. It is shown that corrosion rates of aluminum are largely depressed by 4 mol/L KOH + carbinol-ethanol (5:5) + 30% H_2O solution, and corrosion inhibition percentage is 70.04%. At -1.20 V, its current density is 72.66 mA/cm². E_{ocp} is -1.933 V.

Key words Aluminum anode, Additives, Electrochemical properties

0 引言

铝是一种高强度能量载体, 电化学当量高 (2.98 Ah/g), 电位负 (-2.35 V), 能提供大功率, 如铝 - 空气电池理论能量密度达 8.1 kW·h/kg, 对环境友好, 是开发电池的理想电极材料^[1-3]。但是铝在碱性电解液中极易发生析氢腐蚀, 在中性和有机溶液中又容易成膜而钝化^[1], 阻碍了铝电池的广泛应用。一个成功的铝电池体系应当能使钝化膜活化溶解, 同时使腐蚀速率降低到可接受的范围。用有机溶液代替水溶液作为电解液, 使铝阳极腐蚀速度降低, 同时加入添加剂, 提高铝阳极的活性。但与水溶液相比, 有机溶液的研究还不够深入, 这可能是提高铝电极实际应用的一种途径^[2,4]。本文研究了在 4 mol/L KOH + 甲醇 - 乙醇体系 (后简称有机体系) 中, 添加剂 H_2O 对铝电化学性能的影响。

1 实验

(1) 工作电极为铝 (99.999%), 将铝一端表面裸露, 其余用环氧树脂密封, 用 2000# 金相砂纸打磨, 用乙醇除油。(2) 辅助电极为铂片。(3) 参比电极为饱和甘汞电极 (SCE)。

KOH (AR), 无水甲醇, 无水乙醇, 水。

用 LK2005 (天津), 测量铝阳极的线性扫描伏安曲线 (扫描速度 5 mV/s), 以及开路电位 - 时间曲线。用 CH1660a (美国) 测铝的交流阻抗图谱 (幅值 10 mV)。用失重法测铝的腐蚀速率, 同时以锌在 4 mol/L KOH 中的腐蚀速率为参照 [4.347 g/(m²·h), 因为碱性锌锰电池已商品化]。金相显微镜 (Nikon, 日本) 观察铝腐蚀后的形貌。

缓蚀率计算: $\eta = (1 - V^-/V) \times 100\%$, V^- 、 V 分别为有机体系中、4 mol/L KOH 中 Al 失重腐蚀速率, $\eta = 1 - R_t/R_t^- \times 100\%$ [2], R_t^- 、 R_t 分别为有机体系、4 mol/L KOH 中 Al 的电荷转移电阻。

收稿日期: 2009-03-30; 修回日期: 2009-05-13

基金项目: 材料腐蚀与防护四川省高校重点实验室项目资助 (2008CL06)

作者简介: 余祖孝, 1964 年出生, 副教授, 博士, 主要从事应用电化学及有机功能材料研究。E-mail: yuzuxiao@126.com

2 结果与讨论

2.1 铝阳极的阻化作用

在 4 mol/L KOH + 甲醇 - 乙醇体系中,水含量对铝缓蚀率的影响见图 1。Al 的缓蚀率都随着水含量的增加而降低,其中 Al 在 10%、20%、30% H₂O 溶液中的缓蚀率都相差不大 [甲醇 - 乙醇 (2:8, 0:10) 除外],但是 Al 在 40% H₂O 溶液中产生一个突跃 (例如甲醇 - 乙醇 (5:5) 体系, Al 缓蚀率由 70.04% 降至 36.01%)。并且在相同水含量下,随着乙醇含量的增加,Al 的缓蚀率降低,其中甲醇与乙醇体积比为 10:0、8:2、6:4、5:5 时,其缓蚀率缓慢降低。又由于在 4 mol/L KOH + 甲醇 - 乙醇 (5:5) + 30% H₂O 体系中,Al 的腐蚀速率为 4.891 g/(m²·h),与 Zn 接近 (4.347 g/(m²·h)),所以该碱性有机体系是最佳的。甲醇 - 乙醇体系能降低铝阳极在碱性体系中的腐蚀速率,这是因为甲醇、乙醇的质子活化性比水小得多,故析氢腐蚀速率远低于水溶液体系。

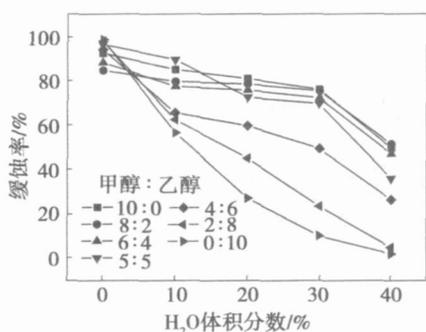


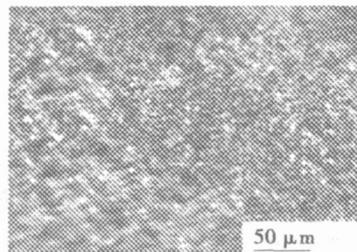
图 1 Al 的腐蚀速率

Fig 1 Corrosion rates of Al in 4 mol/L KOH + carbinoEethanol + x% H₂O

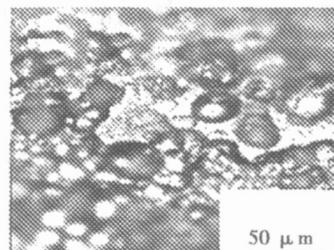
图 2 是 Al 腐蚀 2 h 后的表面形貌图,由图 2(a) 可看出,Al 腐蚀后,晶粒很均匀,细小,是全面腐蚀;在图 2(b) 中,Al 腐蚀相当严重,晶粒突出,晶界被腐蚀,与有机体系形成鲜明对比。图 3 为铝在 4 mol/L KOH、4 mol/L KOH + 甲醇 - 乙醇 (5:5) + 30% H₂O 中的电化学阻抗谱 (EIS)。

结果表明,两者的电极反应机理差异不大。其物理意义为:高频容抗弧是阴极析氢反应,中频感抗弧是 Al 吸收中间产物 Al(OH)_{ads} 所引起,低频容抗圈是铝阳极溶解反应。所不同的仅是图 3(b) 中,高频端出现了半个容抗弧,是甲醇 - 乙醇溶液中铝的电化学溶解更倾向于在腐蚀孔内进行^[4],因此该高频端的容抗弧可认为是由腐蚀孔内的溶液电阻和电容的弛豫过程引起的。图 3 还表明:在 4 mol/L KOH + 甲醇 - 乙醇 (5:5) + 30% H₂O 体系中,Al 的电荷转移电

阻 R_t 为 9.12 $\Omega \cdot \text{cm}^2$, 比在 4 mol/L KOH 中要大 (3.08 $\Omega \cdot \text{cm}^2$), 其缓蚀率为 66.1%, 这也说明碱性甲醇 - 乙醇体系具有抑制析氢腐蚀的能力,也印证了图 1 的实验结果。



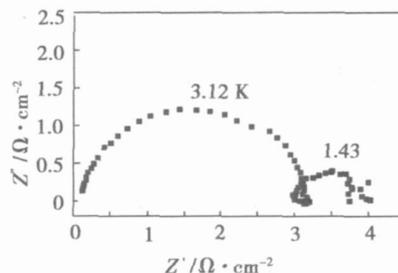
(a) 4 mol/L KOH + (5:5) + 30% H₂O



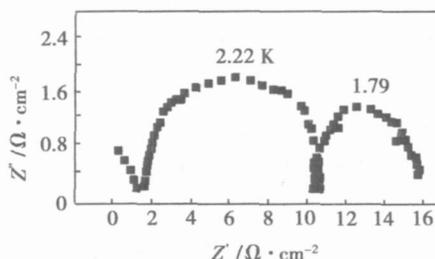
(b) 4 mol/L KOH

图 2 铝的腐蚀表面形貌

Fig 2 Corrosion surface of Al



(a) 4 mol/L KOH



(b) 4 mol/L KOH + 甲醇 - 乙醇 (5:5) + 30% H₂O

图 3 Al 的交流阻抗谱

Fig 3 EIS of aluminum at E_{ocp}

2.2 铝阳极的活化性能

从图 4 中可知,随着 H₂O 体积分数增加,Al 极化程度都减小,活性增大,输出的电流密度大幅增加,但仍比 4 mol/L KOH 水溶液的极化程度大。

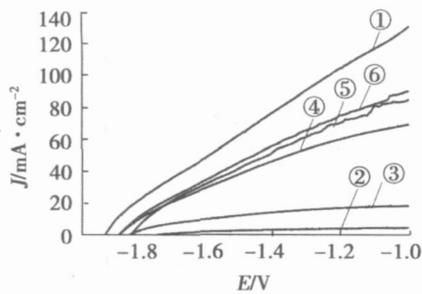


图 4 Al 的极化曲线

Fig 4 Polarization curves of Al in 4 mol/L KOH + carbinol-ethanol + x% H₂O

4 mol/L KOH; 0水; 10%水; 20%水; 30%水; 40%水。

含水量为 0、10%、20%时, Al 的极化程度很大, Al 在较宽的电位范围内几乎无活性或活性较小。含水量为 30%、40%时, Al 的极化程度较小, 具有较大

活性。所以, 4 mol/L KOH + 甲醇 - 乙醇 (5 : 5) + 30% H₂O 为最佳体系, 虽然 4 mol/L KOH + 甲醇 - 乙醇 (5 : 5) + 40% H₂O 体系, 使 Al 的活性更大, 但是其抑制析氢腐蚀能力较差。活性增大的原因是, 当溶液中含有水量增加时, 电解液黏度会降低, 加快了电极过程的传质步骤, 但也可能是水参与了放电产物的水化, 从而促进了电化学反应。

从表 1 可见, 电位在 -1.2 V 下, Al 的极化电流密度都是随着含 H₂O 量增加而增大, 并且甲醇 - 乙醇 = 5 : 5 的碱性有机体系的效果最好, Al 在 4 mol/L KOH + 甲醇 - 乙醇 (5 : 5) + 30% H₂O 中的电流密度较大 (72.66 mA/cm²), 虽然 4 mol/L KOH + 甲醇 - 乙醇 (5 : 5) + 40% H₂O 体系的电流密度更大 (75.13 mA/cm²), 但它的腐蚀速率也高。

表 1 在 -1.2 V 下 Al 的电流密度

Tab 1 Current density of Al in 4 mol/L KOH + carbinol-ethanol + x% H₂O at -1.2 V

H ₂ O 体积分数 / %	电流密度 / mA·cm ⁻² (甲醇 : 乙醇)						
	10 : 0	8 : 2	6 : 4	5 : 5	4 : 6	2 : 8	0 : 10
0	1.263	12.21	4.295	4.379	3.285	4.801	10.28
10	9.264	14.74	16.25	17.18	15.24	18.69	38.66
20	21.22	26.19	33.18	60.64	35.71	39.84	62.07
30	41.18	46.15	50.62	72.66	41.18	62.74	66.11
40	50.11	50.11	70.07	75.13	57.61	69.98	70.58

图 5 是 H₂O 对 Al 开路电位 E_{ocp} 的影响 (4 mol/L KOH + 甲醇 - 乙醇)。随含水量增加, 铝阳极的 E_{ocp} 都是先负移, 然后正移。其碱性甲醇 - 乙醇 (5 : 5) 有机体系中 Al 的 E_{ocp} 负移程度最大, 当含水量为 30% 时, E_{ocp} 负移程度最大 (-1.933 V), 即在这个浓度下活性最大。

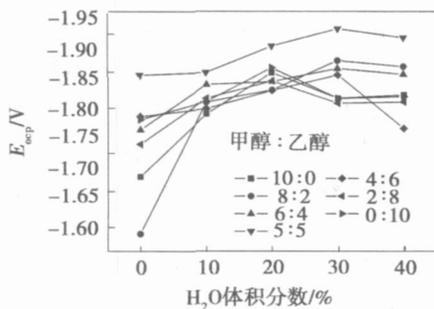


图 5 H₂O 对 Al 开路电位的影响

Fig 5 Influence of H₂O on E_{ocp} of Al in 4 mol/L KOH + carbinol-ethanol

3 结论

(1) 铝阳极在碱性甲醇 - 乙醇体系中腐蚀速度

http://www.yhclgy.com 宇航材料工艺 2010年 第 1期

大幅度降低, 但极化程度有所增大。

(2) 铝阳极在 4 mol/L KOH + 甲醇 - 乙醇 (5 : 5) + 30% H₂O 中的电化学活性大幅度提高, 在 -1.20 V 处, 它的电流密度高达 72.66 mA/cm², 开路电位值最大 (-1.933 V), 同时铝的腐蚀速度为 4.891 g/(m²·h), 几乎与锌在 4 mol/L KOH 中的腐蚀速率 (4.347 g/(m²·h)) 相等, 缓蚀率高达 70.04%。

参考文献

- Li Q F, Bjernum N J. Aluminum as anode for energy storage and conversion: a review. *J Power Sources*, 2002; 110: 1 ~ 10
- Shao H B, Wang J M, Zhang Z et al. The cooperative effect of calcium ions and tartrate ions on the corrosion inhibition of pure aluminum in an alkaline solution. *Materials Chemistry and Physics*, 2002; 77: 305 ~ 309
- 余祖孝, 陈昌国, 罗忠礼等. 铝在碱性电解液中的阳极行为. *电源技术*, 2005; 29 (9): 602 ~ 606
- 邵海波, 王建明, 王晓艳等. 纯铝在 KOH - 乙醇溶液中的电化学行为. *电化学*, 2004; 10 (4): 430 ~ 434

(编辑 吴坚)