

# 丙炔醇对铝阳极电化学性能的影响

余祖孝

(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** 为了提高铝阳极材料的耐析氢腐蚀和活化性能,用失重腐蚀、电化学等方法研究了在 4 mol/L KOH 溶液中,丙炔醇对铝阳极(99.999%)电化学性能的影响,结果表明:添加 0.5% 丙炔醇,不仅使铝的析氢腐蚀速率降低(缓蚀率达 85.35%),又能最大程度保持铝阳极的活性(超过铝在 4 mol/L KOH 溶液中的活性),开路电位  $E_{ocp}$  负移达 -2.033 V。此外,在“饱和  $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 4 \text{ mol/L KOH}$ ”溶液中,添加 0.5% 丙炔醇时,铝的缓蚀率高达 93.21%,其表面腐蚀均匀,活化性能进一步提高, $E_{ocp}$  负移达 -2.011 V。为铝阳极材料的应用提供了有实用价值的添加剂配方。

**关键词** 铝阳极,碱性溶液,丙炔醇,电化学性能

## Effect of Propargyl Alcohol on Electrochemical Behavior of Aluminum Anode in Alkaline Solution

Yu Zuxiao

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

**Abstract** To improve corrosion-inhibition and activation properties of aluminum, effects of additives (propargyl alcohol) on electrochemical properties of aluminum anode(99.999%) in 4 mol/L KOH solution were studied by using electrochemical methods. The results show that corrosion of aluminum is inhibited, corrosion-inhibition ratio is 85.35% and that  $E_{ocp}$  is also improved when 0.5% propargyl alcohol is added into 4 mol/L KOH. It not only decreases corrosion rate (93.21% of corrosion-inhibition ratio), but also increases activation properties of aluminum and that  $E_{ocp}$  reaches -2.011 V when 0.5% propargyl alcohol is added into “4 mol/L KOH + saturated  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ”.

**Key words** Aluminum anode, Alkaline solution, Propargyl alcohol, Electrochemical properties

### 0 引言

近年来,铝阳极的研究十分活跃<sup>[1]</sup>,它是一种高强度能量载体(2.98 Ah/g),对环境非常友好,是开发电池的理想电极材料和阴极保护的牺牲阳极材料。但是铝的极化和腐蚀相当严重,是影响其大规模应用的主要障碍。早期多使用硅酸盐、铬酸盐和高锰酸盐等无机盐作为铝的缓蚀剂<sup>[2]</sup>;此后,明胶、阿拉伯树脂等有机高分子化合物以及有机螯合剂作为铝在碱性溶液中的缓蚀剂<sup>[3]</sup>;最近,碱土金属离子与 EDTA 对纯铝在碱性溶液中有协同缓蚀作用<sup>[4]</sup>,缓蚀剂  $\text{Na}_2\text{SnO}_3$ 、 $\text{In}(\text{OH})_3$  及  $\text{Na}_2\text{SnO}_3 + \text{In}(\text{OH})_3$  复合物在铝基体表面能被还原为单质 Sn、In 及 Sn 和 In 共沉积合金并覆盖在其上,使铝的极化和腐蚀降低<sup>[5]</sup>。因此,铝

阳极及电解液的研究具有非常重要的地位和作用,然而缓蚀剂丙炔醇的报道较少,本文研究了铝在 4 mol/L KOH 溶液,以及“饱和  $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 4 \text{ mol/L KOH}$ ”溶液中,丙炔醇对铝阳极电化学性能的影响。

### 1 实验

电极为铝(99.999%),将铝的一端表面裸露,其余用环氧树脂密封,用 2 000#、3 000# 金相砂纸打磨。辅助电极为石墨。参比电极为饱和甘汞电极。

试剂:KOH、CaO、丙炔醇均为分析纯。

仪器:用 LK2005(天津兰力科),测量铝阳极的线性扫描伏安曲线(1 mV/s, 30℃)以及开路电位随时间变化曲线。倒置式金相显微镜(Epiphoto 2000, 日本尼康),观察腐蚀形貌。

收稿日期:2010-04-06;修回日期:2010-10-20

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(2009CL03)

作者简介:余祖孝,1964 年出生,教授,主要从事应用电化学及高分子生物材料研究。E-mail: yuzuxiao@126.com

失重腐蚀速率:  $v_{\text{corr}} = (w_0 - w_1) / (s \times t)$ , 式中,  $w_0$ 、 $w_1$  腐蚀前后质量,  $s$  表面积,  $t$  腐蚀时间。

缓蚀率:  $\eta = 1 - v'_{\text{corr}} / v_{\text{corr}}$ , 式中,  $v'_{\text{corr}}$ 、 $v_{\text{corr}}$  分别为有、无添加剂时铝的失重腐蚀速率。

## 2 结果与讨论

### 2.1 丙炔醇对铝阳极性能的影响

#### 2.1.1 铝阳极的阻化作用

图1是丙炔醇对铝在4 mol/L KOH溶液中失重腐蚀速率(缓蚀率)的影响,结果表明,随丙炔醇浓度的增大,铝的缓蚀率先急剧增大,最后趋于稳定。当丙炔醇质量分数为0.5%时,失重腐蚀速率最小,缓蚀率最高(85.35%)。丙炔醇在铝表面上的吸附是产生缓蚀作用的重要原因<sup>[2]</sup>,随着丙炔醇浓度的增大,丙炔醇在铝阳极表面的聚合反应继续发生,聚合反应产物膜越来越多,逐步替代丙炔醇吸附产生的覆盖层,将铝表面的水分子挤走,体系混乱度增加到最大,抑制溶液中的阴极反应,得到了较好的缓蚀效果。

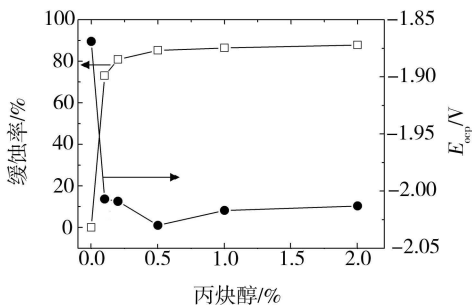


图1 铝的缓蚀率和开路电位  $E_{\text{otp}}$

Fig. 1 Corrosion-inhibition ratio and  $E_{\text{otp}}$  of Al

#### 2.1.2 铝阳极的活化性能

图2是丙炔醇对铝阳极极化曲线的影响。

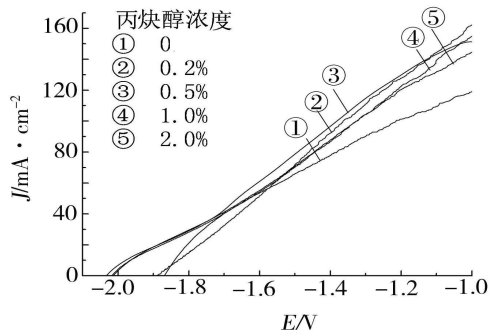


图2 铝的极化曲线(4 mol/L KOH)

Fig. 2 Polarization curves of Al in 4 mol/L KOH

表明0.2%、0.5%、1.0%、2.0%丙炔醇对铝阳极的影响基本一致,均在4 mol/L KOH溶液的极化曲线(曲线①)上方,说明铝阳极在这些浓度下的活化程度小,活化程度大,放电能力强。丙炔醇为0.5%时,铝的活化程度最大;同时,铝的开路电位  $E_{\text{otp}}$  负移程度也最大(-2.033 V)(图1)。再结合图1中铝的缓蚀率,该体系的最佳组成为“4 mol/L KOH+

0.5%丙炔醇”。原因可能是:丙炔醇在低浓度时是阴极控制,抑制了阴极析氢腐蚀反应;而在高浓度时对阴极抑制达到极限,又表现为对阳极的促进活化作用。

### 2.2 复合添加剂对铝阳极性能的影响

#### 2.2.1 铝阳极的阻化作用

由图3可知,随着丙炔醇浓度的增大,铝阳极在4 mol/L KOH+饱和  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  溶液中缓蚀率急剧增大,最后趋于稳定。丙炔醇为0.5%时,缓蚀率最高(93.21%)。图4是铝的腐蚀形貌图。在4 mol/L KOH中,铝腐蚀相当严重[图4(a)],在4 mol/L KOH+饱和  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  中,铝腐蚀大大降低[图4(b)],但是加入0.5%丙炔醇后[图4(c)],铝阳极腐蚀后的晶粒分布很均匀、细小,属于均匀腐蚀,腐蚀得到抑制,腐蚀痕迹不明显,也证实了复合添加剂的效果。饱和  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  本身有抑制铝析氢腐蚀的作用<sup>[6]</sup>;同时,丙炔醇浓度的增大,丙炔醇羟基中氧原子的电子密度较高,与铝形成配位键,加强了丙炔醇对铝的吸附,形成多层吸附,这也会使铝的析氢腐蚀速率降低。

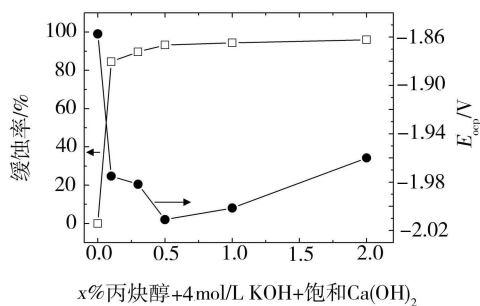
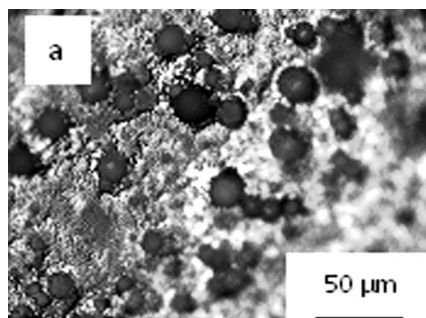
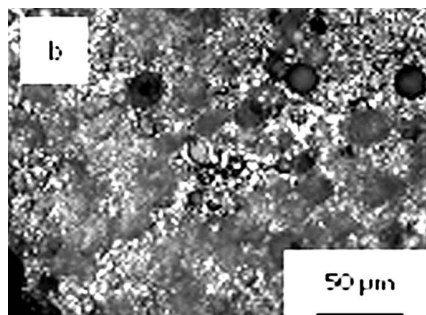


图3 铝的缓蚀率和  $E_{\text{otp}}$

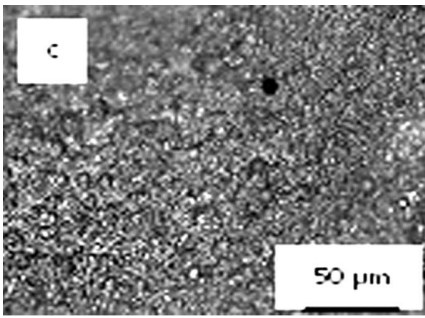
Fig. 3 Corrosion-inhibition ratio and  $E_{\text{otp}}$  of Al



(a) 4 mol/L KOH



(b) 4 mol/L KOH+饱和  $\text{Ca}(\text{OH})_2$



(c) 4 mol/L KOH+饱和 Ca(OH)<sub>2</sub>+0.5% 丙炔醇

图4 铝的腐蚀表面形貌图

Fig.4 Corroded surface of aluminum

### 2.2.2 铝阳极的活化性能

图5是丙炔醇对铝阳极极化曲线的影响。

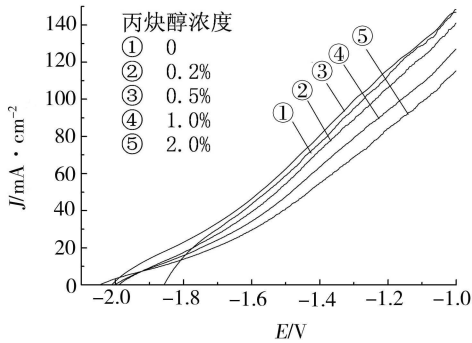


图5 铝的极化曲线(4 mol/L KOH+饱和 Ca(OH)<sub>2</sub>)

Fig.5 Polarization curves of Al in

4 mol/L KOH+ saturated Ca(OH)<sub>2</sub>

丙炔醇浓度的增大,铝阳极的活性是先增大,后又减小。丙炔醇为0.5%时,铝阳极的极化程度相对最小,活化程度最强;同时,铝的开路电位  $E_{ocp}$  负移程度也达最大(-2.011 V)(图3)。结合图3铝的缓蚀率,其最佳组成为“4 mol/L KOH+饱和 Ca(OH)<sub>2</sub>+

0.5% 丙炔醇”。文献[6]认为:饱和 Ca(OH)<sub>2</sub>主要作用是大幅度提高铝阳极的活性,同时抑制铝的析氢腐蚀,因为 Ca(OH)<sub>2</sub>存在下列平衡:Ca(OH)<sub>2</sub>=Ca<sup>2+</sup>+2OH<sup>-</sup>,当开始极化后,OH<sup>-</sup>的浓度会逐渐减小,从而破坏该平衡,使 Ca(OH)<sub>2</sub>溶解,维持溶液 pH 值不变。另一方面,还可以改变铝活化过程中的极化行为,减小浓差极化。

### 3 结论

(1)在4 mol/L KOH+0.5% 丙炔醇溶液中,铝阳极的活化程度高,缓蚀效率为85.35%, $E_{ocp}$ 为-2.033 V。

(2)在4 mol/L KOH+饱和 Ca(OH)<sub>2</sub>+0.5% 丙炔醇溶液中,铝阳极的活化程度高,缓蚀效果好(缓蚀率93.21%),开路电位为-2.011 V;铝阳极腐蚀后,晶粒分布均匀、细小,属于均匀腐蚀。

### 参考文献

- [1] Li Q F, Bjerrum N J. Aluminum as anode for energy storage and conversion;a review[J]. J Power Sources,2002,110: 1-10
- [2] 李春颖,王佳,刘明婧,等.氢氧化钠溶液中丙炔醇对铝的缓蚀作用及吸附热力学研究[J].表面技术,2007,36(3): 12-13
- [3] 王晓燕. 铝在碱性介质中的缓蚀与电化学行为研究[D]. 杭州:浙江大学,2005:15-16
- [4] 邵海波,王晓艳,王建明,等. 碱土金属离子与 EDTA 对纯铝在碱性溶液中的协同缓蚀作用[J]. 物理化学学报,2006,22(3):312-315
- [5] 马正青,左列,庞旭. 电解质组成对铝合金阳极性能的影响[J]. 电源技术,2008,32(6):371-374
- [6] 余祖孝,陈治良,孙亚丽,等. 碱性有机体系中铝阳极的电化学行为[J]. 轻合金加工技术,2008,36(6):42-44

(编辑 任涛)