

摘 要

作为阳极材料,铝有以下优点:电位较负、理论容量高、来源广泛、价格便宜。但是,在中性溶液中,铝表面有层致密的氧化膜,这大大降低了它的反应活性。在酸性或者碱性环境中,铝的反应活性较高,但与此同时它的自腐蚀反应也更剧烈,析出大量的氢气。铝电池的商业化应用必须解决以上两个问题。一般采用两种方法来解决这两个问题,一是向铝中添加合金元素,二是向电解液中添加缓蚀剂。

本文首先叙述了铝在电池中的应用,介绍了各种铝电池的发展情况。然后,作者介绍了以 KOH 甲醇溶液为基础的甲醇-水碱性溶液这一新体系。在这个新体系中,由于是碱性环境,铝的活性仍然很高,但是甲醇对水的替代抑制了析氢反应。尽管如此,在高含水量的碱性甲醇-水溶液中,铝的腐蚀速率相对而言还是比较高,同时,铝在较高电流密度下放电时下仍会钝化。在本文中,作者将讨论各种缓蚀剂对这一体系中铝的腐蚀和电化学行为的影响。

在第三章中,作者研究了在不同含水量的 $4\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH甲醇-水碱性溶液中添加锡酸钠后对纯铝电极的腐蚀和电化学行为的影响。实验结果表明,在这一体系中,锡酸钠的加入大大抑制了铝的析氢反应,这可能是因为铝的表面沉积了一层析氢电位相对较高的金属锡。随着溶液中锡酸钠含量的增大,缓蚀效果有所下降,这是因为锡酸钠含量较高时,锡的沉积层出现了裂纹。当向含水量20%的 $4\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH甲醇-水溶液中添加 $0.0015\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Na_2SnO_3 时,其缓蚀效果较好。恒电流放电实验结果显示,锡酸钠的加入大大提高了铝在此体系中的放电性能,而且锡酸钠含量越大,放电效果越好。在添加 $0.02\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Na_2SnO_3 的含水量30%的溶液中,纯铝的放电性能有了进一步的改善,在 $30\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 放电电流下,放电时间长达50小时以上。

在第四章中,作者研究了在同含水量40%的 $4\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH 甲醇-水碱性溶液中添加 ZnO 和 HT (羟基色胺, hydroxytryptamine) 后对纯铝电极的电化学行

摘 要

为的影响。作者发现甲醇-水溶液中加入氧化锌可以极大地抑制纯铝的腐蚀，HT 在适当的浓度下可以增强氧化锌的缓蚀作用。阻抗谱分析和扫描电镜观察都表明溶液中的 ZnO 是通过在纯铝电极表面沉积了金属锌而起到缓蚀作用，HT 的添加改善了锌在铝电极表面的沉积形貌，使之更平整，从而起到增强氧化锌缓蚀作用的效果。

关键词：铝，碱性甲醇-水溶液，电化学行为，腐蚀，缓蚀剂，锡酸钠，氧化锌

Abstract

Aluminum is a very attractive anode material for energy storage and conversion because of its negative standard electrode potential, high theoretical capacity, abundance in nature and low price. However, in neutral solutions, the surface of aluminum tends to form passive film and become inactive. In acid or alkaline solutions, aluminum is an active anode, but undergoes serious self-corrosion with the evolution of large amounts of hydrogen gases. The above problems must be solved for aluminum to be commercially used in batteries. There are two ways to solve the problem. One is to dope aluminum with other elements. The second is to modify the electrolyte by adding inhibitors, additives or complexing agents in order to make the electrolyte less corrosive.

In this dissertation, the history of the usage of aluminum in electrochemical batteries as well as the development situation of various kinds of aluminum batteries was reviewed. Then, the author introduced a new electrolyte system based on potassium hydroxide methanol solutions. In this medium, aluminum is electrochemically active due to the use of alkali and hydrogen evolution is inhibited because of the substitution of methanol for solvent water. However, aluminum still displays larger corrosion rates in the potassium hydroxide methanol solutions with relatively high water contents, and the passive phenomenon occurs for the aluminum anode discharged at relatively large current density. In this work, the effects of different inhibitors were investigated.

In the third chapter, the effects of Na_2SnO_3 on the corrosion and anodic dissolution behaviors of pure aluminum in $4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH methanol-water mixed solutions with various methanol/water volume ratios were investigated. The experimental results indicated that the addition of stannate greatly inhibited the

corrosion of aluminum in the $4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH methanol-water solution by the deposition of tin with a higher hydrogen evolution potential on the electrode surface, and in the electrolytes with higher stannate contents the inhibition effect decreased due to the occurrence of some cracks on the tin deposition film. In the $4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH methanol-water solution with 20% water the electrolyte system with $0.0015 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ stannate provided larger inhibition efficiency. The results of galvanostatic discharge showed that the discharge of aluminum in the Na_2SnO_3 -containing $4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH methanol-water solutions was obviously improved, and the improvement effect enhanced with the increase of stannate content. It was noted that the aluminum anode stably discharged for more than 50 h at $30 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ in the $4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH methanol-water solution with 30% water and $0.02 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Na_2SnO_3 .

In the fourth chapter, the effects of ZnO and hydroxytryptamine (HT) on the electrochemical behavior of aluminum in the $4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH methanol-water mixed solution with 40% water were investigated. The addition of ZnO could obviously inhibit the corrosion of aluminum in the $4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH methanol-water solution, and its inhibition effect was enhanced in the HT-containing KOH solution. The results of EIS and SEM revealed that ZnO produced the inhibition effect by the formation of a zinc deposit layer on the surface of aluminum, and the cooperative effect of ZnO and HT improved the deposit of zinc.

Keywords: Aluminum, Alkaline methonal solution, Electrochemical behavior, Corrosion, Inhibitor, Stannate, Zinc oxide

独创性声明


本人声明所呈交的学位论文是本人在导师指导下进行的研究工作及取得的
研究成果。据我所知，除了文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含
其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得 浙江大学 或其他教育
机构的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何
贡献均已在论文中作了明确的说明并表示谢意。

学位论文作者签名：常晓途 签字日期：2008 年 6 月 8 日

学位论文版权使用授权书

本学位论文作者完全了解 浙江大学 有关保留、使用学位论文的规定，
有权保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和磁盘，允许论文被查阅
和借阅。本人授权 浙江大学 可以将学位论文的全部或部分内容编入有关数据
库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存、汇编学位论文。

(保密的学位论文在解密后适用本授权书)

学位论文作者签名：常晓途 导师签名：

签字日期：2008 年 6 月 8 日 签字日期：2008 年 6 月 7 日

学位论文作者毕业后去向：

工作单位：

电话：

通讯地址：

邮编：

第一章 绪论

在有了交流电、直流电的今天，化学电源以其稳定可靠的性能和便于移动的优点，仍旧是重要的能源装置之一。从日常生活中使用的锌锰干电池到人造卫星所使用的太阳能电池，从汽车用的蓄电池到宇宙飞船使用的燃料电池，都是化学电源大家族中的一员。随着科学技术的发展，对化学电源提出了更多更高的要求，需要它向体积小、质量轻、寿命长、污染少的方向发展。

金属铝是一种很高的能量载体，是开发电池的理想电极材料，它的比能量仅次于锂和氢（见表 1.1）。铝是地球上含量最丰富的金属元素，在元素分布上

表 1.1 几种常用的化学电源阳极材料

Table 1.1 Some widely used anode materials for electrochemical power sources

	Theoretical potential (V vs. O ₂ /OH ⁻)	Theoretical special capacity (Ah/g)	Theoretical special energy (kJ/g)
H ₂	-1.23	26.59	117.7
Li	-3.45	3.86	47.9
Al	-2.70	2.98	29.0
Mg	-3.09	2.21	24.5
Ca	-3.42	1.34	16.5
Na	-3.12	1.17	13.1
Zn	-1.65	0.82	4.9
Cd	-1.21	0.48	2.1

注：考虑到空气电极是广泛应用的化学电源阴极，可以与表中材料组成燃料电池或金属空气电池，因此表中各种材料的理论电位是相对于在 OH 活度为 1 的溶液中的 O₂/OH⁻ 电极电位计算的。

占第三位，全球铝的工业储量已超过 2.5×10^{10} t。一个世纪以来，铝是世界上产量最大，应用最广的有色金属，1996 年全球总产量达 1.7×10^7 t，因此铝作为阳

极材料来源丰富，价格低廉。而且，比起铅酸等传统电池，铝电池相对而言无污染，这使得世界各国都在积极进行研究^[1]。

铝一直没有成功地应用于电化学能量储存和转换技术，是由于金属铝表面有一层保护膜，致使阳极过电位升高，导致其电极电位显著低于理论值。于是，人们尝试对铝汞齐化或者在碱性体系中进行铝电极的研究，因为这样可以去除铝表面的保护膜，提高铝的反应活性，但无论哪一种活化方法，在提高活性的同时都加速了铝的析氢速率，降低了其使用寿命，这些问题限制了铝电池的早期开发应用。近年来通过开发各种新型的铝阳极及相应电解质的添加剂，铝电池的研究取得了突破性的进展，开拓了铝的应用化学新领域^[2]。

1.1 铝在化学电源中应用的历史

早在18世纪50年代，Hulot用铝作为阴极材料，应用在锌汞齐为阳极、稀硫酸为电解液的体系中。1857年，铝第一次作为阳极材料在Buff 电池中使用。20世纪60年代，铝-空气电极被人提出，此后，有很多关于铝-空气电池的研究。70年代，非水溶液体系中的铝二次电池开始研究^[2]。

1.2 铝电池的分类和概况

按使用的电解液来分，铝电池可以分为水溶液铝电池、非水溶液铝电池。

1.2.1 水溶液铝电池

相对于熔盐和有机溶剂电解液，水溶液体系操作简单，价格低廉，环境污染小。曾研究的水溶液铝电池体系有 Al-MnO₂、Al-AgO、Al-H₂O₂、Al-S、Al-K₃Fe(CN)₆ 和 Al-空气等体系^[2-12]。

表 1.2 给出了传统电池和铝电池的性能比较^[3]。相对于传统一次电池，很多铝电池的理论比容量和比能量都要大，其中 Al-AgO、Al-S 等电池的比能量甚至

比锂锰原电池还要高，而且铝电池不含有害物质，不污染环境，不含易燃的碱金属和有机溶剂，因此具有更广阔的发展前景。

表 1.2 传统一次电池与铝电池的比较

Table 1.2 Comparison of classic primary batteries and aluminum battery

Battery type	Open circuit potential (V)		Theoretical special capacity (Ah/kg)	Theoretical special energy (Wh/kg)
	Theoretical	measured		
Al-MnO ₂	2.4	1.7	278	667
Al-AgO	2.7	2.0	375	1013
Al-H ₂ O ₂ (30%)	2.3	1.8	408	940
Al-S	1.8	1.4	595	1090
Al-K ₃ Fe(CN) ₆	2.8	2.2	81	230
Zn-MnO ₂	1.5	1.5	223	334
Zn-HgO	1.35	1.35	190	257
Zn-AgO	1.6	1.4	282	451
Li-MnO ₂	3.3	3.5	285	942

1.2.1.1 铝/二氧化锰电池^[2-4]

MnO₂ 是干电池中最常用的阴极材料。由于铝具有比锌负的标准电极电位，当前国内外都试图用铝代替锌制造 Al-MnO₂ 干电池。Al 替代 Zn 作为阳极后，理论上电压应该增加 0.9 V，但是由于铝表面的氧化膜和自腐蚀反应，实际上只增加了大约 0.2 V。何祚清等人研究了五元铝合金电极在氯化镁电解液体系中的阳极行为，并测定 Al-MnO₂ 干电池的放电性能。结果表明用铝合金装配成 Al|1 mol/L MgCl₂+缓蚀剂|MnO₂(c)纸板干电池，其放电性能的各项指标（开路电压、短路电流、放电容量）均达到国家干电池技术标准，表明此种五元铝合金取代锌作为 Al-MnO₂ 电池的负极的可能^[4]。

1.2.1.2 铝/氧化银电池^[2,5]

AgO也是广泛应用于电池的阴极材料。锌银电池是已商业化生产的高能电池，由于铝比锌更有优势，铝银电池受到了关注，主要用作军用水下动力电源。由表1.3可以看出，鱼雷电力电池发展大致经历了三个阶段：a. 铅酸蓄电池阶段；b. 锌/氧化银电池和海水电池阶段；c. 铝/氧化银电池阶段。随着阶段的不同，电池的比功率和比能量有显著的提高，从而使鱼雷的航速不断提高，航程更远。从国外电动鱼雷动力电源的发展阶段和研究方向可以看到，从八十年代铝/氧化银电池应用于电动鱼雷至今，仍在不断地研究和改进铝/氧化银电池，使之提高电池功率、比能和工作时间等，以满足新一代鱼雷动力电源的需要。铝/氧化银电池具有功率大、比能量高、激活时间短、安全性能好、维护简单、使用方便等特点^[5]。

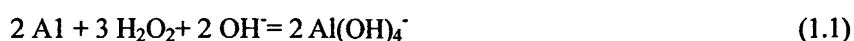
表 1.3 不同发展阶段的典型鱼雷用电池

Table 1.3 Comparison of batteries used in different countries

国别	德	美	英	法
型号	G7e	MK37-0	Sting Ray	海鳐
服役年代	1939	1957	1983	
携带者	潜	潜	水、飞	水、飞
电池系列	铅酸	银锌	镁/氧化银	铝/氧化银
理论比能(Wh/kg)	170	460	440	1090
实际比能(Wh/kg)	30-40	50-90	80-100	100-200
雷速(节)	27	30	26-35	>50
航程(m)	8000	5500	7000-10000	10000

1.2.1.3 铝/过氧化氢电池^[6,7]

碱性 Al-H₂O₂ 电池的总反应是：



H_2O_2 在阴极上还原反应是:



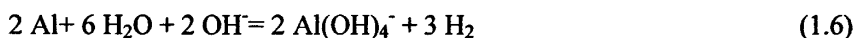
或先按(1.3)式分解成氧, 氧再按(1.4)式还原. 总反应是一样的。



铝与 H_2O_2 按(1.1)式的腐蚀反应是很快的, 而且随电解液中 H_2O_2 的浓度增加而迅速加快, 还随阳极表面积和电解液流过阳极表面的流速增加而加快。此反应的焓变很大, 可使电解液加热。铝和电解液中溶解的氧直接反应的情况也是如此。



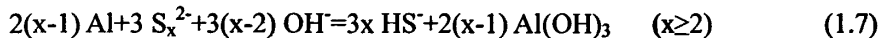
铝按反应式(1.1)和(1.5)与氧化剂直接反应造成的损失, 加上铝与水按下式反应造成的损失, 和氧逸散到周围环境的损失, 对碱性Al/ H_2O_2 电池的实际性能有很大的影响。



在不考虑这些损失的情况下, 得到1 F电量要消耗9 g铝、17 g H_2O_2 和62 g $7 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH溶液, 这样每公斤反应物可得到305 Ah。郭自强介绍的Hugin II号UUV用的碱性铝/过氧化氢电池, 在可在 $3\text{-}5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 H_2O_2 浓度下工作, 法拉第效率达到80%-90%^[7]。

1.2.1.4 铝/硫电池^[8-10]

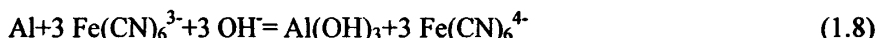
Licht 及其合作者开发了一种以水溶液中的硫为阴极反应物, 铝为阳极的新型铝硫电池。它的电解液是含多硫化钾的碱性水溶液, 溶液中的阴离子除 OH^- 外, 还有 HS^- 、 S^{2-} 、 S_2^{2-} 、 S_3^{2-} 、 S_4^{2-} 、 S_5^{2-} 等。电池的总反应式为:



Licht 的研究小组分别研究了这一体系中的铝阳极性能、硫的化学性质和电化学性质以及电池的大电流和小电流放电性能。

1.2.1.5 铝/铁氰酸钾电池^[11]

由于 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 与 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 之间较快的转化速率, $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 经常被应用于电化学系统中。Licht 等人将 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 阴极与铝阳极组成电池:



虽然电池比容量不高,但由于阴极有较大的交换电流密度,使得它的放电电流可以达到 $2000 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, 输出功率 $2 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。

1.2.1.6 铝/空气电池^[12, 13]

金属空气电池采用空气作阴极,因此电池的容量取决于所用的阳极材料以及处理或储存反应产物的方式。美国的 Zaromb 等于 20 世纪 60 年代证实了铝/空气电池体系在技术上的可行性。当时采用的是浓 KOH 溶液和高纯铝阳极。此后在北美的大多研究致力于采用碱性电解质。在欧洲, Despic 等首先研究了以盐水(海水)为电解质的铝/空气电池^[2]。

铝在电解质溶液中的放电反应为



随着氢氧根离子在铝电极上的消耗,铝酸盐离子逐渐富集,最后形成氢氧化铝沉淀并重新释放出氢氧根离子:



(1.9)除了上述反应消耗铝电极外,铝还会和电解质发生腐蚀反应(又称自放电)生成氢气,并因此降低电极的库仑效率:



早期的研究表明铝中的杂质如铁和铜等显著地加剧铝的腐蚀反应,因此需要高纯铝(至少99.999%以上)作电极或用来制备各种合金电极。在对高纯铝电极行为研究的基础,通过添加合金元素如Ga, In, Mg, Mn, Ti等制备的铝合金,其性能得到了广泛的研究。

采用的电解质主要有碱液和盐水两种。在碱性电解质中空气阴极和铝阳极

的极化都比较小，因而电池的能量密度高。常用的是KOH，考虑到大规模应用时，产物氢氧化铝的回收利用方法可能是返回到电解铝厂，而钾离子对铝电解槽有害，所以氢氧化钠也许是更好的选择。采用氢氧化钠时，摩尔浓度通常为(3-5) mol·L⁻¹，以便于氢氧化铝的沉淀。

在阴极上发生的氧化还原反应需要用贵金属催化剂做成的气体扩散电极来实现，以便增加电极的有效反应面积。近年来燃料电池技术的快速发展，在优化和改进气体扩散电极以及氧还原动力学方面取得了显著进步，表现在贵金属催化剂用量显著减少，电极行为、成本和使用寿命都大为改善。

铝空气电池的应用很广泛，主要用在以下几个方面：

1. 山区、牧区和林区所占面积大，这些地区中相当一部分是无电区或供电不足的地区，居民照明、收看电视或收听广播得不到保障，在这种情况下低功率铝/空气电池恰好满足需求；

2. 中国海岸线长，内河多，需要电池用作水上航标灯的电源。铝/空气电池寿命长(4年)，无需通过其它措施和装置进行充电，只需要定期更换负极就行了。所以中等和低功率电池正好适用于在这些方面应用；

3. 用于矿井采矿作业的照明电源，其价格低和充电方便也能显示出它的优点；

4. 铝/空气电池还可以用于电动车电源。

1.2.2 非水溶液铝电池

相对于水溶液，非水介质的分解电压较高，铝的腐蚀速率也小，在某些非水介质中，铝可以可逆地沉积-溶解，可制成铝二次电池。因此，在非水溶液体系中的铝电池研究同样很多。

1.2.2.1 混合氯化物熔盐体系

NaCl-AlCl₃ 二元熔盐和 NaCl-KCl-AlCl₃ 三元熔盐是铝电池最常用的熔融氯化物介质。对这一体系化学性质^[14]和电化学性质^[15, 16]的研究早在上世纪 70 年代就作了综述, 随后的研究主要集中于体系的密度、导电性、蒸气压和相平衡等方面^[2]。

铝在这一体系中沉积时, 由于电荷转移过程很快, 沉积过程主要受传质过程控制, 因而很容易生成枝晶。早在 1930 年, 就发现从 NaCl-AlCl₃ 熔盐中大电流沉积铝时产生了枝晶。后来, 在 Midorikawa 的一系列论文中研究了这种现象。随后, 许多研究工作随之展开, 并提出了动力学模型^[2]。

有两种方法可以抑制枝晶, 一是改善沉积物种的传质, 二是改变电荷转移和成核过程的速率。具体而言, 可以通过优化熔盐成分、加入有机和无机添加剂以及改变沉积基底来抑制枝晶^[17, 18]。

最早应用混合氯化物熔盐作电解质的铝电池是 Al-Cl₂ 电池^[2], 由于 Cl₂ 难储存, 就提出了以金属氯化物作阴极物质。然而, 金属氯化物在熔盐中的高溶解性限制了它的应用^[19]。

硫和它的同族元素也被用作阴极物质, 然而, 同样的, 硫在这一体系中储存困难, 溶解度较高, 因而也转为研究过渡金属^[20, 21]及其硫化物^[22]阴极, 例如 FeS₂、FeS、TiS₂、Cr₂S₃、NaFeS₂、Co₂S₃、NiS、Ni₃S₂、MoS₃ 等, 这些工作主要在日本^[23]和丹麦^[24-26]开展。

Al/NaCl-AlCl₃/MeS₂ 熔盐电池的最佳工作温度为 175℃, 为了降低操作温度, Hjuler 等人^[27]开发了 Al/Ni₃S₂ 电池用的无机盐混合物电解液, 工作温度大约为 100℃, Takami 等人^[28]提出的含有机负离子的氯化物混合物在 Al/FeS₂ 电池中的工作温度亦为 100℃左右。

1.2.2.2 室温熔盐体系

AlCl₃ 可以与某些有机氯化物盐, 例如正丁基氯化吡啶盐(BuPyCl)、1-甲基-3-乙基氯化咪唑盐(MEICl)和 2-甲基-3-丙基氯化吡啶盐等, 形成室温熔盐^[29]。1,4-

二甲基-1,2,4-三氯化吡咯盐(DMTC)与 AlCl_3 的混合熔盐也可以用作铝二次电池的电解液^[30]。

对于二元体系,当 AlCl_3 含量小于 50%摩尔百分比的时候,体系是“碱性”的,阴离子主要是 AlCl_4^- 和 Cl^- ; 而当 AlCl_3 含量大于 50%摩尔百分比时,体系是“酸性”的,阴离子主要是 Al_2Cl_7^- 。铝金属只能从“酸性”熔盐中沉积出来,因而“碱性”熔盐只能用在一次电池中,而“酸性”熔盐既可以用于一次电池,也可以用于二次电池。

从室温熔盐中沉积的铝可以高效率地放电,而不会导致熔盐分解^[31],因而基于这一体系开发了很多一次和二次铝电池,例如 Al-Cl_2 、 Al-FeCl_3 、 Al-CuCl_2 、 Al-FeS_2 等^[32, 33]。

1.2.2.3 其他非水溶液体系

甲砜(DMSO_2)的热稳定性高,可以溶解多种金属盐,与金属阳离子作用弱,溶液导电性好,因而被认为是用于二次铝电池的很有希望的有机溶剂^[2]。Legrand 等人^[34]发现在摩尔比为 2:1 的 $\text{AlCl}_3\text{-LiCl}$ 溶液中,铝可以可逆地沉积和溶解,而在摩尔比 1:1 的相同溶液中没有观察到铝沉积。

S. Licht 等人^[35]选择现有锂电池常用的有机电解液,研究了铝阳极在这些体系中的电化学行为。研究表明在 TEA (四丁基溴化铵)/BLA, TEA/CAN (乙腈) 溶液体系中铝的电极电位更负,最大的增幅可达 1 V, 而且铝的库仑效率更高。在优化的 $\text{AlCl}_3/\text{KCl}/\text{BLA}$ 溶液中,铝显示出一定的可逆性,这为在此体系中研究充电电池提供了可能。

邵海波等人^[36]研究了铝在 KOH -乙醇溶液中的电化学行为,研究表明,纯铝在此体系中的析氢速率足够小,铝电极可以在相当宽的电位范围内保持活性,放电电位与水溶液体系相近,在 $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的放电电流下,放电 5000 s 后,铝的电位迅速上升,放电产物在电极表面的沉积阻碍了放电的进一步进行。王俊波等人^[37]研究了铝在 KOH -甲醇溶液中的电化学行为,发现纯铝在此体系中的

析氢速率很小, 通过在此体系中添加一定比例的水, 铝的放电性能有很大的改善。同样, Ambick 等人^[38]在碱性异丁醇溶液中添加一定比例的水, 结果显示在异丁醇含量较高达到 56%时可以起到很好的抑制析氢的作用, 但在异丁醇含量较少的时候, 反而加速了铝的腐蚀。

最近, 还有一种新的 Al/I₂ 电池体系被提出, 阳极采用纯铝, 阴极采用碘和石墨按一定比例混合压制的电极, 而电解质就采用室温下铝和碘生成的 AlI₃ 薄膜, Al³⁺、I⁻可以在 AlI₃ 固体电解质中迁移, 虽然铝电极的初始放电电位只有 0.79 V, 但是这一新电池的提出解决了铝在溶液体系腐蚀问题带来的库仑效率降低问题^[39]。

1.3 碱性溶液中铝及铝合金阳极腐蚀电化学研究进展

纯铝表面有层氧化膜, 这大大降低了铝的反应活性, 降低了铝阳极的电压效率, 也即降低了电池的输出效率。因此, 几乎所有的高功率铝电池都是使用 KOH 或 NaOH 溶液作电解液^[3, 7, 36-38]。在强碱性溶液中铝有很高的活性, 因而可以提供很大的输出电流密度和输出功率。然而, 铝在强碱性溶液中会受到强烈的腐蚀, 产生大量的氢气并损失容量。向铝中添加合金元素, 或向电解液中添加缓蚀剂可以有效地抑制腐蚀并改善电化学性能。

1.3.1 碱性介质中纯铝的电化学反应机理研究进展

铝在碱性溶液中的电化学反应可以表示为:



然而, 其中具体的反应历程极其复杂, 许多研究者探讨了反应机理^[40~155], 但尚存在着不同的看法。

Armstrong 和 Braham^[41]研究了纯铝在弱碱性溶液中的腐蚀情况, 发现析氢速率是关于电位的函数, 与溶液的 pH 值无关。因为氧化膜的厚度是随 pH 值的

变化而变化，也就是得到氧化膜的厚度对阴极反应速率没有影响的结论，这说明阴极反应是在铝基体上发生的。

同样通过旋转圆盘电极等方法，韩国的 Moon 和 Pyun^[42]研究了铝电极表面氧化膜的生长和溶解过程，发现在碱性溶液中电场能够加速氧化膜的生长，而减小它的溶解速率。在旋转圆盘电极上，随着转速的增加，氧化膜的厚度减薄，这是由于在较高的转速下电极表面的氧化膜溶解产物能够较快地转移，而 OH⁻也能够很快到达电极表面，从而加快了氧化膜的溶解速率。

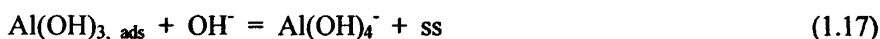
土耳其的 Emregül 和 Aksüt^[43]从阳极极化曲线上观察到随电位增加，电流增加缓慢，似乎受到某种“阻碍”，他们认为这种“阻碍”正是来源于铝表面的氧化膜。他们进而认为阻抗谱中的低频端容抗弧正是由氧化膜的电阻和电容引起的，并从解析获得的参数推算出了氧化膜的大致厚度。在 0.1 mol·L⁻¹ 和 1 mol·L⁻¹ NaOH 溶液中氧化膜的大约为 2~3 个分子的厚度，而在 3 mol·L⁻¹ NaOH 溶液中，厚度相当于 1 个分子。

J. Bernard 等人^[44]首次用旋转环盘电极研究了铝在碱性溶液中的行为，在电位高于开路电位的情况下，主要发生的是铝的溶解反应，铝的不导电氧化产物的生成阻碍了析氢反应的进行，析氢作为副反应发生；在电位低于开路电位的情况下，由于铝电极表面的多孔腐蚀产物剥落，析氢反应比前种情况剧烈的多。

对于阻抗谱的解释，D. D. Macdonald 等人^[45]认为阻抗谱中的复杂特征都是由电化学反应引起的，低频端的容抗弧并不代表铝表面氧化膜层的电阻和电容，而是由各个基元步骤的共同作用引起的。他们认为铝在碱性溶液中的电化学溶解过程包括以下主要步骤：

1. 铝表面氧化膜活化溶解，并在某些区域穿孔，暴露出铝基体，形成活性点；
2. 在活性点上，金属铝原子的三个电子依次转移；
3. 腐蚀产物生成并向溶液本体迁移；
4. H₂ 生成和析出，这一过程也在活性点上进行，并由若干个子步骤组成。

发生在活性点上的基元反应可以用下述反应方程式描述：



通过恒电位集气实验观察到，即使在很高的电位下，仍然有 H_2 析出（阴极过程）；同样，在很低的电位下，析氢电流仍大于总电流，表明此时仍然有铝溶解（阳极过程）。因而认为在很宽的电位范围内，阴极过程和阳极过程同时存在。因此，Macdonald 将阳极过程与阴极过程综合考虑，并依据电化学阻抗谱，建立了一个数学模型，能够描述上述所有基元反应，并圆满地解释了电化学阻抗谱中的复杂特征。

然而，正是由于考虑的因素过多，导致模型的参数太多，Macdonald 并没有能够从阻抗谱的实验数据中直接拟合出这些参数。尽管他选取的参数经过充分的优化，并使模拟出的阻抗谱尽可能地与实验数据接近，但参数的取值仍然不可避免地带有主观性。

邵海波等人^[46, 47]基于电化学反应动力学，导出了以状态变量的偏导数表示的法拉第导纳的表达式，并从实验结果的拟合中解出了这些状态变量的值，求得了每个基元反应步骤的速率常数和反应物的表面覆盖密度，以此确定了速率控制步骤为阳极反应的第一个电化学步骤。另外，用基于状态变量时间常数的拟合软件 IMPD 对铝在碱性溶液体系的阻抗谱进行拟合，分析了其中状态变量的弛豫过程和时间常数，以及 EIS 的时间常数。解释了时间常数 τ_i 的含义是在单位活性位上转化一单位初始反应物或中间产物需要的时间；参数 g_i 是与反应物覆盖密度随电位变化有关的参数。同时说明了 EIS 的时间常数与状态变量的时间常数的不同之处。

1.3.2 碱性溶液中铝合金阳极的发展概况

为了改善铝-空气电池负极铝的电化学性质,常用的方法之一是在铝中添加其它金属元素,制成铝合金来降低铝阳极的腐蚀速率,改善放电性能。通常添加的元素有:锌、铟、镁、镓、锡、铊、锰等,使之成为二元及以上合金,以适应铝-空气电池的阳极要求。

1.3.2.1 铝合金阳极的研制概况

1988年, D.D.Macdonald^[48]等通过在纯铝中分别添加 Zn、Bi、Te、In、Ga、和 Tl 等元素,制得了一系列的二元合金,并研究了这些合金在 50℃、4 mol·L⁻¹ KOH 中的性能。结果表明: Al-0.1Zn、Al-0.1Te、Al-0.01Ga、Al-0.01In 为二元合金中性能较好的。但是作为电池材料,二元合金仍不能达到要求。

Al-Ga-Mg 系列合金是美国专利合金,与其它专利合金相比,优势在于降低了铝合金阳极材料的制造成本,不用 99.99%的高纯铝,而用 94.18~99.95%的纯铝配制。该专利对 Ga、Mg、Mn 及 Fe、Si 等元素的作用做了简单说明。Al-Ga-Mg 系列合金在含 1.0 mol·L⁻¹ Al³⁺和 0.06 mol·L⁻¹ Sn⁴⁺的 4.0 mol·L⁻¹ NaOH 溶液中腐蚀放电,在施加电流密度较小的时候,表现出较好的电化学性能,但在较高电流密度下,却不尽如人意。可能是在较高电流密度放电条件下,杂质 Fe 导致铝阳极析氢腐蚀加剧,影响了阳极材料性能的发挥。即使在纯碱液中,Al-In-Mg 系列合金的电位较负、耐腐蚀能力强,因此不必向电解液添加锡酸钠缓蚀剂,由此避免了缓蚀剂对阳极性能的不利影响。文献^[49]对合金元素 Mg 和 Mn 的作用作了描述,提出了有害杂质元素 Fe 的成分控制范围,同时对该种铝合金的热处理工艺进行了研究。Al-In-Mg 系列合金在碱性溶液高电流密度放电的条件下,表现出了较好的电化学性能。

舒方霞等人^[50]以 Al-In-Mg合金为基础,选择添加Pb、Mn、Sn制备了4类铝合金阳极材料。通过自腐蚀、开路电位、阳极极化方式研究了该系列合金阳极在c(NaOH)=4 mol·L⁻¹溶液中的电化学腐蚀行为,初步分析了合金成分、介质温

度及溶液缓蚀剂对合金阳极性能的影响。结果发现：制备的3#(Al-In-Mg-Sn)合金、4#(Al-In-Mg-Sn-Pb)合金阳极在 $c(\text{NaOH})=4\text{ mol/L}+c(\text{Na}_2\text{SnO}_3)=0.04\text{ mol/L}$ 溶液中表现出更好的电化学性能，具有比纯铝(99.95%)更负的开路电位，更小的自腐蚀速率和更低的阳极极化。

游文等人^[51]制备了两种不同含量的Al-Ga-In-Zn-Mg-Mn合金和Al-Ga-In-Sn-Zn-Mg-Mn合金，共三种新型铝合金阳极材料。研究表明：在不同的电解液中铝阳极表现出不同的自腐蚀速率和不同的电极电位；合金元素的均匀分布可极大地降低铝阳极的自腐蚀速率。研制出的新型铝合金阳极材料具有优良的电化学性能和良好的耐腐蚀性能，No.1、No.1-1和 No.3阳极在80 ℃、电流密度为800 $\text{mA}\cdot\text{cm}^2$ 条件下、在添加偏铝酸盐时的电解液中，其稳态平均电位分别达到了-1.576 V、-1.574 V和-1.53 V (Vs. Hg/HgO)；同时铝合金阳极具有良好的铸造性能和机加工性能。

综上所述，可以看出，铝阳极由单独添加一种合金元素向添加多种微量元素的方向发展，即通过往铝中添加多种微量元素制成铝合金来使之成为低腐蚀、大电流、负电位的铝合金阳极。

1.3.2.2 铝合金阳极的活化机理研究概况

随着铝合金的研制开发，世界各国专家学者对铝及铝合金的反应机理，合金中各种元素的作用做了大量的研究工作，提出了各种不同的关于铝合金阳极活化溶解机理。

1983年，A. R. Despic^[52]提出了铝阳极活化溶解的“场逆”或是“场促进”模型理论，把铝的活化溶解归结为阳离子的特殊吸附，但这只是理论上的假设。

1984年，M. C. Reboul^[53]等提出了含In、Hg、Zn的铝阳极的活化机理，即著名的“溶解—再沉积机理”。该理论认为：相对于Al为阴极的阳离子和Al发生电化学反应交换反应而沉积到Al表面。这个交换反应局部分离Al上的氧化膜。从而使Al的电位向很负的方向移动。该理论得到了广泛的验证，并成为很多铝合金阳极

的活化机理的基础。孙鹤建^[54]、吴益华^[55]以及秦学等^[56]也通过试验对元素的“溶解—再沉积”机理进行了验证。

Gurrappa提出了表面自由能理论^[57-59]，该理论认为，合金的表面自由能越低， Al_2O_3 膜厚度就越小，金属与表面氧化膜的结合也就越弱，因而容易被存在于电解质中的氯离子击破，从而有利于合金的均匀溶解。这一理论应用于Sn、Hg、In活化的Al合金阳极，与实际使用结果有满意的对应性，同时它还可以解释不同合金元素的作用差异及阳极固溶处理的效果。

1.3.2.3 主要合金元素对铝阳极性能的影响

1.合金元素Ga^[60]

合金元素Ga对铝合金阳极的影响，主要表现在改变纯铝晶粒在溶解过程中存在的各向异性，从而使铝阳极腐蚀均匀。其次，Ga与其它合金元素如Bi、Pb等，在电极工作温度(60~100℃)下，形成低共熔混合物，破坏铝表面钝化膜。另外，在含有 In^{3+} 的电解液中，由于 In^{3+} 的再沉积（沉积在铝氧化膜缺陷部分），引起 Ga^{3+} 的欠电位沉积，对铝阳极产生活化作用。必须指出的是，随着Ga含量的增加，铝合金阳极的电位变负，但添加量过高，将明显降低电流效率。

2.合金元素In^[61]

合金元素In对铝阳极的影响，主要表现在In具有很强的活化能力，破坏铝表面的钝化膜。In的活化作用，是合金中固溶体In等活化元素溶解再沉积产生的，In对铝表面钝化膜具有破坏作用。其次，合金元素In还能有效地抑制合金析氢腐蚀，这与其具有较高的析氢过电位有关。

3.合金元素 Sn

Keir等^[62]认为： Sn^{4+} 离子可以进入铝的表面氧化膜，取代铝离子，于是产生阳离子空穴，导致氧化膜的离子电阻减小，从而活化铝阳极。他指出虽然从热力学角度考虑，可能有很少量的 Sn^{2+} 离子存在于氧化膜与基体铝交界处，但 Sn^{4+} 控制铝阳极的活化过程。但Venugopal等^[63]的文章则提出质疑，认为是 Sn^{4+}

与 Sn^{2+} 两种离子在表层中相互作用导致更多的阴离子与阳离子空穴产生于 Al_2O_3 中, 阴离子空穴帮助金属离子的迁移, 阳离子可以帮助 O^{2-} 、 Cl^- 离子的迁移, 从而活化铝的溶解。

4. 合金元素Mg和Mn

Mg元素的加入有助于改善铝合金的性能。要获得所需性能, 关键是控制Mg的最大浓度, 因为过量的Mg容易与Al反应生成具有阳极特性的中间产物 Mg_2Al_3 , 这种中间产物会导致晶间腐蚀的发生, 不利于提高电流效率。也有研究^[64]表明Mg能改变铝合金阳极的微观结构, 有利于它的均匀溶解及其极化性能, 从而提高阴极保护性能。合金元素Mg有助于提高合金在空载条件下的抗腐蚀性能; 合金元素Mn能减小合金在负载条件下的腐蚀, 消除部分杂质Fe元素的有害影响。

5. 合金元素Zn

Zn是制备铝合金阳极的最主要合金元素。Zn的存在促进了 ZnAl_2O_4 的产生, 增加了保护层中的缺陷^[65], 并和其它合金元素(Sn、In、Hg、Bi)等一起^[66, 67], 有效的降低纯铝表面氧化膜的稳定性, 从而获得阳极的必备性能。因此和纯铝相比, Al-Zn二元合金有较好的阴极保护性能。Zn作为铝合金阳极的主加合金元素, 它使铝阳极具备以下主要的特点: 易合金化, 成分均匀, 电位负移0.1~0.3V, 易活化, 产物易脱落。

1.3.3 碱性溶液中铝的缓蚀剂发展概况

从缓蚀剂的发展来看, 早期多使用硅酸盐等无机盐作为铝在碱性溶液中的缓蚀剂。后来又用明胶及阿拉伯树脂等有机高分子物质作为缓蚀剂, 近期又研究开发了一批有机螯合剂作为缓蚀剂, 其中氨基苯酚衍生物等螯合剂对铝有明显的缓蚀效果^[68]。

1.3.3.1 无机缓蚀剂^[68, 69]

早在 20 世纪 20 年代, 以硅酸钠、磷酸钠及碳酸钠等非氧化性无机盐作为

铝在碱性溶液中的缓蚀剂，并认为这些无机盐的缓蚀机理在于它们和铝的反应产物共沉积于铝表面上并具有较强的附着性能。后来，在应用上，除广泛使用非氧化性无机盐外，也开始使用氧化性无机盐（铬酸钠、高锰酸钾）。在这两类无机盐缓蚀剂中，以无毒、不会引起环境污染的非氧化性的硅酸钠受到重视并具有较广泛的应用。硅酸钠不仅用于纯碱和烧碱溶液中，而且还可以用于硫化钠溶液及碱性过氧化氢溶液中。

在 20 世纪 40 年代开发的铝用缓蚀剂主要有 10%碳酸钠和 0.05%~0.2%硅酸钠复合缓蚀剂，该缓蚀剂可以有效抑制铝在碱性溶液中的腐蚀。当时开发的缓蚀剂还有硅氟酸钠、高锰酸钾等无机盐，它们可分别用于碳酸钠溶液和稀烧碱溶液中。

到了 20 世纪 70~80 年代，主要研究了锡酸钠在碱液中对铝的缓蚀作用，发现在 $5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的氢氧化钾溶液中，加入 $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的锡酸钠时，可以得到 87% 的缓蚀率。在 20 世纪 80 年代中期，选用了高锰酸钾、过钨酸盐、过钼酸盐、铬酸盐及钒酸盐等具有氧化性的无机盐作为碱液中铝用缓蚀剂，结果表明，还是高锰酸钾、铬酸盐和钒酸盐效果较好。

1.3.3.2 有机缓蚀剂^[68-71]

有机化合物作为碱性溶液中铝用缓蚀剂始于 20 世纪 20 年代末期。当时应用的主要有阿拉伯胶、琼脂、糊精等天然有机物质。到了 30 年代，发现在 4%氢氧化钠溶液中，加入 18%葡萄糖，可使铝的腐蚀得到几乎完全的抑制。直到 20 世纪 50~60 年代，各国注意研究开发有机化合物作为铝在碱性溶液中的高效缓蚀剂。近年来品种增多，性能有所提高。50 年代中期发现白蛋白及酪蛋白等有机蛋白类物质可以抑制碱溶液中铝的腐蚀。60 年代发现了对氨基酚类衍生物、 β -二酮类、邻羟基偶氮磺酸类、茜素衍生物和萘衍生物都可以作为碱溶液中铝的缓蚀剂。20 世纪 70 年代以后，这方面的研究取得了更多的成果，主要发现了以下各类物质作为碱性溶液中铝用缓蚀剂。

1. 藻酸钠

当时发现的藻酸钠作为 $0.2\sim 0.6\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氢氧化钠溶液中的铝用缓蚀剂效果要比以往使用的糊精，动物胶好得多。因为其在铝的表面上极易形成一层覆盖膜，特别是在阳极区吸附之后，可使阳极极化增高，使腐蚀电流降低。另外，如果向藻酸钠中添加 2% $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 及 K_2SeO_4 时，还可以使缓蚀率提高到 90% 以上。这种复合型缓蚀剂的缓蚀作用主要是藻酸钠，在铝表面上的成膜作用及 K_2SeO_4 、 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 的氧化膜起到的补充作用。

2. 氨基酸

氨基酸可作为 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氢氧化钠溶液中的铝用缓蚀剂。在甘氨酸、苯甲酸氨基乙酸、胱氨酸、丙氨酸、精氨酸、赖氨酸、羟基脯氨酸等数种氨基酸中，以胱氨酸的缓蚀效果最好。

3. 多糖类物质

多糖类物质也被用于碱溶液中的铝用缓蚀剂，可抑制 $0.2\sim 1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氢氧化钠溶液中铝的腐蚀，缓蚀最高可达 90%。高分子多糖类物质分子中的羟基与铝作用引起化学吸附是缓蚀作用的原因。而单糖类物质亲水性过强，没有缓蚀能力。进行过实验的多糖类物质有：黄耆胶、阿拉伯树脂、琼脂、糊精、明胶等，实验结果表明黄耆胶效果最好。

4. 酚类及其衍生物

酚类及其衍生物也被用于碱液中铝用缓蚀剂。在 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氢氧化钠溶液中缓蚀性能顺序如下：水杨醛>邻氯酚>邻苯二酚>邻甲酚>酚>邻硝基酚>邻甲氧基苯酚>邻烯丙基酚

5. 某些有机染料

有机染料也被用作碱溶液中铝及铝合金缓蚀剂，在 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氢氧化钾溶液中 $20\sim 60^\circ\text{C}$ 条件下，几种有机染料缓蚀性能顺序如下：碱性红>亚甲蓝>刚果红>荧光黄>酚酞>甲基橙>曙红>茜素红

6. 醛

醛在碱性溶液中可以抑制铝的腐蚀。在一般情况下芳香醛类的效果要优于脂肪醛。Krishnan 报道^[125]了一系列的脂肪族醛和芳香族醛作为铝在氢氧化钠中的缓蚀剂的电化学反应行为,认为芳香族醛的缓蚀效率一般比脂肪族的要高。在 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液中,添加 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的醛类化合物,对铝阳极腐蚀的抑制的效率为:

苯甲醛 63% > 水杨醛 60% > 糠醛 58% > 邻-苯甲醛 51% > 对-苯甲醛 49% > 肉桂醛 47% > 甲醛 41% > 乙醛 26% > 巴豆醛 16%。

7. 胍和脲

在 20 世纪 80 年代发现胍和脲的衍生物可以作为碱液中铝的缓蚀剂。在缓蚀过程中,首先所形成的膜抑制腐蚀进行,然后再是表面钝化阻止腐蚀。

8. 芳香酸类

这是一类在 20 世纪 90 年代试验的碱液中铝用缓蚀剂,其缓蚀性能顺序如下:苯酰苯 > 苯甲酸 > 乙酰苯 > 苯甲醛 > 苯甲酰胺

1.3.3.3 复合缓蚀剂

近年来,有相当的文献报道,将有机螯合剂与无机缓蚀剂同时添加入碱性溶液,能更好的抑制铝的自腐蚀,有些类型的复合缓蚀剂还可以改善铝的放电效果。

邵海波等人^[72, 73]深入细致地探讨了溶液相缓蚀剂酒石酸钙对纯铝在碱溶液中的缓蚀作用机理以及溶液中钙离子与酒石酸根离子之间的协同作用机理。研究表明, Ca^{2+} 单独添加有较强的缓蚀效果,酒石酸盐单独添加的缓蚀效果很小, Ca^{2+} 与酒石酸盐同时添加达到的缓蚀效率最高,具有协同效应。两者协同效应的可能原因是形成配合物,大大提高了 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 在强碱溶液中的溶解度,同时改变了离子的电荷。

王晓艳等人^[74]发现 EDTA 单独添加的缓蚀作用很小,但它可以显著地增强金属氢氧化物的缓蚀作用,共同添加 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ EDTA 对铝的缓蚀

作用最强,其缓蚀效率可达 82.2%。EIS 及 EDAX 分析表明,碱土金属离子与 EDTA 形成的螯合物是通过在铝表面活性点上的吸附而起缓蚀作用的。作者还研究了氧化锌对纯铝在碱性溶液中的缓蚀作用及其与 DE 添加剂的共同作用。结果表明:溶液中加入氧化锌可以极大地抑制纯铝的腐蚀,DE 本身几乎没有缓蚀作用,但在适当的浓度下,它能增强氧化锌的作用。阻抗谱分析和扫描电镜观察表明 DE 的添加改善了锌在铝电极表面的沉积形貌,使之更平整,增强了锌沉积层与铝基底间的结合力,从而起到增强氧化锌缓蚀作用的效果。此外,还发现聚乙二醇和 ZnO 同时添加对铝在 $4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH 溶液中的腐蚀有很好的抑制作用,随聚乙二醇分子量的增加,缓蚀作用是增强的,PEG 200 的缓蚀效果最差。铝在含 $0.0015 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ PEG 1000 和 $0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ZnO 的 $4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH 溶液中,可以在相当长时间内平稳放电。放电结束后,由于锌沉积层的重新生成,铝电极具有较小的自放电速率^[75]。

参考文献

- [1] 张 曦,顾志忙,陶映初. 铝化学电源研究进展[J]. 现代化工,1998(10): 9-11.
- [2] Q. F. Li, N. J. Bjerrum. Aluminum as Anode for Energy and Conversion: a Review. *Power Sources*, 2002, 110: 1-10.
- [3] 邵海波. 铝在碱性溶液中的电化学行为及其缓蚀剂研究:[博士学位论文]. 杭州: 浙江大学, 2004.
- [4] 何祚清, 李金良. 用于 Al-MnO₂ 电池的一种五元铝合金电极. *电源技术*, 1995, 19(4): 4-8.
- [5] 姜忆初. 电动鱼雷用动力电源及其发展方向. *船电技术*, 2005(5): 46-48.
- [6] 杨维谦, 杨少华, 孙 伟, 孙公权, 辛 勤. 铝-过氧化氢燃料电池阴极的研究. *电源技术*, 2006, 30(5): 358-361.
- [7] 郭自强. Hugin II 号UUV用的碱性铝/过氧化氢动力源. *船电技术*, 2001, 2: 44-49.
- [8] S. Licht, J. Hwang, T. S. Light. The Low Current Domain of the Aluminum/Sulfur Battery. *J. Electrochem. Soc.*, 1997, 144(3): 948-955.
- [9] S. Licht. Aluminum/Sulfur Battery Discharge in the high current domain. *J. Electrochem. Soc.*,

1997, 144(6): 133-136.

[10] S. Licht, J. R. Jeitler, J. H. Hwang. Aluminum Anodic Behavior in Aqueous Sulfur Electrolytes. *J. Electrochem. Soc.*, 1997, 101(25) : 4959-4965.

[11] S. Licht. Novel Aluminum Batteries: a step towards Derivation of Superbatteries. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 1998, 134: 241-248.

[12] 李庆峰, 邱竹贤. 铝电池的开发与应用进展. *东北大学学报(自然科学版)*, 2001, 22(2): 130-132.

[13] 张盈盈. 铝/空气电池用铝合金阳极材料性能及活化机理研究: [硕士学位论文]. 武汉, 华中科技大学, 2005.

[14] B. R. Boston, in: J. Braunstein, G. Mamantov, G.P. Smith (Eds.). *Advances in Molten Salt Chemistry*, Vol. 1, Plenum Press, New York, 1971: 129-133.

[15] K. W. Fung, G. Mamantov, in: J. Braunstein, G. Mamantov, G. P. Smith (Eds.). *Advances in Molten Salt Chemistry*, Vol. 2, Plenum Press, New York, 1973. 199-202.

[16] J. A. Plambeck, in: A. J. Bard (Ed.). *Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements*, Vol. 10, Marcel Dekker, New York, 1976. 233-255.

[17] T. Hayashi, in: *Proceedings of the 1st International Symposium on Molten Salt Chem. Techn* Kyoto, Japan, 1983. 53-55.

[18] Q. F. Li, H. A. Hjuler, R. W. m. Influence of Substrates Berg, N. J. Bjerru on the Electrochemical Deposition and Dissolution of Aluminum in NaAlCl₄ Melts. *J. Electrochem. Soc.*, 1991, 138: 763-769.

[19] J. S. Weaving, S. W. Orchard. Experimental Studies of Transition Metal Chloride Electrodes in undivided Cells using Molten NaAlCl₄ Electrolyte. *Power Sources*, 1991, 36(4): 537-546.

[20] B. C. Knutz, H. A. Hjuler, R. W. Berg, N. J. Bjerrum. Mechanism of Reaction in NaAlCl₄ Molten Salt Batteries with Nickel Felt Cathodes and Aluminum Anodes . *J. Electrochem. Soc.*, 1993, 140: 3374-3379.

[21] B. C. Knutz, H. A. Hjuler, R. W. Berg, N. J. Bjerrum, Mechanism of Reaction in NaAlCl₄ Molten Salt Batteries with Nickel Felt Cathodes and Aluminum Anodes. *J. Electrochem. Soc.*,

1993, 140: 3380-3384.

[22] M. Berretoni, R. Tossici, S. Zamponi, R. Marassi, G. Mamantov. A Cyclic Voltammetric Study of the Electrochemical Behavior of NiS₂ in Molten NaCl Saturated NaAlCl₄ Melts. *J. Electrochem. Soc.*, 1993, 140: 969-972.

[23] N. Takami, N. Koura. Electrochemical Behavior of FeS₂ Cathodes for Aluminum Secondary Cells around 100°C. *J. Electrochem. Soc.*, 1993, 140: 928-933.

[24] Q. F. Li, H. A. Hjuler, R. W. Berg, N. J. Bjerrum. Electrochemical Deposition of Aluminum from NaCl-AlCl₃ Melts. *J. Electrochem. Soc.*, 1990, 137: 593-596.

[25] Q. F. Li, H. A. Hjuler, R. W. Berg, N. J. Bjerrum. Electrochemical Deposition and Dissolution of Aluminum in NaAlCl₄ Melts. *J. Electrochem. Soc.*, 1990, 137: 2794-2799.

[26] Q. F. Li, H. A. Hjuler, R. W. Berg, N. J. Bjerrum. Electroless Growth of Aluminum Dendrites in NaCl-AlCl₃ Melts. *J. Electrochem. Soc.*, 1989, 136: 2940-2945.

[27] H. A. Hjuler, S. V. Winbush, R. W. Berg, N. J. Bjerrum. A Novel Inorganic Low Melting Electrolyte for Secondary Aluminum-Nickel Sulfide Batteries. *J. Electrochem. Soc.*, 1989, 136: 901-903.

[28] N. Takami, N. Koura. Al/FeS₂ Secondary Cells Using Molten AlCl₃-MCl- I-Butyl pyridinium Chloride Electrolytes Operated Around 100°C. *J. Electrochem. Soc.*, 1989, 136: 730-735.

[29] G. F. Reynolds, C. J. Dymek. Primary and Secondary Room Temperature Molten Salt Electro-chemical Cells. *Power Sources*, 1985, 15: 109-118.

[30] B. Vestergaard, N. J. Bjerrum, I. Petrushinal. Mechanism of Reaction in NaAlCl₄ Molten Salt Batteries with Nickel Felt Cathodes and Aluminum Anodes. *J. Electrochem. Soc.*, 1993, 140: 3380-3382.

[31] J. J. Auburn, Y. L. Barberio. An Ambient Temperature Secondary Aluminum Electrode: Its Cycling Rates and Its Cycling Efficiencies. *J. Electrochem. Soc.*, 1985, 132: 598-603.

[32] P. R. Gifford, J. B. Palmisano. A Substituted Imidazolium Chloroaluminate Molten Salt Possessing an Increased Electrochemical Window. *J. Electrochem. Soc.*, 1987, 134: 610-615.

[33] P. R. Gifford, J. B. Palmisano. An Aluminum/Chlorine Rechargeable Cell Employing a

- Room Temperature Molten Salt Electrolyte . J. Electrochem. Soc., 1988, 135: 650-655.
- [34] L. Legrand, A. Tranchant, R. Messina. Electrodeposition Studies of Aluminum on Tungsten Electrode from DMSO₂ Electrolytes. J. Electrochem. Soc., 1994, 141: 378-382.
- [35] S. Licht, G. Levitin, C. Yarnitzky, R. Tel-Vered. The Organic Phase for Aluminum Batteries. Electrochem. Solid-State Lett, 1999, 2(6): 262-264.
- [36] H. B. Shao, J. M. Wang, X. Y. Wang, J. Q. Zhang, C. N. Cao. Anodic Dissolution of Aluminum in KOH Thanol Solutions. Electrochemistry Communications, 2004, 6: 6-9.
- [37] J.-B. Wang, J. M. Wang, H. B. Shao. The Corrosion and Electrochemical Behaviour of Pure Aluminum in Alkaline Methanol Solutions. J. Appl Electrochem, 2007, 37: 753-758.
- [38] A. Mukherjee, I. N. Basumallick. Complex Behaviour of Aluminum Dissolution in Alkaline Aqueas 2-Propanol Solution. Power Sources, 1996, 58: 183-187-189.
- [39] B. F. Xue, Z. W. Fu, H. Li, X. Z. Liu, S. C. Cheng, J. Yao, D. M. Li, L. Q. Chen, Q. B. Meng. Cheap and Environmentally Benign Electrochemical Energy Storage and Conversion Devices based on Al₁₃ Electrolytes. J. Am. Chem. Soc., 2006, 128: 8720-8721.
- [40] D. D. Macdonald, S. Real, S.I. Smedley, M. Urquidi-Macdonald. Evaluation of Alloy Anodes for Aluminum-air Batteries: III. Mechanisms of Activation, Passivation, and Hydrogen Evolution. J. Electrochem. Soc., 1988, 135: 2397-2409.
- [41] R. D. Armstrong, V. J. Braham. The Mechanism of Aluminum Corrosion in Alkaline Solutions. Corrosion Science 1996, 38: 1463-1471.
- [42] S. M. Moon, S. I. Pyun. The Corrosion of Pure Aluminum during Cathodic Polarization in Aqueous Solutions. Corrosion Science, 1999, 39(2): 399-408.
- [43] K. C. Emregül, A. Abbas Aksüt. The Behaviour of Aluninum in Alkaline Media. Corrosion Science, 2000, 42: 2051-2067.
- [44] J. Bernard, M. Chatenet, F. Dalard. Understanding Aluminum Behaviour in Aqueous Alkaline Solution using coupled Techniques: Part I . Rotating Ring-disk Study. Electrochimica Acta, 2006, 52: 86-93.
- [45] D. D. Macdonald, S. Real, S.I. Smedley, M. Urquidi-Macdonald. Evaluation of Alloy

Anodes for Aluminum-air Batteries: IV. Electrochemical Impedance Analysis of Pure Aluminum in 4 M KOH at 25°C. *J. Electrochem. Soc.*, 1988, 135: 2410-2414.

[46] 邵海波, 张鉴清, 王建明, 曹楚南. 纯铝在强碱溶液中阳极溶解的电化学阻抗谱解析. *物理化学学报*, 2003, 19: 372-375.

[47] H. B. Shao, J. M. Wang, Z. Zhang, J. Q. Zhang, C. N. Cao. Electrochemical Impedance Spectroscopy Analysis on the Electrochemical Dissolution of Aluminum in an Alkaline Solution. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2003, 549: 145-150.

[48] D. D. Macdonald, K. H. Lee, A. Moccari, D. Harrigton. Evaluation of Alloy Aluminum-air Batteries: Corrosion Studies. *Corrosion Science*, 1988, 44: 652-657.

[49] D. R. Salinas, J. B. Bessone. Electrochemical Behavior of Al-5%Zn-0.1%Sn Sacrificial Anodes in Aggressive media: Influence of its Alloys Elements and Solidification Structure. *Corrosion*, 1991, 47(9): 665-673.

[50] 舒方霞, 王兆文, 高炳亮, 于旭光, 邱竹贤. Al-In-Mg系铝合金阳极在NaOH溶液中的电化学行为. *轻合金加工技术*, 2004, 32(10): 39-42.

[51] 游文, 林顺岩. 新型铝合金阳极在NaOH碱性溶液中的腐蚀行为. *铝加工*, 2006, 168(3): 15-18.

[52] A. R. Despic. Electrochemical Power Conversion. Proc of the 29th IUPAC Congress Cologne. Federal Republic of Germany, June, 1983.

[53] M. C. Reboul, P. H. Gimenez, J. J. Rameau. A Proposed Cathodization Mechanism for Al Anodes. *Corrosion*, 1984, 40: 336-340.

[54] H. J. Sun, S. Z. Huo. Role of In Dissolution of Aluminum Sacrificial anodes. *Clin J. Oceanogr. Limnol*, 1990, B(4): 354-362.

[55] 吴益华. 合金元素在铝基牺牲阳极活化过程中的作用. *中国腐蚀与防护*, 1989, 9(2): 113-120.

[56] 秦学. 铝阳极电化学行为及活化机理的研究: [博士学位论文]. 天津: 天津大学, 1998.

[57] I Gurrappa. Aluminum Alloys for Cathodic Protection. *Corrosion Prevention and Control*, 1997, 44(3): 69-72.

- [58] I. Gurrappa.. The Surface Free Energy and Anode Efficiency of Aluminum of Aluminum Alloys. *Corrosion Prevention and Control*, 1993, 40(4): 111-118.
- [59] A. G. Kulkarni, I. Gurrappa. Effect of Magnesium Addition on Surface Free Energy and Anode Capacity of Indium Activated Aluminum Alloys. *Brit. Corr. J*, 1993, 28(1): 67-69.
- [60] A. R. Despic, D. M. Drazic, M. M. Pupennovic. Electrochemical Properties of Aluminum Alloys Containing Indium, Gallium and Thallium. *J. Appl. Electrochem.*, 1976, 60: 527-542.
- [61] S. B. Saidman, J. B. Bessone. Cathodic Polarization Characteristica and Activation of Aluminum in Chloride Solutions Containing Indium and Zinc ions. *J. Appl. Electrochem.*, 1997, 27: 731-737
- [62] D. S. Keir, M. J. Pryor, P. R. Sperry. Galvanic Corrosion Characteristics of Aluminum Alloys with Group IV Metals. *J Electrochem Soc.*, 1967, 114: 777-782.
- [63] A. Venugopal, V. S. Raja. Evidence of Dissolution-Redeposition Mechanism in Activation of Aluminum by Indium[J]. *British Corrosion Journal*, 1996, 31(4): 318-320.
- [64] A. Tamada, Y. Tamura. The Electrochemical Characteristics of Aluminum Anodes in an Arctic Sea Water. *Corrosion Science*, 1993, 34(2): 261-265.
- [65] H. A. Shayeb, F. M. Wahab, S. Z. Abedin. Electrochemical Behaviour of Al, Al-Sn, Al-Zn, Al-Sn-Zn Alloys. *J. Appl. Electrochem.*, 29(4): 473-475.
- [66] H. A. Shayeb, F. M. Wahab, S. Z. Abedin. Electrochemical Behaviour of Al, Al-Sn, Al-Zn, Al-Sn-Zn Alloys in Chloride Solution Containing Stannous ions. *Corrosion Science*, 2001, 43(4): 655-658.
- [67] S. B. Saidman, J. B. Bessone. Cathodic Polarization Characteristics and Activation of Aluminum in Chlorid solution Containing Indium and Zinc ions. *J. Appl. Electrochem.*, 1997, 27(6): 731-735.
- [68] 吴荫顺. 电化学保护和缓蚀剂应用技术. 第1版. 北京: 化学工业出版社, 2006. 578.
- [69] D. D. Macdonald, C. English. Development of Anodes for Alluminum/air Batteries: Solution Phase Inhibition of Corrosion. *J. Appl. Electrochem*, 1990, 20: 405-417.

- [70] 吴伟明, 杨萍, 杜海燕, 路民旭, 钟洪鸣. 绿色缓蚀剂氨基酸在抑制金属腐蚀方面的应用. 表面技术, 2006, 35(6): 51-56.
- [71] 鞠虹, 李焰. 金属锌、铝的缓蚀剂研究进展. 腐蚀科学与防护技术, 2006, 18(5): 353-355.
- [72] H. B. Shao, J. M. Wang, Z. Zhang, J. Q. Zhang, C. N. Cao. Inhibition Effect of Calcium Tartrate on the Corrosion of Pure Aluminum in an Alkaline Solution. Corrosion, 2001, 57: 577-581.
- [73] 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 an Alkaline Solution. Materials Chemistry and Physics, 2002, 77: 305-309.
- [74] X. Y. Wang, H. B. Shao, J. M. Wang, J. B. Wang, J. Q. Zhang, C. N. Cao, The Inhibition Effects of Alkaline Earth Metal ions and EDTA on the Corrosion of Pure Aluminum in an Alkaline Solution, British Corrosion Journal, 2005, 57: 205-209.
- [75] X. Y. Wang, J. M. Wang, H. B. Shao, J. Q. Zhang, C. N. Cao. Influences of Zinc Oxide and an Organic Additive on the Electrochemical Behavior of Pure Aluminum in an Alkaline Aolution, J. Appl. Electrochem, 2005, 35: 213-216.

第二章 研究工作与实验方法

2.1 研究工作思路

如本文第一章所述，铝是一种具有较高的电负性且可氧化成较高价态的轻金属，其理论容量高，资源丰富，环境友好，因而人们对铝及铝合金在化学电源中应用给予了很大的期望，在这方面也作出了较多的研究。

在强碱性溶液中，铝具有很高的活性，因而可以在很低的电位下提供很高的电流密度。然而，同样因为铝的活性，在碱性溶液中发生强烈的自腐蚀反应而损失容量，同时放出的大量氢气也带来了安全问题。由于铝在碱溶液中的电化学氧化和腐蚀过程极其复杂，因此对其反应机理的研究尚存在着不同的看法。同时，也有很多研究者发现了一些有效的溶液相缓蚀剂和合金元素，可以显著抑制铝在强碱性溶液中的腐蚀速率并改善其电化学性能，但尚缺乏对缓蚀剂和合金元素的作用机理的系统研究，这可能是由于它们的作用机制比较复杂的缘故。

浙江大学电化所的邵海波^[1]、王俊波^[2]研究了铝在醇类-水碱性溶液中的电化学行为，结果表明，在此类体系中，KOH 可以溶去钝化膜，使铝表面保持活化；另一方面，醇类的质子活性比水小得多，因而析氢腐蚀速率将远低于水溶液体系。但是此类体系中，铝的电化学性能有待于改善，为此，本论文在他们工作的基础上，拟研究添加缓蚀剂对铝在碱性醇类溶液中的电化学行为的影响，为化学电源用铝阳极性能的改进奠定一定的基础。

2.2 采用的实验方案

1. 用电化学方法（电化学阻抗谱 Electrochemical Impedance Spectroscopy, 简称为 EIS、动电位扫描等）研究纯铝在含和不含添加剂的强碱性溶液中的电化

学与腐蚀行为，获取相关电化学参数。

2. 用集气实验测量腐蚀速率，并计算缓蚀剂的缓蚀效率。
3. 应用表面分析手段（SEM、EDAX 等）观察电极表面的表面状态。

2.3 化学试剂与测试仪器

2.3.1 化学试剂

名称	分子式	规格	生产单位
氢氧化钾	KOH	分析纯	浙江杭州化学试剂厂
铝粒	Al	高纯	Alfa Aesar
甲醇	CH ₃ OH	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
锡酸钠	Na ₂ SnO ₃ ·4H ₂ O	分析纯	上海来泽精细化学品厂
氧化锌	Zn	分析纯	浙江萧山化学试剂厂
羟基色胺	HT	分析纯	杭州化学试剂有限公司

2.3.2 测试仪器

仪器	型号	生产单位
恒温水浴	HSS-8	上海天平仪器厂
恒电位仪	273A	美国 EG&G 公司
锁相放大器	5210	美国 EG&G 公司
微机	PIII550 兼容机	组装
扫描电镜	SIRION	美国 FEI 公司

2.4 实验方法

2.4.1 纯铝电极制作与电化学测试

将光谱纯铝棒截成长度为 2cm 的小段，一段用导线引出，另一端为工作面，非工作面用环氧树脂密封。工作面用 400~1500[#]耐水砂纸逐级打磨后，再用丙酮除油，去离子水清洗，吹干备用。

电化学测试采用经典的三电极体系，如图 2.1 所示。参比电极为自制的 Hg/HgO 电极，辅助电极为光亮铂片，面积为 4 cm²。电解液倒入三电极槽后置于恒温水浴中，待温度恒定后放入电极，电极在电解液中浸泡至少 30 分钟，以获得较稳定的电位。

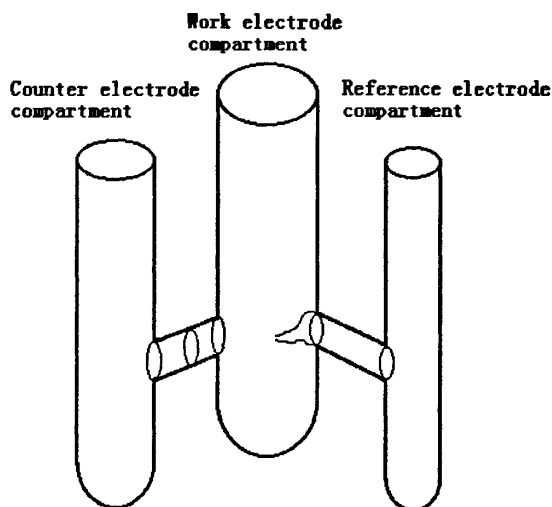


图 2.1 三电极电解池结构示意图

Fig. 2.1 The schematic diagram of three-electrode glass cell

电位测试和极化曲线测试仪器为美国 EG&G 公司的 273A 型恒电位仪，如图 2.2 所示；阻抗谱测试仪器为 273A 型恒电位仪和 5210 型锁相放大器，通过相应软件由微机控制，如图 2.3 所示。施加的交流电压幅值为 5 mV，频率范围为

$10^5 \sim 0.01$ Hz。

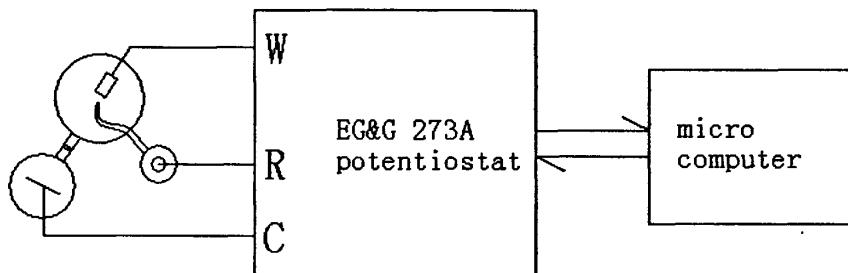


图 2.2 电位和极化曲线测试系统示意图

Fig. 2.2 The schematic diagram of potential and polarization curve measurement system

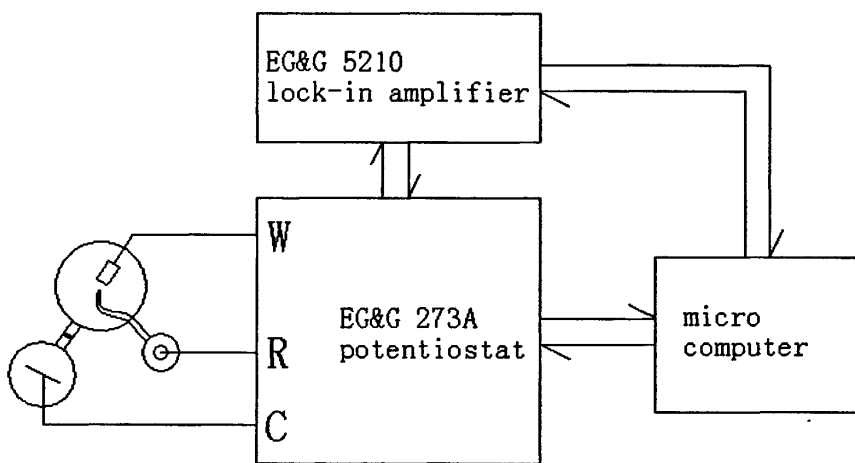


图 2.3 电化学阻抗谱测试系统示意图

Fig. 2.3 The schematic diagram of EIS measurement system

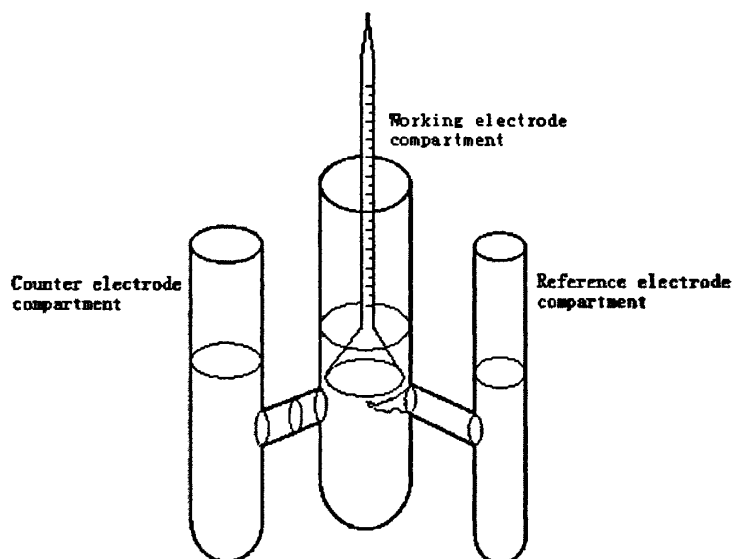


图 2.4 恒电位集气实验用的电解槽示意图

Fig. 2.4 The schematic diagram of electrolysis cell for gathering hydrogen gas at a fixed potential

2.4.2 恒电位集气实验

在图 2.1 所示的三电极槽的工作电极槽上扣一个带刻度管的长颈漏斗(由小三角漏斗与刻度移液管焊接而成), 如图 2.4 所示, 置于恒温水浴中, 用以收集氢气和测量体积。所用的控制仪器仍然为美国 EG&G 的 273A 型恒电位仪(图 2.2)。在恒电位下, 待电流稳定后, 读取一定时间内产生的气体体积, 由此可以计算析氢电流密度:

$$i_H = \frac{2F(p_0 - p_v - \rho gh)V}{RTSt} = \frac{0.387(p_0 - p_v - 98\rho h)V}{TSt} \quad (2.1)$$

其中, i_H : 析氢电流密度(mA/cm^2); R : 理想气体常数; T : 实验温度(K); S : 电极面积(cm^2); t : 集气时间(min); F : 法拉第常数; V : 气体体积(ml); p_0 :

大气压(Pa); p_v : 实验条件下电解液的饱和水蒸气压(Pa); ρ : 电解液密度(g/ml);
 g : 重力加速度; h : 移液管内电解液高度(cm)。

式 2.1 是把氢气作为理想气体处理的, 并考虑到水蒸气分压与移液管内电解液高度产生的压力差, 因而 $p_0 - p_v - \rho gh$ 是对上述两项的修正。

参考文献

- [1] H. B. Shao, J. M. Wang, X. Y. Wang, J. Q. Zhang, C. N. Cao. Anodic Dissolution of Aluminum in KOH Thanol Solutions. *Electrochemistry Communications*, 2004, 6: 6-9.
- [2] J. B. Wang, J. M. Wang, H. B. Shao. The Corrosion and Electrochemical Behaviour of Pure Aluminum in Alkaline Methanol Solutions. *J. Appl. Electrochem*, 2007, 37: 753-758.

第三章 铝在含锡酸钠的碱性甲醇-水溶液中的电 化学行为

3.1 引言

作为化学电源阳极材料，铝具有以下优点：在自然界中的储量丰富、标准电极电位较负、体积比容量较大、重量比容量仅次于锂。但是，由于铝表面氧化膜的存在降低了它的反应活性，所以铝一般在碱性溶液体系中应用，然而，在碱性溶液中，纯铝的自腐蚀相当严重，其利用率远小于 100%，因而在化学电源阳极上的广泛应用受到限制。一个成功的铝电池体系应当能使氧化膜活化溶解，使表面保持电化学活性，同时又要使腐蚀速率降低到可接受的范围。浙江大学电化所的邵海波^[1]、王俊波^[2]研究了铝在醇类-水碱性溶液中的电化学行为，结果表明，在此类体系中，KOH 可以溶去钝化膜，使铝表面保持活化；另一方面，醇类的质子活性比水小得多，因而析氢腐蚀速率将远低于水溶液体系。但是此类体系中，铝的放电性能不够理想，为此，作者选取甲醇-水碱性溶液为研究体系，向其中添加了常用缓蚀剂锡酸钠^[3-5]，研究了铝在此体系中的电化学行为，重点是对其放电性能的研究。

3.2 实验结果和讨论

本章主要使用电化学阻抗谱、极化曲线、放电曲线等电化学测试技术，开路电位下集气等传统实验手段，以及 SEM 等表面观测技术，研究铝电极在含缓蚀剂的碱性甲醇溶液中的电化学行为，计算腐蚀速率和缓蚀剂的作用效率，观察此体系中铝的放电情况。实验所用的仪器、试剂和详细的实验方法均已在本文第二章中介绍。

3.2.1 集气实验

表 3.1 示出了纯铝在 $4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH 不同水和甲醇体积配比的碱性溶液中添加锡酸钠后的析氢电流密度和缓蚀效率。含水量的增大使得水-甲醇碱性溶液中

表 3.1 纯铝在含缓蚀剂的 $4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH 水-甲醇溶液中的析氢电流密度Table 3.1 The current densities of hydrogen evolution and inhibition efficiencies of pure aluminum in $4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH methanol solutions with various water and inhibitors contents

Electrolyte	i_{corr} (mA/cm^2)	η (%)
Blank($4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH +100%water)	12.60	/
+0.0015 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Na_2SnO_3	5.81	53.89
+0.005 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Na_2SnO_3	6.12	51.42
+0.01 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Na_2SnO_3	8.85	29.76
+0.02 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Na_2SnO_3	4.97	60.55
Blank($4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH +10%water)	2.94	/
+0.0015 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Na_2SnO_3	0.35	88.09
+0.005 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Na_2SnO_3	1.45	50.68
+0.01 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Na_2SnO_3	1.55	47.28
Blank($4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH +20%water)	3.84	/
+0.0015 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Na_2SnO_3	0.51	86.71
+0.005 M Na_2SnO_3	1.79	53.39
+0.01 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Na_2SnO_3	1.94	49.48
Blank($4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH +30%water)	5.62	/
+0.0015 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Na_2SnO_3	0.71	87.36
+0.005 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Na_2SnO_3	2.16	61.57
+0.01 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Na_2SnO_3	2.73	51.42
+0.02 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Na_2SnO_3	1.93	65.66
Blank($4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH +50%water)	7.71	/
+0.0015 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Na_2SnO_3	0.94	87.81
+0.005 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Na_2SnO_3	2.51	67.44
+0.01 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Na_2SnO_3	4.00	48.12
+0.02 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Na_2SnO_3	2.58	66.53

锡酸钠的溶解度有所提高, 为此, 在实验时, 高含水量时增加了一个锡酸钠的浓度。从表中可以看出, 随着甲醇体积比的增加, 纯铝的析氢电流密度越来越

小,这是因为甲醇的质子活性比水小得多,随着甲醇含量的增加,纯铝的腐蚀速率相应减小^[2],最低时只有 $2.94 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。当向水-甲醇碱性溶液中添加锡酸钠后,纯铝的腐蚀速率进一步降低,最低可达到 $0.35 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$,又降低了数倍,这说明 Na_2SnO_3 对铝的自腐蚀起到了很明显的抑制作用。这是因为 SnO_3^{2-} 被还原为金属Sn,在铝阳极表面形成沉积物,Sn的高析氢过电位可在某种程度上提高微观腐蚀电池中阴极相的析氢过电位,从而减弱析氢反应,抑制阳极的自腐蚀速率^[6]。随着 Na_2SnO_3 含量的增加,腐蚀速率有小幅度的上升,这与Doche M. L.等人^[7]认为 Na_2SnO_3 浓度不宜过高,缓蚀剂浓度太大并不能减慢铝氧化速率的意见一致。这可能是由于在低浓度下,Sn成膜速率相对较慢,但是成膜相对致密。当向含水量10%的 $4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH甲醇-水溶液中添加 $0.0015 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Na_2SnO_3 时,其缓蚀效率可以达到88.09%;相反, Na_2SnO_3 的浓度增大后,置换反应速度加快,成膜更加容易,得到的膜层较厚但较疏松,这是在高含量时锡酸钠的缓蚀作用有所降低的原因。尽管如此,铝仍比在未添加缓蚀剂溶液中的腐蚀速率要小的多。上述讨论可从下述的SEM结果得到证实。

为了进一步研究 Na_2SnO_3 的缓蚀作用,将纯铝分别在含水量为20%和30%且含有不同 Na_2SnO_3 的 $4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH甲醇-水溶液中浸泡6小时后取出,用甲醇-水溶液反复冲洗,然后在扫描电镜下观察它的表面特征,结果如图3.1和3.2所示。从图3.1中可以看出,在添加了 $0.0015 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Na_2SnO_3 的20%水-甲醇碱性溶液中取出的电极表面膜层薄而致密;当 Na_2SnO_3 浓度增大后,膜层变厚,但出现裂纹,这是由于在厚膜中应力较大的缘故。锡酸盐对铝在含水30% $4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH甲醇-水溶液中的表面形貌的影响(图3.2)与其在含水20%溶液体系中的情况大体类似,只是由于电解质中含水量相对较高,得到的膜层相对疏松多孔一些。

对这些膜进行EDAX能谱分析的结果(数据没有列出)显示在添加 Na_2SnO_3 的溶液中取出的铝电极表面含有锡元素,并且 Na_2SnO_3 浓度越高,电极表面锡的含量越高。由于金属锡具有较高的析氢过电位,抑制了析氢反应的进行,这

是在碱性介质中添加锡酸钠能够有效降低铝阳极自腐蚀速率的原因。

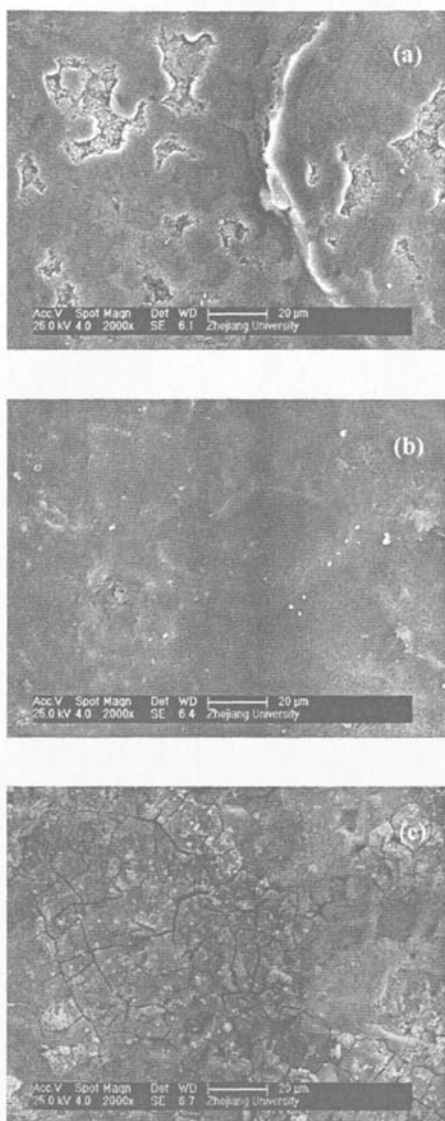


图 3.1 纯铝在含水量 20% Na_2SnO_3 含量不同的 $4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH 甲醇-水溶液中浸泡 6 小时后的扫描电镜照片: (a)不加 Na_2SnO_3 ; (b)加 $0.0015 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Na_2SnO_3 ; (c)加 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Na_2SnO_3

Fig. 3.1 SEM images of the aluminum anode after immersion in the $4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH methanol solutions containing 20% water with various Na_2SnO_3 contents for 6 hours:

(a) without Na_2SnO_3 ; (b) with $0.0015 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Na_2SnO_3 ; (c) with $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Na_2SnO_3

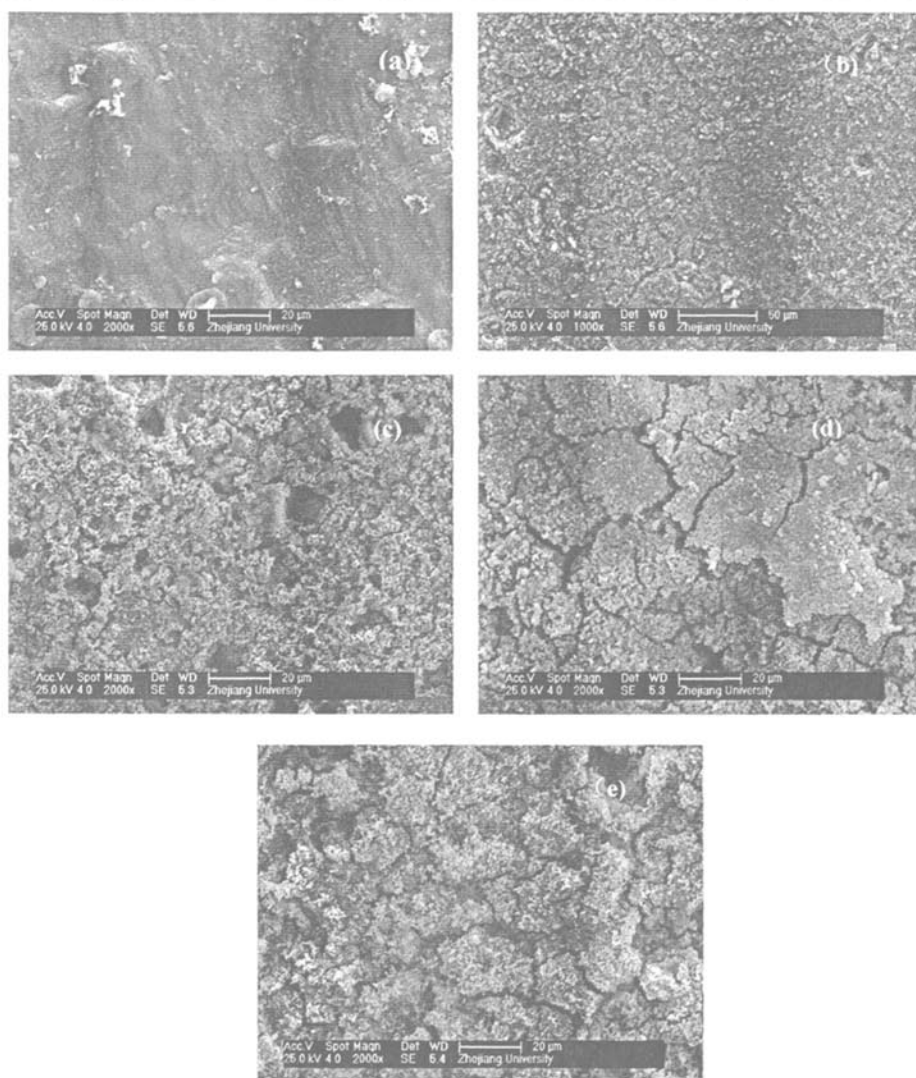


图 3.2 在含水量 30% Na_2SnO_3 含量不同的 $4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH 甲醇-水溶液中浸泡 6 小时后的纯铝表面的扫描电镜照片: (a) 不加 Na_2SnO_3 ; (b) 加 $0.0015 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Na_2SnO_3 ; (c) 加 $0.005 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Na_2SnO_3 ; (d) 加 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Na_2SnO_3 ; (e) 加 $0.02 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Na_2SnO_3

Fig. 3.2 SEM images of the aluminum anode after immersion in the $4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH methanol solutions containing 30% water with various Na_2SnO_3 contents for 6 hours.

(a) without Na_2SnO_3 ; (b) with $0.0015 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Na_2SnO_3 ; (c) with $0.005 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Na_2SnO_3 ;
(d) with $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Na_2SnO_3 ; (e) with $0.02 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Na_2SnO_3

3.2.2 极化曲线

图 3.3 示出了纯铝在含 20%水和不同浓度 Na_2SnO_3 的 $4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH 甲醇-水溶液中的极化曲线。由图可见, 添加 Na_2SnO_3 后, 纯铝的开路电位正移了 0.2 V 左右。

由前面的讨论可知, 在这一体系中可能存在以下的电化学反应, 即铝的溶解, 氢气析出, 以及锡的沉积与溶解:



纯铝在碱性溶液中是一个典型的腐蚀电极, 不含添加剂时, 自腐蚀电位由阳极反应(3.1)和阴极反应(3.2)共同决定, 从图 3.3 可知为 -1.78 V。显然, 锡的

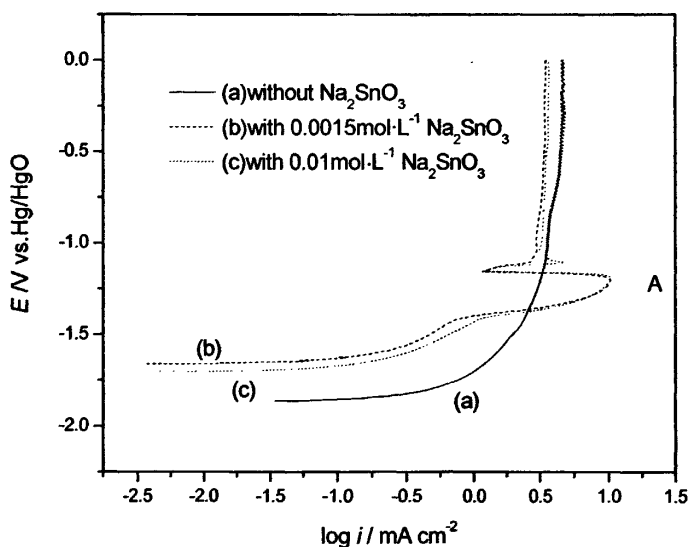


图 3.3 纯铝在 20%水和不同浓度 Na_2SnO_3 的 $4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH 甲醇-水溶液中的阳极极化曲线
 Fig. 3.3 Polarization curves of aluminum in $4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH methanol solutions containing 20% water with various Na_2SnO_3 contents

沉积与溶解反应(3.3)的平衡电位高于此值,因此添加 Na_2SnO_3 后的自腐蚀电位受到锡的沉积-溶解反应的影响,向正方向移动。 Na_2SnO_3 的浓度越低,膜越致密,对混合电位影响越大,所以电位相对较正。图 3.3 中在-1.25 V 处附近出现的阳极电流峰 A 是由沉积在铝表面的锡溶解引起的,这也证明了电极表面金属锡的存在。由图 3.3 可见,铝在含或不含锡酸钠的碱性甲醇-水溶液中在很宽的电位窗口下均保持着良好的电化学阳极溶解活性。

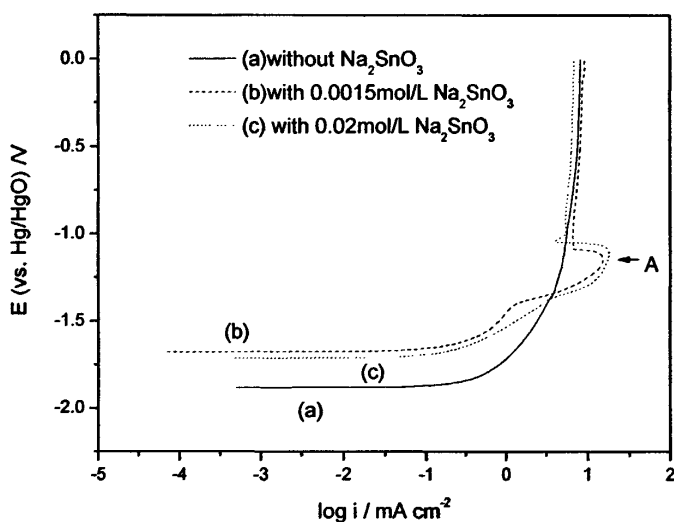


图 3.4 纯铝在 30%水和不同浓度 Na_2SnO_3 的 $4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH 甲醇-水溶液中的阳极极化曲线

Fig. 3.4 Polarization curves of aluminum in 4M KOH methanol solutions containing 30% water with various Na_2SnO_3 contents

图 3.4 示出了纯铝在 30%水和不同浓度 Na_2SnO_3 的 $4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH 甲醇-水溶液中的阳极极化曲线,其与图 3.3 显示出的动力学特征基本相同。 Na_2SnO_3 的加入同样使纯铝的开路电位正移了 0.2 V 左右,在-1.25 V 处附近也出现了由于金属锡阳极所引起的电流峰 A。但是电解液中含水量的增加,使得在相同电位下,极化电流有所增加,也就是说在含水量高的碱性甲醇-水溶液中,铝的反应活性更

高。

3.2.3 电化学阻抗谱

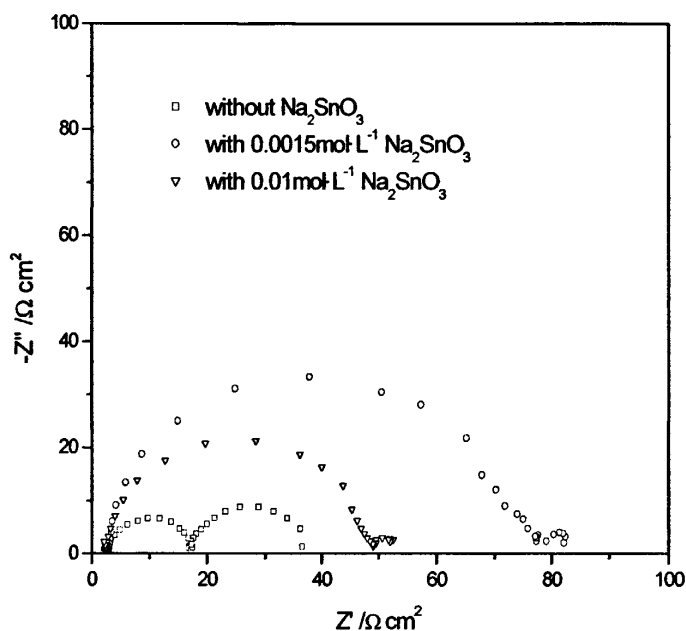


图 3.5 纯铝在开路电位下在含 30%水和不同浓度 Na_2SnO_3 的 $4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH 甲醇溶液中的电化学阻抗谱

Fig. 3.5 EIS of aluminum in $4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH methanol solutions with 30% water and various Na_2SnO_3 contents at OCP

图 3.5 为开路电位下铝阳极在含 30%水和不同浓度锡酸盐的 $4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH 甲醇溶液中的电化学阻抗图谱。铝在未添加 Na_2SnO_3 溶液中的 EIS 形状与其在碱性水溶液体系中 EIS 相似，由三部分组成：高频区的容抗弧，由铝腐蚀反应的电荷转移电阻(R_t)与界面双层电容(C_{dl})弛豫过程引起；中频区的感抗弧，由铝阳极反应中间产物吸附导致的；低频区的容抗弧由铝表面膜的生成与溶解过程引起^[8,9]。铝在含有 Na_2SnO_3 溶液中的 EIS 由 2 个容抗弧组成，高频容抗弧由电化学反应电阻(R_t)与界面双层电容(C_{dl}) 弛豫过程引起，而低频容抗弧则是由含锡

表面层引起的。由于表面含锡层的形成，代表铝阳极反应中间产物吸附的中频感抗弧消失。这说明电解液中锡酸盐的加入，可能改变铝的电极反应过程。由图 3.5 可见，锡酸盐在电解液中的添加，明显地增大了电化学反应电阻 R_t 。这表明由于电化学极化的增大，铝的自腐蚀受到了抑制。而随着电解液中锡酸盐含量的增加， R_t 降低，说明锡酸盐的缓蚀作用有所降低，这与量气实验的结果是一致的。

3.2.4 放电曲线

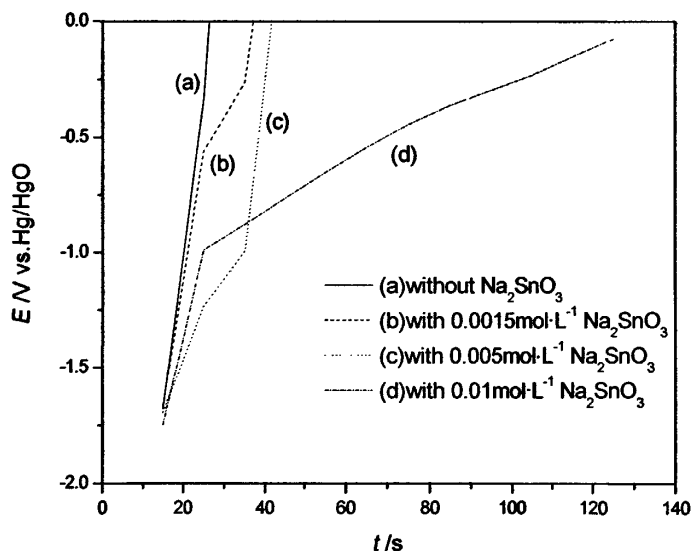


图 3.6 纯铝在含 10%水和不同浓度 Na_2SnO_3 的 $4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH 甲醇溶液中的恒电流放电曲线（放电电流 $20 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ）

Fig. 3.6 Galvanostatic discharge curves of aluminum in $4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH methanol solutions containing 10% water with various Na_2SnO_3 contents at $20 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$

图 3.6 是纯铝在含 10%水和不同浓度锡酸钠的 $4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH 甲醇溶液中在 $20 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 下的恒电流放电曲线。由图可见，在含水量为 10%的碱性甲醇溶液体

系中添加 Na_2SnO_3 对提高铝电极的放电性能有一定的效果，但是并不明显，最长的放电时间不过几十秒。这可能是由于含水量较低，溶液粘度相对比较大，不利于离子水化和迁移，不利于铝阳极放电过程的进行，即使添加了 Na_2SnO_3 效果也不大。

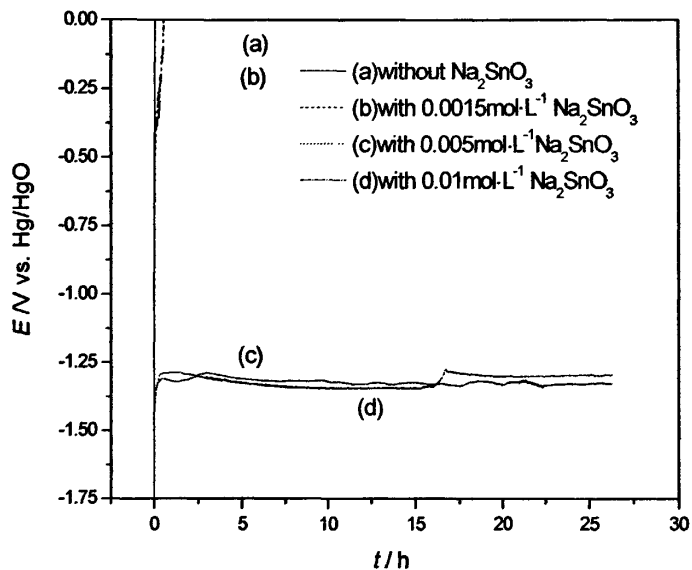


图 3.7 纯铝在含 20%水和不同浓度 Na_2SnO_3 的 $4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH 甲醇溶液中的的恒电流放电曲线（放电电流 $20 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ）

Fig. 3.7 Galvanostatic discharge curves of aluminum in $4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH methanol solutions containing 20% water with various Na_2SnO_3 contents at $20 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$

当含水量提高到 20%时，向溶液中添加 Na_2SnO_3 大大提高了铝在此电解液体系中的放电性能（见图 3.7）。在 $20 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的放电电流密度下，在未添加或添加低浓度的 Na_2SnO_3 时，铝电极的放电电位快速升高，说明铝电极可能发生了钝化；而添加较高浓度的 Na_2SnO_3 时，铝的电位初期上升，后来保持在 -1.26 V 左右的平台平稳放电 25h 左右。图 3.8 显示了铝电极在含或不含锡酸钠的电解液中放电后的 SEM 照片。在不含锡酸钠的溶液中，铝表面很快钝化，因此其表面

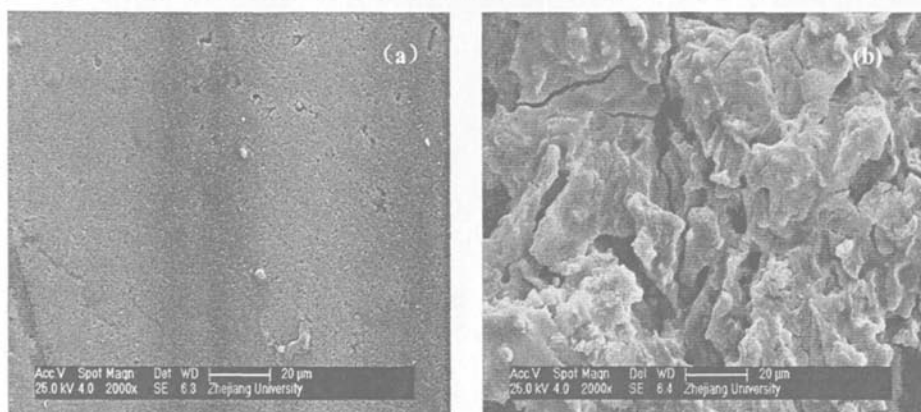


图 3.8 纯铝在含 20%水、含 (b) 或不含 (a) 锡酸钠的 4 M KOH-甲醇溶液中以 $20 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 放电电流放电后的电镜照片

Fig. 3.8 SEM images of the aluminum anode after being discharged in the 4 M KOH methanol solutions containing 20%(v/v) water with (b) or without (a) $0.01 \text{ M Na}_2\text{SnO}_3$ at $20 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$

放电产物很少；而在添加锡酸钠的溶液中，由于金属锡在电极表面的存在，抑制了致密钝化膜的形成，在铝阳极表面形成多孔的产物膜（见图 3.8b）。多孔的产物膜允许反应活性物质在电极表面和电解液之间转移，因此铝阳极可以在含有锡酸钠的溶液较长时间的平稳放电。

上述实验结果显示，水和锡酸盐含量的增加提高了铝电极的活性，为了进一步验证此规律。测试了铝在含 $0.02 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SnO}_3$ 和 30%水的碱性甲醇溶液的放电性能，结果如图 3.9 所示。由图可见，在相同放电电流密度下，锡酸钠的添加显著地改进铝阳极的放电性能；而对于同一电解液体系，电极极化随放电电流密度的提高而增大。与含水 20%的电解液体系相比，在含 $0.02 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SnO}_3$ 和 30%水的碱性甲醇溶液中铝阳极的放电性能明显改进。在 $30 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 放电电流密度下，可以稳定放电 50 小时以上，而在 $50 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 放电电流密度下，放电时间也长到 20 小时以上。至此，基本得到了一个使铝阳极的腐蚀速率较小且放电性能较好的碱性电解液体系。

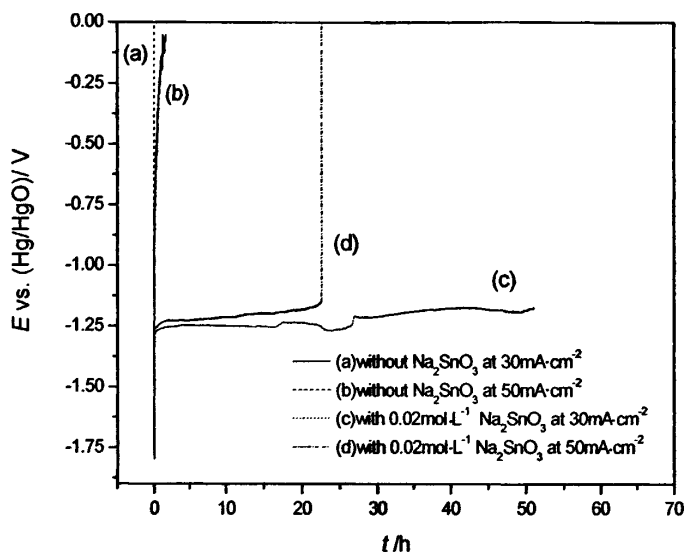


图 3.9 纯铝在含有 $0.02 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SnO}_3$ 和 30% 水的 $4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ KOH}$ 甲醇-水溶液中不同电流密度下的恒电流放电曲线

Fig. 3.9 Glavanostatic discharge curves of aluminum in $4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ KOH}$ methanol solutions containing 30% water and $0.02 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SnO}_3$ at different current densities

3.3 本章小节

锡酸钠在电解液中的添加，通过在电极表面沉积形成金属锡，可以明显抑制铝在 $4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ KOH}$ 甲醇-水溶液中的腐蚀；但在较高锡酸盐含量的电解液中，由于锡表面层中微裂纹的出现，导致锡酸盐的缓蚀作用有所降低。恒流放电实验的结果表明，铝在含锡酸盐的电解液中放电性能明显改善；而且随着电解液中水和锡酸盐含量的增加，铝阳极的放电性能逐渐改善。

参考文献

- [1] H. B. Shao, J. M. Wang, X. Y. Wang, J. Q. Zhang, C. N. Cao. Anodic Dissolution of

- Aluminum in KOH Ethanol Solutions. *Electrochemistry Communications*, 2004, 6: 6-9.
- [2] J. B. Wang, J. M. Wang, H. B. Shao. The Corrosion and Electrochemical Behaviour of Pure Aluminum in Alkaline Methanol Solutions. *J. Appl. Electrochem*, 2007, 37: 753-758.
- [3] D. D. Macdonald, C. English. Development of Anodes for Alluminum/air Batteries: Solution Phase Inhibition of Corrosion. *J. Appl. Electrochem*, 1990, 20: 405-417.
- [4] A. R. Suresh Kannan, S. Muralidharan, K.B. Sarangapani, V. Balaramachandran, V. Kapali. Corrosion and Anodic Behaviour of Zinc and its ternary Alloys in Alkaline Battery Electrolytes. *Power Sources*, 1995, 57: 93-98.
- [5] Y. Zhang, Y. S. Yong, Y. S. Wang. Synergetic Effect of Stannate with o-Aminophenol on Inhibiting H₂ Evolution of Al Anode in strong Alkaline Media. *Journal of Shanghai University*, 2007, 11(4): 426-431.
- [6] 舒方霞, 王兆文, 高炳亮, 于旭光, 邱竹贤. Al-In-Mg系铝合金阳极在NaOH溶液中的电化学行为. *轻合金加工技术*, 2004, 32(10): 39-42.
- [7] A. V. Benedetti, P. L. Cabot, J. A. Garrido. Influence of Iron addition on the Microstructure and the Electrochemical Corrosion of Al-Zn-Mg alloys. *J. Appl. Electrochem*, 2001, 31: 293-300.
- [8] 邵海波, 张鉴清, 王建明, 曹楚南. 纯铝在强碱溶液中阳极溶解的电化学阻抗谱解析. *物理化学学报*, 2003, 19: 372-375.
- [9] H. B. Shao, J. M. Wang, Z. Zhang, J. Q. Zhang, C. N. Cao. Electrochemical Impedance Spectroscopy Analysis on the Electrochemical Dissolution of Aluminum in an Alkaline Solution. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2003, 549: 145-150.
- [10] 曹楚南, 张鉴清. *电化学阻抗谱导论*. 第1版. 北京: 科学出版社, 2002.

第四章 纯铝在含 ZnO 的碱性甲醇-水溶液中的电化学行为

4.1 引言

在前两章中，详细讨论了纯铝在含锡酸钠的碱性甲醇溶液中的电化学行为，实验结果表明，在此体系中锡酸钠不仅是铝优良的缓蚀剂，同时还大大提高了铝在此体系中的放电性能。在本章中，继续探讨缓蚀剂对铝在碱性甲醇溶液中电化学行为的影响。

氧化锌作为铝的缓蚀剂已经有很长的历史，然而氧化锌单独添加时，在铝-溶液界面上析出的金属锌非常疏松，容易从铝表面脱落，沉积的锌层与铝表面的这种弱的结合力影响了铝阳极在电池中的安全使用。为此，我们必须改善沉积的锌层。向碱性溶液体系中添加能吸附于锌表面上的有机添加剂，亦是简单可行的办法^[1]。在本章中，作者就研究了 ZnO-HT（羟基色胺，hydroxytryptamine）共同添加到碱性甲醇-水溶液后对铝电化学行为的影响。

4.2 实验结果与讨论

本章主要使用电化学阻抗谱、极化曲线等电化学测试技术，开路电位下集气等传统实验手段，以及 SEM 等表面观测技术，研究铝电极在含缓蚀剂的碱性甲醇-水溶液中的电化学行为，计算腐蚀速率和缓蚀剂的作用效率，研究此体系中复合缓蚀剂的缓蚀机制。实验所用的仪器、试剂和详细的实验方法均已在本文第二章中介绍。

4.2.1 集气实验

为了研究更加方便，我们选取了铝腐蚀速率适中的含水量 40% 的 $4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

KOH 甲醇-水溶液为研究对象^[2], 向其中添加不同浓度的 ZnO 和 HT, 所得的析氢速率和缓蚀速率见表 4.1。从表中可以看出, 单独向溶液中添加 ZnO 时, 铝的析氢速率已经明显降低, ZnO 的缓蚀效率都达到 50%以上, 当向溶液中添加 0.02 mol·L⁻¹ ZnO 时, 其缓蚀效率可以达到 95.20%。HT 单独添加到溶液中的缓蚀作用很小, 但它可以增强 ZnO 的缓蚀作用, 其中共同添加 0.02 mol·L⁻¹ ZnO 和 1.0 mL·L⁻¹ HT 对铝的缓蚀作用最强, 其缓蚀效率可达 98.77%。

表 4.1 纯铝在含水量 40%的 4 mol·L⁻¹ KOH 甲醇-水溶液中的析氢电流密度和缓蚀效率

Table 4.1 The corrosion current densities (I_{corr}) of Al in 4 mol·L⁻¹ KOH methanol-water (v:v=3:2) mixed solutions with various additives and inhibition efficiencies (η) of additives

Electrolyte	$I_{\text{corr}} / \text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$	η
4 M KOH methanol-water mixed solution	6.46	/
+0.05 mol·L ⁻¹ ZnO	2.95	54.34%
+0.10 mol·L ⁻¹ ZnO	0.73	88.70%
+0.15 mol·L ⁻¹ ZnO	0.59	90.87%
+0.20 mol·L ⁻¹ ZnO	0.31	95.20%
+0.5mL·L ⁻¹ HT	5.74	11.14%
+1.0mL·L ⁻¹ HT	5.36	17.02%
+1.5mL·L ⁻¹ HT	4.79	25.85%
+2.0mL·L ⁻¹ HT	4.68	27.55%
+5.0mL·L ⁻¹ HT	4.59	28.95%
+0.20 mol·L ⁻¹ ZnO +0.5mL·L ⁻¹ HT	0.19	97.05%
+0.20 mol·L ⁻¹ ZnO +1.0mL·L ⁻¹ HT	0.079	98.77%
+0.20 mol·L ⁻¹ ZnO +2.0mL·L ⁻¹ HT	0.13	97.98%
+0.20 mol·L ⁻¹ ZnO +5.0mL·L ⁻¹ HT	0.15	97.61%

4.2.2 极化曲线

图 4.1 示出了纯铝在添加缓蚀剂前后的含 40%水的 4 mol·L⁻¹ KOH 甲醇-水溶液中的阴极极化曲线。从图中可以看出, 添加 ZnO 后铝的开路电位正移了约 0.3 V, 而且阴极电流明显增大。这是因为曲线 a 只代表析氢过程, 而曲线 b 和 c 还同时叠加了锌的沉积电流, 锌的溶解-沉积电位比铝电极电位高是造成开路电位正移的主要原因^[1]。

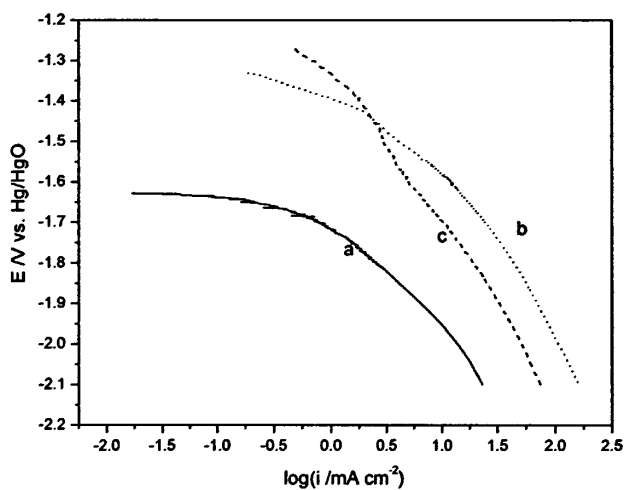


图 4.1 纯铝在的 $4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH 甲醇-水溶液中的阴极极化曲线

(a) 无缓蚀剂; (b) 添加 $0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ZnO; (c) 添加 $0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ZnO 和 $1.0 \text{ mL}\cdot\text{L}^{-1}$ HT

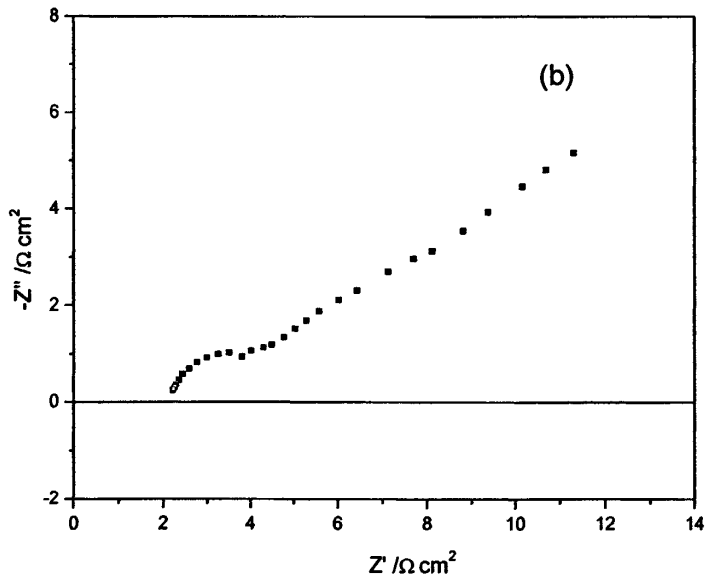
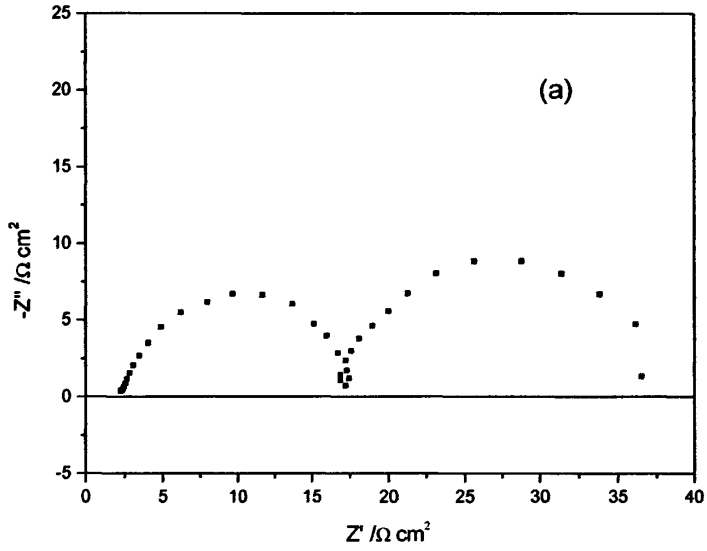
Fig 4.1 Cathodic polarization curves of aluminum in $4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH methanol-water mixed solutions

(a) without additives; (b) with $0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ZnO; (c) with $0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ZnO and $1.0 \text{ mL}\cdot\text{L}^{-1}$ HT

4.2.3 电化学阻抗谱

图 4.2 示出了纯铝在碱性甲醇溶液中开路电位下的电化学阻抗谱。从图中可以看出, 阻抗谱的形状在添加缓蚀剂后明显不同, 这说明缓蚀剂的加入改变了铝腐蚀的电极反应历程。不添加任何缓蚀剂时, 纯铝在此体系中的电化学阻抗谱 (图 4.2 a) 由三部分组成: 高频区的容抗弧, 由铝腐蚀反应的电荷转移电阻 (R_t) 与界面双层电容 (C_{dl}) 的弛豫过程引起; 中频区的感抗弧, 由铝阳极反应中间产物吸附造成; 低频区的容抗弧由铝表面膜的生成与溶解过程引起^[3]。当向溶液中添加 $0.02 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ZnO 后, 得到的电化学阻抗谱图 4.2b 明显不同于图 4.2a, 在这一电解体系中得到的阻抗谱由一个高频端的小容抗弧和一条倾斜角为 $\pi/4$ 的直线组成。由于此时在电极表面上主要发生锌的沉积和溶解反应, 因此阻抗谱中的小容抗弧可能主要是由锌沉积和溶解的电化学过程引起的。另外, 这一

容



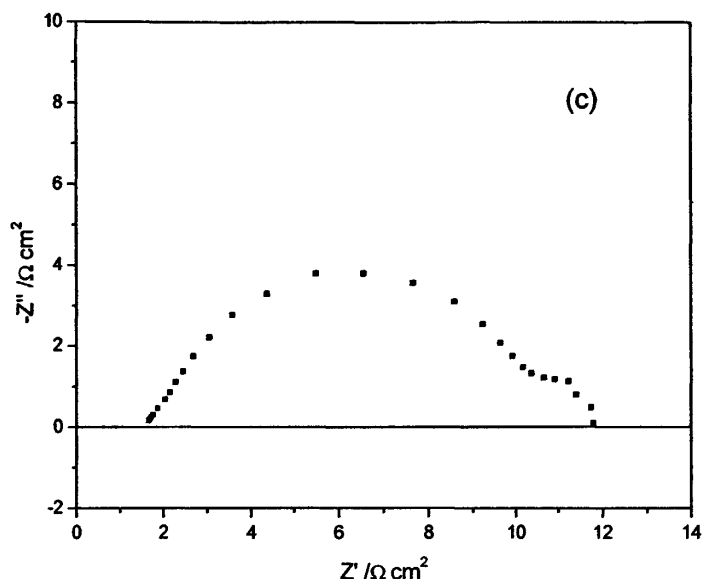


图 4.2 纯铝在开路电位下在含水量 30 %缓蚀剂不同的 $4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH 甲醇-水溶液中的电化学阻抗谱 (a) 无缓蚀剂; (b) 添加 $0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ZnO; (c)添加 $0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ZnO 和 $1.0 \text{ mL}\cdot\text{L}^{-1}$ HT

Fig 4.2 EIS of pure Al in $4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH methanol-water mixed solutions with

and without additives. (a) without additives; (b) with $0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ZnO;

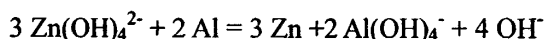
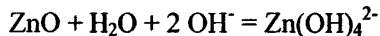
(c) with $0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ZnO and $1.0 \text{ mL}\cdot\text{L}^{-1}$ HT

抗弧较小 (R_f 较小), 表明这个电极过程进行得较快。从图中还可以看到, 这一容抗弧并不是完整的半圆, 它的圆心位于阻抗复平面的第四象限, 说明存在着严重的“弥散效应”, 出现这一现象表明锌在纯铝电极表面的沉积是非常不平整的。在容抗弧之后出现的倾斜角为 45° 的斜线是典型的 Warburg 阻抗, 是由半无限扩散过程引起的^[4]。如前所述, 锌在电极表面沉积和溶解的电化学过程进行得很快, 而溶液中的 $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ 浓度相对较小, 因而电极反应消耗或生成的 $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ 就会使电极表面附近的 $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ 浓度与本体溶液中的浓度有显著的差别, 因此就出现了扩散引起的阻抗。在恒温下静置的溶液中的扩散可以近似地认为是半无限扩散, 在相应的阻抗谱中出现 Warburg 阻抗。再向溶液中添加 $1.0 \text{ mL}\cdot\text{L}^{-1}$ HT,

阻抗谱图又发生了变化（见图 4.2c），由两个容抗弧组成，高频的容抗弧可能是由锌沉积和溶解的电化学过程引起的，低频的容抗弧可能是铝电极表面吸附 HT 造成的。通过比较图 4.2b 和 4.2c 可以看出，添加 HT 后，电荷转移电阻有所增大，这可能是因为 HT 的加入增大了电极极化，于是改善了锌的沉积。

4.2.4 SEM

纯铝样品在含 $0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ZnO 和 $1.0 \text{ mL}\cdot\text{L}^{-1}$ HT 的 $4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH 甲醇-水溶液中浸泡两小时后，将其取出，用去离子水反复冲洗干净并在扫描电镜下观察它的表面形貌，如图 4.3 所示。从图中可以看到，铝电极表面有一层很厚的膜。为了更好的观察成膜情况，右上角的膜被剥掉了，对区域 B、C 进行 EDAX 能谱分析，结果示于表 4.2 中。由表可知，区域 B 的表面组成主要是 Zn 和少量的 ZnO，而区域 C 主要是铝基体。膜中 ZnO 的存在可能是因为新沉积的 Zn 与空气中的氧气反应生成的。由此可以推测出，铝电极表面可能发生了以下反应：



因为锌的析氢过电位高于铝，所以当向溶液中添加 ZnO 后，铝的表面沉积了一层锌，这大大降低了铝的腐蚀速率。但是仅添加 ZnO 时，样品表面的锌沉积层呈海绵状，极其疏松，在样品从溶液中取出时即脱落，因而无法用 SEM 观察形貌。而 HT 的添加增大了电极极化，这对于细化锌的结晶，提高锌沉积层的结合力是有益的。也就是说 HT 的加入增强了锌的缓蚀能力，这与集气实验的结果是符合的。

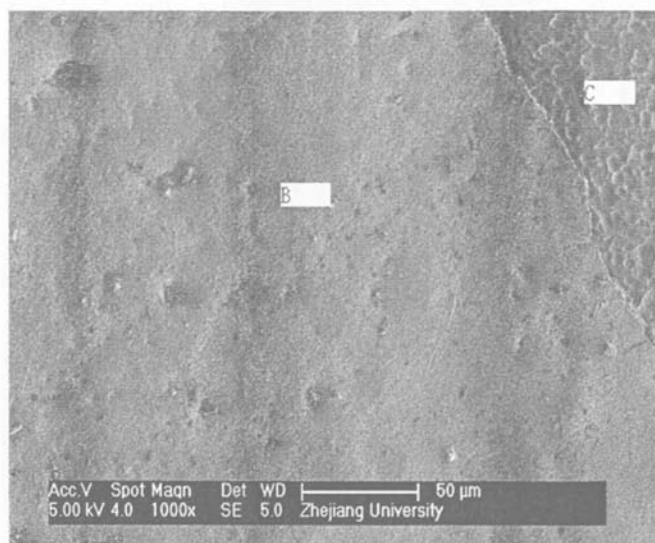


图 4.3 在含 $0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ZnO 和 $1.0 \text{ mL}\cdot\text{L}^{-1}$ HT 的 $4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH 甲醇-水溶液中浸泡 2 小时后的纯铝表面的扫描电镜照片

Fig. 4.3 The SEM image of the surface of pure aluminum after immersed in $4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH methanol solution containing $0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ZnO and $1.0 \text{ mL}\cdot\text{L}^{-1}$ HT for 2h

表 4.2 图 4.3 中铝表面标记区域的 EDAX 结果

Table 4.2 Elemental compositions in different regions of aluminum surface shown in Fig. 4.3

Region	Element	Atomic percentage /%	Region	Element	Atomic percentage /%
B	Al	1.76	C	Al	90.34
	O	12.83		O	7.03
	Zn	85.41		Zn	0.63

* Element H is not included.

4.3 本章小节

在本章中，作者用集气法、电化学阻抗谱、极化曲线等手段结合扫描电镜观察，继续探讨了铝在含缓蚀剂的碱性甲醇-水溶液中的电化学行为。结果表明：

(1) 溶液中加入氧化锌可以极大地抑制纯铝的腐蚀, HT 本身几乎没有缓蚀作用, 但在适当的浓度下, 它能增强氧化锌的作用。

(2) 阻抗谱分析和扫描电镜观察都表明 HT 的添加改善了锌在铝电极表面的沉积形貌, 使之更平整, 增强了锌沉积层与铝基底间的结合力, 从而起到增强氧化锌缓蚀作用的效果。

参考文献

- [1] X. Y. Wang, J. M. Wang, H. B. Shao, J. Q. Zhang, C. N. Cao. Influences of Zinc oxide and an organic additive on the electrochemical behavior of pure aluminum in an alkaline solution. *J. Appl. Electrochem*, 2005, 35: 213-216.
- [2] J. B. Wang, J. M. Wang, H. B. Shao. The Corrosion and Electrochemical Behaviour of Pure Aluminum in Alkaline Methanol Solutions. *J. Appl. Electrochem*, 2007, 37: 753-758.
- [3] 邵海波, 张鉴清, 王建明, 曹楚南. 纯铝在强碱溶液中阳极溶解的电化学阻抗谱解析. *物理化学学报*, 2003, 19: 372-375.
- [4] 曹楚南, 张鉴清. 电化学阻抗谱导论. 第1版. 北京: 科学出版社, 2002.

总结与展望

一、总结

金属铝由于电化学性能优良、资源丰富、环境友好，作为化学电源阳极受到了广泛的关注。本文在总结和分析大量相关文献的基础上，采用集气法、电化学阻抗谱、极化曲线等手段结合扫描电镜观察，深入系统地探究了添加剂对纯铝在碱性甲醇-水溶液中腐蚀和电化学行为的影响。主要研究成果如下：

(1) 锡酸钠在电解液中的添加，通过在电极表面沉积形成金属锡，可以明显抑制铝在 $4\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH甲醇-水溶液中的腐蚀；但在较高锡酸盐含量的电解液中，由于锡表面层中微裂纹的出现，导致锡酸盐的缓蚀作用有所降低。恒流放电实验的结果表明，铝在含锡酸盐的电解液中放电性能明显改善；而且随着电解液中水和锡酸盐含量的增加，铝阳极的放电性能逐渐改善。

(2) 在 $4\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH 甲醇-水碱性溶液中加入氧化锌可以极大地抑制纯铝的腐蚀，HT 本身几乎没有缓蚀作用，但在适当的浓度下，它能增强氧化锌的作用。阻抗谱分析和扫描电镜观察都表明 HT 的添加改善了锌在铝电极表面的沉积形貌，使之更平整，增强了锌沉积层与铝基底间的结合力，从而起到增强氧化锌缓蚀作用的效果。

二、展望

金属铝的诸多优势使其有望成为新一代的化学电源阳极材料。小型铝电池可望应用于助听器、通讯器材、摄录设备等场合，而机械可充的铝-空气电池更是电动汽车的理想电源。在化石能源日益枯竭和环保呼声日益高涨的今天，研制和推广使用新型、高效、无污染的化学电源已迫在眉睫，而铝正是这类化学电源的理想阳极材料之一。

金属铝作为化学电源阳极尚存在许多问题，本文在这些问题上进行了系统

的研究和有益的探索。在今后的研究工作中，仍需要不断地拓展思路，开拓创新，寻求高效实用的解决方案。

首先，在铝的放电机理方面，需要进一步研究，虽然本文对各种电化学反应都进行了解释，可是从机理上，尤其是各基元步骤速率和活性点覆盖率受各种缓蚀剂与合金元素的影响规律上来说，比较欠缺。

本文主要研究了两种典型缓蚀剂的作用机理，各国研究者虽然研究过其它许多缓蚀剂的作用，但尚没有完全弄清它们的作用规律以及它们的结构与缓蚀作用之间的联系，在将来的研究中仍需进一步深入探讨。

本文尝试研究了纯铝在 KOH-甲醇溶液中的电化学反应，发现锡酸钠的添加对铝的放电性能有很大改善，但是纯铝电极成本很高。在今后的研究工作中，可以寻找合适的合金元素，降低铝电极成本，同时保持放电性能，向应用迈进。

硕士期间发表论文

常晓途, 王建明, 邵海波, 王俊波, 曾晓旭, 张鉴清, 曹楚南. Corrosion and Anodic Behaviors of Pure Aluminum in a Novel Electrolyte(纯铝在一种新型碱性介质中的腐蚀和阳极行为), 物理化学学报, 已录用, 待刊

致 谢

随着本论文的结束，我在浙大的学生生活也将告一个段落，这两年的生活将是我今后生活中的一段美好回忆。

衷心的感谢曹楚南院士、王建明教授、张鉴清教授和邵海波老师，正是他们的关心和帮助，我才能顺利地完成这篇论文，是老师们用渊博的知识，给我以正确的方向；严谨的治学态度，给我以学习的力量；从那殷切的目光，我得到了最真诚的鼓励；在无私的奉献中，把我送向了成功的彼岸。感谢老师们为我提供了充足的研究经费、齐全的实验设施，宽松自由的学术环境以及严谨求实的工作氛围，使我在知识上、思维上和能力上都步入了一个全新的空间。我所取得的每一点成绩，都凝结着导师的心血。对导师几年来在学习和生活等方面给予的教导和培养、关心和帮助表示衷心的感谢。

本论文能够顺利完成，也是与全体实验室成员的支持与帮助分不开的，在此一并表示感谢，特别感谢王俊波、何伟春、唐征、陈权启、范玉凯、丁平、练慧勤、沈宸、曾晓旭、王慧娟、樊玉欠、皮欧阳、陶然的巨大帮助。

最后还要感谢我的父母及家人，正是由于他们的理解和关爱使我得以顺利完成学业。

感谢成功与失败，感谢生命与自然，感谢所有关心、支持和帮助过我的老师、同学和朋友。

常晓途

2008年5月

于浙大求是园