

葡萄糖对铝合金电极电化学活性及自腐蚀的影响

霍佳磊, 王 为

(天津大学 化工学院, 天津 300072)

摘 要: 针对铝-空气电池放电时铝合金阳极自腐蚀严重的问题, 利用失重法、线性扫描伏安法等电化学方法研究了葡萄糖作为铝合金阳极缓蚀剂的缓蚀效果, 以及葡萄糖对铝合金阳极电化学性能、空气电极电化学性能的影响, 并利用 XRD 及金相组织形貌对放电后的铝合金阳极表面进行葡萄糖的缓蚀机理分析。结果表明, 添加葡萄糖能够使铝合金阳极利用率由 45% 提高至 90%, 能适当提高铝合金阳极的电流密度约 12 mA/cm², 且几乎不影响空气阴极的电化学性能。XRD 及金相组织表明, 添加葡萄糖能够促使铝合金阳极表面放电过程中产生的氢氧化铝脱落而使铝合金表面光滑平整。

关键词: 葡萄糖; 缓蚀剂; 铝阳极; 铝-空气电池

中图分类号: TG174.36

文献标志码: A

文章编号: 1007-9289(2016)02-0037-06

Effects of Glucose on Electrochemical Activity and Self-corrosion of Aluminum Alloy Anode

HUO Jia-lei, WANG Wei

(School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072)

Abstract: A new corrosion inhibitor was developed to solve the self corrosion problem of the aluminum alloy anode during discharging. Methods such as weight loss method, linear sweep voltammetry were used to study the inhibition performance of glucose. In order to study the inhibition mechanism of glucose, the surface of the aluminum alloy anode after discharging was analyzed by XRD and metallograph. The results show that the addition of glucose in the electrolyte can increase the utilization ratio of aluminum alloy anode from 45% up to 90%, and the current density of the aluminum alloy anode is increased by 12 mA/cm². It is also proved that the addition of glucose in the electrolyte has no influence on the air cathode. XRD and metallograph show that the addition of glucose in the electrolyte helps make the surface of the aluminum alloy anode smooth by stimulating the shedding of the aluminum hydroxide on the anode while discharging.

Keywords: glucose; corrosion inhibitor; aluminum anode; aluminum-air battery

0 引 言

铝-空气电池是一种以铝合金为负极、空气电极为正极、碱性或者中性溶液为电解液的金属燃料电池^[1]。铝-空气电池放电过程中, 铝合金电极表面的铝原子失去电子变成 Al³⁺ 进入溶液, 空气中的氧气在空气电极表面靠近电解液一侧得到电子以 OH⁻ 的形式进入溶液, 电池对外放电^[2-3]。由于铝金属是较活泼的两性金属, 当

铝-空气电池放电过程中, 处于电解液中的铝合金电极在进行电化学反应的同时, 还进行着自腐蚀反应^[4-6]。铝合金电极的自腐蚀不仅降低铝合金的利用率, 同时也降低电池的比能量, 尤其在碱性电解液中, 铝合金电极的自腐蚀反应更加严重^[7]。由于铝-空气电池中的铝合金电极不仅浸泡在碱性电解液中, 还处在电场环境条件下, 其腐蚀属于电场作用下的腐蚀过程, 所以开发出一

收稿日期: 2015-12-09; **修回日期:** 2016-03-12

通讯作者: 王为(1962—), 女(汉), 教授, 博士; **研究方向:** 新型高比能化学电源及物理电源; **Tel:** (022) 2740 2895; **E-mail:** wwangg@tju.edu.cn.

网络出版日期: 2016-04-13 11:34; **网络出版地址:** <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.tg.20160413.1134.016.html>

引文格式: 霍佳磊, 王为. 葡萄糖对铝合金电极电化学活性及自腐蚀的影响[J]. 中国表面工程, 2016, 29(2): 37-42. HUO J L, WANG W. Effects of glucose on electrochemical activity and self-corrosion of aluminum alloy anode[J]. China Surface Engineering, 2016, 29(2): 37-42.

种合适的缓蚀剂用于减缓铝阳极自腐蚀十分重要。此外,适用于铝空气电池的缓蚀剂不能降低铝合金电极以及空气电极的电化学活性,并且其在电解液中电场条件下需具有一定的稳定性。

铝合金的缓蚀剂种类繁多,沈冬等^[8]研究了 Na_2SnO_3 和由 Na_2SnO_3 、十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 组成的复合缓蚀剂的缓蚀效果及对铝合金阳极的电化学性能影响,研究表明 Na_2SnO_3 和 Na_2SnO_3 、十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 组成的复合缓蚀剂能够很好地抑制铝阳极的自腐蚀,但是,这两种缓蚀剂均会在电极表面沉积一层锡,这使铝阳极与电解液的接触减少,影响铝-空气电池放电的电流密度,且一定厚度的锡会导致铝-空气电池不能持续放电。Mercier^[9] 研究了 3-氨基-5-巯基-1,2,4-三氮唑作为缓蚀剂对于铝合金在 0.5 mol/L 氢氧化钠溶液中的缓蚀效果,结果表明,该缓蚀剂的添加使铝合金的腐蚀速度降低了 62%,并且指出缓蚀剂的较高的缓蚀效果是因为其氨基、巯基有较高的电子密度导致其吸附在铝合金的活性位点,从而抑制自腐蚀。焦庆祝^[10] 等研究了一种用于盐酸体系的杂环化合物与季铵盐的复合缓蚀剂,该缓蚀剂对铝合金在盐酸中具有很好的缓蚀效果,但季铵盐有一定毒性,不适用于铝-空气电池铝阳极的缓蚀。尽管学术界对铝合金缓蚀剂的研究已经很多,但这些缓蚀剂大多不能适用于铝-空气电池中的铝阳极或者是在缓蚀性能上还不能达到理想效果,所以这类缓蚀剂很难满足对铝-空气电池中铝合金电极在碱性体系中的缓蚀剂的要求。

葡萄糖作为一种天然有机碳水化合物,由于其结构中带有 5 个羟基,相对于同类有机物有较高的电负性,具有作为铝-空气电池中铝合金阳极缓蚀剂的潜力。所以,文中以葡萄糖为缓蚀剂,通过极化曲线测试、恒流放电实验及失重法,研究葡萄糖对碱性溶液中铝合金电极缓蚀效果,以及对铝合金阳极和空气阴极电化学活性影响。

1 材料与方法

1.1 材料及溶液

所用铝合金负极材料及空气电极材料均为同某新能源公司合作研发,其中铝质量分数为 98.5%。测试溶液采用分析纯试剂和二次蒸馏水配制而成,溶液组成列于表 1。

1.2 阳极极化曲线及开路电位测试

用于阳极极化曲线测试的铝合金试样工作面的面积为 10 mm×10 mm,非工作面用 AB 胶密封。依次用 360、1 200 号金相砂纸打磨工作面,然后用蒸馏水冲洗、丙酮除油,再以蒸馏水漂洗干净后用于测试。

表 1 含不同葡萄糖浓度的电解液组成
Table 1 Composition of electrolytes containing glucose of different concentrations

No.	Density of glucose/ ($10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	$C_{\text{KOH}} /$ ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	$w_{\text{NaCl}} / \%$
1	0	4	3
2	1	4	3
3	5	4	3
4	20	4	3
5	100	4	3

测试在辰华电化学工作站 CHI660B 上进行。采用三电极二回路的测试体系,Hg/HgO (6 mol/L KOH) 为参比电极,钎钛网为辅助电极,所用盐桥采用饱和氯化钾溶液和琼脂制成。

采用线性电位扫描法测试阳极极化曲线,测试温度为 25 ℃,测试从开路电位开始,扫描速度为 0.5 mV/s,扫描终点为-0.5 V。通过测试铝合金电极在表 1 所示电解液中的阳极极化曲线,研究其对铝合金电极活性的影响。

1.3 铝合金电极自腐蚀速率与利用率测试

用于自腐蚀速率与利用率测试的铝合金电极工作面的面积为 20 mm×30 mm,非工作面用 AB 胶密封。方法同 1.2。

测试装置如图 1 所示,测试溶液见表 1。测

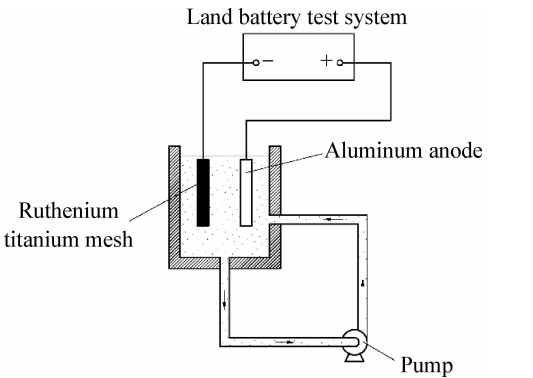


图 1 自腐蚀速率测试试验装置示意图
Fig. 1 Experimental facility for self-corrosion measurement

试采用的放电电流密度为 30 mA/cm²,放电时间为 2 h。

采用失重法表征铝合金电极的自腐蚀速率,即根据自腐蚀后试样质量的减少量,利用下式计算铝合金电极的自腐蚀速率 $V(\text{mg} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2})$

$$V = \frac{(M_0 - M_1 - M_2) \times 1000}{At} \tag{1}$$

式中, M_0 为铝合金电极在放电前质量,g; M_1 为铝合金电极放电后质量,g; A 为铝合金电极面积,cm²; t 为放电时间,min; M_2 为放电反应消耗铝的质量,g。其中 M_2 可由放电过程中所放出的电量计算得到:

$$M_2 = \frac{QM}{ZF} \tag{2}$$

采用失重法表征利用率 H ,即铝合金电极参与放电反应消耗铝的质量除以放电过程铝合金电极消耗质量的总和,计算公式如下:

$$H = \frac{M_2}{M_0 - M_1} \tag{3}$$

1.4 表征与分析

采用 D8-Focus 型 X 射线衍射仪(德国布鲁克 AXS 有限公司)定性分析不含缓蚀剂所得铝合金阳极腐蚀产物,使用波长 $\lambda=0.154\ 06\ \text{nm}$ 的 $\text{CuK}\alpha(40\ \text{kV}, 40\ \text{mA})$ 射线照射样品,采用步进式方式扫描,步宽为 0.01° ,扫描速度为 $8^\circ/\text{min}$,扫描范围为 $15^\circ\sim70^\circ$ 。

采用德国 D-07739 型体视显微镜研究缓蚀剂对铝合金阳极腐蚀形貌的影响,放大倍数为 100 倍。

2 结果与讨论

2.1 葡萄糖对铝合金电极电化学活性的影响

采用 1.2 节的方法,测试铝合金电极在表 1 溶液中的阳极极化曲线,结果如图 2 所示。可以看出,随着极化电位的正移,未添加葡萄糖和添加葡萄糖的电解液所得极化曲线均呈现出相同的变化趋势,说明葡萄糖的加入并未改变铝合金电极在电化学极化条件下的阳极行为走向及铝合金电极表面的电化学反应过程。

由图 2 得到阳极极化曲线在 $-1.2\ \text{V}$ 电位(该电位对应铝-空气电池放电过程中铝合金电极的电位)下的极化电流密度列于表 2。可以看

出,铝合金电极在不添加葡萄糖电解液中的电流密度为 $59.5\ \text{mA}/\text{cm}^2$,而在添加葡萄糖电解液中的电流密度均比未添加高,且随葡萄糖浓度的提高,电流密度也逐渐提高,最高为 $72\ \text{mA}/\text{cm}^2$ 。上述结果表明,葡萄糖的加入提高了铝合金电极的电化学活性。

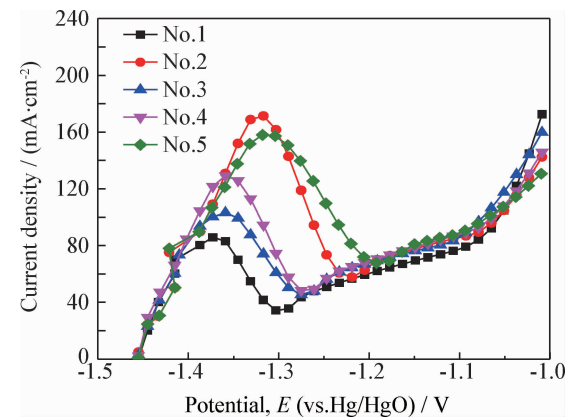


图 2 铝合金电极在表 1 溶液中的阳极极化曲线
Fig. 2 Anodic polarization curves of aluminum alloy anode in electrolytes of Table 1

表 2 铝合金电极在表 1 溶液中的电流密度
Table 2 Current density of aluminum alloy anode in electrolytes of Table 1

No.	Current density/(mA · cm ⁻²)
1	59.5
2	62.7
3	66.9
4	68.1
5	72.0

2.2 葡萄糖对空气电极电化学活性的影响

空气电极在不同浓度葡萄糖电解液中(表 1)的阴极极化曲线结果如图 3 所示。可以看出,在所研究的葡萄糖浓度范围内,随着葡萄糖浓度的增加,空气电极的阴极极化曲线变化很小。由图 3 得到的空气电极阴极极化曲线中 $-0.2\ \text{V}$ 电位(对应铝-空气电池放电时空气电极的电位)下的极化电流密度与电解液中葡萄糖浓度的关系如图 4 所示。可以看出,随着电解液中葡萄糖浓度的增加,空气电极的极化电流密度缓慢降低。当电解液中葡萄糖浓度由 0 上升到 $1\times10^{-2}\ \text{mol/L}$ 时,空气电极极化电流密度由 $36\ \text{mA}/\text{cm}^2$ 降低到 $33\ \text{mA}/\text{cm}^2$ 。上述结果表明,葡萄糖对空气电极的电化学活性影响很小。

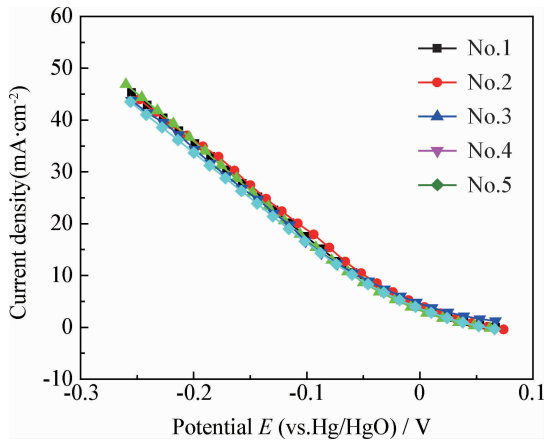


图3 葡萄糖浓度对空气电极阴极极化曲线的影响
Fig. 3 Influences of the density of glucose on the cathodic polarization curves

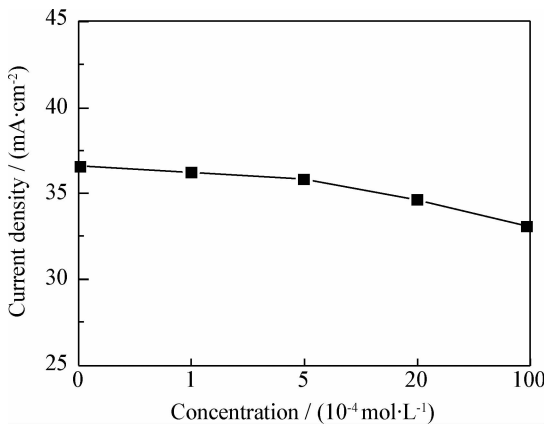


图4 空气电极在不同浓度葡萄糖电解液中的电流密度
Fig. 4 Current density of air cathode in electrolytes containing different glucose concentrations

2.3 葡萄糖对铝合金电极自腐蚀速率与利用率的影响

采用 1.3 节的方法,测试放电条件下铝合金电极在 25 ℃ 及 35 ℃ 下,在添加不同浓度葡萄糖电解液(表 1)中的自腐蚀速率(表 3)及利用率(图 5)。从表 3 可以看出,在未添加葡萄糖的碱性溶液中,铝合金电极的自腐蚀速率在 25 ℃ 时达到 $1.079 \text{ mg} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$,而添加极少量葡萄糖($1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$),即可使铝合金电极的自腐蚀速率大幅降低到 $0.017 \text{ mg} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$,继续增加碱性溶液中葡萄糖的添加量,铝合金电极的自腐蚀速率小幅度降低。此外,由表 3 还可以看出,温度升高 10 ℃,铝合金阳极在不同溶液中的自腐蚀速度略微增高,但是葡萄糖缓蚀剂的缓蚀效果依然很显著。由图 5 可以看出,在未添加

葡萄糖的碱性溶液中,铝合金电极的利用率仅为 40%;添加极少量葡萄糖(10^{-4} mol/L),即可使铝合金电极的利用率上升到 90%;继续增加碱性溶液中葡萄糖的添加量,铝合金电极的自腐蚀速率降低的幅度也趋缓。说明温度的提高会使铝合金阳极利用率略微降低,但葡萄糖的添加仍能使其利用率提高到 90% 以上。

表 3 铝合金电极在不同温度不同葡萄糖浓度的电解液中的自腐蚀速率

Table 3 Self-corrosion rate of aluminum alloy anode in electrolytes with different glucose concentrations under different temperatures

No.	Self-corrosion rate at 25 ℃ / ($\text{mg} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$)	Self-corrosion rate at 35 ℃ / ($\text{mg} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$)
1	1.079	1.102
2	0.017	0.018
3	0.013	0.015
4	0.011	0.013
5	0.008	0.010

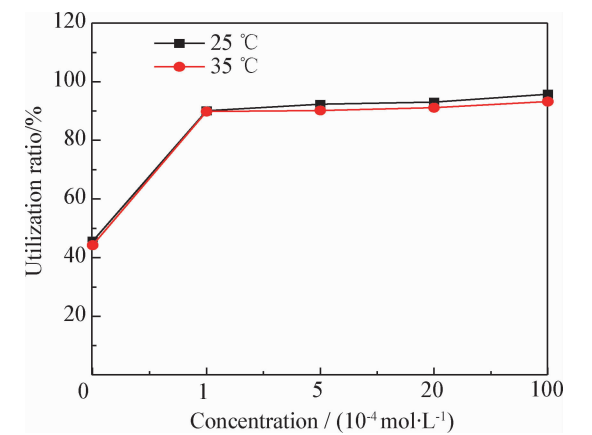


图5 铝合金电极在不同温度、不同葡萄糖浓度的电解液中的利用率

Fig. 5 Utilization ratio of the aluminum alloy anode in electrolytes with different glucose concentrations under different temperatures

2.4 铝合金电极的表面形貌

采用 1.3 节的方法,分别将铝合金电极在表 1 的溶液 1 和溶液 5 中进行恒流 30 mA/cm² 放电 2 h 后取出,观察表面形貌,结果如图 6 所示,图中白色附着物为自腐蚀产物。可以看出,铝合金电极在不添加葡萄糖电解液中恒流放电后的表面(图 6(a))疏松、粗糙,有大量腐蚀产物

残留。相反,铝合金电极在添加 1×10^{-2} mol/L 葡萄糖电解液中恒流放电后的表面(图 6(b))细致、平整,几乎无腐蚀产物残留。上述结果表明,

葡萄糖能够在铝合金阳极表面形成吸附层,使铝合阳极在电解液中均匀放电,减缓自腐蚀,提高铝阳极的利用率。

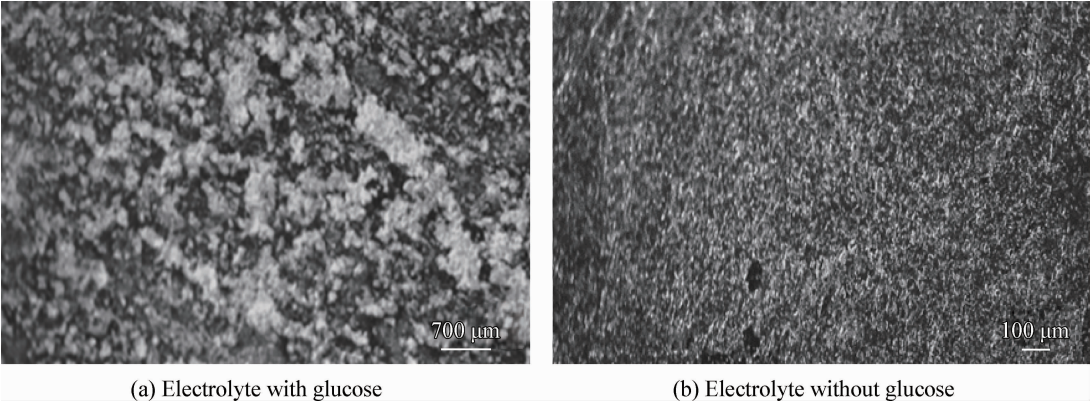


图 6 铝合金电极放电后形貌
Fig. 6 Morphologies of the aluminum alloy anode after discharge

将铝合金电极在不添加葡萄糖电解液中恒流放电形成的腐蚀产物进行 XRD 分析,结果如图 7 所示。将图中的图谱 a 和 b 进行比较可以看出,两者高度吻合,证明铝合金电极在不添加葡萄糖电解液中恒流放电形成的腐蚀产物为氢氧化铝。结合图 6 可知,铝阳极自腐蚀形成的疏松氢氧化铝层附着在铝阳极表面,致使铝合金阳极的利用率降低,而葡萄糖的加入有利于腐蚀产物氢氧化铝在铝阳极表面脱落,增大铝阳极与溶液接触的面积,从而提高其放电电流密度。

学溶解过程可用式(4)表示:



放电过程铝合金电极的自腐蚀过程用式(5)表示:



葡萄糖分子的结构示意图如图 8 所示。可以看出,葡萄糖分子的结构中存在 5 个羟基基团。羟基基团中的氧原子呈电负性。放电过程中的铝合金电极带有正电。葡萄糖分子通过其结构中具有电负性的羟基基团吸附在带正电的铝合金电极表面。带正电的铝合金电极表面的铝原子与葡萄糖分子中呈电负性的羟基基团中的氧原子之间可形成化学吸附(强吸附键),从而降低了铝合金活性点的活性,有效阻止了放电过程铝合金电极表面反应(5)的进行,有效减缓了

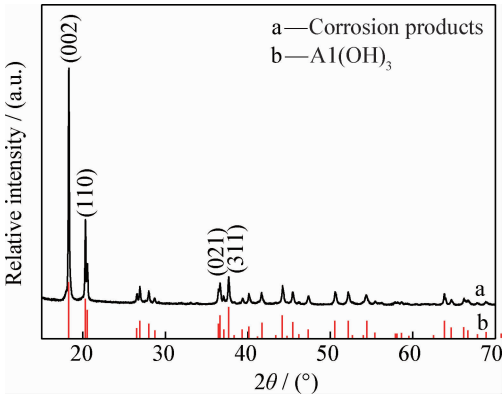


图 7 铝合金电极放电形成腐蚀产物的 XRD 图谱
Fig. 7 XRD patterns of the corrosion products of the a-luminum alloy anode after discharge

2.5 机理分析

在碱性溶液恒流放电过程中,铝合金电极进行电化学溶解的同时,往往还伴随有自腐蚀发生。在碱性溶液中,放电过程铝合金电极的电化

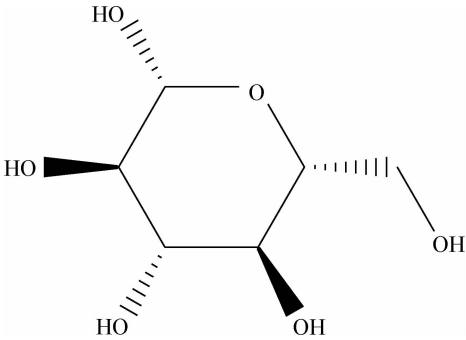


图 8 葡萄糖分子的结构示意图
Fig. 8 Structural diagram of glucose molecule

铝合金电极的自腐蚀,表现出如图 4 所示的铝合金电极在添加葡萄糖溶液中放电后的表面平整且几乎无腐蚀产物附着。由于葡萄糖分子中羟基基团的氧原子呈电负性,其很难在空气电极的阴极极化过程中吸附在电极表面,因此碱性溶液中葡萄糖分子的存在几乎不影响空气电极的阴极过程,表现出图 3 所示的空气电极的阴极极化曲线几乎不受葡萄糖分子存在的影响。

3 结 论

(1) 葡萄糖可将铝-空气电池中铝合金阳极在碱性溶液中的利用率提高至 90% 以上,并降低其自腐蚀速度。

(2) 葡萄糖可提高铝合金阳极的电化学活性,使其电流密度略微提高。

(3) 葡萄糖能够使铝合金阳极均匀溶解,并使腐蚀产物均匀脱落,抑止了腐蚀产物在铝阳极表面附着,这有利于铝合金阳极表面的电化学反应,从而提高了铝合金阳极的电流密度。

(4) 葡萄糖作为一种绿色廉价有机物,具有作为碱性铝-空气电池铝合金阳极缓蚀剂的巨大潜力。

参考文献

- [1] DANNY G, ITAY L, SERGEY E, et al. Aluminum corrosion mitigation in alkaline electrolytes containing hybrid inorganic/organic inhibitor system for power sources applications[J]. Journal of Power Sources, 2015, 285: 100-108.
- [2] 梁明岗,文九巴,贺俊光,等. 电解液温度对铝阳极合金电化学性能的影响[J]. 腐蚀与防护, 2015, 36(5): 476-492. LIANG M G, WEN J B, HE J G, et al. Influence of solution temperature on electrochemical performance of aluminum anode alloy[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2015, 36(5): 476-492 (in Chinese).
- [3] 张纯,王日初,冯艳,等. 合金元素对铝阳极电化学性能的影响[J]. 中南大学学报, 2012, 43(1): 81-86. ZHANG C, WANG R C, FENG Y, et al. Effects of allo-

ying elements on electrochemical performance of aluminum anodes[J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2012, 43(1): 81-86 (in Chinese).

- [4] RENAUD R, THOMAS A, SERGE G. Non-aqueous aluminium-air battery based on ionic liquid electrolyte[J]. Journal of Power Sources, 2014, 272: 415-421.
- [5] 徐春波,隋鑫,王为. 热处理对 Al-Sn-Bi-Pb-In 阳极材料电化学及腐蚀性能的影响[J]. 材料保护, 2015, 48(8): 53-55. XU C B, SUI X, WANG W. The influence of heat treatment on the electrochemical and corrosion properties of Al-Sn-Bi-Pb-In anode[J]. Materials Protection, 2015, 48(8): 53-55 (in Chinese).
- [6] FAN L, LU H, LENG J, et al. The effect of crystal orientation on the aluminum anodes of the aluminum-air batteries in alkaline electrolytes[J]. Journal of Power Sources, 2015, 299: 66-69.
- [7] 张盈盈,齐公台,刘斌,等. Al-Ga-Mg 合金组织与阳极性能研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2005, 25(6): 336-339. ZHANG Y Y, QI G T, LIU B, et al. Microstructure and property of Al-Ga-Mg alloy[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2005, 25(6): 336-339 (in Chinese).
- [8] 沈冬,唐有根,冯世强,等. 碱性电解液中缓蚀剂对铝电极性能的影响[J]. 电池工业, 2012, 17(2): 97-101. SHEN D, TANG Y G, FENG S Q, et al. Influence of inhibitors on the performance of aluminum electrode in alkaline electrolyte[J]. Chinese Battery Industry, 2012, 17(2): 97-101 (in Chinese).
- [9] MERCIER D, HERINX M, BARTHÉLÉMY LABROUSSE M G. Influence of 1, 2-diaminoethane on the mechanism of aluminium corrosion in sulphuric acid solutions[J]. Corrosion Science, 2010, 52(10): 3405-3412.
- [10] 焦庆祝,王玉宝,李杰兰,等. 盐酸介质中铝缓蚀剂的研制与评价[J]. 材料保护, 2003, 36(5): 59-60. JIAO Q Z, WANG Y B, LI J L, et al. Preparation and evaluation of aluminum corrosion inhibitor in hydrochloric acid solution[J]. Materials Protection, 2003, 36(5): 59-60 (in Chinese).

(责任编辑: 常青)