

2004-11-28

Anodic Dissolution of Aluminum in KOH-Ethanol Solutions

Hai-bo SHAO

Jian-ming WANG

Xiao-yan WANG

Yi ZHENG

Jian-qing ZHANG

Recommended Citation

Hai-bo SHAO, Jian-ming WANG, Xiao-yan WANG, Yi ZHENG, Jian-qing ZHANG. Anodic Dissolution of Aluminum in KOH-Ethanol Solutions[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2004 , 10(4): 430-434.

DOI: 10.61558/2993-074X.1597

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol10/iss4/10>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

文章编号: 1006-3471(2004)04-0430-05

纯铝在 KOH-乙醇溶液中的电化学反应

邵海波, 王建明*, 王晓艳, 郑奕, 张鉴清

(浙江大学化学系, 浙江 杭州 310027)

摘要: 研究纯铝在 KOH-乙醇溶液中的电化学反应, 腐蚀失重、极化曲线、EIS 和恒电流放电实验表明, 该体系纯铝的腐蚀速率极小, 因而有可能应用于密闭电池, 并可在相当宽的电位范围内保持一定的活性. 放电的终止可能是由于放电产物在电极表面堆积引起的.

关键词: 纯铝; KOH-乙醇溶液; 电化学反应

中图分类号: TM 912

文献标识码: A

近年来, 随着便携式电子设备的发展和普及, 对化学电源提出了越来越高的要求. 与锌、锂、镉、稀土等传统电池负极材料相比, 铝电位负, 比容量极高, 储量丰富, 对环境友好. 然而, 由于铝在通常的碱性电解液中极易发生析氢腐蚀, 在中性和有机电解液中又容易成膜而钝化^[1], 阻碍了铝电池的广泛应用. 因此, 一个成功的铝电池体系应当能使氧化膜活化溶解, 同时使腐蚀速率降低到可接受的范围.

本文尝试以铝作电极, KOH-乙醇溶液作电解液, 其特点是 KOH 可以溶去铝的钝化膜, 使铝表面保持活化; 另一方面, 乙醇的质子活性比水小得多, 故相应的析氢腐蚀速率将远低于水溶液体系.

1 实验

电化学测试使用经典的三电极玻璃电解池. 测试温度为 25 ± 1 . 工作电极为直径 6 mm, 纯度 99.999% 的铝棒, 非工作面用环氧树脂包封. 工作面用砂纸逐级打磨至 2000[#], 丙酮除油后去离子水清洗并干燥. 对电极为铂片, 参比电极为 Hg/ HgO 电极, 电解液组成见表 1, 由分析纯试剂和去离子水配制. 测试系统由美国 EG&G 的 273A 型恒电位仪, 5210 型锁相放大器, 微机 and 相应软件组成. 极化曲线的扫描范围从开路电位到 0 V (vs. Hg/ HgO), 扫描速率为 50 mV/s; 阻抗测量频率为 100 kHz ~ 0.01 Hz, 交流电幅值为 10 mV. SEM 测试使用 Philips XL30 型环境扫描电镜.

腐蚀速率由失重法测定, 试样为纯度 99.999% 的铝丝, 直径 1 mm, 长度 10 cm, 表面积约 3.16 cm², 经丙酮除油并清洗后干燥称重. 然后于 25 ± 1 的试液中浸泡一段时间后取出, 用

收稿日期: 2004-01-04, 修订日期: 2004-02-27

*通讯联系人, Tel: (86-571) 87951513, E-mail: dhx318@zjuem.zju.edu.cn

国家重大基础规划(G19990650)项目资助

流动水和去离子水仔细清洗后干燥,再次称重,以前后两次称重的质量差值计算腐蚀速率,并换算成腐蚀电流密度。

2 结果与讨论

表1列出纯铝在各不同电解液中的腐蚀速率测试结果.显然,在 KOH-乙醇溶液中,纯铝的腐蚀速率极小,仅为水溶液体系的 0.026%,即使电解液中含有少量的水时,腐蚀速率仍远低于水溶液体系.值得注意,在含水 10% 的 KOH-乙醇溶液中,铝的腐蚀速率接近于锌在同浓度 KOH 水溶液中的腐蚀速率.这意味着铝在这一电解液中可能具有相当长的储存寿命,并且由于析氢量少,可望做成如同锌电池一样密闭式铝电池。

表1 纯铝在不同电解液中的腐蚀电流密度

Tab. 1 Corrosion current densities of Al in various electrolytes

Sample	Electrolyte	$I_{\text{corr}}/\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$
Al	4 mol/L KOH ethanol solution	0.0041
Al	2 mol/L KOH ethanol solution	0.0102
Al	4 mol/L KOH ethanol solution + 5 % H ₂ O	0.0124
Al	4 mol/L KOH ethanol solution + 10 % H ₂ O	0.0986
Al	4mol/L KOH aqueous solution	15.7
Zn	4mol/L KOH aqueous solution	0.0973

图1、图2分别示出纯铝在不同浓度的 KOH-乙醇溶液和不同含水量的 KOH-乙醇溶液中的极化曲线.如图可见,纯铝能够在很宽的电位范围保持一定的活性.但在较高的电位下,似乎出现了极限电流,说明此时的电极反应受传质步骤控制,这可能是因为乙醇溶液中相关反应

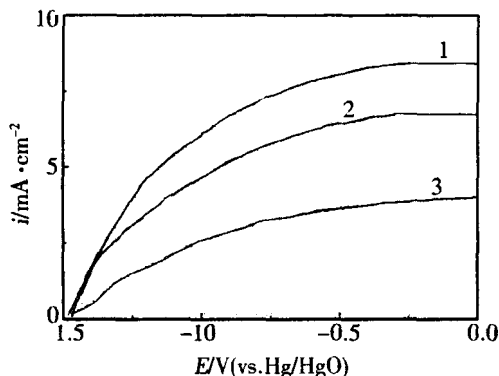


图1 纯铝在不同浓度 KOH-乙醇溶液中的阳极极化曲线

Fig. 1 Anodic polarization curves of Al in: 1) 4 mol/L, 2) 2 mol/L and 3) 1 mol/L KOH anhydrous ethanol solutions

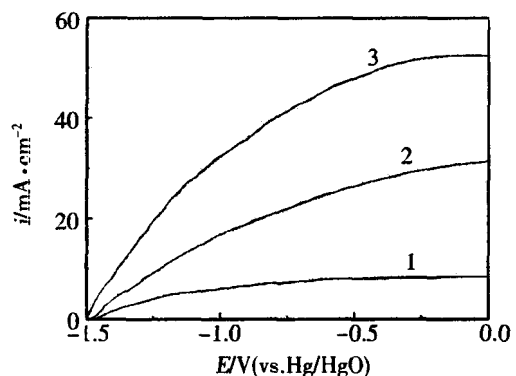


图2 纯铝在不同含水量的 4mol/L KOH-乙醇溶液中的阳极极化曲线

Fig.2 Anodic polarization curve of Al in 4 mol/L KOH ethanol solutions 1) free of water, 2) containing 5 % water, 3) containing 10 % water

物和产物的扩散速率较小所致. 再者, 当溶液中含有少量(5% ~ 10%)水时(图 2), 输出的电流密度大幅度增加, 原因即在含水的电解液降低了其本身的黏度, 从而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.

图 3 为纯铝在含 10% 水的 4 mol/L KOH-乙醇溶液中的电化学阻抗谱(EIS). 这一阻抗谱图与纯铝在 KOH 水溶液中的甚为相似^[2-4], 表明两者的电极反应机理应无太多差异. 所不同的仅是图 3 中高频端出现了半个容抗弧(特征频率 $\omega^* > 120$ kHz), 料想乙醇溶液中铝的电化学溶解更倾向于在腐蚀孔内进行, 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. 该阻抗谱的等效电路模型如图 4 所示. 作者曾深入研究了其中的法拉第阻抗 Z_f , 并导出由状态变量偏导数表示的表达式^[2], 分别对应于纯铝在碱溶液中的两个化学步骤和随后的化学转化步骤. 图 4 中, Z_f 与双电层电容 C_{dl} 之并联产生了图 3 的高频容抗弧($\omega^* = 1.6$ kHz), 中频感抗弧($\omega^* = 67$ Hz)和低频容抗弧($\omega^* = 0.89$ Hz).

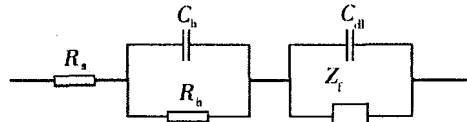
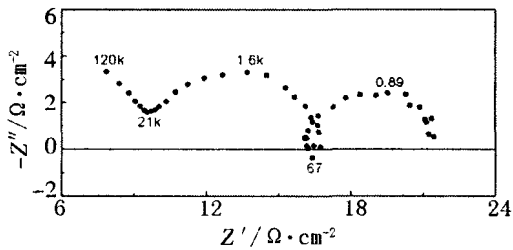


图 3 纯铝在含 10% 水的 4 mol/L KOH-乙醇溶液中的 EIS

Fig. 3 EIS of pure Al in 4 mol/L KOH ethanol solution containing 10% of water

图 4 纯铝在含 10% 水的 4 mol/L KOH-乙醇溶液中的 EIS 等效电路模型

Fig. 4 Circuit model of the EIS of pure Al in 4 mol/L KOH ethanol solution containing 10% of water

图 5 示出纯铝在含 10% 水的 KOH-乙醇溶液中, 于不同电流密度下的恒电流放电曲线. 如图可见, 在乙醇介质中纯铝的放电电位与水介质接近. 此外, 还有一个很有意思的现象出现, 即在较大的电流密度下尽管放电电位较正, 但提供的容量却更高. 图 5 同时表明, 在 5 mA/cm² 下放电初期, 铝电极变得更活泼(电位下降); 在 10 mA/cm² 下, 铝在电位平台上持续放电约 100 min, 而 15 mA/cm² 下, 铝则迅速极化(电位上升), 然后平稳放电, 放电时间比低电流密度下长得多. 这一“反常”的现象可能与铝在放电过程中形成的活性点和微孔有关. 在阳极极化下, 铝表面倾向于产生更多的活性点, 因而在 5 mA/cm² 下放电

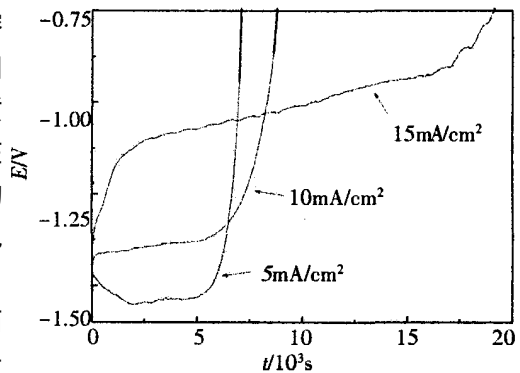


图 5 纯铝在含 10% 水的 KOH-乙醇溶液中不同电流密度下的恒电流放电曲线

Fig. 5 Galvanostatic discharge curves of pure aluminum in 4 mol/L KOH ethanol solution containing 10% of water at various current density

时铝活化,电位下降;而在更大的电流密度下,铝在活性点上放电产生的微孔会更快地生长、变深,因而在 15 mA/cm^2 下放电初期的电位迅速上升可能就是由于微孔变深,微孔中的溶液电阻增大造成的。

放电结束时,铝阳极并没有完全消耗,即使在 15 mA/cm^2 下放电并输出 79.7 mA/cm^2 的容量,从所消耗的电量估算,也只达到大约 $100 \mu\text{m}$ 的深度,作者认为,对放电电位迅速上升并导致放电停止可归因于放电产物在电极表面的堆积。图 6 示出放电结束后电极表面 SEM 照片,可以看到此时的电极表面几乎已完全被放电产物覆盖。

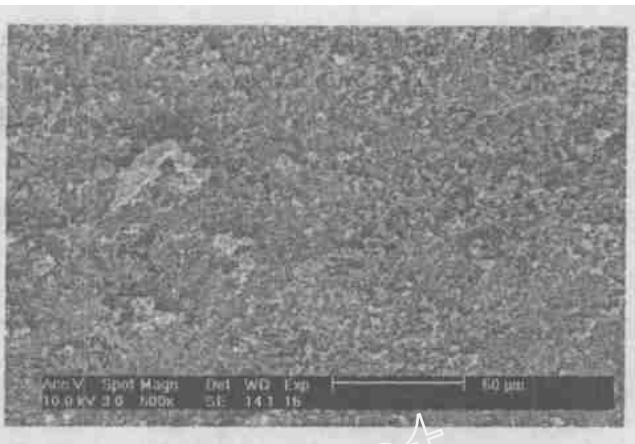


图 6 纯铝在含 10% 水的 KOH-乙醇溶液中以 10 mA/cm^2 放电后的 SEM 照片

Fig. 6 SEM image of the surface of Al anode after discharge at 10 mA/cm^2 in KOH ethanol solution containing 10% of water

为了使铝阳极能在放电过程中完全充分利用,一个简单而可能有效的办法是使用适当粒径的铝粉代替铝块,假如铝电极可以活性溶解 $100 \mu\text{m}$,那么 $200 \mu\text{m}$ 直径的铝粉就可在放电过程中完全耗尽。另外一个解决方法是寻找合适的添加剂(例如表面活性剂)以使放电产物更加疏松。

3 结 论

- 1) 纯铝在 KOH-乙醇溶液中的析氢腐蚀速率足够小,适合密闭电池应用;
- 2) 在 KOH-乙醇溶液中铝电极可于相当宽的电位范围内保持活性,其放电电位与水溶液体系相近;
- 3) 放电后期电位迅速上升并导致放电终止的原因可能是放电产物在电极表面的堆积。

Anodic Dissolution of Aluminum in KOH-Ethanol Solutions

SHAO Hai-bo, WANG Jian-ming*, WANG Xiao-yan,
ZHENG Yi, ZHANG Jian-qing

(Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: The feasibility of employing aluminum in KOH ethanol solution as a battery anode system was discussed. Weight loss measurement showed that the corrosion rate of Al is low enough to be used in sealed batteries. Through the measurements done by anodic polarization, EIS

and galvanostatic discharge , it was found that Al is electrochemical active in a wide potential range in this system , and its discharge mechanism is similar to that of Al in aqueous solution. The discharge potential increased rapidly after a period of time , which might be caused by the discharge products depositing on the electrode surface.

Key words : Pure aluminum , KOH ethanol solution , Electrochemical behavior

References :

- [1] Li Qingfeng , Bjerrum Niels J. Aluminum as anode for energy storage and conversion : a review [J]. *J. Power Sources* , 2002 , 110 : 1 ~ 10.
- [2] Shao Hai-bo , Wang Jiar-ming , Zhang Zhao , et al. Electrochemical impedance spectroscopy analysis on the electrochemical dissolution of aluminum in an alkaline solution [J]. *J. Electroanalytical Chemistry* , 2003 , 549 : 145 ~ 150.
- [3] Shao Hai-bo , Wang Jiar-ming , Zhang Zhao , et al. The inhibition effect of calcium tartrate on the corrosion of pure aluminum in an alkaline solution. [J]. *Corrosion* , 2001 , 57(7) : 577 ~ 581.
- [4] Shao Hai-bo , Wang Jiar-ming , Zhang Zhao , et al. The cooperative effect of calcium ions and tartrate ions on the corrosion inhibition of pure aluminum in an alkaline solution [J]. *Mater. Chem. Phys.* , 2003 , 77(2) : 305 ~ 309.