

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2018.12.001

Ga对Al-Zn-In-Mg-Ga-Sn合金阳极 电化学性能的影响

张帅^{1,2}, 邵刚勤¹, 程旭东¹, 张海兵², 周娟², 程文华²

(1. 武汉理工大学材料复合新技术国家重点实验室, 湖北武汉430070; 2. 中国船舶重工集团公司第七二五所海洋腐蚀与防护重点实验室, 山东青岛266237)

摘要: 本文制备了三种Al-Zn-In-Mg-Ga-Sn新型铝合金阳极, 研究铝阳极在常温海水中的电化学性能和电流效率。结果表明: 在工作电位下, 当Ga元素的含量为0.03 wt%时, 电荷转移电阻为 $4.344 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 电流效率为95.25%。同时Ga元素含量的增加, 使铝阳极开路电位负移, 电流效率增加, 有效抑制了钝化膜的产生。恒电流放电试验表明, Ga元素含量增加, 铝阳极的放电激活时间变短, 放电电位负移。

关键词: 铝阳极; 电化学性能; 电流效率

中图分类号: TG174.41 文献标识码: A

Effects of Ga on Electrochemical behavior of Al-Zn-In-Mg-Ga-Sn alloy anode

ZHANG Shuai^{1,2}, SHAO Gangqin¹, CHENG Xudong¹, ZHANG Haibing², ZHOU Juan²,
CHENG Wenhua²

(1. State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China; 2. State Key Laboratory for Marine Corrosion and Protection, Luoyang Ship Material Research Institute, Qingdao 266237, China)

Abstract: Three kinds of Al-Zn-In-Mg-Ga-Sn new aluminum alloys were prepared as the anodes of seawater batteries. The electrochemical behavior and current efficiency of the aluminum anodes in normal temperature seawater were studied. The results indicated that at the working potential, when the mass percentage content of Ga element was 0.03%, the charge transfer resistance was $4.344 \Omega \cdot \text{cm}^2$, and the current efficiency was 95.25%. The increase of the Ga element content caused the aluminum anode open circuit potential to shift negatively and the current efficiency to increase and effectively suppressed the generation of the passivation film. The galvanostatic discharge test showed that increasing the content of Ga element, the discharge activation time of the aluminum anode became shorter, and the discharge potential was negatively shifted.

Keywords: aluminum anode; electrochemical performance; current efficiency

引言

海水电池阳极的主要材料为镁合金和铝合金,镁阳极自腐蚀反应严重,电流效率较低而铝合金作为海水电池的阳极具有以下几方面的优点:(1)铝在地壳中的含量丰富,仅次于氧和硅,是所有金属元素中含量最多的,且价格低廉^[1];(2)铝及铝合金电化学性能优异,电极电位较负,在酸性或中性电解质溶液中为-1.66 V(vs. SCE),在碱性电解质溶液中为-2.35V(vs. SCE),能为海水电池提供较强驱动^[2];(3)铝合金比容量较高,为2980 A·h/kg,仅低于锂,可为海水电池提供大功率放电^[3]。我国早在1991年就开展了铝合金海水激活电池的研制,并将其用于航标电源^[4]。近几年,随着我国军事技术和力量的不断发展,对海下驱动能力的需要日益增加,铝阳极海水电池在潜艇驱动、鱼雷导航、水下无人飞行器动力装置、深海便携电源等方面有着广泛的应用前景^[5-7]。但由于铝的电化学活性低,腐蚀形貌不均匀等缺点严重影响了铝阳极材料的有效使用率及其在市场上的应用^[8-11]。研究报道,向铝阳极中添加微量活化元素,使其合金化,可在不同程度上破坏铝合金表面的钝化膜,提高铝合金的电化学性能和电流效率,显著改善铝合金阳极的活性^[12-15]。而在常用的活化元素中,Ga元素与Al同族,能对铝阳极起到更好的活化作用。同时,Ga元素在铝中有较高的固溶度,可以在铝阳极中均匀分布,且Ga元素在其活化过程中易于在铝表面富集,使活化效果更加明显^[16]。

铝阳极被活化导致铝阳极的自腐蚀增强是海水电池应用中一直需要解决的问题。因此,为了进一步研制与开发出活性更高、自腐蚀更低的铝合金阳极,使其适应更高的环境要求,本文通过添加新的活化元素,控制元素含量,利用牺牲阳极性能测试、开路电位、电化学阻抗、动电位极化、自放电速率测试、恒电流放电等手段考察新制备的铝阳极的电化学性能、牺牲阳极腐蚀形貌和放电性能。

1 材料与方 法

1.1 试验材料

试验材料为自制的三种Al-Zn-In-Mg-Ga-Sn铝合金阳极,具体成分如表1所示。制作过程:按

照配方称取合金元素,在高温熔炼炉中熔炼合金,将铸态试样搅拌均匀、扒渣,然后在铸铁模中浇注成合金锭,自然冷却。

表1 铝合金阳极化学成分表(wt%)

No.	Zn	In	Mg	Ga	Sn	Al
I	5	0.02	1.5	0.01	0.3	Bal
II	5	0.02	2	0.02	0.3	Bal
III	5	0.02	1	0.03	0.3	Bal

1.2 自放电速率测试

通过失重法测试铝合金阳极的自放电速率,测试试样的尺寸为 $\varphi 16\text{ mm}\times 48\text{ mm}$ 的圆柱体。准确称重得出初始重量 m_0 。用绝缘防水胶带密封铝阳极试样,使其工作面积为 14 cm^2 ,将试样浸入5 L源自青岛地区的天然海水中,试验过程中通过添加蒸馏水使电解质溶液始终保持5 L,7 d后取出,用68%浓硝酸清洗试样5~10 min,然后用蒸馏水洗净,无水乙醇擦拭,烘干、干燥、冷却、称重,得出失重后试样重量 m_1 ,根据电流密度计算公式(1)^[17]得出自放电速率。

$$J = \frac{(m_0 - m_1) \times n \times F}{M \times t \times S} \quad (1)$$

式中: J 为自放电速率, A/cm^2 ; m 为重量, mg ; n 为铝元素失电子数, $n=3$; F 为法拉第常数, $F=96500\text{ C}/\text{mol}$; M 为Al的摩尔质量, $M=27\text{ g}/\text{mol}$; t 为浸入时间, s ; S 为表面积, cm^2 。

1.3 电化学性能测试

通过PARSTAT 2273电化学工作站,使用由附有盐桥的饱和甘汞电极作为参比电极,铂电极为辅助电极,铝合金阳极为工作电极组成的三电极体系进行铝合金阳极的开路电位、电化学阻抗和动电位极化测试,测试试样的尺寸为 $\varphi 11.4\text{ mm}\times 10\text{ mm}$ (工作面积 1 cm^2)的圆柱体。试验前,用400#、800#、1000#、1500#、2000#水磨砂纸依次打磨,然后用无水乙醇洗净并快速用吹风机吹干,将试样在海水中浸泡2 h后开始测量开路电位,待开路电位在300 s内稳定在10 mV之内后,进行电化学阻抗测试,以幅值为10 mV的正弦波为测试信号,工作电位为-1 V,频率测试范围为10 mHz~100 kHz。动电位极化扫描范围为-0.1~0.4 V(vs. OCP),扫描速率为0.167 mV/s。

1.4 电容量及电流效率测试

依据 GB/T 17848 1999 通过加速实验法测试铝合金阳极的电流效率。测试试样的尺寸为 $\varphi 16 \text{ mm} \times 48 \text{ mm}$ 的圆柱体。实验前,将加工好的铝阳极试样用蒸馏水洗净,用无水乙醇清除油污,然后用超声波清洗器清除螺纹孔内残留碎屑。放入烘箱内在 $105 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ 下烘烤 30 min,取出后放入真空干燥箱中冷却至室温后准确称重。称重后,用绝缘防水胶带密封铝阳极试样,使其工作面积为 14 cm^2 。试验过程中,每 24 h 测量 1 次工作电位。试验结束后,用 68 % 浓硝酸清洗试样 5~10 min,再用蒸馏水洗净,无水乙醇擦拭, $105 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ 下烘干,干燥,冷却,称重。

1.5 恒电流放电测试

通过 PARSTAT 2273 电化学工作站进行铝合金阳极的恒电流放电测试,测试试样的尺寸为 $\varphi 11.4 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ (工作面积 1 cm^2) 的圆柱体。设定海水温度 $20 \text{ }^\circ\text{C}$,设置 5 组电流密度:10、30、60、120、240 $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 进行恒电流放电试验,三种铝阳极分别在每组电流密度下放电 30 min,得到在不同密度下的铝合金阳极电位-时间曲线。

2 结果与分析

2.1 铝阳极自放电速率性能分析

图 1 为三种铝阳极在海水中失重 7 d 的表面腐蚀形貌。图中可以观察到 III 号阳极表面有较多白色腐蚀产物附着,且成片状相连, I 号阳极表面有较多局部腐蚀产物, II 号阳极部分表面有极少数腐蚀产物。表 2 为通过公式(1)计算得出的三种铝阳极自放电速率。从表 2 中可以得出,三种铝阳极的自放电速率都较低, II 号阳极的自放电速率最低, III 号阳极的自放电速率最大。从腐蚀形貌上来看, II、I、III 号三种铝阳极的自腐蚀程度加重,腐蚀产物增多;从计算结果上来看, II、I、III 号三种铝阳极的自放电速率增加,均与三种铝阳极中的 Mg 元素的含量呈一定的负相关关系。考虑认为 Mg 元素含量的增加可以有效降低了铝阳极的自腐蚀。

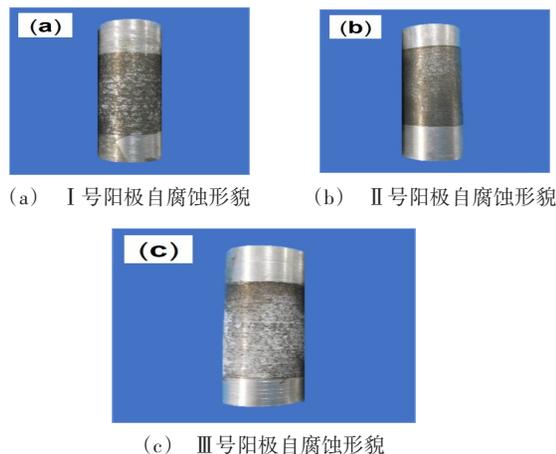


图 1 铝阳极自腐蚀 7 d 的腐蚀形貌

表 2 铝阳极自放电速率

No.	$J_{\text{自放电}} / (\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$
I	2.15×10^{-6}
II	7.60×10^{-7}
III	3.93×10^{-6}

2.2 铝阳极极化曲线分析

图 2 所示为三种铝阳极在室温海水中的极化曲线。根据图中极化曲线走向, I 号和 II 号阳极的钝化过渡区较为明显, III 号铝阳极的钝化过渡区十分平缓,说明 III 号阳极表面钝化膜的生成被有效地抑制,钝化现象明显改善。表 3 为铝阳极动电位极化曲线阳极区 Tafel 拟合结果,可以看到三种铝阳极的阳极极化率逐渐减小,自腐蚀电流密度逐渐减小,说明自腐蚀在逐渐降低。考虑认为其原因是 Ga 元素含量的增加,使得铝阳极表面的氧化膜更易脱落,使得铝阳极表面的活性提高。

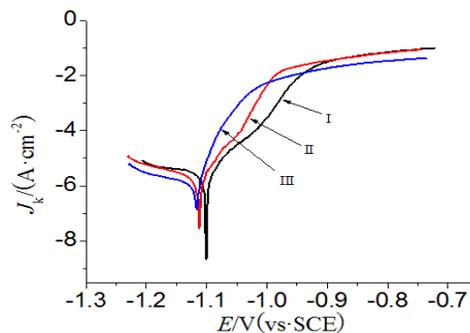


图 2 铝阳极在常温海水中的极化曲线

表3 铝阳极的阳极极化率(β_a)、自腐蚀电位和电流密度

No.	β_a/mV	E_{corr}/V (vs. SCE)	$J_{corr}/(A \cdot cm^{-2})$
I	45.270	-1.102	2.120×10^{-6}
II	33.599	-1.112	1.368×10^{-6}
III	18.985	-1.117	9.098×10^{-7}

2.3 铝阳极阻抗图谱分析

图3为三种铝阳极在常温海水下的阻抗图谱。由Niquist图可得,每种铝阳极的电化学阻抗图谱均有明显的高频容抗弧和低频感抗弧,且阻抗图谱低频段出现的感抗弧表示腐蚀中间产物正在进行堆积沉淀,说明铝合金此时处于活化溶解诱导期^[18],分析可能是在合金第二相析出或者表面其他缺陷处活化程度高,在Cl⁻等诱导因子的作用下,使得这些位置成为活化溶解诱发点。

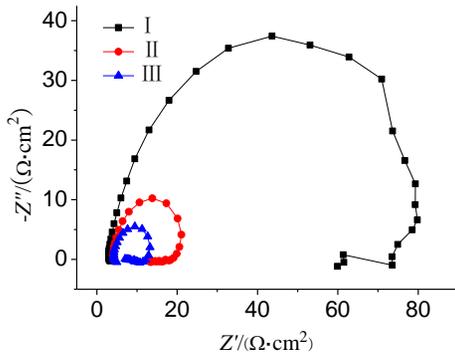


图3 三种铝合金电化学阻抗谱

图4为拟合电化学阻抗图谱所对应的等效电路,由于铝合金在电化学反应时会发生弥散效应,因此图中电容原件用常相位角原件代替。图中: R_s 为溶液电阻, Q_i 和 R_i 表示在铝合金阳极表面钝化膜(氧化膜)形成双电层的非理想电容及其反应等效电阻, Q_i 用 Y_0 和弥散效应指数 n 表征,依据Al-Zn-In系列的“溶解-再沉积”腐蚀机理,CPE表示溶液介质与铝基体界面及其表面元素(Zn、In、Ga)形成的双电层电容, R_t 为元素间反应时的电荷转移电阻, R_0 则为点蚀诱发点的反应电阻, L 为点蚀诱发因子或腐蚀产物的弛豫行为。

从表4数据可得,在工作电位下,当Ga元素的含量为0.03%时,电荷转移电阻为 $4.344 \Omega \cdot cm^2$,此时铝阳极的活性最高。三种铝阳极中,表征铝阳极

活化溶解快慢的两个基本指数,即铝阳极表面反应电荷转移电阻 R_t 以及点蚀萌发处反应电阻 R_0 均随着Ga元素含量的增加越来越小,表明随着Ga元素含量的增加,铝阳极活化能力增强,活化溶解速度增大。

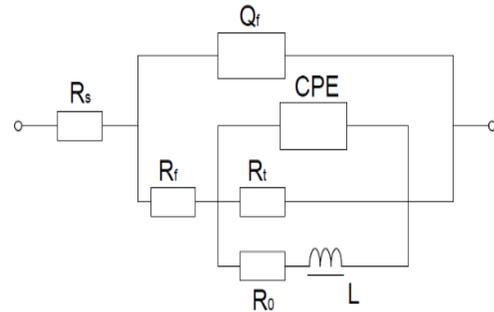


图4 EIS等效电路图

表4 铝阳极等效电路组元参数

参数	I	II	III
$R_s / (\Omega \cdot cm^2)$	3.010	3.909	4.254
$Q_i / (\Omega^{-1} \cdot cm^{-2} \cdot sn_1)$	8.88×10^{-6}	9.25×10^{-6}	1.94×10^{-5}
n_1	1.0	0.6	0.2665
$R_t / (\Omega \cdot cm^2)$	20.76	0.23	0.03
$CPE / (\Omega^{-1} \cdot cm^{-2} \cdot sn_2)$	3.136×10^{-5}	8.377×10^{-6}	1.138×10^{-5}
n_2	0.828	1	0.9986
$R_i / (\Omega \cdot cm^2)$	43.98	11.19	4.344
$R_0 / (\Omega \cdot cm^2)$	14.88	6.565	4.837
$L / (H \cdot cm^2)$	38.83	0.0090	0.0046

2.4 铝阳极电流效率及其电位分析

表5为通过牺牲阳极试验方法所测三种铝阳极的电容量(C)、电流效率(η)以及开路、工作电位。从表5中数据可得,三种铝阳极的电容量均在 $2700 A \cdot h \cdot kg^{-1}$ 以上,III号阳极失重最少,电容量最高,为 $2743.30 A \cdot h \cdot kg^{-1}$,电流效率最高,为95.25%,满足海水电池对电容量和电流效率的要求。另外,Ga元素含量的增加使得铝阳极的开路电位变负,这与图2中自腐蚀电位的变化规律相一致。分析认为随着Ga元素含量的增加,相对低Ga含量,高Ga含量处的活化点活性更强,对基体表面氧化膜的穿透能力更强,使得基体达到溶解点的速率增快,使Al阳极电位负移。

表5 铝合金电位及电流效率

No.	$\eta/\%$	$E_{\text{开路}}/V$	$E_{\text{工作}}/V$	$C/(A \cdot h \cdot kg^{-1})$
I	93.89	-1.106	-1.055 ~ -1.092	2704.05
II	94.63	-1.120	-1.000 ~ -1.110	2725.51
III	95.25	-1.133	-1.025 ~ -1.081	2743.30

注： $E_{\text{开路}}$ 为开路电位， $E_{\text{工作}}$ 为工作电位，皆相对于SCE。

2.5 铝阳极牺牲阳极形貌分析

图5为三种铝阳极的牺牲阳极形貌溶解图。从宏观形貌可以看出，I号阳极试样腐蚀较为均匀，腐蚀深度较浅，未出现腐蚀深坑；II号阳极试样表面有明显腐蚀空洞，且局部腐蚀严重，出现大块脱落；III号试样表面有大量点蚀坑，且腐蚀形貌以沟壑条状为主。另外，II号、III号阳极均有明显的未腐蚀的亮银色基体。分析认为，Ga元素含量的增加，可能并未使得基体表面活性点数量增加，而是使原有的活性点活性更强，使得局部偏析的可能性大大增强，造成局部电位过负，出现局部腐蚀严重，局部不腐蚀的现象。

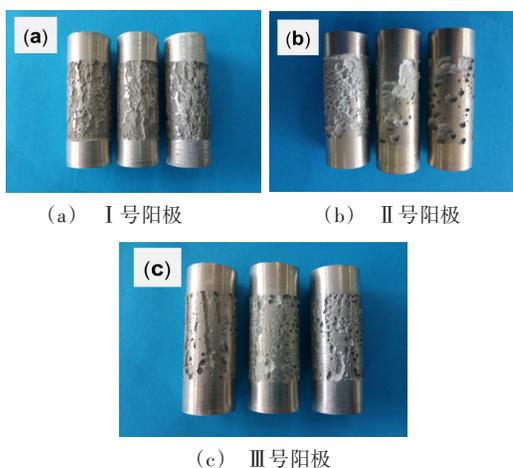


图5 铝阳极牺牲阳极形貌溶解图

2.6 不同电流密度下恒电流放电分析

图6中(a)、(b)、(c)图为I、II、III号在5组电流密度(10、30、60、120、240 $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)恒电流放电的时间-电位分布曲线。从图中可以看出，从放电平稳性上讲，在低电流密度10 $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、30 $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 下，放电电位相当平稳，在高电流密度下，当Ga元素含量增加至0.02 wt%，放电电位有明显起伏，至Ga元素含量增加至0.03 wt%，放电电位趋于相对

稳定，分析认为可能是当Ga元素含量升至0.02 wt%时，Al阳极表面局部区域Ga富集堆积，局部活化诱发点活性大幅度增强；Ga元素含量升至0.03 wt%时，一定量的Ga在放电时通过内向扩散存在于固溶体中，Al阳极表面完全活化，趋于稳定状态。

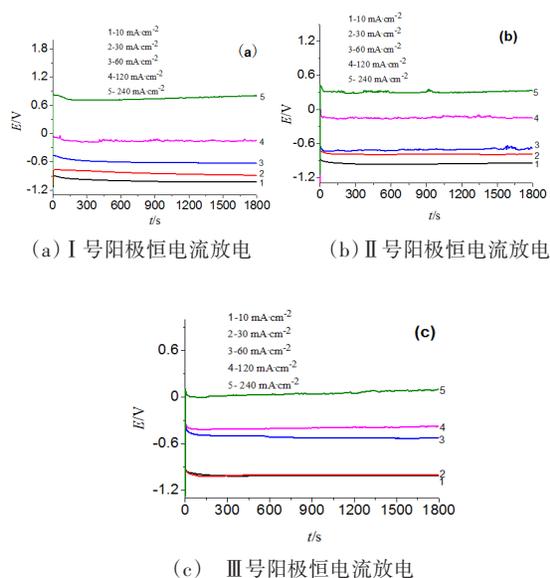
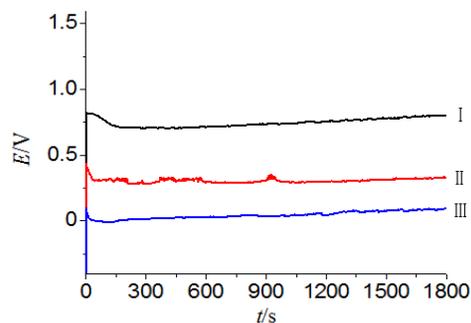


图6 三种铝阳极在五组电流密度下恒电流放电曲线

图7为三种铝阳极在240 $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 下恒电流放电的时间-电位分布曲线。从图中可以看出，随着铝阳极中Ga元素含量的增加，放电电位负移，说明Ga元素的增加有助于铝阳极实现在大功率放电；从图中还可以看到，随着Ga元素含量的增加，恒电流放电的激活时间逐渐变短，说明Ga元素含量的增加减少了活化所需时间，有利于海水电池中铝阳极放电的进行。

图7 三种铝阳极在240 $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 下恒电流放电曲线

3 结论

(1) Mg元素含量为1%, Ga元素含量为0.03%时, 铝阳极在工作电位下反应电荷转移电阻极小, 为 $4.344 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 电流效率达95.25%, 具有较高的活化能力和放电能力。

(2) Ga元素含量的增加, 使铝阳极开路电位和自腐蚀电位负移, 钝化过渡区有明显的改善, 使铝阳极活性增强。同时缩短了放电激活时间, 稳定放电电位负移, 有利于铝阳极放电。

参考文献

- [1] 邱科. Al-Mg-Sn-Ga-In合金阳极的制备与研究[D]. 长沙: 中南大学, 2010: 1-5.
- [2] 左列. 大功率动力电池用铝合金阳极材料研究[D]. 长沙: 中南大学, 2009: 1-5.
- [3] 洪刚, 程旭东, 张海兵, 等. Al-Sn-Ga-Bi-Pb-Cd合金电极低温海水电化学性能研究[J]. 电镀与精饰, 2018, 40(4): 33-37.
- [4] 范汇吉, 孙虎元, 王巍, 等. 海水pH值对铝-空气-海水电池阳极性能的影响[J]. 材料保护, 2011, 44(10): 26-28.
- [5] 余东梅. 电池用铝阳极材料的开发与应用[C]. 全国轻合金加工学术交流会, 2005: 35-38.
- [6] 吕霖娜, 刘博慧, 杨雁博, 等. 铝合金阳极材料研究进展[J]. 电源技术, 2017, 41(8): 1206-1207.
- [7] Wang N, Wang R, Peng C, et al. Enhancement of the discharge performance of AP65 magnesium alloy anodes by hot extrusion[J]. Corrosion Science, 2014, 81(4): 85-95.
- [8] Sina H, Emamy M, Saremi M, et al. The influence of Ti and Zr on electrochemical properties of aluminum sacrificial anodes [J]. Materials Science & Engineering A, 2006, 431(1): 263-276.
- [9] Ferrando W A. Development of a novel composite aluminum anode[J]. Journal of Power Sources, 2004, 130(1-2): 309-314.
- [10] 李卿, 尹延西, 江洪林, 等. 高活性铝合金阳极材料的电化学性能[J]. 材料保护, 2008, 41(10): 20-22.
- [11] Shibli S M A, Gireesh V S. Activation of aluminium alloy sacrificial anodes by selenium [J]. Corrosion Science, 2005, 47(8): 2091-2097.
- [12] Wen J, He J, Lu X. Influence of silicon on the corrosion behaviour of Al-Zn-In-Mg-Ti sacrificial anode [J]. Corrosion Science, 2011, 53(11): 3861-3865.
- [13] Saidman S B, Bessone J B. Activation of aluminium by indium ions in chloride solutions [J]. Electrochimica Acta, 1997, 42(3): 413-420.
- [14] Shayeb H A E, Wahab F M A E, Abedin S Z E. Effect of gallium ions on the electrochemical behaviour of Al, Al-Sn, Al-Zn and Al-Zn-Sn alloys in chloride solutions [J]. Corrosion Science, 2001, 43(4): 643-654.
- [15] Zhang X, Yang S H, Knickle H. Novel operation and control of an electric vehicle aluminum/air battery system [J]. Journal of Power Sources, 2004, 128(2): 331-342.
- [16] 曲本文, 马力, 李威力, 等. 合金元素Ga在铝合金牺牲阳极中的应用[J]. 全面腐蚀控制, 2015, (7): 52-54.
- [17] 高春燕, 芦永红, 徐海波. 海水电池用Mg-Ga-Hg合金的电化学性能[J]. 中国海洋大学学报: 自然科学版, 2015, 45(10): 69-73.
- [18] 王佳, 曹楚南. 孔蚀发展期的电极阻抗频谱特征[J]. 中国腐蚀与防护学报, 1989, 9(4): 271-279.