

铝空气电池阳极材料的研究进展

李碧谕, 东青, 张佼, 王俊, 孙宝德

(上海交通大学 上海市先进高温材料及其精密成形重点实验室, 上海 200240)



张佼

摘要: 铝空气电池是一种金属燃料电池, 发展至今已有数十年历史。与其他电池技术相比, 铝空气电池在电极成本、能量密度、环保性、易充电性(阳极可更换的机械式充电)等方面具有独特的优势, 是一种潜在的具有大规模商业开发和应用价值的电池技术。可以预见铝空气电池技术的进步, 将给传统电池技术和铝工业的发展带来巨大的机遇和变革。回顾了铝空气电池的发展历史, 介绍了铝空气电池的结构和工作原理。主要聚焦电池的阳极材料, 归纳了铝阳极的活化机理, 论述了铝阳极材料当前存在的主要问题, 综述了铝的纯度、微合金化、热处理及加工变形等因素对其电化学性能的影响, 对铝空气电池阳极材料未来的研究重点及方向进行了展望。

关键词: 铝空气电池; 阳极材料; 微合金化; 组织; 电化学性能

中图分类号: TM911 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962 (2016)11-0849-07

Research Progress in Anode Materials for Aluminum-Air Battery

LI Biyu, DONG Qing, ZHANG Jiao, WANG Jun, SUN Baode

(Shanghai Key Laboratory of Advanced High-temperature Materials and Precision Forming, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: Aluminum-air battery, as a kind of metal fuel cell, has gone through several decades of development. Compared with other battery technics, aluminum-air battery has special advantages on electrode cost, power density, environmental protection, easy-recharging ability (mechanical recharging by renewing anodes) and so on. It is a battery technic with a potential of large scale commercial exploitation and application. It can be foreseen that the development of aluminum-air battery will bring great opportunities and changes to traditional battery technology and aluminum industry. In this paper, the development history of aluminum-air battery was reviewed. The structure and reaction principles of aluminum-air battery were introduced. The anode materials were focused on in this paper and its activation mechanisms were summarized. The current main problems of aluminum anode material were discussed. The research status were reviewed, including influences of purity, alloying, heat treatment and processing on the electrochemical properties of aluminum anodes. The research emphasis and direction in the future were pointed out.

Key words: aluminum-air battery; anode materials; microalloying; microstructure; electrochemical performance

1 前言

铝空气电池是以铝为阳极、以氧气为阴极的金属燃料电池。铝作为空气电池的阳极材料, 具有价格低廉、反应产物无毒环保、比能量高、阳极可更换以实现快速“充电”等优点, 在电子产品便携电源、电动汽车电源、海上及水下电源等领域有着广阔的应用前景。

自20世纪60年代Zaromb^[1]证实其可行性以来, 铝空气电池一直是研究热点。加拿大Alcan、Voltek、美国Alcoa、日本Fuji Pigment、以色列Phinergy等公司, 不断推出铝空气电池的新专利和新产品^[2-3]。国内铝空气电池的研究起源于20世纪80年代, 哈尔滨工业大学率先从阳极合金组成、空气电极催化剂、电解液组成等方面, 开展了一系列研究, 并成功开发出3 W的中性铝空气电池及1 kW的电池组^[4-7]。随后, 天津大学、武汉大学、北京有色金属研究总院等单位^[8-10], 陆续对铝空气电池进行了探索性研究。近几年来, 华中科技大学、中南大学、北京航空航天大学 and 河南科技大学等单位^[11-14], 仍在继续着铝空气电池的研究工作, 并在电池性能上取得了新的突破。本文对铝空气电池结构、原

收稿日期: 2015-06-09

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51374143); 上海市自然科学基金资助项目(12ZR1414500)

第一作者: 李碧谕, 女, 1992年生, 硕士研究生

通讯作者: 张佼, 男, 1971年生, 研究员, Email: zj119@sjtu.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2016.11.06

理进行了简单的介绍,重点综述了国内外铝阳极材料的研究进展,从铝的纯度、微合金化、热处理及加工变形方面分析了影响阳极电化学性能的因素。

2 铝空气电池结构及工作原理

铝空气电池通常由铝阳极、空气阴极及电解液 3 部分组成,如图 1 所示。铝阳极材料一般为纯铝或铝合金,空气阴极一般采用由防水透气层、催化层和导电层组成的三相结构空气扩散电极。电解液可分为中性和碱性电解液,中性电解液主要为 NaCl 溶液、 NH_4Cl 溶液等,碱性电解液有 KOH 溶液、NaOH 溶液等。

中性和碱性铝空气电池的阴极反应是统一的,反应方程式为式(1):



而阳极反应在中性和碱性条件下略有区别,反应方程式分别为式(2)和式(3):

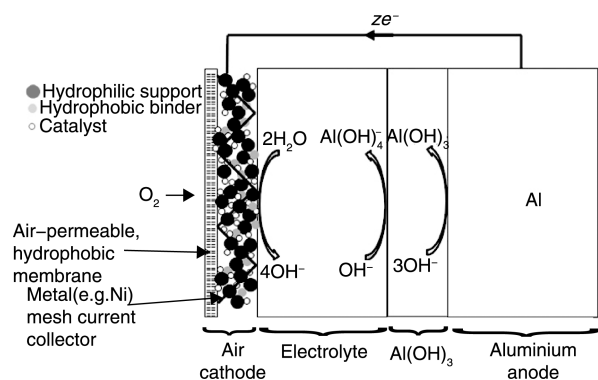
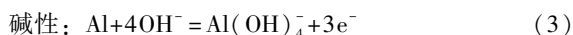
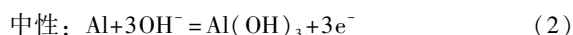


图 1 铝空气电池的结构及电极反应^[15]

Fig. 1 Illustration of the structure of an aluminium-air battery and electrode reactions^[15]

3 铝阳极活化机理

铝本身是一种极其活泼的金属。当其暴露在空气中时,一层约 4 nm^[16]厚的致密氧化膜会很快在铝的表面形成。铝在电极极化过程中,表面也会产生一层氧化膜。一般这层氧化膜的厚度取决于电解质的类型、电压、时间等因素,一般在几微米到几百微米之间^[17-18]。电极反应中,这层氧化膜将会阻碍着铝基体与电解质的接触,对铝的溶解产生钝化作用。而铝的活化溶解意味着要打破这层氧化膜的障碍,使铝基体暴露在电解质中。目前针对铝合金阳极的溶解过程,各国学者提出了溶解-再沉积、表面自由能、离子缺陷、“场逆”与“场促进”模型、低共熔体等活化理论。下面对几种主要的理论进行详细阐述。

3.1 溶解-再沉积理论

Reboul^[19]等人针对含有 Zn, In, Sn, Hg 等元素的铝合金阳极提出了“溶解-再沉积”理论,认为上述合金元素在铝合金中有两种存在形式,一种是与铝基体形成固溶体,另一种是偏聚于铝晶界形成第二相。富含合金元素的第二相相对铝基体是阴极性的,在电极反应过程中被保护,使这部分合金元素无法发挥活化作用,因此只有固溶在铝中的合金元素才能起到活化作用。其活化机理可以分为 3 步:第 1 步, $\text{Al}(\text{M}) \rightarrow \text{Al}^{3+} + \text{M}^{n+}$, 氧化电对使铝阳极溶解,同时氧化固溶体中的铝及合金元素,在电解液中形成金属阳离子;第 2 步, $\text{Al} + \text{M}^{n+} \rightarrow \text{Al}^{3+} + \text{M}$, 因为合金元素相对铝是阴极性的,合金元素的阳离子与铝发生置换反应沉积在铝的表面;第 3 步,伴随第 2 步同时发生的是合金元素沉积层使铝的氧化膜被局部分离了,使得阳极的电位负移,从而使铝阳极活化。由于活化是由阳极自身溶解的阳离子引发的,所以它是一种自身催化机理。该理论在后来 Venugopal^[20]等人的实验中得到了广泛的验证,并成为很多铝阳极活化机理的基础。

3.2 表面自由能理论

Gurrappa^[21]提出了表面自由能理论,认为铝阳极表面氧化膜及电化学活性与合金表面自由能有关。表面自由能越低,氧化膜的厚度越小,铝合金与氧化膜的结合力越弱,从而铝阳极的电化学活性越高。而合金表面自由能可通过测量杨氏模量和晶格参数,并用公式(4)计算得到:

$$F = 4.99846 \times 10^{-11} E \times a \quad (4)$$

式中 F 为表面自由能($\text{J} \cdot \text{m}^{-2}$), E 为杨氏模量($\text{N} \cdot \text{m}^{-2}$), a 为晶格参数(nm)。

由此可以由表面自由能来推测氧化膜的厚度、结合力以及阳极的电化学活性。该理论能成功解释 Zn, In, Mg 等元素对铝合金活化的作用,与实验结果得到了较好的吻合。

3.3 离子缺陷理论

为了解释 Sn 元素的活化机理,Keir^[22]等提出了离子缺陷理论,发现一定量 Sn 的添加能够降低铝阳极表面 Al_2O_3 氧化膜的电阻。这是因为 Sn^{4+} 离子能够进入氧化膜中并取代其中的 Al^{3+} , 产生额外的阳离子空穴。虽然通过热力学分析,会有极少量的 Sn^{2+} 存在于与合金界面临近的氧化膜中,但由实验结果可知, Sn^{2+} 的作用可以忽略。铝合金的活化行为主要是由氧化膜掺杂的 Sn^{4+} 控制。而阳离子空穴与 Cl^- 、 O_2^- 等阴离子之间的库伦引力可以加快阴离子的迁移过程,从而进一步促进铝合金阳极发生活化溶解。

虽然上述机理各有不同,但究其根本,各种理论都将关注的焦点放在氧化膜上,围绕阳极表面氧化膜的形

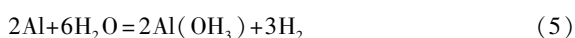
成与破坏而提出假设解释铝的活化溶解过程。

4 铝阳极电化学性能影响因素

铝空气电池有着良好的应用前景,但要实现产业化应用,在阳极、阴极以及电池系统方面还有很多工作要做。在铝阳极方面,主要存在以下问题。

阳极极化 铝本身是一种极活泼的金属,在空气中表面极易形成一层致密的氧化膜。氧化膜的存在抑制了铝的电化学活性,导致其电极电位正移。实际的电池电压仅为 -1.6 V 左右,尚未使其潜力得到有效发挥。

自腐蚀 在中性和碱性电解液中,铝会自发地发生如下的析氢腐蚀见式(5):



铝是两性金属,在碱性电解液中,析氢反应更为剧烈。尤其在大电流密度情况下,严重降低了铝阳极的利用率和电池的输出功率^[23],实际比能量仅为 $300 \sim 500\text{ Wh/kg}$ 。通常可通过改善铝阳极材料或向电解液中添加缓蚀剂,来抑制铝空气电池的自腐蚀。

为了解决上述两个问题,提高铝阳极的电化学性能,国内外学者进行了大量的研究,主要考虑阳极的成分设计和加工工艺。成分设计方面,考察了纯度和合金元素对铝阳极性能的影响;加工工艺方面,主要研究了热处理和加工变形的作用,以下分别进行阐述。

4.1 纯铝阳极材料的研究

在国内,一般根据铝的质量分数将铝锭分为三级:纯铝,铝含量 $99.00 \sim 99.85\%$;精铝,铝含量 $99.95 \sim 99.996\%$;高纯铝,铝含量 99.996% 以上。铝的纯度通常以简写的形式表示,如 99.99% 表示为 4N , 99.996% 表示为 $4\text{N}6$ 。Streicher^[24]等人研究了不同纯度的铝在 $23\text{ }^\circ\text{C}$ 下 0.3 N NaOH 溶液中的腐蚀速率,如表1所示。杂质元素含量从 0.002% 增加到 0.8% ,导致腐蚀速率增加了7倍。铝阳极材料中主要杂质元素为Fe, Si, Cu,其中Fe元素对腐蚀速率的影响是最大的。在溶解过程中这些杂质元素与Al形成的化合物如 Al_3Fe 有相对低的过电压,能为铝表面提供阴极位点,与铝基体构成腐蚀微电池,加快腐蚀过程^[25]。

表1 不同纯度铝在 $23\text{ }^\circ\text{C}$, 0.3 N NaOH 溶液中的腐蚀速率(电极工作面积: 40.5 cm^2)^[24]

Table 1 Rate of dissolution of aluminum with different purity in $23\text{ }^\circ\text{C}$, 0.3 N NaOH solutions (electrode exposure area: 40.5 cm^2)^[24]

| % Al | 99.998 | 99.99 | 99.97 | 99.88 | 99.57 | 99.2 |
|---------------------------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Rate of dissolution /mg/h | 31.2 | 116.0 | 147.4 | 147.4 | 216.7 | 269.1 |

图2列出了 $23\text{ }^\circ\text{C}$ 时不同纯度铝浸入 0.3 N NaOH 溶液 240 min 后的质量损失与合金中Fe元素含量的关系^[26]。从图2看出,当Fe含量从合金I的 0.0005% 增大到合金II的 0.006% ,腐蚀速率极大地提高。这是因为 $23\text{ }^\circ\text{C}$ 时Fe在铝中的固溶度小于 0.006% ,合金II中析出了Fe的第二相,导致腐蚀加快。

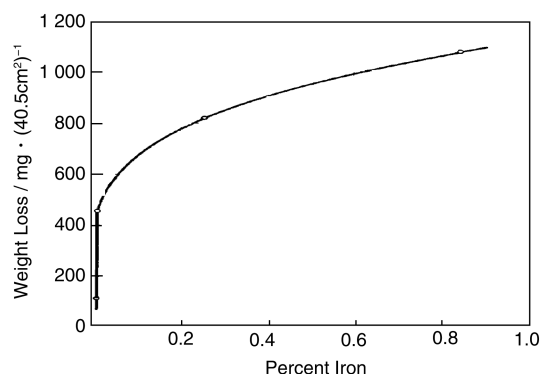


图2 40.5 cm^2 的Al试片在 $23\text{ }^\circ\text{C}$ 下 0.3 N NaOH 溶液中浸渍 240 min 的质量损失随Fe含量的变化^[26]

Fig. 2 Effect of Fe content on mass-loss of Al test sample piece immersed for 240 min in 0.3 N NaOH solutions at $23\text{ }^\circ\text{C}$ ^[26]

Doche^[27]测试了不同纯度级别铝的开路电位及自腐蚀速率:①ALCAN合金(99.999% Al中掺入 0.1% Sn和 0.5% Mg,质量分数),②3N5级(99.95%),③5N级(99.999%)。电解质中含有 4 mol/L NaOH 、 $0.05\text{ mol/L Na}_2\text{SnO}_3$ 和 $20\text{ g/L Al}(\text{OH})_4^-$ 。 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 下测得的性能如表2所示,相较3N5,ALCAN和5N呈现出更优异的电化学性能。随后Doche^[28]观察到5N级铝在浸入电解质 $2 \sim 3\text{ min}$ 之后,电位会突然出现一个约 0.3 V 的正移,之后又慢慢地回落和稳定。这个现象反映出铝溶解过程中表面形成 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 膜的钝化作用。

表2 不同纯度铝的电化学性能^[27]

Table 2 Electrochemical properties of different grades of aluminum anodes^[27]

| Properties | ALCAN | 5N | 3N5 |
|---|-------|-------|-------|
| Open circuit potential/ V vs. Hg/HgO | -1.87 | -1.79 | -1.78 |
| Corrosion current density/ $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ | 12.1 | 13.5 | 15 |
| Total current density */ $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ | 75 | 65 | 55 |
| Corrosion current density */ $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ | 2.4 | 3 | 5.3 |

* Determined at $E_a = -1.65\text{ V}$ vs. Hg/HgO

Young-Joo Cho^[29]等人对比了2N5商业级铝(纯度 99.5%)和4N级高纯铝的电化学性能。如图3及表3所示,2N5级铝的开路电位和自腐蚀速率明显高于4N级铝。通过电化学分析和表面分析的手段揭示出这种差异的原因,即Fe, Si, Cu等元素形成的杂质层会阻碍铝-

电解质界面的离子交换,降低 2N5 铝的开路电位,同时杂质层作为有效的阴极位点加速了自腐蚀过程,降低了放电效率。但值得注意的是,在较正的电位下放电,杂质层会消失,两者的电化学性能相近。

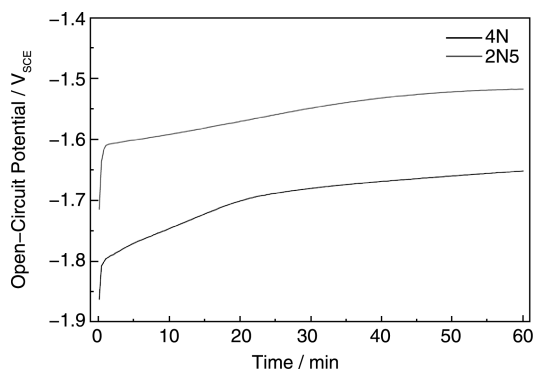


图 3 4 mol/L NaOH 溶液中 4N 级、2N5 级铝的开路电位随时间的变化^[29]

Fig. 3 Open-circuit potential versus time for 4N and 2N5 grade Al in 4 mol/L NaOH solution^[29]

表 3 4N 级、2N5 级铝的自腐蚀速率(3.53 cm²)与电池效率^[29]

Table 3 Corrosion rates in 4 mol/L NaOH and discharge efficiencies at different applied potentials of 4N and 2N5 grade Al^[29]

| Materials | 2N5 | 4N |
|-------------------------------------|-------|-------|
| Corrosion rate/mg · h ⁻¹ | 31.5 | 25.4 |
| Efficiency at 1.0 V/ % | 19.00 | 50.93 |
| Efficiency at 0.8 V/ % | 76.00 | 71.96 |

由上述可知,随着铝纯度的提高,铝阳极的自腐蚀速率降低,开路电位和极化电位负移,电化学性能提高了,但是阳极的生产成本也随之增加。如何使低纯度的铝获得更好的电化学性能是未来的一个研究方向。

4.2 铝合金阳极材料的研究

微合金化是提高铝阳极电化学性能的一种有效的方法。经过几十年的研究,目前合金化铝阳极通常所选择的元素范围也基本固定。一般考虑两类合金元素:一类

是具有较高析氢电位的元素,主要有 Pb, Bi, Cd, Sb, Sn, Zn, Mn, Mg 等元素^[30]。这类元素掺入到铝基体中,可以提高铝合金整体的析氢过电位,从而抑制析氢腐蚀反应。二是能破坏铝表面氧化膜、活化阳极的元素。Pb, Bi, Cd, Sn, Zn, Ga, In 等元素具有较低的熔点,较高的密度,它们可以与 Al 元素形成低共熔体^[31]。在电极工作温度下,低共熔体具有良好的流动性,能够破坏氧化膜,从而活化阳极。还有一些元素如 Mg, Ga, Sn 等能形成一些化合物或阳离子嵌入氧化膜,降低膜的致密性,从而起到活化作用。此外,添加 Mn 元素对消除杂质 Fe 的电偶腐蚀危害有一定的作用^[32]。Mn 与 Fe、Al 生成电位接近铝基体的 (Fe, Mn) Al₆ 相,避免形成腐蚀微电池,提高了电流效率。需要注意的是,选择的活化及抑制析氢的元素,在铝基体中要有良好的溶解性。因为这些合金元素一般是以固溶态存在发挥作用的^[33]。一旦添加的含量过高,超过了在铝中的溶解度,会析出一些第二相偏聚于晶界,加剧自腐蚀速率^[34]。

Macdonald^[35]向纯铝中分别添加少量 Zn, Bi, Te, In, Ga, Pb 和 Tl 元素得到一系列的二元合金。Tuck^[36]考察了不同 Ga 含量的铝合金的电化学性能并分析 Ga 元素的活化机理。Wilhelmsen^[37]等人又分别研究了一系列 Al-Sn 合金、Al-In 合金的电化学性能。虽然 Sn, In, Ga 等元素对铝阳极的性能有一定的积极作用,但简单的二元合金仍不能满足铝阳极材料的要求。于是,国内外的研究者又尝试着在二元合金中加入第 3 种合金元素。Keir^[38]尝试在 Al-Sn 合金中分别加入 Bi, Zr, Mg, Ag, Si, Zn, Cu 等合金元素得到一系列的三元合金。这些合金元素会增大或缩小 Al 基体的晶格参数,导致 Sn 在 Al 中固溶度的变化,从而影响 Sn 的活化作用。Jeffrey 等人^[39-40]又开发出新的三元铝合金阳极的专利,成分及性能如表 4 所示,可以看出两种合金在 200 mA/cm² 电流密度下的放电电位与开路电位接近,说明在此电流密度下,阳极极化得到抑制。

表 4 Al-0.12Mn-0.11In 及 Al-0.8Mg-0.097In 合金的电化学性能^[39,40]

Table 4 Electrochemical properties of Al-0.12Mn-0.11In and Al-0.8Mg-0.097In^[39,40]

| Alloy | Discharge efficiency under galvanostatic discharge/ % | | Open-circuit potential and electrode potential during galvanostatic discharge E/V vs Hg/HgO | | |
|------------------|---|------------------------|---|------------------|------------------|
| | 200 mA/cm ² | 600 mA/cm ² | E _{oc} | E ₂₀₀ | E ₆₀₀ |
| Al-0.12Mn-0.11In | 86 | 88 | -1.76 | -1.79 | -1.58 |
| Al-0.8Mg-0.097In | 87 | 87 | -1.70 | -1.70 | -1.59 |

随后,用于铝空气电池阳极的铝合金又不断地向四元、五元及多元方向发展。一种名为 BDW^[40]的四元合金 (Al-0.84Mg-0.13Mn-0.11In), 开路电位达到 -1.70 V (vs Hg/HgO)。600 mA/cm² 的放电密度下,电极电位仅正移 0.06 V,放电效率高达 90%。文九巴等人^[41]开发出

Al-0.1Ga-1Mg-0.1Sn-1Zn 合金,表现出良好的综合电化学性能。在 4 mol/L NaOH 溶液中,稳定开路电位约 -1.72 V (vs. Hg/HgO),析氢速率为 0.202 mL/cm² · min。在 100 mA/cm² 放电时工作电位达 -1.41 V (vs. Hg/HgO)。李晓翔等人^[42]通过正交实验设计出一种新型铝合金阳极

Al-0.2Sn-0.02Ga-0.4Pb, 该阳极材料在 50 ℃ 碱性介质中 200 mA/cm² 的恒定电位可达 -1.6 V, 析氢速率仅为 0.0617 mL/cm² · min。

4.3 热处理

大多数合金元素都是固溶在铝中发挥活化或缓蚀作用。如果合金元素析出形成第二相偏聚在晶界, 将对铝阳极的电化学性能产生不良影响。热处理可以调整合金元素在铝合金中的分布状态, 减少和消除偏析, 减少空穴、位错和其他结构缺陷, 也是影响铝合金阳极电化学性能的重要因素。综合国内外的研究, 铝阳极的热处理通常有退火处理、固溶处理等。退火处理的目的是为了减少偏析和缺陷, 固溶处理主要是为了使合金元素尽可能地固溶在铝基体中, 减少第二相的析出。

马景灵^[43]对 Al-Zn-In-Mg-Ti 分别进行 510 ℃ 的固溶和退火处理。固溶和退火处理虽然提高了电流效率, 但开路电位和工作电位均出现了正移。

Maria 等人^[44]对 3 种不同成分的 Al-Mg-Sn-Ga 合金进行不同温度的热处理, 发现在 873 K 保温 2 h 淬火后, 恒流放电电位略有负移, 而抗腐蚀性却呈现出不同的变化。热处理对耐蚀性和电极电位影响随温度而变化。

Nisancioglu 等人对一系列二元^[45]、多元^[46]以及商业铝合金^[47-50]做过大量的热处理及电化学性能研究, 发现 Al-Pb 合金经 600 ℃ 保温 60 min 淬火后, 电极电位负移。在 0.1 mA/cm² 的电流密度放电时, Al-0.003Pb 合金热处理后的电位负移达 300 mV。这主要是因为高温热处理后, Pb 会熔析、扩散富集到金属和氧化膜的界面中 (如图 4 所示), 使氧化膜松散, 从而活化阳极。同样由于 Pb 的作用, 商业合金 AA8006 和 AA3102 在 600 ℃ 热处理后能得到活化。

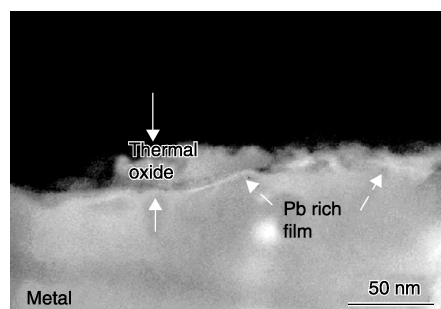


图 4 AA8006 铝合金热处理后表面富 Pb 层及热氧化层的 STEM 像^[47]

Fig. 4 STEM image of surface of alloy 8006 heat treated with thermally formed oxide and Pb-rich film at the metal-oxide interface^[47]

4.4 加工变形

目前对铝空气电池用铝阳极材料性能影响因素的研究主要集中在合金化以及热处理方面, 而关于加工变形对铝阳极材料电化学性能的影响研究尚不多。一般对铝阳极材料加工的手段为冷轧和热轧, 有时会结合热处理来进行研究。

贺俊光等人^[51]研究了冷轧变形量对 Al-Ga-Sn-Bi 阳极合金电化学性能和组织的影响。如表 5 所示, 随着变形量的增加, 自腐蚀速率先降低后稍增加, 阳极利用率在变形量 80% 时达到最大, 开路电压相比铸态合金略有负移, 但变化不明显, 适当的冷变形可以改善铝阳极合金的电化学性能。通过对比分析不同变形量下的阳极合金微观组织, 如图 5 所示, 冷变形使得铸态组织中的大量枝晶沿轧制方向伸长, 枝晶间的硬质偏析相在轧制后被破碎成较小的颗粒, 减轻了组织的偏析程度及偏析形成的腐蚀微电池的影响, 从而解释了自腐蚀速率的降低。

表 5 不同变形量 Al-Sn-Ga-Bi 合金的电化学性能^[51]

Table 5 Electrochemical performance of Al-Sn-Ga-Bi alloy with different cold rolling reduction^[51]

| Reduction rate/ % | Open circuit potential/ V vs. SCE | Self-corrosion rate/ mg · cm ⁻² · min ⁻¹ | Hydrogen evolution rate/ mL · cm ⁻² · min ⁻¹ | Anodes efficiency/ % |
|-------------------|-----------------------------------|--|--|----------------------|
| 0 | -1.642 | 0.090 3 | 0.185 | 86.03 |
| 40 | -1.643 | 0.083 3 | 0.174 | 89.47 |
| 60 | -1.647 | 0.076 4 | 0.172 | 92.66 |
| 80 | -1.649 | 0.069 4 | 0.161 | 96.18 |
| 90 | -1.651 | 0.072 2 | 0.151 | 87.52 |

邵海洋等人^[52]研究了冷轧变形量对 Al-Ga-Mg-Sn-Si 合金电化学性能的影响, 得到了相似的结果, 铝阳极在 60% 变形量下达到了最佳的电化学性能。李登辉等人^[53]对比了 Al-Ga-Mg-Mn-Bi 阳极合金铸态与 80% 冷轧态的电化学性能, 发现轧制处理对阳极开路电位、自腐蚀和析氢速率影响较小, 使 100 mA/cm² 下恒流放电电位负移了

700 mV, 使铝阳极的腐蚀形貌更加均匀。梁叔全等人^[54]研究了 40% 变形量下热轧温度对 Al-Mg-Sn-Bi-Ga-In 合金电化学性能的影响, 发现随着轧制温度的升高, 开路电位负移, 析氢速率先降低后增加。700 mA/cm² 下的电极电位先负移后正移, 420 ℃ 热轧处理后的合金表现出最佳的综合性能, 工作电位负移至 -1.48 V (vs. Hg/HgO)。

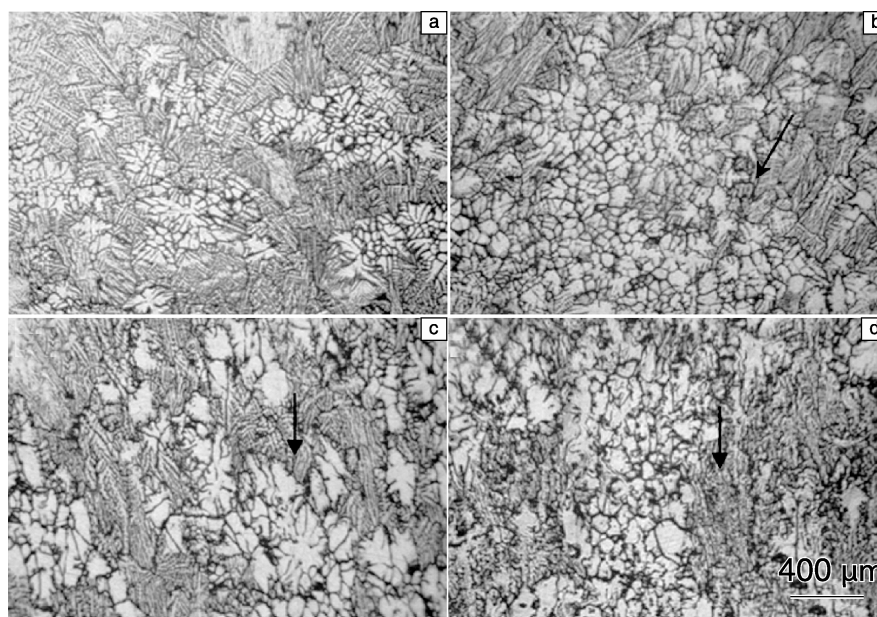


图 5 不同形变量 Al-Sn-Ga-Bi 合金的微观组织: (a) 0%, (b) 40%, (c) 60%, (d) 80%^[51]

Fig. 5 Microstructures of aluminum anode alloys with different cold rolling reduction: (a) 0%, (b) 40%, (c) 60%, and (d) 80%^[51]

5 结 语

当前,在电动汽车、水下电源等领域,铝空气电池的应用研究极为活跃,但要使其发展为一种高效、可靠、成熟的电池技术,还有很多工作要做。就铝阳极而言,目前能达到的电极电位与理想电位仍有较大的距离,氧化膜钝化效应及析氢自腐蚀问题是现阶段研究的重点。通过高纯铝微合金化,结合热处理、冷变形等工艺来控制合金微观组织,是目前提高铝阳极电化学性能的主要研究方向。

参考文献 References

- [1] Zaromb S. *Journal of the Electrochemical Society* [J], 1962, 109 (12): 1125-1130.
- [2] Scamans G M, Lapp S P, Warner S M, et al. 1992 *Telecommunications Energy Conference* [C]. Washington, DC, USA; 1992: 413-417.
- [3] Mori R. *RSC Advances* [J], 2014, 4 (4): 1982-1987.
- [4] Lu Guoqi (卢国琦), Shi Pengfei (史鹏飞), Zhang Hong (张红). *Battery Bimonthly* (电池) [J], 1983, 3: 001.
- [5] Jiang Taixiang (蒋太祥), Shi Pengfei (史鹏飞). *Chinese Journal of Power Sources* (电源技术) [J], 1994, 18 (2): 23-27.
- [6] Shi Pengfei (史鹏飞), Yin Gepin (尹鸽平), Xia Baojia (夏保佳). *Battery Bimonthly* (电池) [J], 1992, 22 (4): 152-154.
- [7] Shi Pengfei (史鹏飞), Yi Shouzhong (衣守忠). *Chinese Journal of Power Sources* (电源技术) [J], 1993, 17 (1): 11-17.
- [8] Li Zhenya (李振亚), Qin Xue (秦学), Yu Yuanbin (余远彬). *Acta Physico-Chimica Sinica* (物理化学学报) [J], 1999, 15 (4): 381-384.
- [9] Wang Zhendao (汪振道), Wang Xiaoli (王晓黎). *Chinese Journal of Power Sources* (电源技术) [J], 1997, 21 (003): 106-109.
- [10] Li Qin (李卿), Yin Yanxi (尹延西), Jiang Honglin (江洪林), et al. *Materials Protection* (材料保护) [J], 2008, 41 (10): 20-22.
- [11] Xiong Wei (熊伟), Qi Gongtai (齐公台), Guo Xingpeng (郭兴蓬), et al. *Journal of Huazhong University of Science and Technology (Natural Science Edition)* (华中科技大学学报: 自然科学版) [J], 2012, 40 (4): 100-103.
- [12] Zhang Chun (张纯), Wang Risheng (王日初), Feng Yan (冯艳), et al. *Journal of Central South University (Science and Technology)* (中南大学学报: 自然科学版) [J], 2012, 43 (1): 82.
- [13] Fan L, Lu H, Leng J. *Electrochimica Acta* [J], 2015, 165: 22-28.
- [14] Ma J, Wen J, Gao J, et al. *Electrochimica Acta* [J], 2014, 129: 69-75.
- [15] Egan D R, De León C P, Wood R J K, et al. *Journal of Power Sources* [J], 2013, 236: 293-310.
- [16] Feliu S, Bartolomé M J. *Surface and Interface Analysis* [J], 2007, 39 (4): 304-316.
- [17] Diggle J W, Downie T C, Goulding C W. *Chemical Reviews*

- [J], 1969, 69 (3): 365-405.
- [18] Bartolomé M J, del Rio J F, Escudero E, *et al.* Surface and Coatings Technology [J], 2008, 202 (12): 2783-2793.
- [19] Reboul M C, Gimenez P H, Rameau J J. *Corrosion* [J], 1984, 40 (7): 366-371.
- [20] Venogupal A, Sram V. *British Corrosion Journal* [J], 1996, 31: 46-50.
- [21] Kulkarni A G, Gurrappa I. *British Corrosion Journal* [J], 1993, 28 (1): 67-70.
- [22] Keir D S, Pryor M J, Sperry P R. *Journal of the Electrochemical Society* [J], 1967, 114 (8): 777-782.
- [23] Yu Zuxiao (余祖孝), Chen Changguo (陈昌国), Luo Zhongli (罗忠礼). *Chemical Research and Application* (化学研究与应用) [J], 2004, 16 (5): 612-614.
- [24] Roald B, Streicher M A. *Journal of the Electrochemical Society* [J], 1950, 97 (9): 283-289.
- [25] Streicher M A. *Journal of the Electrochemical Society* [J], 1948, 93 (6): 285-316.
- [26] Streicher M A. *Journal of the Electrochemical Society* [J], 1949, 96 (3): 170-194.
- [27] Doche M L, Novel-Cattin F, Durand R, *et al.* *Journal of Power Sources* [J], 1997, 65 (1): 197-205.
- [28] Doche M L, Rameau J J, Durand R, *et al.* *Corrosion Science* [J], 1999, 41 (4): 805-826.
- [29] Cho Y J, Park I J, Lee H J, *et al.* *Journal of Power Sources* [J], 2015, 277: 370-378.
- [30] Bockris J M, Conway B E, Yeager E, *et al.* *Plenum Press*, 1981: 616.
- [31] You Wen (游文), Lin Shunyan (林顺岩). *Aluminium Fabrication* (铝加工) [J], 1998, 21 (5): 35-38.
- [32] Ma Jingling (马景灵), Wen Jiuba (文九巴), Li Guangfu (李光福), *et al.* *Heat Treatment of Metals* (金属热处理) [J], 2008, 33 (8): 91-96.
- [33] Rudd E J, Gibbons D W. *Journal of Power Sources* [J], 1994, 47 (3): 329-340.
- [34] Gao Junwei (高军伟). *Corrosion Science and Protection Technology* (腐蚀科学与防护技术) [J], 2014, 26 (4): 317-322.
- [35] Macdonald D D, Lee K H, Moccari A, *et al.* *Corrosion* [J], 1988, 44 (9): 652-657.
- [36] Tuck C D S, Hunter J A, Scamans G M. *Journal of the Electrochemical Society* [J], 1987, 134 (12): 2970-2981.
- [37] Wilhelmsen W, Arnesen T, Hasvold ϕ , *et al.* *Electrochemical Acta* [J], 1991, 36 (1): 79-85.
- [38] Keir D S, Pryor M J, Sperry P R. *Journal of the Electrochemical Society* [J], 1969, 116 (3): 319-322.
- [39] Jeffrey P W, Halliop W, Smith F N. Europe, 0209402 [P]. 1987.
- [40] Jeffrey P W, Halliop W, Smith F N. United States, 4751086 [P]. 1988-06-14.
- [41] Wen Jiuba (文九巴), Gao Junwei (高军伟), He Junguang (贺俊光), *et al.* *Transactions of Materials and Heat Treatment* (材料热处理学报) [J], 2014, 9: 026.
- [42] Li Xiaoxiang (李晓翔), Ma Zhengqing (马正青), Teng Zhaoyang (滕昭阳). *Material Sciences* (材料科学) [J], 2012, 2 (1): 52-57.
- [43] Ma Jingling (马景灵), Wen Jiuba (文九巴), Liu Xudong (李旭东), *et al.* *Transactions of Materials and Heat Treatment* (材料热处理学报) [J], 2008, 29 (3): 113-117.
- [44] Nestoridi M, Pletcher D, Wood R J K, *et al.* *Journal of Power Sources* [J], 2008, 178 (1): 445-455.
- [45] Gundersen J T B, Aytac A, Nordlien J H, *et al.* *Corrosion Science* [J], 2004, 46 (3): 697-714.
- [46] Senel E, Nisancioglu K. *Corrosion Science* [J], 2014, 88: 280-290.
- [47] Kurt K, Diplas S, Walmsley J C, *et al.* *Journal of the Electrochemical Society* [J], 2013, 160 (11): C542-C552.
- [48] Keuon Y W, Nordlien J H, Ono S, *et al.* *Journal of the Electrochemical Society* [J], 2003, 150 (11): B547-B551.
- [49] Yu Y, Saevik ϕ , Nordlien J H, *et al.* *Journal of the Electrochemical Society* [J], 2005, 152 (9): B327-B333.
- [50] Gundersen J T B, Aytac A, Ono S, *et al.* *Corrosion Science* [J], 2004, 46 (2): 265-283.
- [51] He Junguang (贺俊光), Wen Jiuba (文九巴), Zhou Xudong (周旭东), *et al.* *Corrosion Science and Protection Technology* (腐蚀科学与防护技术) [J], 2013, 25 (3): 229-232.
- [52] Shao Haiyang (邵海洋). *Dissertation for Master* (硕士论文) [D]. Luoyang: Henan University of Science and Technology, 2013.
- [53] Li Denghui (李登辉), Wen Jiuba (文九巴), He Junguang (贺俊光), *et al.* *Corrosion Science and Protection Technology* (腐蚀科学与防护技术) [J], 2014, 26 (4): 350-354.
- [54] Liang Shuquan (梁叔全), Zhang Yong (张勇), Guan Dikai (官迪凯), *et al.* *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection* (中国腐蚀与防护学报) [J], 2010, 30 (4): 295-299.

(本文为本刊约稿, 编辑 惠 琼)