

# Study on a New Kind of Al Alloy Anode Material for Aluminum-Air Battery

Xiaoxiang Li, Zhengqing Ma, Zhaoyang Teng

School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha  
Email: l-xiaoxiang@163.com

Received: Sep. 30th, 2011; revised: Oct. 21st, 2011; accepted: Oct. 26th, 2011

**Abstract:** A new kind of Al alloy anode material for aluminum-air battery was developed by orthogonal design, and the effect of additive elements on hydrogen evolution rate and electrochemical properties in 4 mol/L NaOH + 15 g/L Na<sub>2</sub>SnO<sub>3</sub> solution was studied. Then the best performance ratios of aluminum alloy anode material composition can be finally got. The self-corrosion rate of Al alloy anode was studied by methods of recovering H<sub>2</sub> gas and discharging water and the electrochemical properties were tested by LK3200 electrochemical workstation. The results show that the greatest impact on the hydrogen evolution rate of aluminum alloy anode material at 50°C is Pb, followed by Sn, Ga; at the same time, the greatest impact on the stable potential at 50°C and 200 mA/cm<sup>2</sup> is Sn, followed by Pb, Ga. After considering and verifying the stable potential and hydrogen evolution rate of aluminum alloy anode, we can obtain the optimal combination: Al-0.2Sn-0.02Ga-0.4Pb.

**Keywords:** Aluminum Alloy Anode; Orthogonal Design Method; Hydrogen Evolution Rate; Stable Potential

## 一种新型铝空气电池用铝合金阳极材料的研究

李晓翔, 马正青, 滕昭阳

中南大学材料科学与工程学院, 长沙  
Email: l-xiaoxiang@163.com

收稿日期: 2011年9月30日; 修回日期: 2011年10月21日; 录用日期: 2011年10月26日

**摘要:** 采用正交试验法设计出一种铝-空气电池用新型多元铝合金阳极材料, 研究了几种添加元素对铝合金阳极材料在 4 mol/L NaOH + 15 g/L Na<sub>2</sub>SnO<sub>3</sub> 溶液中的析氢速率和电化学性能的影响, 得出综合性能最佳的铝合金阳极材料成分配比。实验采用排水取气法来测定材料的析氢速率, 利用 LK3200 电化学工作站测试了不同合金化元素 Sn、Pb、Ga 对铝合金阳极试样电极电位的影响。结果表明: 在 50°C 的条件下, 影响铝合金阳极材料析氢速率的顺序为: Pb > Sn > Ga; 同时, 在 50°C, 电流密度为 200 mA/cm<sup>2</sup> 的条件下, 影响材料稳定电位的顺序为: Sn > Pb > Ga。综合考虑铝合金阳极材料的析氢速率和稳定电位并验证后得出: 最优组合是 Al-0.2Sn-0.02Ga-0.4Pb。

**关键词:** 铝合金阳极; 正交设计法; 析氢速率; 稳定电位

### 1. 引言

铝的理论重量比容量为 2.98 Ah/g, 体积比容量为 8.05 Ah/cm<sup>3</sup>, 是一种非常理想的阳极材料。美国的 Zaromb 等公司于 20 世纪 60 年代证实了铝空气电池系

统在技术上的可行性, 之后欧洲研制出以海水为电解质的铝空气电池<sup>[1-3]</sup>。西南铝加工厂所开发的 Al-Ga-Bi-Pb 阳极合金的平均稳定电位为 -1.44 V, 析氢量平均为 0.69 mL/(h·cm<sup>2</sup>), 放电稳定均匀<sup>[4]</sup>。由于铝电极可以更换, 铝电池使用寿命可达 3~4 年, 而且

铝是地壳中含量最多的金属元素,储量丰富,成本很低<sup>[5]</sup>,铝空气电池的电解质可回收再利用,其反应的产物无毒,无有害气体,对环境完全无污染,是一种可循环使用的高效能电池,非常具有环保的理念,使得铝空气电池具有非常广阔的应用前景,可广泛可用于港口、航标等的照明、水下驱动、野外充电电源及电动汽车、电动摩托车的动力<sup>[6-10]</sup>等等。铝在碱性介质中有很高的电化学活性,其标准电极电位是-2.35 V,但是由于铝合金阳极材料的自腐蚀速率较大、阳极极化严重及空气电极的催化效率低等原因,使得铝空气电池的实际性能与理论性能相比还有非常大的差距。为了提高铝空气电池的性能,进一步的解决铝阳极极化和自腐蚀速率的矛盾,将使得铝空气电池取得进一步的发展<sup>[11-13]</sup>。

本文主要是通过采用前人较少运用在铝阳极材料研究的方法——正交试验法来研制铝空气电池用新型铝合金阳极材料,探索一种新的元素组合 Sn、Ga 和 Pb 元素对铝合金阳极材料的影响,以降低材料的析氢速率、减少阳极极化,使其稳定电位负移,并最终得出性能更好的铝阳极。

## 2. 实验方法

### 2.1. 实验材料

精铝锭(Al): ≥99.996%; 高纯镓(Ga): ≥99.999%; 高纯锡(Sn): ≥99.999%; 高纯铅(Pb): ≥99.999%; 自制的 Al-5%X 中间合金。

试剂: 氢氧化钠(AR 级); 锡酸钠(AR); 盐酸(CP)。

### 2.2. 材料制备

**熔炼铸造**按照合金名义成分进行配料,在电阻炉中,760°C 的温度下经熔炼、搅拌、静置、扒渣,浇铸于 250 mm × 200 mm × 22 mm 的铁模中,最终制成铝合金铸锭。

**轧制**把尺寸为 250 mm × 200 mm × 22 mm 的铸锭于 Φ420 mm × 600 mm 二辊轧上热轧成 7 mm 后(温度: 420°C),再在 Φ300 mm × 600 mm 二辊精轧机上冷轧至厚度为 0.45 mm ± 0.02 mm 的铝合金板材。

**热处理**将厚度为 0.45 mm ± 0.02 mm 的铝合金板材进行低温退火处理,以去除中间应力。铸锭先在箱式电阻炉(±1°C)中升温至 250°C,然后保温 5 h,之后

随炉冷却至室温。

### 2.3. 腐蚀速率

计算待测铝合金样品的表面积后,采用排水取气法来测定铝合金样品在溶液 4 mol/L NaOH + 15 g/L Na<sub>2</sub>SnO<sub>3</sub>(介质温度: 50°C)中溶解时放出的氢气的体积,同时记录下所用时间。通过计算单位时间单位面积腐蚀的铝合金所释放的氢气的体积来确定铝合金阳极试样的析氢腐蚀速率。

### 2.4. 电化学性能

采用 LK3200 电化学工作站来测定铝阳极材料的恒电流放电曲线。(铝阳极样品为工作电极,反应溶液的组成为: 4 mol/L NaOH + 15 g/L Na<sub>2</sub>SnO<sub>3</sub>; 铂片为辅助电极,面积为 4.0 cm<sup>2</sup>; 参比电极为: 汞-氧化汞电极,介质为 1 mol/L NaOH; 介质温度为 50°C,外加恒电流的电流密度为 200 mA/cm<sup>2</sup>)。

## 3. 结果与讨论

### 3.1. 实验方案

正交试验设计就是安排多因素试验并寻求最优水平组合的一种高效率试验设计方法。它是由试验因素的全部水平组合中,挑选部分有代表性的水平进行组合并开展试验,通过对这部分试验的结果进行分析就可以了解全面试验的情况,最终找出最优的水平组合。

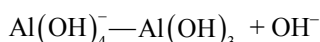
#### 3.1.1. 实验机理

因为纯铝电极的实际电位远远低于其热力学电位,并且铝表面形成的氧化物膜还会引起稳定电位行为的滞后,所以想要用金属铝做负极材料就需要活化,然而活化后的铝阳极其抗蚀性能往往会下降。因此电极的活化和抗蚀性能的提高是铝阳极研究过程中亟待解决的问题<sup>[14]</sup>。

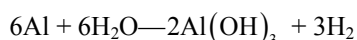
铝在碱性溶液中的放电反应为:



伴随着氢氧根离子的消耗,铝酸盐离子在铝电极上不断富集,最后产生氢氧化铝沉淀并重新释放出氢氧根离子:



除上述两个反应消耗铝电极以外,铝还会在碱性电解质中发生自腐蚀反应生成氢气,并由此降低反应电极的库仑效率<sup>[15-17]</sup>。因为这部分的铝的消耗对电池反应是没有贡献的,所以要极力降低铝的析氢自腐蚀速率,反应式如下:



对本试验而言,试验目的是为了探索 Sn、Ga 和 Pb 元素对铝合金阳极材料的影响,并最终得出性能最好的铝阳极。从上述反应式可知,铝合金电池材料的性能主要考虑两个方面,一是析氢速率即铝电极的耐腐蚀性能,二是恒电流极化下的稳定电位即铝电极的电化学性能<sup>[18-20]</sup>。所以可以把材料的析氢速率及在恒定电流密度下阳极极化的稳定电位作为试验指标,来评价铝合金阳极材料的性能的好坏。总之,析氢速率越小,稳定电位越负,该铝合金阳极材料的性能就越好。

### 3.1.2. 影响因素

影响铝合金阳极材料性能的因素很多,如合金元素、反应温度、添加剂、热处理制度等等。根据所查阅的文献、以往的研究结论和经验,最后确定 Sn, Ga, Pb 三种元素为本试验的试验因素,并把三种添加元素的质量分数分别记作 A、B 和 C。因为设计的是铝空气电池材料,所以材料的反应温度设为 50°C。

根据以往的研究经验,设计加入的 Sn, Ga, Pb 三种元素,各采用 5 种水平,进行 3 因素 5 水平实验,选用 L<sub>25</sub>(5<sup>6</sup>)正交实验表。采用正交设计法设计铝合金阳极材料中的元素名义成分具体如表 1 所示。

**Table 1. The content of adding elements in Aluminum alloy**  
**表 1. 铝合金添加元素的因素水平表**

| 水平 | 因素/%         |              |              |
|----|--------------|--------------|--------------|
|    | A (w (Sn)/%) | B (w (Ga)/%) | C (w (Pb)/%) |
| 1  | 0.05         | 0.01         | 0.1          |
| 2  | 0.1          | 0.02         | 0.2          |
| 3  | 0.2          | 0.05         | 0.3          |
| 4  | 0.4          | 0.08         | 0.4          |
| 5  | 0.8          | 0.1          | 0.6          |

## 3.2. 实验结果

铝合金阳极材料中的合金元素的含量是通过正交设计的方法获得的,采用 3 因素 5 水平的 L<sub>25</sub>(5<sup>6</sup>)正交实验表,不考虑各个因素间的交互作用。所得的正交设计表及其实验结果如表 2 所示。

从铝合金阳极材料的实际应用上考虑我们可以知道,析氢速率越小越好,稳定电位越负越好。计算各因素各个水平下析氢速率的数据和以及平均值,并计算极差 R,汇成表 3。

计算各因素各个水平下稳定电位的数据和以及平均值,并计算极差 R,汇成表 4。

## 3.3. 结果讨论

根据极差 R 的大小得出各个指标下的因素主次顺序:

50°C 下的析氢速率(mL/min·cm<sup>2</sup>): CAB

50°C 下 200 mA/cm<sup>2</sup>的稳定电位(V): ACB

### 3.3.1. 初选优化

根据各指标不同水平平均值 k 来确定各因素的优化水平组合。

50°C 下的析氢速率(mL/min·cm<sup>2</sup>): A<sub>3</sub>B<sub>2</sub>C<sub>5</sub>

50°C 下 200 mA/cm<sup>2</sup>的稳定电位(V): A<sub>1</sub>B<sub>5</sub>C<sub>2</sub>

### 3.3.2. 最终优化

以上两个指标单独分析出的优化合金含量不一致,必须根据因素的影响主次,综合考虑,以确定最佳合金含量。

对于因素 A,其对 50°C 下 200 mA/cm<sup>2</sup>的稳定电位影响大小排第一位,但对于 50°C 下的析氢速率影响排第二位,分别是 A<sub>1</sub>和 A<sub>3</sub>,从表 3、4 可以知道:实验结果为析氢速率时,因为析氢速率越小越好,故而因素 A 的各个含量对材料的性能来讲,优劣顺序为——A<sub>3</sub> > A<sub>4</sub> > A<sub>1</sub> > A<sub>5</sub> > A<sub>2</sub>;而当实验结果为稳定电位时,因为稳定电位越负越好,故而因素 A 的各个含量对材料的性能来讲,优劣顺序为 A<sub>1</sub> > A<sub>3</sub> > A<sub>5</sub> > A<sub>2</sub> > A<sub>4</sub>。综合来看,A<sub>1</sub>与 A<sub>3</sub>较好。从表 3 可以知道 A(K<sub>1</sub>) = 0.4815, A(K<sub>3</sub>) = 0.3388。[A(K<sub>1</sub>) - A(K<sub>3</sub>)]/A(K<sub>1</sub>) = 29.6%;同理,从表 4 可得[A(K<sub>1</sub>) - A(K<sub>3</sub>)]/A(K<sub>1</sub>) = 3.0%。这样考虑的话,应该选择 A<sub>3</sub>,它使材料的析氢速率降低了更多,同时作为代价其稳定电位所受到的

**Table 2. The design and the result**  
**表 2. 设计方案及结果**

| 实验序号 | A(Sn) | B(Ga) | C(Pb) | D(空列) | 实验结果                          |         |
|------|-------|-------|-------|-------|-------------------------------|---------|
|      |       |       |       |       | 析氢速率(mL/min·cm <sup>2</sup> ) | 稳定电位(V) |
| 1    | 1     | 1     | 1     | 1     | 0.0760                        | -1.568  |
| 2    | 1     | 2     | 2     | 2     | 0.0874                        | -1.650  |
| 3    | 1     | 3     | 3     | 3     | 0.1069                        | -1.608  |
| 4    | 1     | 4     | 4     | 4     | 0.1029                        | -1.638  |
| 5    | 1     | 5     | 5     | 5     | 0.1083                        | -1.590  |
| 6    | 2     | 1     | 2     | 3     | 0.2856                        | -1.584  |
| 7    | 2     | 2     | 3     | 4     | 0.0714                        | -1.540  |
| 8    | 2     | 3     | 4     | 5     | 0.0830                        | -1.534  |
| 9    | 2     | 4     | 5     | 1     | 0.0553                        | -1.070  |
| 10   | 2     | 5     | 1     | 2     | 0.0948                        | -1.638  |
| 11   | 3     | 1     | 3     | 5     | 0.0641                        | -1.514  |
| 12   | 3     | 2     | 4     | 1     | 0.0609                        | -1.598  |
| 13   | 3     | 3     | 5     | 2     | 0.0663                        | -1.527  |
| 14   | 3     | 4     | 1     | 3     | 0.0706                        | -1.608  |
| 15   | 3     | 5     | 2     | 4     | 0.0769                        | -1.564  |
| 16   | 4     | 1     | 4     | 2     | 0.0748                        | -1.458  |
| 17   | 4     | 2     | 5     | 3     | 0.0858                        | -1.462  |
| 18   | 4     | 3     | 1     | 4     | 0.0654                        | -1.260  |
| 19   | 4     | 4     | 2     | 5     | 0.1000                        | -1.520  |
| 20   | 4     | 5     | 3     | 1     | 0.0820                        | -1.484  |
| 21   | 5     | 1     | 5     | 4     | 0.0615                        | -1.480  |
| 22   | 5     | 2     | 1     | 5     | 0.0740                        | -1.540  |
| 23   | 5     | 3     | 2     | 1     | 0.1873                        | -1.523  |
| 24   | 5     | 4     | 3     | 2     | 0.0979                        | -1.655  |
| 25   | 5     | 5     | 4     | 3     | 0.0887                        | -1.588  |

**Table 3. The corrosion rate**  
**表 3. 析氢速率**

| 实验序号           | A(Sn)          | B(Ga)          | C(Pb)  | D(空列)  |
|----------------|----------------|----------------|--|--------|
| K <sub>1</sub> | 0.4815         | 0.5620         | 0.3808                                       | 0.4615 |
| K <sub>2</sub> | 0.5901         | 0.3795         | 0.7372                                       | 0.4212 |
| K <sub>3</sub> | 0.3388         | 0.5089         | 0.4223                                       | 0.6376 |
| K <sub>4</sub> | 0.4080         | 0.4267         | 0.4103                                       | 0.3781 |
| K <sub>5</sub> | 0.5094         | 0.4507         | 0.3772                                       | 0.4294 |
| R              | 0.0501         | 0.0365         | 0.0720                                       | 0.0519 |
| 主次顺序           |                |                | C > A > B                                    |        |
| 优水平            | A <sub>3</sub> | B <sub>2</sub> | C <sub>5</sub>                               |        |
| 优组合            |                |                | A <sub>3</sub> B <sub>2</sub> C <sub>5</sub> |        |

**Table 4. The stable potential**  
**表 4. 稳定电位**

| 实验序号           | A(Sn)  | B(Ga)          | C(Pb)          | D(空列)  |
|----------------|--|----------------|----------------|--------|
| K <sub>1</sub> | -8.054                                       | -7.604         | -7.614         | -7.243 |
| K <sub>2</sub> | -7.366                                       | -7.790         | -7.841         | -7.928 |
| K <sub>3</sub> | -7.811                                       | -7.452         | -7.801         | -7.850 |
| K <sub>4</sub> | -7.184                                       | -7.491         | -7.816         | -7.482 |
| K <sub>5</sub> | -7.786                                       | -7.864         | -7.129         | -7.698 |
| R              | 0.174  | 0.082          | 0.142          | 0.137  |
| 主次顺序           | A > C > B                                    |                |                |        |
| 优水平            | A <sub>1</sub>                               | B <sub>5</sub> | C <sub>2</sub> |        |
| 优组合            | A <sub>1</sub> B <sub>5</sub> C <sub>2</sub> |                |                |        |

影响很小。

同理，对于因素 C，其对 50°C 下的析氢速率的影响排第一位，但对于 50°C 下 200 mA/cm<sup>2</sup> 的稳定电位的影响第二位，分别是 C<sub>2</sub> 和 C<sub>5</sub>，从表 3 跟表 4 可以知道：实验结果为析氢速率时，因为析氢速率越小越好，故而因素 C 的优劣顺序为——C<sub>5</sub> > C<sub>1</sub> > C<sub>4</sub> > C<sub>3</sub> > C<sub>2</sub>，同时 C<sub>5</sub> 跟 C<sub>1</sub> 相差非常小；而当实验结果为稳定电位时，因为稳定电位越负越好，故而因素 C 的各个含量对材料的性能来讲，优劣顺序为 C<sub>2</sub> > C<sub>4</sub> > C<sub>3</sub> > C<sub>1</sub> > C<sub>5</sub>。综合来看，C<sub>2</sub> 与 C<sub>5</sub> 虽都排过第一，但也都排过第五，所以都要被排除；C<sub>3</sub> 排过第四和第三，C<sub>1</sub> 排过第四和第二，C<sub>4</sub> 排过第三和第二，比较起来，C<sub>4</sub> 的综合性能更加优良，因此应该选择 C<sub>4</sub>。

对于元素 B，情况就非常简单了。因为元素 B 对 50°C 下的析氢速率以及 50°C 下 200 mA/cm<sup>2</sup> 的稳定电位这两项性能指标的影响都非常小，故而选择成本更加低的含量。因为两个优组合中 B 元素的优水平分别是 B<sub>2</sub> 和 B<sub>5</sub>，因此选择 B<sub>2</sub>。

综上所述，最终得出的最优组合是 A<sub>3</sub>B<sub>2</sub>C<sub>4</sub>。

### 3.4. 实验结果验证

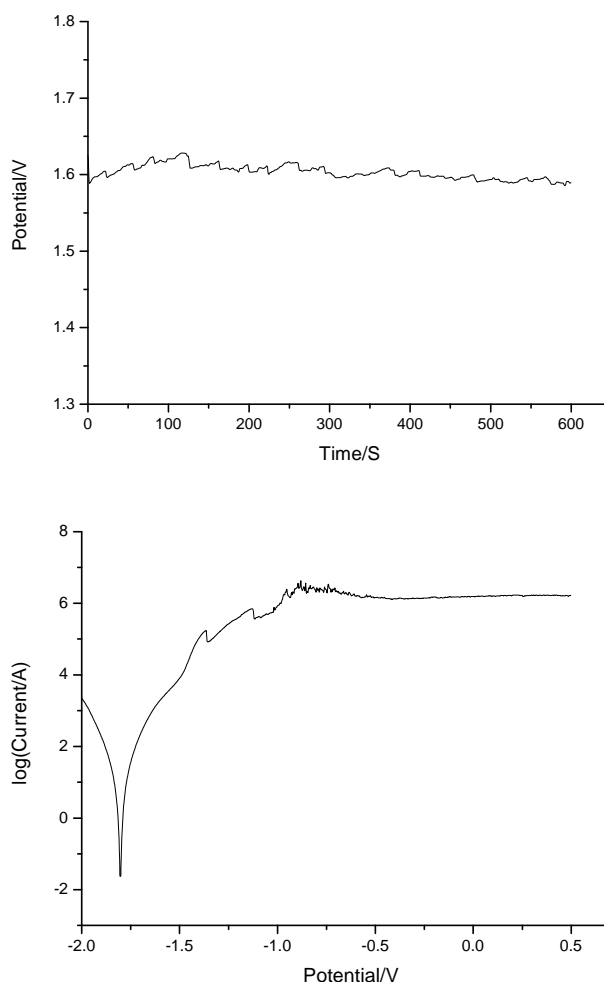
#### 3.4.1. 析氢速率

经过测定该材料的自腐蚀速率可得，所得最优组合的析氢速率为 0.0617 mL/min·cm<sup>2</sup>。

#### 3.4.2. 极化曲线

从图 1 中可以看出，最优材料在 50°C 200 mA/cm<sup>2</sup> 的恒定电位为 -1.6 V，腐蚀电位为 -1.80 V。

通过验证可以得出：分开来看，该材料的析氢速



**Figure 1. The Galvanostatic polarization curve and Tafel curve of the optimal material at 50°C 200 mA/cm<sup>2</sup>**

**图 1. 最优材料在 50°C 200 mA/cm<sup>2</sup> 的恒流极化曲线和塔菲尔曲线**

率及稳定电位都不是最优，但该材料的综合性能却是很好。这与正交实验所得出的结论相符。

## 4. 结论

1) 在温度为 50°C 的条件下, 对材料析氢速率影响最大的是 Pb, 其次是 Sn, 再次是 Ga, 得到的优组合是 Al-0.2Sn-0.02Ga-0.6Pb。

2) 在温度为 50°C, 电流密度为 200 mA/cm<sup>2</sup> 的条件下, 对铝合金阳极材料稳定电位的影响最大的是 Sn, 其次是 Pb, 再次是 Ga, 所得到的优组合是 Al-0.05Sn-0.1Ga-0.2Pb。

3) 经过综合考虑铝合金阳极材料的析氢速率和稳定电位, 并最终验证后得出: 最优组合是 Al-0.2Sn-0.02Ga-0.4Pb。

## 参考文献 (References)

- [1] 余东梅, 于美秋, 冉静. 电池用铝阳极材料的开发与应用[J]. 铝加工, 2005, 3: 35-38.
- [2] 魏宝明. 金属腐蚀理论及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 1984.
- [3] 陆柱. 可持续发展战略与腐蚀防护技术[J]. 腐蚀与防护, 1997, 18(2): 3.
- [4] 黄淑菊. 金属腐蚀与防护[M]. 西安: 西安交通大学出版社, 1988.
- [5] Q. F. Li, N. J. Bjerrum. Aluminum as anode for energy storage and conversion: A review. Journal of Power Sources, 2002, 110 (1): 1-10.
- [6] Z. Q. Ma, X. X. Li. The study on microstructure and electrochemical properties of Al-Mg-Sn-Ga-Pb alloy anode material for Al/AgO battery. Journal of Solid State Electrochemistry, 2010, 15(11-12): 2601-2610.
- [7] 马正青. 新型铝合金微观组织对电化学性能的影响[J]. 兵器材料科学与工程, 2001, 24(6): 89-95.
- [8] 马正青. Al-Bi-Pb-In-Ga 合金牺牲阳极的组织与电化学性能研究[J]. 腐蚀与防护, 2002, 23(10): 430-432.
- [9] C. F. Schreiber, R. W. Murray. Effect of hostile marine environments on the Al-Zn-In-Si sacrificial anode. Material Performance, 1998, 27(12): 70.
- [10] 房振乾, 刘文西, 陈玉如. 铝空气燃料电池的研究进展[J]. 兵器材料科学与工程, 2003, 26(2): 67-73.
- [11] D. D. Macdonald, C. English. Development of anodes for aluminum/air batteries-solution phase inhibition of corrosion. Journal of Applied Electro-Chemistry, 1990, 20: 405-417.
- [12] 桂长清. 铝空气电池的前景[J]. 电池, 2002, 32(5): 305-308.
- [13] 鹿玉理. 中性电解质溶液铝-空气电池[J]. 电池, 1979, 2: 15.
- [14] 史鹏飞, 尹鸽平, 夏保佳. 碱性铝-空气电池用铝合金阳极的研究[J]. 中国化学与物理电源学会第十九届年会论文集, 1990: 1-8.
- [15] P. F. Shi, G. P. Yin, B. J. Xia, et al. Studies on the anodic behavior of aluminum electrodes in alkaline solution. Journal of Power Sources, 1993, 45(1): 105-109.
- [16] 史鹏飞, 尹鸽平, 夏保佳. 1 kW 铝空气电池组单体电池的研究[J]. 中国化学会第六届全国电化学会议论文摘要集(3), 1991: 1-3.
- [17] 任学佑. 铝/空气电池发展(上)[J]. 电池, 1994, 24(6): 284-286.
- [18] 林顺岩. 高性能铝合金阳极材料的研究与开发[J]. 铝加工, 2002, 25(2): 69.
- [19] 马正青, 黎文献, 肖于德等. 新型铝合金阳极电化学性能与组织研究[J]. 材料保护, 2002, 35(5): 1012.
- [20] 袁传军, 梁成浩, 安晓雯. Ga 对 Al-Zn-In 合金牺牲阳极电化学性能影响[J]. 大连理工大学学报, 2007, 44(4): 502-506.