

稀土元素 Yb 对铝-空气电池阳极性能的影响

栾沂铭, 尹秋响*

(天津大学化工学院国家工业结晶工程技术研究中心, 天津 300072)

摘要: 通过向纯铝中加入不同量的稀土元素 Yb, 制备了一系列 Al-Yb 合金。通过极化曲线、交流阻抗、恒电流放电等电化学测试, 研究了合金在 4 mol/L KOH 碱性电解液中的电化学活性以及利用率。结果表明, Yb 的加入能够提高铝放电时的电流密度, 提升效率为 50%, 并且能够增加 20% 的利用率, 显著提高铝-空气电池阳极的性能。不同的 Yb 质量分数对铝合金有不同的影响, 通过一系列实验以及理论分析找出最佳质量分数为 0.8%。

关键词: 铝-空气电池; 阳极; 恒电流放电; 碱性溶液

中图分类号: TH3

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2019)01-0176-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2019.01.037

Effect of Yb on anode performance of aluminum-air battery

LUAN Yi-ming, YIN Qiu-xiang*

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

Abstract: A series of Al-Yb alloys are manufactured through adding different contents of Yb into pure aluminum matrix. Polarization curve, AC impedance, constant current discharge and other electrochemical tests are performed to study the electrochemical activity and utility ratio of Al-Yb anode in 4 mol·L⁻¹ KOH electrolyte. The results show that the addition of Yb can improve the current density of aluminum discharge by 50% and the utility ratio by 20%. Different Yb contents have different influences on aluminum alloy, the optimum Yb content is determined as 0.8 wt% through a series of experiments and analysis.

Key words: aluminum-air battery; anode; constant current discharge; alkaline solution

传统能源带来全球变暖、环境污染、化石能源短缺等问题, 使得人们更加关注环保替代性能源。在替代性能源中, 铝由于具有固有的高理论能量密度、轻量化、负标准电势(-2.37 V vs. SHE)、价格低、环境友好以及可回收等优点, 作为金属空气电池的阳极备受关注^[1-3]。然而, 纯铝作为金属空气的阳极存在很大的性能缺陷。在碱性溶液中, 铝的放电过程通常伴随着析氢寄生腐蚀^[4-5], 这不仅会导致铝的利用率下降, 而且产生的氢气还具有一定的危险性。另一方面, 铝在碱性溶液中表面会形成一层惰性膜, 这层膜的存在会导致反应速率的下降, 放电电位相对理论值正移。这些因素严重影响铝空气电池性能, 限制了铝空气电池的应用^[6-7]。

对铝进行合金化是克服这些问题的一种常见的方法。很多研究人员研究了 Sn、Ga、Mg、In 等元素的加入对铝空电池阳极材料的影响。Bessone 等^[8]研究了 Ga 对于铝合金的影响, 结果表明 Ga 能够破坏铝合金表面的钝化膜, 并且给出了相关的机理。Kyung-Keun Lee 等^[9]通过交流阻抗系统地分析了每一个阶段铝合金表面钝化膜的情况, 分析出 Sn 能够提高铝合金的放电性能。Jung-Gu Kim 等^[10]研

究了 Al-Zn-In 合金作为铝空气电池阳极的性能表现, 通过极化曲线以及恒电流放电曲线得出, Zn 能够提高铝合金耐腐蚀性能, 降低寄生反应的速率, In 能够使放电电位负移。Wang 等^[11]用稀土盐溶液作缓蚀剂取得了不错的抗腐蚀效果, 并且为合金化元素的筛选提供了另一种思路。稀土元素 Yb 是一种常见的合金化元素, 广泛应用于 Mg、Al 合金中。Yb 的加入能够起到细化晶粒、纯净合金的作用^[12]。这些作用能够有效地改善合金的结构, 降低合金的自腐蚀。并且, 由于 Yb 是比 Al 更活泼的金属, Yb 的加入可以使铝合金更活泼, 进而提高在铝空气电池中的电化学性能。

笔者将 Yb 与 Al 进行合金化, 制备出 Al-Yb 合金。通过测试合金的极化曲线以及恒电流放电研究合金作为铝空气电池阳极的电化学性能。利用交流阻抗、自腐蚀测试等手段表征合金的自腐蚀情况。以研究 Yb 对铝空电池阳极性能的影响。

1 实验

1.1 铝合金的熔炼与电极制备

在马弗炉内用石英坩埚在 800℃ 下分别熔炼编

收稿日期: 2018-04-16; 修回日期: 2018-11-15

作者简介: 栾沂铭(1993-), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为燃料电池阳极材料, 13207562561@163.com; 尹秋响(1964-), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为工业结晶, 通讯联系人, qxyin@tju.edu.cn。

号为 1[#]、2[#]、3[#]、4[#]、5[#]、6[#]、7[#] 的 7 种合金,每种合金对应的 Yb 的质量分数分别为 0.1%、0.2%、0.4%、0.6%、0.8%、1.0% 和 1.5%,具体成分如表 1 所示。

表 1 Al-Yb 合金化学成分

编号	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]
w(Al)/%	98.5	99.0	99.2	99.6	99.4	99.8	99.9
w(Yb)/%	1.5	1.0	0.8	0.6	0.4	0.2	0.1

将铝锭在辊压机上进行塑性变形,形变量为 90%。将上述合金制备成厚 1 mm,工作区域为 1 cm×1 cm 的铝片,用 AB 胶将非工作区域封装。工作区使用 400 号、600 号、1000 号、2000 号砂纸逐级打磨、无水乙醇去油、蒸馏水洗涤后备用。

1.2 极化曲线、交流阻抗和恒电流放电的测定

电化学测试在上海辰华 CHI600 电化学工作站上进行。采用三电极两回路体系,以钎钛网为辅助电极,参比电极为氧化汞电极,测试溶液为 4 mol/L 的 KOH 溶液。极化曲线测试时的电位扫描速率为 0.5 mV/s,起扫电位为开路电位,终止电位为 -0.8 V,测试温度为 25℃,测试过程中用磁力转子搅拌器搅拌溶液。交流阻抗测试电位在开路电位 +60 mV 处,测试频率范围为 0.01 Hz 到 100 MHz。恒电流放电的测试电流密度为 30 mA。

1.3 利用率的测定

将铝合金电极进行预先称重,然后在 30 mA/cm² 下恒电流放电 60 min,取出电极,用蒸馏水冲洗、超声、吹干、称重。放电时的温度为 25℃。利用率的计算式为:

$$H = [M_2 / (M_0 - M_1)] \times 100\% \quad (1)$$

$$M_2 = QM / ZF \quad (2)$$

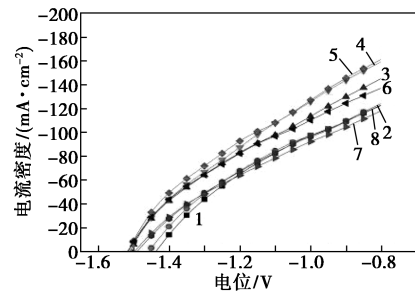
式中: H 为利用率; M_2 为纯用于放电反应消耗铝合金的质量,g; M_0 为放电前铝合金的质量,g; M_1 为放电后铝合金的质量,g; Q 为放电过程中流过电池的电荷,C; M 为摩尔质量,g/mol; Z 为铝经过电化学反应生成铝离子所失去的电子数; F 为法拉第常数,数值为 96 485 C/mol。

2 结果与讨论

2.1 极化曲线分析

按表 1 所炼制 Al-Yb 合金以及纯铝按 1.2 中所述的测试方法测得的极化曲线如图 1 所示。

由图 1 可以看出,Al-Yb 合金的极化曲线与纯铝的极化曲线类似。随着极化电位的正移,极化电流密度逐渐增加。



1—Al-0.1% Yb;2—Al-0.2% Yb;3—Al-0.4% Yb;
4—Al-0.6% Yb;5—Al-0.8% Yb;6—Al-1.0% Yb;
7—Al-1.5% Yb;8—Pure Al

图 1 不同 Yb 质量分数的 Al-Yb 合金的阳极极化曲线

利用图 1 中各样品的开路电位与对应的稀土 Yb 的质量分数作图,结果如图 2 所示。

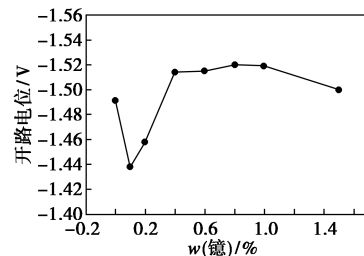


图 2 不同 Yb 质量分数的 Al-Yb 合金的开路电位

从图 2 中可以看出,随着 Yb 质量分数的增加,开路电位逐渐负移,在质量分数为 0.8% 时到达最大值(-1.52 V),随后随着 Yb 质量分数的增加而正移。与纯铝相比,在低质量分数(<0.4%)时开路电位比纯铝更正,而在高质量分数(≥0.4%)时则比纯铝更负。

利用图 1 中各样品在 -1.2 V 处的电流密度对稀土 Yb 的质量分数作图,结果如图 3 所示。

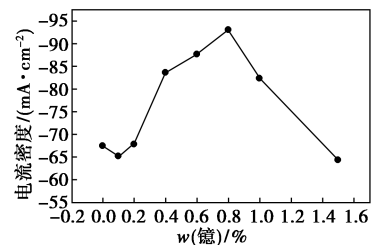


图 3 不同 Yb 质量分数的 Al-Yb 合金在 -1.2 V 处的电流密度

由图 3 可以看出,适宜质量分数的稀土元素 Yb 的加入能够大幅提高 Al-Yb 的电流密度,增幅可达 50%。较高的电流密度表明了合金优秀的电化学活性。并且,能够产生效果的质量分数范围与能够使开路电位负移的质量分数区间类似。因此,Yb 能够活化 Al 的质量分数范围是 0.4%~1.0%。低质量

分数时无法活化的原因是 Yb 会与 Al 中的杂质反应, Yb 的作用无法体现, 并且与杂质生产的物质对铝合金的电化学表现是有害的。而过量的 Yb 不利于细化晶粒, 使电化学活性降低。

2.2 利用率分析

按 1.3 中所述的方法测试 Al-Yb 合金利用率, 结果如图 4 所示。

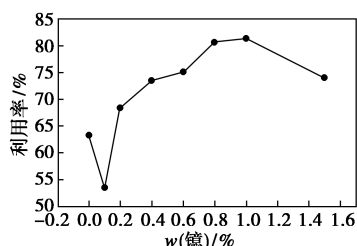
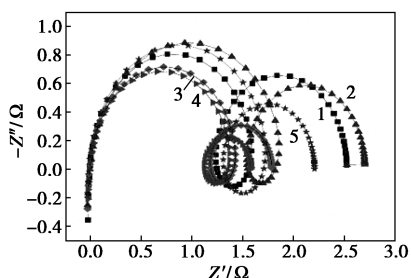


图 4 Al-Yb 合金利用率

由图 4 可以看出, 当 Yb 在合金中质量分数为 0.1% 时, 合金的利用率要低于纯铝, 而随着 Yb 质量分数在一定范围内的升高, 阳极利用率逐步提升。Al-1.0% Yb 合金具有最高的利用率, 为 81.36%。相比于纯铝的 63% 是一个巨大的提升。铝基体腐蚀的均匀程度是影响阳极利用率的重要原因。杂质的存在会导致局部腐蚀, 导致铝在放电过程中成块脱落, 使利用率下降。Yb 的加入能够细化晶粒, 并且净化杂质。这使 Yb 能够有效地提高合金的利用率。然而, 过量的 Yb 不但不会继续提高利用率, 反而会导致阳极利用率下降。这是由于过量 Yb 的加入使其在铝基阳极中的分布不均匀, 不利于晶粒的细化, 放电过程中晶粒大块脱落, 使阳极利用率下降。

2.3 交流阻抗分析

对各组 Al-Yb 合金以及纯铝按 1.2 中所述的方法进行交流阻抗测试, 结果如图 5 所示。

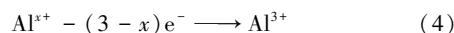
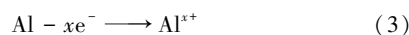


1—Pure Al; 2—Al-0.1% Yb; 3—Al-0.4% Yb;
4—Al-0.8% Yb; 5—Al-1.5% Yb

图 5 纯铝以及 Al-Yb 合金交流阻抗谱图

由图 5 可以看出, Al-Yb 合金与纯铝具有相似的阻抗谱图, 均由高频区的感抗弧以及中低频区的 2 个容抗弧组成。高频区的感抗弧是由合金在电解液中析氢腐蚀引起的, 而容抗弧则是由界面双电层

电容与电化学反应电阻的弛豫过程引起的。2 个容抗弧说明发生在 Al-Yb 表面的电化学反应分 2 步进行, 反应方程式如下^[13]:



Al-Yb 合金以及纯铝电化学阻抗谱图的等效电路图如图 6 所示^[14]。

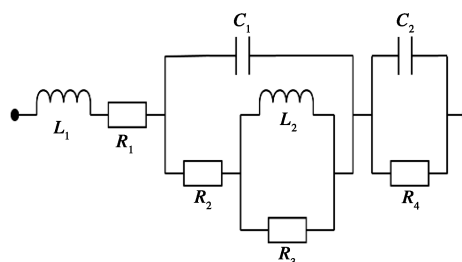


图 6 Al-Yb 合金以及纯铝电化学阻抗谱图的等效电路图

注: L_1 代表与析氢相关的阻抗元件, R_1 为溶液电阻; C_1 以及 R_2 分别表示反应式(3)中电荷转移阻抗以及双电层电容; L_2 与 R_3 表示吸附相关参数; C_2 以及 R_4 表示第 2 步反应的电荷转移阻抗以及双电层电阻。

使用阻抗拟合软件 ZSimDemo 以及图 6 所示电路图对图 5 中的交流阻抗谱进行拟合, 拟合的图由图 5 中的实线曲线表示, 由图 5 可以看出, 拟合的结果误差较小。图 6 中各电子元件的拟合结果如表 2 所示。

表 2 Al-Yb 合金与纯铝电化学阻抗谱拟合数据

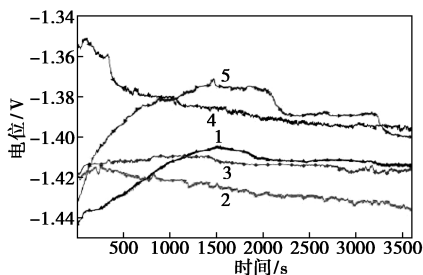
试样	1#	3#	5#	7#	Pure Al
$L_1 / (10^{-7} \text{H} \cdot \text{cm}^{-2})$	7.341	5.039	6.251	7.068	6.223
$R_1 / (\Omega \cdot \text{cm}^{-2})$	1.515	1.736	1.476	1.298	1.439
$C_1 / (10^{-5} \text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$	1.278	1.94	2.6	1.721	1.603
$n_1 (0 < n < 1)$	1	0.9901	1	0.9976	0.94
$R_1 / (\Omega \cdot \text{cm}^{-2})$	1.595	1.131	1.085	1.31	1.266
$L_2 / (10^{-4} \text{H} \cdot \text{cm}^2)$	2.28	2.339	3.333	4.477	2.263
$R_2 / (\Omega \cdot \text{cm}^{-2})$	0.5	0.303	0.298	0.4392	0.4371
$C_2 / (10^{-3} \text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$	18.21	37.35	46.1	24.36	21.92
$n_2 (0 < n < 1)$	1	1	1	1	1
$R_3 / (\Omega \cdot \text{cm}^{-2})$	1.334	0.6328	0.479	0.9546	1.193

由图 5 以及图 1 可得, Al-Yb 合金阻抗谱图的半径与合金的电化学活性相关。电化学活性较高的合金具有较小的阻抗半径, Al-0.8% 合金具有最小的阻抗半径, 而 Al-0.1% Yb 合金则具有最大的阻抗半径。从表 2 中也可以更直观地看出。 C_1 代表第一步反应的双电层电容, C_1 的大小与双电层的厚度成反比^[9], 表中 $5^\# > 3^\# > \text{pure Al} > 7^\# > 1^\#$, 说明 $5^\#$ 合金的钝化膜最薄, 因此其表现出了最高的电化学活

性。与此同时, R_2 表示双电层的电阻, 电阻的阻值与钝化膜的厚度成正比, 在这一点上, 5# 合金的阻值最小。通过这两个方面的比较, 说明阻抗谱拟合的正确性。同时表明, Yb 的加入能够降低 Al 在放电过程中形成的钝化膜的厚度, 从而提高合金的电化学活性。

2.4 恒电流放电分析

对 Al-Yb 合金以及纯铝按 1.2 中所述的方法进行恒电流放电测试, 测试结果如图 7 所示。由图 7 可以看出, Al-Yb 合金与纯铝具有相似的放电曲线: 在放电的初始阶段, 电位随时间正移, 随后电位开始下降并最终稳定下来。电位的初始增加是由于伪欧姆电阻和界面电容充电过程^[15]。随着充电过程的结束, 电位开始下降并达到稳定。曲线不同的地方是最终的稳定电位以及充电所用的时间。充电所需的时间也与界面双电层的厚度有一定的关系, 纯铝、Al-0.1% Yb 合金以及 Al-1.5% Yb 合金所需的时间远远大于 Al-0.8% Yb 合金充电所需的时间, 这与交流阻抗的测试结果相对应。因此, Yb 能够通过降低铝在碱性溶液中的双电层厚度来提高合金的电化学活性。



1—纯 Al; 2—Al-0.1% Yb; 3—Al-0.4% Yb;
4—Al-0.8% Yb; 5—Al-1.5% Yb

图 7 纯铝与 Al-Yb 合金恒电流放电曲线

3 结论

利用 Yb 与 Al 合金化制备 Al-Yb 合金, 通过研究合金中 Yb 质量分数与阳极电化学活性、阳极利用率以及交流阻抗谱图的关系发现, Yb 的加入能够通过减小铝在碱性溶液中表面钝化膜的厚度来提高合金的电化学活性, 从而提升铝空电池阳极性能。由于合适质量分数的稀土元素 Yb 能够起到细化晶粒、净化合金的作用, 因此适量 Yb 的加入可以提高阳极利用率。但是, 质量分数较低的 Yb 会与铝中的杂质反应生成对合金放电过程有害的物质。而过量 Yb 的加入不利于晶粒细化并导致铝基阳极腐蚀不均匀, 从而降低阳极的电化学活性和利用率, 对合

金作为铝空电池阳极性能造成不利影响。通过实验与分析, 当 Yb 质量分数为 0.8% 时, 对铝-空气电池阳极性能的提升最大。

参考文献

- [1] Albert I J, Kulandainathan M A, Ganesan M, *et al.* Characterisation of different grades of commercially pure aluminium as prospective galvanic anodes in saline and alkaline battery electrolyte [J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 1989, 19(4): 547-551.
- [2] Yang Y, Gai W Z, Deng Z Y, *et al.* Hydrogen generation by the reaction of Al with water promoted by an ultrasonically prepared Al(OH)₃ suspension [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, 39(33): 18734-18742.
- [3] Jensen A H, Li Q, Christensen E, *et al.* Intermediate temperature fuel cell using CsH₂PO₄/ZrO₂-based composite electrolytes [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2014, 161(1): F72-F76.
- [4] Pino M, Chacón J, Fatás E, *et al.* Performance of commercial aluminium alloys as anodes in gelled electrolyte aluminium-air batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 299: 195-201.
- [5] Mokhtar M, Talib M Z M, *et al.* Recent developments in materials for aluminium-air batteries: A review [J]. *Journal of Industrial & Engineering Chemistry*, 2015, 32: 1-20.
- [6] Srinivas M, Adapaka S K, Neelakantan L. Solubility effects of Sn and Ga on the microstructure and corrosion behavior of Al-Mg-Sn-Ga alloy anodes [J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2016, 683: 647-653.
- [7] Tuck C D S, Hunter J A, Scamans G M. Cheminform abstract; The electrochemical behavior of Al-Ga alloys in alkaline and neutral electrolytes [J]. *Cheminform*, 1988, 19(15): 2970-2981.
- [8] Flamini D O, Saidman S B, & Bessone J B. Aluminium activation produced by gallium [J]. *Corrosion Science*, 2006, 48(6): 1413-1425.
- [9] Lee K K, Kim K B. Electrochemical impedance characteristics of pure Al and Al-Sn alloys in NaOH solution [J]. *Corrosion Science*, 2001, 43(3): 561-575.
- [10] In-Jun Park, Seok-Ryul Choi, Jung-Gu Kim. Aluminum anode for aluminum-air battery-Part II: Influence of In addition on the electrochemical characteristics of Al-Zn alloy in alkaline solution [J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 357: 47-55.
- [11] Wang D, Li H, Liu J, *et al.* Evaluation of AA5052 alloy anode in alkaline electrolyte with organic rare-earth complex additives for aluminium-air batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 293: 484-491.
- [12] 唐有根, 韩红涛, 谢正和, 等. 稀土 Ce 掺杂铝合金阳极的结构和电化学性能 [J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2006, 37(4): 737-741.
- [13] Lee H J, Park I J, Choi S R, *et al.* Effect of chloride on anodic dissolution of aluminum in 4 M NaOH solution for aluminum-air battery [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2017, 164(4): A549-A554.
- [14] Wang D P, Zhang D Q, Lee K Y, *et al.* Performance of AA5052 alloy anode in alkaline ethylene glycol electrolyte with dicarboxylic acids additives for aluminium-air batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 297: 464-471.
- [15] Smoljko I, Gudić S, Kuzmanić N, *et al.* Electrochemical properties of aluminium anodes for Al/air batteries with aqueous sodium chloride electrolyte [J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2012, 42(11): 969-977. ■