

双电解质铝空气微流体燃料电池

彭陈阳¹, 王雷², 刘富德^{1,2}, 谢天锋¹

(1.广东工业大学材料与能源学院, 广东广州510000; 2.广州道动新能源有限公司, 广东广州510670)

摘要: 以甲醇为溶剂制备氢氧化钾/甲醇溶液作铝阳极电解液、以水为溶剂制备氢氧化钾溶液为空气阴极电解液,

², 最大功率密度90mW/cm²

, 铝自腐蚀率仅为在氢氧化钾水溶液中的10.5%。总的来说, 含氢氧化钾/甲醇溶液的双电解质铝空气微流体燃料电池应用到小型电子设备中是具有吸引力的。

笔记本电脑、手机

、数码相机等便携式电子产品的增长刺激

了高功率、高能量密度电池的发展^[1]

。微流体燃料电池是一种

新兴的微燃料电池, 自2002年[2]问世以来, 掀起了

一股研究热潮^[3-4]

。这是一种共层流结构, 流体被限制在毫米到微米的微通道中, 可自然分层^[3-5], 具有体积小, 成本低等优点^[6]。

金属空气电池将高能量密度金属阳极(例如, 锂, 镁, 铝)与空气阴极结合, 将化学能转换成电能。铝因其优异的综合性能, 被认为是更有前景的材料, 其比容量为2980mAh/g, 体积比容量几乎是锂的四倍(8046mAh/cm³ VS 2062mAh/cm³)。

铝空

气电池理

论电势为2.7V, 铝的

质量比能量为8046Wh/kg, 体积比能量为

21724Wh/L, 比气态氢高一个数量级^[7]。此外, 铝储量相对丰富^[8]

, 运输和储存方便, 有成熟的生产和回收技术, 对环境友好^[9]

好^[9]

。铝空气电池的研究始于20世纪60年代, 但迄今为止应

用有限^[10]

。主要是阳极剧烈自腐蚀显著降低了库仑效

率并增加了氢气爆炸的可能性^[11-12]。研究人员试图通过铝合金化^[12-14]

或使用添加剂改性电解质来抑制自腐蚀^[15-17]

, 另一方面开始探索新的无水溶剂电解质, 如有机电解质^[18-21], 固体或凝胶电解质^[22]和离子液体^[10,23-25]

。铝在乙醇溶液中表现出较高的活性, 且自腐蚀率较低^[26-28]。

本文结合微流体结构和铝空气电池的优点, 提出了一种双电解质铝空气微流体燃料电池, 铝自腐蚀率大大降低, 容量和传统碱性铝空气电池相比显著提高, 其在便携式电子领域具有广阔的应用前景。

1实验

1.1电池设计

如图1所示, 通过激光微加工技术在聚合物板上制造铝空气微流体燃料电池, 详情见参考文献[5,29-32]。电池结构如图1(a)和1(b)所示, 彼此相邻的层用高性能层压粘合剂密封。通道层由聚甲基丙烯酸甲酯材料制成, 其他层由聚萘甲酸乙酯制成。

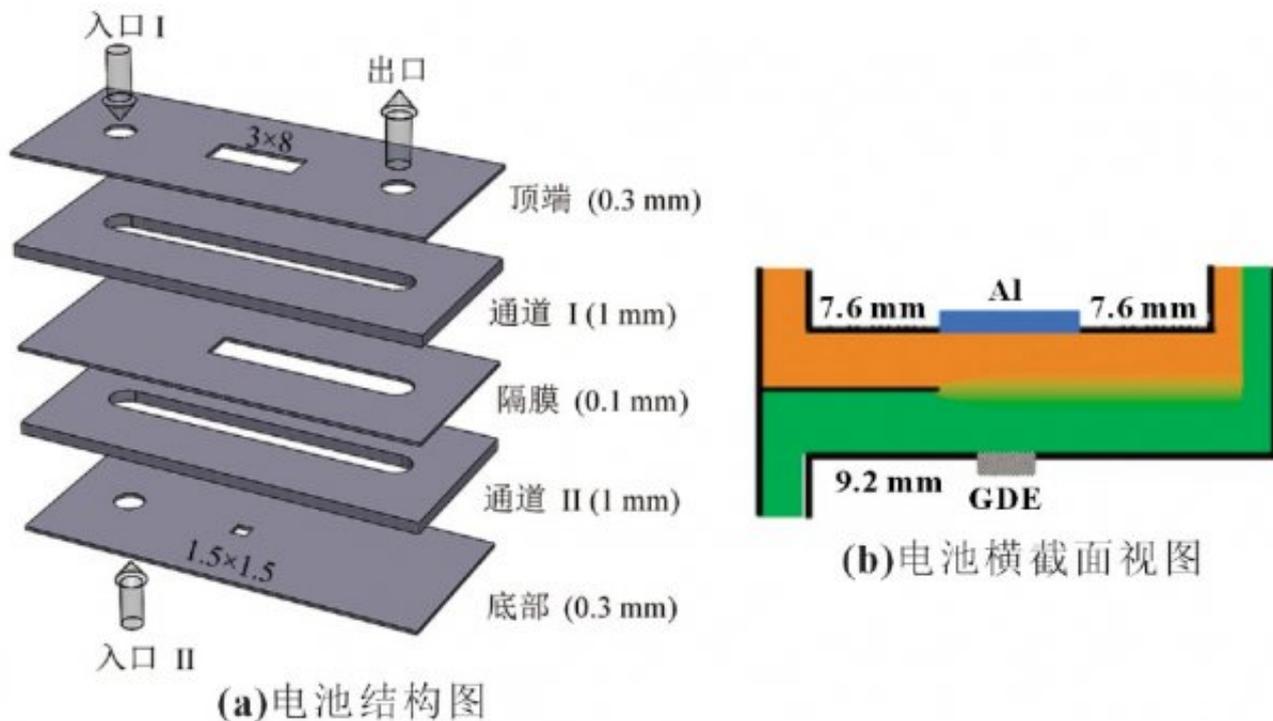


图 1 铝空气微流体燃料电池示意图

1.2 电极和电解质的制备

使用高纯度铝(99.9991%)为阳极，空气扩散电极(GDE)为阴极。将氢氧化钾溶于无水甲醇(逸99.9%)，制备4mol/LKOH/CH₃OH电解质，以及含水量分别为5%、10%、20%的4mol/LKOH/CH₃OH电解质，以去离子水为溶剂制备4mol/LKOH/H₂O电解质。使用前将所有电解质用氮气净化10min。

1.3 铝自腐蚀研究

将样品浸入60mLKOH/CH₃OH，KOH/H₂O和含水量为5%、10%、20%的KOH/CH₃OH溶液中。在KOH/H₂O溶液中浸泡6h，然后去离子水清洗，在其余溶液中浸泡24h，用甲醇冲洗，并用高压氮气快速干燥。将腐蚀前后的样品称重并用扫描电子显微镜(SEM)进行研究。自腐蚀率通过参考文献[28]中描述的质量损失法测定。

1.4 电池测试

共层流电解液由蠕动泵通过柔性聚合物管驱动。使用电化学工作站获得电池极化数据，测试阳极和阴极极化，参比电极Hg/HgO/1mol/LNaOH，详情见参考文献[33]。

2 结果与讨论

2.1 铝自腐蚀结果

铝自腐蚀率如表1所示，等效于开路条件下阳极自腐蚀电流密度。当铝的工作电位大于开路电压时，自腐蚀率降低，但这超出了本工作的范围^[10]。4mol/L KOH/H₂O电解液中铝自腐蚀电流密度为60.49mA/cm²，4mol/L KOH/CH₃OH中自腐蚀电流密度为1.29mA/cm²，仅相当于前者的2%。当KOH/CH₃OH溶液中含水量从5%增加到10%、20%，自腐蚀率有所增加，相应地，自腐蚀电流密度从2.72mA/cm²增加到3.71、6.38mA/cm²。即使含水量达到20%，仍然显示出较低的自腐蚀率，约为KOH/H₂O电解质中的10.5%。

表 1 铝在不同电解液中的自腐蚀电流密度

电解液	电导率/(mS · cm ⁻¹)	自腐蚀电流密度/(mA · cm ⁻²)
4 mol/L KOH/H ₂ O	447.8	60.49
4 mol/L KOH/CH ₃ OH	33.4	1.29
4 mol/L KOH/CH ₃ OH+ 5%(质量分数)H ₂ O	46.8	2.72
4 mol/L KOH/CH ₃ OH+ 10%(质量分数)H ₂ O	50.8	3.71
4 mol/L KOH/CH ₃ OH+ 20%(质量分数)H ₂ O	71.2	6.38

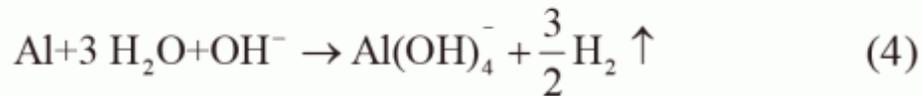
在 KOH/H₂O 溶液中,存在化学反应式(1)^[10,12]:



Al(OH)₃ 在强碱下不稳定,可溶解形成 Al(OH)₄⁻,如式(2):



除了上述反应,还有反应式(3)和(4):



上述反应对铝阳极有两大影响:一是库仑效率明显降低,二是由于反应式(1)和(3)^[10]的混合电位,会产生比 -2.3 V 更高的电位。

铝在氢氧化钾 / 甲醇溶液中的反应机理与在氢氧化钾水溶液中相似,但自腐蚀明显减弱^[27-29]。可以发现的自腐蚀反应是因甲醇的分解引起的,如反应式(5)所示:



采用扫描电子显微镜(SEM)对铝进行了研究,如图 2 所示。腐蚀前试样表面光滑[图 2(a)],腐蚀后粗糙度明显增加[图 2(b)和 2(c)]。两种电解质浸泡后试样表面均表现出球形特征,可以推测出自腐蚀倾向于沿晶界发生。肉眼观察到铝表面有一层薄薄的白色粉末,可能与反应产物有关。相似的表面形貌也表明了相似的腐蚀机理,这与 Wang 等^[27]和 Shao 等^[28]的研究结果一致。但是, $\text{KOH}/\text{CH}_3\text{OH}$ 溶液中试样的表面粗糙度更小,说明甲醇溶液中腐蚀较为温和。这进一步证实了在有机溶液中生成的氢气很少,水溶液中生成的氢气很多。Wang 等^[27]发现,铝表面的产物主要是 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 。

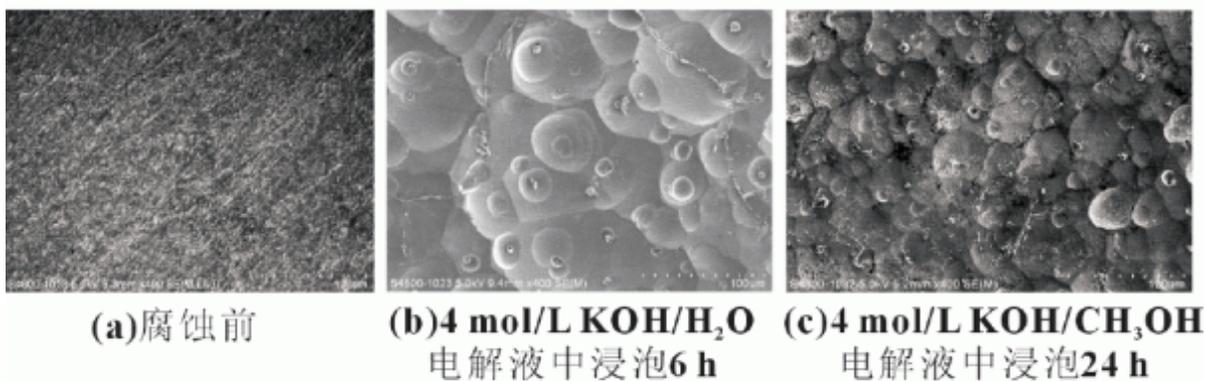


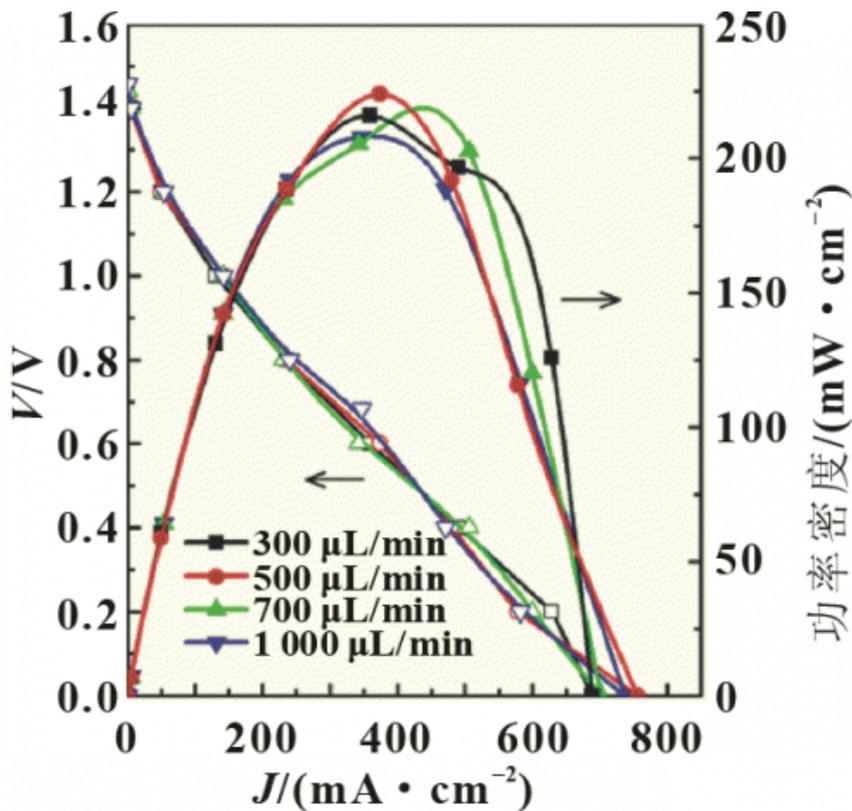
图 2 铝自腐蚀前后的 SEM 图

2.2 单电解质铝空气微流体燃料电池的性能研究

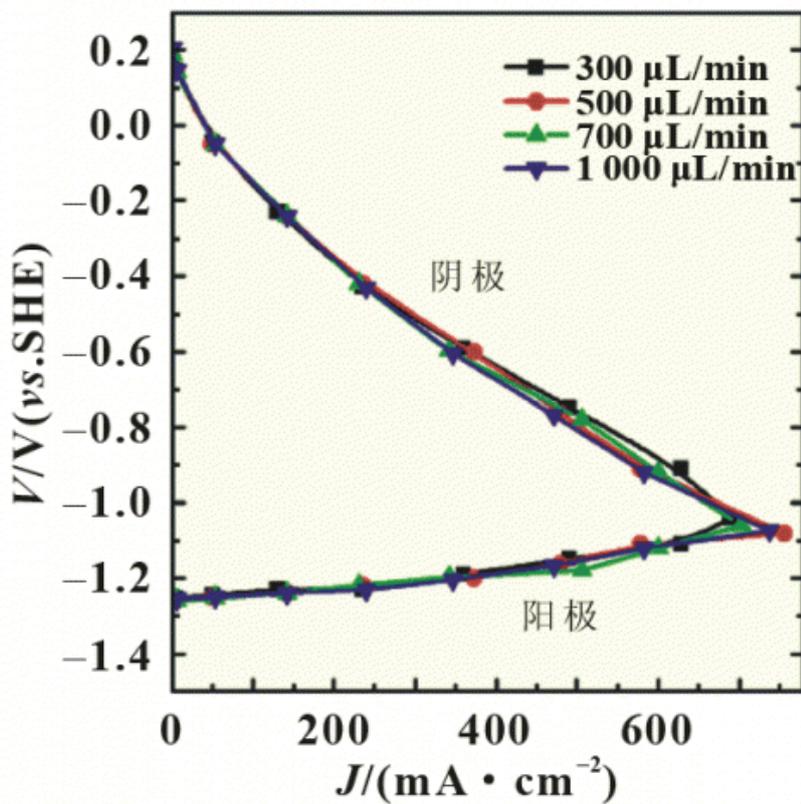
以氢氧化钾水溶液为电解质,研究了铝空气微流体燃料电池的性能,其工作原理与传统的铝空气电池类似,但有两个入口的流动电解质。图 3 是电池性能测试结果。流量的增加对电池的极化没有明显改善,但有利于除去氢气,从而保持稳定的放电性能。一旦溶液停止流动,气泡很快在反应通道中积聚起来,电池停止正常工作。该电池的开路电压为 1.40~1.45 V,短路电流密度(J_{sc})为 690~740 mA/cm²。在 J_{sc} 近一半时,功率密度达到最大值 210~220 mW/cm²。图 3(b)是阴极和阳极极化曲线。1 000 μ L/min 下,阳极电位在 -1.25~-1.08 V。正如之前工作中所讨论的^[9],由于铝氧化和水还原反应的混合电位,阳极开路电压 -1.25 V 与理论电位存在较大的偏差。由式(6)计算电池的电解质电阻约为 15.8 Ω :

$$R_e = \frac{l}{kA} \quad (6)$$

式中: l 为阳极和阴极之间的距离; A 为有效电极面积; k 为溶液电导率。电池的内阻(R_{cell})可以理想地认为是电解质电阻(R_e),阳极法拉第电阻(R_a)和阴极法拉第电阻(R_c)之和。1 000 μ L/min 下,电池内阻约为 87.8 Ω , R_a 和 R_c 分别为 63.4 和 8.6 Ω 。因此,电池整体性能主要受 R_a 影响,反映铝表面与电解质界面处的氧化过程相对较慢。



(a) 电池极化和功率密度曲线



(b) 电极极化曲线

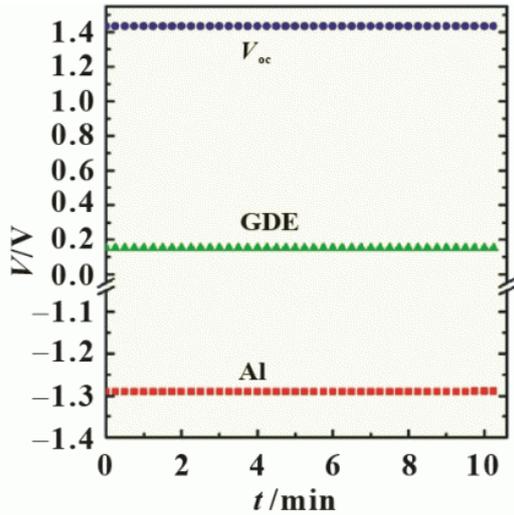
图 3 单电解质铝空气微流体燃料电池性能表征

2.3双电解质铝空气微流体燃料电池的性能研究

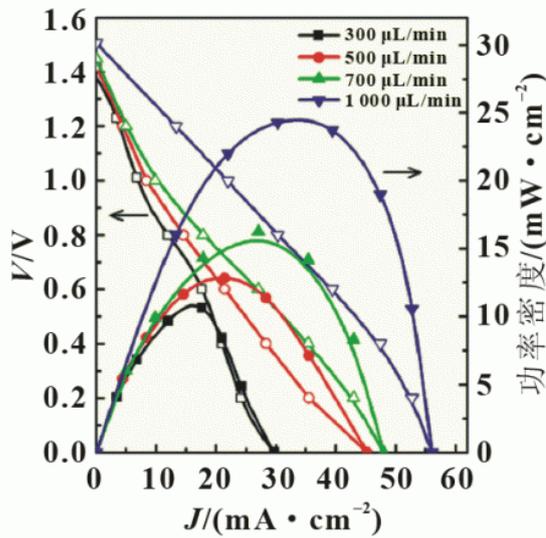
以氢氧化钾/甲醇溶液为阳极电解质，氢氧化钾水溶液为阴极电解质，研究了双电解质铝空气微流体燃料电池在不同流速下的性能，如图4所示。通过在300 $\mu\text{L}/\text{min}$ 低流速下监测电池以及单个电极的开路电压来测试电池稳定性[如图4(a)所示]，电池稳定运行。图4(b)中，电池的开路电压约为1.42 ~ 1.5V，与单电解质电池水平相近。电流密度随着流量的增加而提高，这可能是由于更快地向铝表面提供 OH^- ，以及从铝表面快速去除反应产物的共同作用。图4(c)进一步证实了这一推测：在较高流速下，阳极极化曲线不那么陡峭，而阴极极化曲线几乎重合。1000 $\mu\text{L}/\text{min}$ 下，电池短路电流密度约为56 mA/cm^2 ，最大功率密度为25 mW/cm^2 。

。电流密度和功率密度的显著降低主要有两个原因：有机电解质中铝电化学活性低，有机电解质导电性弱。电池内阻1195 Ω ，阳极电解液和阴极电解液电阻分别为33.7和13.3 Ω 。与单电解质电池相比，由于电导率差异，电解质电阻增加了31.2 Ω 。根据图4(c)，阳极电位从-1.30 ~ 0.03V，阴极电位从0.21 ~ 0.03V，得到 R_a 和 R_c 为1010.2和137.8 Ω 。总的来说，内阻高主要是由 R_a 造成的，这说明 KOH/CH_3

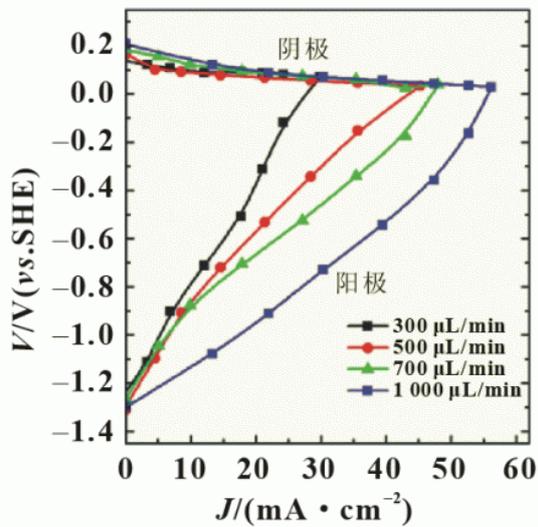
OH 电解质中铝的电化学活性很低，这是电池功率密度较差的主要原因。



(a) 300 $\mu\text{L}/\text{min}$ 流速下电池稳定性测试



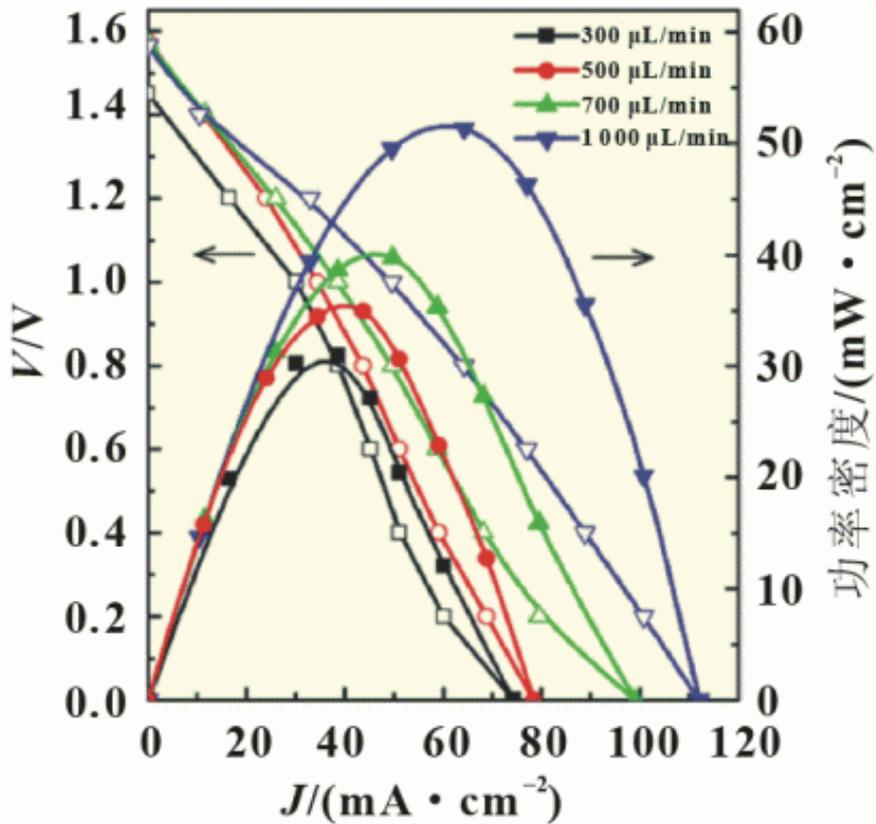
(b) 电池极化和功率密度曲线



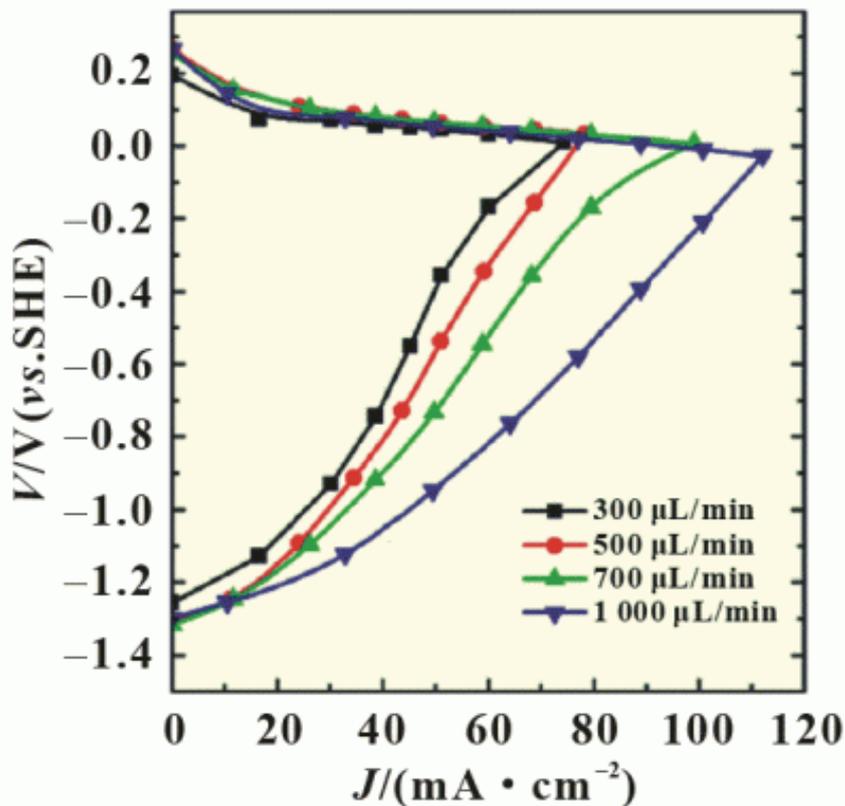
(c) 电极极化曲线

图 4 双电解质铝空气微流体燃料电池性能表征

在双电解质铝空气微流体燃料电池的基础上，研究人员尝试在KOH/CH₃OH阳极电解液中加入适量水，以达到高的铝活性和抑制自腐蚀之间的平衡状态^[26-27,34]。本文测试了不同流速下KOH/CH₃OH阳极电解液含水量分别为5%、10%、20%时电池的性能，结果如图5，6和7所示。



(a) 电池极化和功率密度曲线



(b) 电极极化曲线

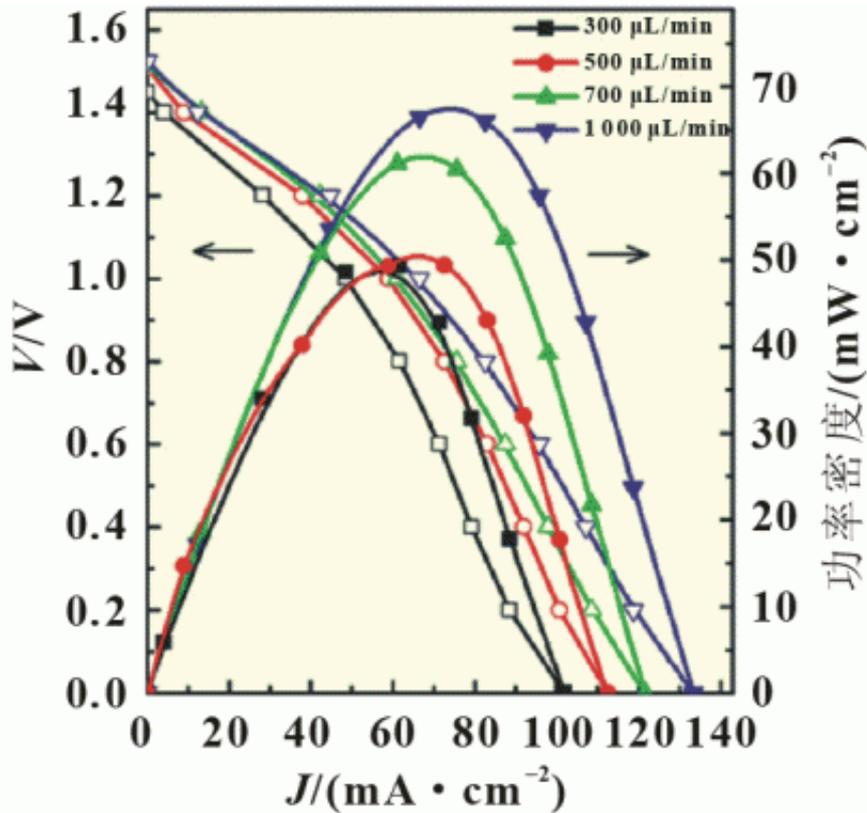
图 5 含 5% 水的双电解质铝空气微流体燃料电池性能表征

图5显示4mol/LKOH/CH₃

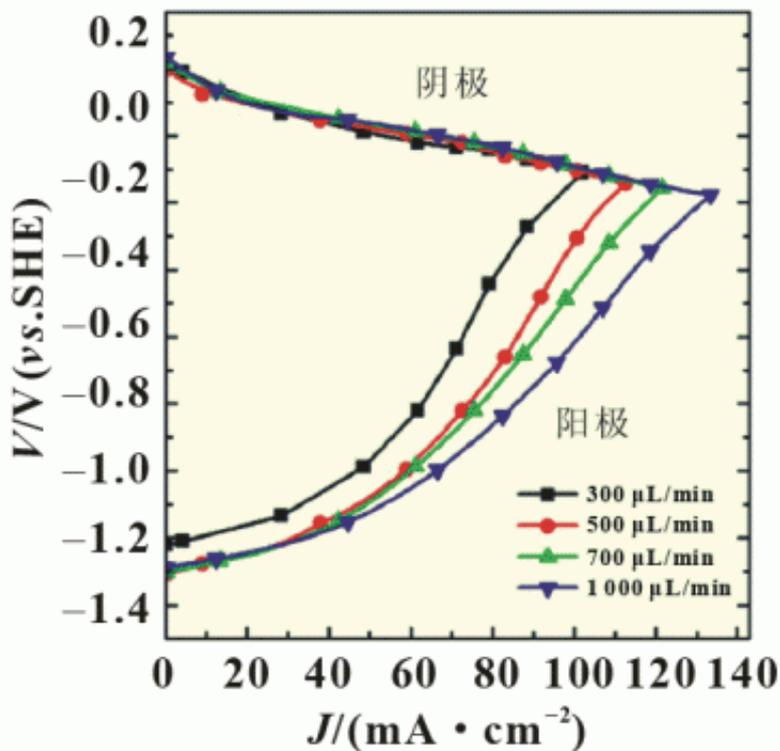
OH电解液中含水量为5%时电池的性能。与不含水时相比，每个流速下电池的JSC[图5(a)]都有很大的改善。1000 μL/min时，电池短路电流密度JSC为112mA/cm²

，几乎是不含水时的两倍，最大功率密度为52mW/cm²

。内阻为619 Ω，阳极电解液和阴极电解液电阻分别为24.1和13.3 Ω。阳极电位在-1.30 ~ -0.027V范围，相应的Ra为471.1 Ω，阴极电位在0.21 ~ -0.027V范围，Rc为110.5 Ω。Ra显著降低，表明加入少量水后铝活性大大增加。这是电池在含5%水的KOH/CH₃OH阳极电解液中有较高功率密度的主要原因。



(a) 电池极化和功率密度曲线



(b) 电极极化曲线

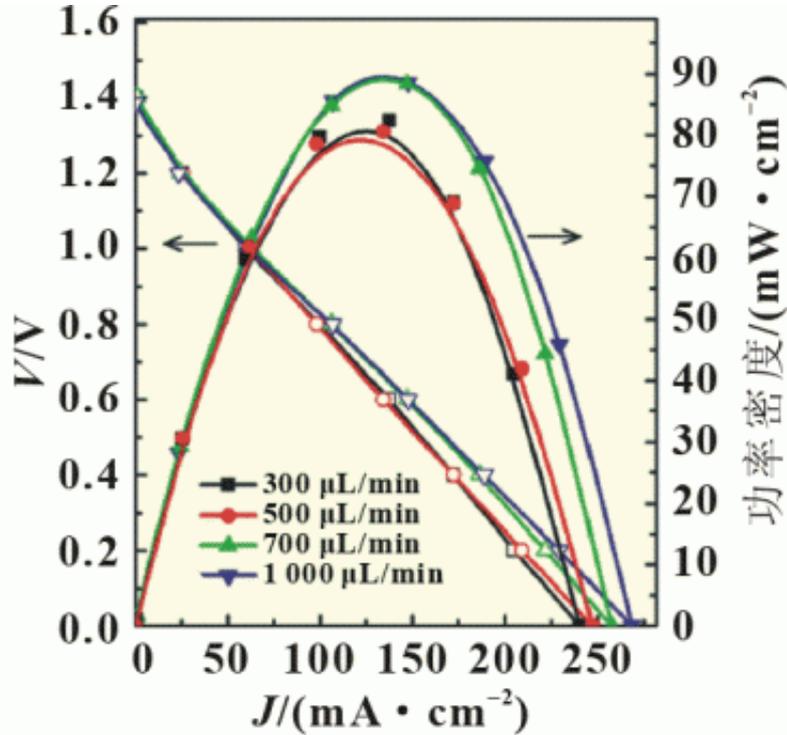
图 6 含 10% 水的双电解质铝空气微流体燃料电池性能表征

图6显示4mol/LKOH/CH₃

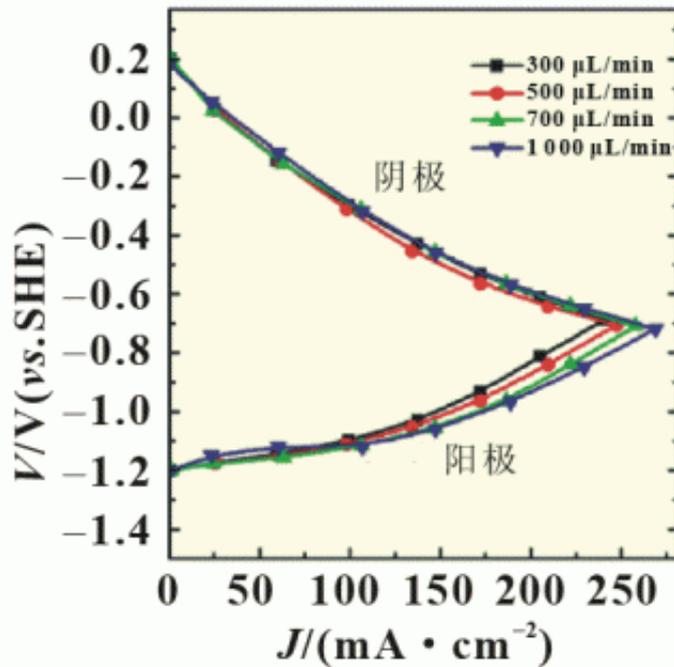
OH电解液中含水量为10%

时电池的性能。1000 $\mu\text{L}/\text{min}$ 下[图6(a)], 电池的JSC为
133 mA/cm^2 , 最大功率密度为66 mW/cm^2

。内阻507 Ω , 阳极电解液和阴极电解液电阻分别为22.2和13.3 Ω 。阳极电位在-1.29 ~ -0.18V范围, 相应的 R_a 为344.2 Ω , 阴极电位从0.21 ~ -0.18V, R_c 为127.3 Ω 。



(a) 电池极化和功率密度曲线



(b) 电极极化曲线

图 7 含 20% 水的双电解质铝空气微流体燃料电池性能表征

图7显示4mol/L KOH/CH₃OH

电解液中含水量为20%

时的电池性能。1000 μL/min下[图7(a)], 电池的JSC为

270mA/cm², 约为无水时的4.8倍, 最大功率密度为90mW/cm²

。内阻229 Ω, 阳极电解质和阴极电解质电阻分别为15.8和13.3 Ω。阳极电位在-1.20 ~ -0.72V范围, 相应的Ra为70.0 Ω, 阴极电位在0.2 ~ -0.72V范围, Rc为130.0 Ω。

总体而言, 双电解质铝空气微流体燃料电池电流和功率密度随着阳极电解液中水含量的增加而提高, 尽管仍然低于单电解质铝空气微流体燃料电池。考虑到铝的自腐蚀, 建议不要使用氢氧化钾水溶液为电解质。如果需要更高的电流密度和低的铝自腐蚀率, 可以加适量水(高达20%)到KOH/CH₃OH阳极电解液中。

3总结

本文设计了一种双电解质铝空气微流体燃料电池, 比较了铝在不同电解质中的自腐蚀率以及电池的功率密度。实验

数据表

明氢氧化

钾/甲醇溶液对铝

的自腐蚀反应有明显抑制作用, 无

水甲醇为溶剂时铝自腐蚀电流密度为1.29mA/cm²

, 相当于以水为溶剂时的2%, 功率密度25mW/cm²。随着KOH/CH₃OH

溶液中含水量增加, 铝自腐蚀率有所增加, 而电池功率密度有了明显的提高, 含水量达20%时电池功率密度为90mW/cm², 自腐蚀电流密度6.83mA/cm²

。结果表明氢氧化钾/甲醇溶液中加适量水可以在抑制铝自腐蚀的同时一定程度上增加铝活性, 提高电池功率密度。

参考文献:

- [1] TARASCON J M, ARMAND M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries[J]. Nature, 2011,414(6861):359-367.
- [2] FERRIGNO R, STROOCK A D, CLARK T D, et al. Membraneless vanadium redox fuel cell using laminar flow[J]. J Am Chem Soc, 2012,124(44): 12930-12931.
- [3] KJEANG E, DJILALI N, SINTON D. Microfluidic fuel cells: A review[J]. J Power Sources, 2009,186(2):353-369.
- [4] GOULET M A, KJEANG E. Co-laminar flow cells for electrochemical energy conversion[J]. J Power Sources, 2014, 260:186-

- 196.
- [5] SHAEGH S A M, NGUYEN N T, CHAN S H. A review on membraneless laminar flow-based fuel cells[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011,36(9):5675-5694.
- [6] ZHANG B, YE D D, SUI P C, et al. Computational modeling of air-breathing microfluidic fuel cells with flow-over and flow-through anodes[J]. *J Power Sources*, 2014,259:15-24.
- [7] GURAU B, SMOTKIN E S. Methanol crossover in direct methanol fuel cells: A link between power and energy density[J]. *J Power Sources*, 2002,112(2):339-352.
- [8] PAN H, HU Y S, CHEN L. Room-temperature stationary sodium-ion batteries for large-scale electric energy storage[J]. *Energ Environ Sci*, 2013,6(8):2338-2360.
- [9] WANG L, WANG W, YANG G, et al. A hybrid aluminum/hydrogen/air cell system[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, 38(34):14801-14809.
- [10] EGAN D R, DE LEON C P, WOOD R J K, et al. Developments in electrode materials and electrolytes for aluminium-air batteries [J]. *J Power Sources*, 2013, 236:293-310.
- [11] SHKOLNIKOV E I, ZHUK A Z, VLASKIN M S. Aluminum as energy carrier: Feasibility analysis and current technologies overview[J]. *Renew Sust Energ Rev*, 2011,15(9):4611-4623.
- [12] LI Q F, BJERRUM N J. Membraneless vanadium redox fuel cell using laminar flow[J]. *J Power Sources*, 2001,110(1):1-10.
- [13] MACDONALD D, LEE K, MOCCARI A, et al. Evaluation of alloy anodes for aluminum-air batteries: Corrosion studies[J]. *Corrosion*,1988,44(9):652-657.
- [14] DOCHE M, NOVEL-CATTIN F, DURAND R, et al. Characterization of different grades of aluminum anodes for aluminum/air batteries[J]. *J Power Sources*, 1997,65 (1/2): 197-205.
- [15] ABDEL-GABER A, KHAMIS E, ABO-ELDAHAB H, et al. Inhibition of aluminum corrosion in alkaline solutions using natural compound[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2008,109 (2/3):297-305.
- [16] ABIOLA O K, OTAIGBE J. The effects of phyllanthus amarus extract on corrosion and kinetics of corrosion process of aluminum in alkaline solution [J]. *Corrosion Science*, 2009,51 (11): 2790-2793.
- [17] HIRAI T, YAMAKI J, OKADA T, et al. Inhibiting effects of Al corrosion by polymer ammonium chlorides in alkaline electrolyte[J]. *Electrochimica Acta*, 1985,30(1):61-67.
- [18] LICHT S, LEVITIN G, YARNITZKY C, et al. The organic phase for aluminum batteries[J]. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 1999,2(6):262-264.
- [19] LICHT S, TEL-VERED R, LEVITIN G, et al. Solution activators of aluminum electrochemistry in organic media[J]. *J Electrochem Soc*, 2000,147(2):496-501.
- [20] LICHT S, LEVITIN G, TEL-VERED R, et al. The effect of water on the anodic dissolution of aluminum in non-aqueous electrolytes[J]. *Electrochem Commun*, 2000,2(5):329-333.
- [21] LEVITIN G, YARNITZKY C, LICHT S. Fluorinated graphites as energetic cathodes for nonaqueous Al batteries [J]. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2002,5(7):A 160-A 163.
- [22] ZHANG Z, ZUO C, LIU Z, et al. All-solid-state Al-air batteries with polymer alkaline gel electrolyte[J]. *J Power Sources*, 2014, 251:470-475.
- [23] JAYAPRAKASH N, DAS S K, ARCHER I. A. The rechargeable aluminium-ion battery[J]. *Chem Commun*, 2011,47(47):12610-12612.
- [24] JIANG T, CHOLLIER B M J, DUBE G, et al. Electrodeposition and surface morphology of aluminium from aluminium chloride (AlCl₃)-1-ethyl-3-methylimidazolium chloride ([EMIm]Cl) ionic liquids [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2006,201 (1/2):1-9.
- [25] WANG J M, WANG J B, SHAO H B, et al. Corrosion and electrochemical behaviors of pure aluminum in novel KOH-ionic liquid-water solutions[J]. *Mater Corros*, 2009,60(12):977-981.
- [26] WANG J B, WANG J M, SHAO H B, et al. The corrosion and electrochemical behavior of pure aluminum in additive-containing alkaline methanol-water mixed solutions[J]. *Mater Corros*, 2009, 60(4):269-273.
- [27] WANG J B, WANG J M, SHAO H B, et al. The corrosion and electrochemical behaviour of pure aluminium in alkaline methanol solutions[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2007,37(6): 753-758.
- [28] SHAO H, WANG J, WANG X, et al. Anodic dissolution of aluminum in KOH ethanol solutions[J]. *Electrochem Commun*,2004, 6(1):6-9.
- [29] JAYASHREE R S, GANCS L, CHOBAN E R, et al. Air-breathing laminar flow-based microfluidic fuel cell[J]. *J Am Chem Soc*, 2005,127(48):16758-16759.
- [30] JAYASHREE R S, EGAS D, SPENDELOW J S, et al. Air-breathing laminar flow-based direct methanol fuel cell with alkaline electrolyte[J]. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2006,9(5): A252-A256.
- [31] BRUSHETT F R, JAYASHREE R S, ZHOU W P, et al. Investigation of fuel and media flexible laminar flow-based fuel cells[J]. *Electrochimica Acta*, 2009,54(27):7099-7105.
- [32] JAYASHREE R S, YOON S K, BRUSHETT F R, et al. On the performance of membraneless laminar flow-based fuel cells[J]. *J Power Sources*, 2010,195(11):3569-3578.
- [33] CHOBAN E R, WASZCZUK P, KENIS P J. Characterization of limiting factors in laminar flow-based membraneless microfuel cells[J]. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2005,8(7):A 348-A 352.
- [34] CHANG X, WANG J, SHAO H, et al. Corrosion and anodic behaviors of pure aluminum in a novel alkaline electrolyte [J]. *Acta Phys-Chim Sin*, 2008,24(9):1620-1624.

原文地址: <http://www.china-nengyuan.com/tech/160885.html>