铝空气燃料电池的研究进展

房振乾，刘文西，陈玉如

(天津大学材料科学与工程学院，天津300072)

摘要：论述了最近几十年来国内外铝空气燃料电池的发展概况。重点分析了铝空气燃料电池的特点，工作原理以及整个电池系统的研究进展。论述了铝空气燃料电池的市场应用及发展前景。

铝空气燃料电池是一种新型高能量化学电源[1]。该电池具有能量密度大，质量轻，材料来源丰富，无污染，可靠性高，寿命长，使用安全等优点[2-4]。因而在众多电池中脱颖而出，被世界各国普遍看好。美国、加拿大、前南斯拉夫、印度、挪威、英国、日本等国都在进行积极研究。由于成功的研制出良好性能的空气电极，使得铝空气燃料电池的研究取得了很大的进展。国外无论是在中、大功率还是小功率铝空气燃料电池方面都取得了很大的进展[5]。我国相对而言则起步较晚，研究机构也不多。其中哈尔滨工业大学于80年代开始从事铝空气燃料电池研究，于83年完成了阳极四元铝合金的研究工作，于90年代完成了3W中性铝空气燃料电池的样品研制[6]，93年研制出了1kW碱性铝空气燃料电池组[7]。天津大学在90年代初期成功的研制出了船用大功率中性电解液铝空气燃料电池组，并且一直在从事电动车用中小功率中性电解液铝空气燃料电池研究[8-10]，目前一些电池正在步入商业应用阶段。武汉大学在90年代对海水铝空气燃料电池也做了初步研究探索[11]。

但是近年来研究机构却越来越少，相关报道也极少。因此本文就目前国外铝空气燃料电池的研究情况进行分析研究报道。

1铝空气燃料电池的工作原理

铝空气燃料电池是用高纯铝（铝含量99.999%)或铝合金作阳极，用氧（空气)电极作阴极，用碱或盐作电解液。在放电过程中阳极溶解，空气中的氧被还原而释放出电能。依据电解液来看，可分为碱性（电解液是碱类)和盐性（电解液是盐类，一般是盐水)铝空气燃料电池。铝是地球上含量最丰富的金属元素，在元素分布上占第三位，全球铝的工业储量已超过2.5×10^{10} t。一个世纪以来，铝是世界上产量最大，应用最广的有色金属，1996年全球总产量达1.7×10^{7}t[12]。因此铝做阳极材料来源丰富。铝是一种活泼金属，它比金属锌、镁之类更有吸引力。因为铝的电化学当量很高，为2980Ah/kg，电极电位负，为除锂外质量比能量最高的金属，铝空气燃料电池的质量比能量实际可达到450Wh/kg，体积比能量小于铅酸电池，比功率为50～200W/kg[13]。铝反应时每个原子释放3个电子，而锌、镁仅释放2个，锂释放1个。

也就是说要产生相同数量的能量所需要的原料量，铝的最少。因此综合众多因素铝成为金属空气燃料电池阳极材料的最佳选择。图1显示了铝空气燃料电池与其它原电池系统：锌空气，锂圆柱型，锂离子，碱性，银，汞及锌-炭电池的比较，由图可知铝空气燃料电池具有最高的质量比能量密度和体积比能量密度，这一点与铝空气燃料电池具有极高的比功率密度是一致的。

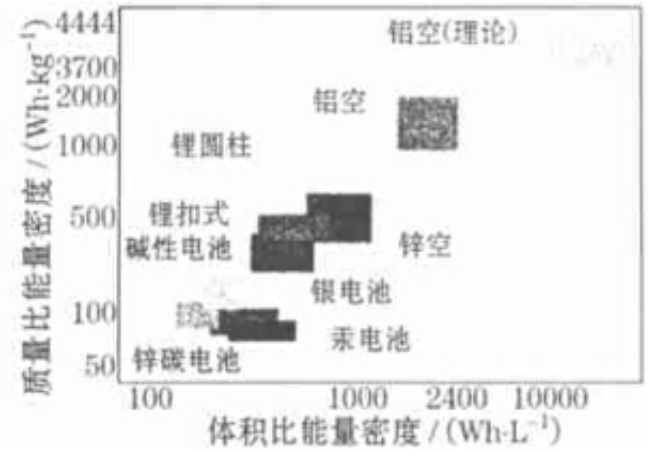

图 1　不同电池系统的能量储存能力比较图

电解液不同，铝空气燃料电池的反应机理亦不同。

碱性条件下电池反应：

阳极反应（铝电极氧化反应），铝溶解放出电子反应：

$$Al + 4OH^- \Rightarrow AlO_2^- + 2H_2O + 3e^-$$

或 $Al + 4OH^- \Rightarrow Al(OH)_4^- + 3e^-$

阴极反应（氧电极还原反应），气体扩散阴极的电子反应：

$$O_2 + 2H_2O + 4e^- \Rightarrow 4OH^-$$

电池电极的总反应为：

$$4Al + 3O_2 + 6H_2O + 4OH^- \Rightarrow 4Al(OH)_4^-$$

盐性条件下电池反应为：

阳极反应：

$$Al + 3OH^- \Rightarrow Al(OH)_3 + 3e^-$$

阴极反应：

$$O_2 + 2H_2O + 4e^- \Rightarrow 4OH^-$$

电池电极的总反应为：

$$4Al + 3O_2 + 6H_2O \Rightarrow 4Al(OH)_3$$

但是两种条件下都存在如下腐蚀反应：

$$2Al + 6H_2O \Rightarrow 2Al(OH)_3 + 3H_2$$

由于铝金属的腐蚀反应，生成氢气，因此必须对电池系统进行安全处理，预留排气孔等处理。

一般盐性条件下铝空气燃料电池与碱性铝空气燃料电池的区别主要体现在反应产物，电压及功率上。盐性条件下，电压低适用于中小功率应用；而碱性条件下，电压高，既可适用于小功率，也可适用于中高功率应用如作电动汽车电源等。盐性条件下，反应产物为不可溶的三水铝石凝胶，目前通过在电解液中添加特殊的抑制剂，使胶体以结晶化粉

末形式从阳极上剥
落下来，从而不影响电池反应进行。
而在碱性条件下反应产物为可溶的$Al(OH)^-_4$
没有沉淀问题，因此比盐性铝空气燃料电池在设计上要简单的多，辅助设施要少得多。

2铝空气燃料电池的研究进展

2.1铝阳极的研究进展

铝空气
燃料电池采用高纯
铝或铝合金作电池阳极材料。本质上
铝是耐侵蚀的，在其表面会自然形成一层Al_2O_3
保护薄膜，其抑制了铝的氧化失电子反应。由于表面氧化膜的存在，即使在开路条件下，铝的大部分电势也会因阳极极化而损失掉[14]。

并且在碱性条件下，铝阳极很容易腐蚀，在开路条件下，腐蚀速度会随着阳极的溶解而逐渐增大。同时铝中杂质存在所产生的电化学
局部电池，使铝在水溶液中的腐蚀反
应会伴随氢气的产生，提出了安全处理问题[15]
。因此应用在燃料电池中，铝必须在电池反应中表现很好的电化学活性，即具有低的腐蚀速度，低的阳极过电压和低的阳极腐蚀电势[16]。上述问题一般可以通过高纯铝(99.999%)与其它性能优越的金属元素合金化得以解决[17]。

现在已经发展到了由二元合金到添加七元甚至更多的程度，从而使铝阳极的性能大为改观。添加这些元素的目的是降低阳极的自溶腐蚀速度，改善铝的极化性能，提高阳极的电化学性能。我国哈尔滨工业大学早在83年就完成了四元铝合金的研究工作，成功的应用于3W铝空气燃料电池的研究。

之后九十年代又成功的研制出了新型五元铝合金，该合金性能优良，使铝电极在较宽的电流密度范围内具有较负的电位。在国外如印度，美国电技术研究公司和加拿大铝公司(1998年成立的)在这方面的研究取得了很大的进展。印度87年研究
出的四元合金性能
十分不错，该四元合金组成为Al-4%Z
n-0.025%In-0.1%Bi，腐蚀速度为$0.498mgcm^{-2}min^{-1}$
，开路电压为-1.450V，在$150mAcm^{-2}$时开路电压为-1.157V，$150mAcm^{-2}$
时阳极效率为97%。并且其合金只是基于纯度为97%的商业铝，若为高纯铝合金，其性能将更加优越[18]。

通过在铝中添加少量铟、锰、镁、银、铊、镓或铋等形成的合金，可以使铝阳极具有很高的性能。目前普遍采用99.999%的高纯铝，合金中的杂质极少在10^{-5}
范围内，影响可以忽略。对于碱性铝空气燃料电池，发展到电解液中添加缓蚀剂。目前已经由单一缓蚀剂如柠檬酸盐，锡酸盐，$In(OH)_3$，K_2MnO_4，CaO，BiO^-_3，$Ga(OH)^-_4$等发展到了复合缓蚀剂如Na_2SnO_3+$In(OH)_3$

[19-22]

，系统的研究了不同缓蚀剂体系对不同等级铝阳极及其合金阳极行为及腐蚀速度的影响和作用机理。对于中性铝空气燃料电池，已经发展到通过往电解液中加入特殊的抑制剂来消除反应产生的凝胶状物质三水铝石。由于凝胶状物质的产生，它会粘附在阳极的表面，阻止电极反应，从而降低了反应速率及阳极效率。

通过加入特殊的抑制剂如SnO^{-2}_3[19]
于电解液中，以抑制剂为晶核，使三水铝石以晶状粉末形式存在，这样自然沉淀于电解液的底层，从而消除了凝胶物质的不良影响，提高了反应速率，使铝阳极表现很好的性能。图2是一实际应用的铝空气燃料电池及其铝阳极极板。
其阳极板形状为近似楔形，
这与前南斯拉夫A.R.DESPIC教授所研究的可消耗的楔形
阳极[23]
的机理是一致的，
提高了铝阳极的利用率。为了优化铝

阳极的性能，又发展出了圆顶型的铝阳极版[24]，应用该形状的铝阳极板的海水铝空气燃料电池具有如下性质：放电过程中具有不变的阳极表面积；始终保持不变的阳极阴极距离；最小的阳极表面积与体积比，使自放电最小化；同时反应的凝胶产物能够随时被海水冲走而不会粘在电池表面。该种电极的研制成功，使得铝空气燃料电池的海下作业实际应用变为现实。

综上所述目前各国对铝阳极的研究技术比较成熟，对高纯铝及其合金的合理配比及作用机理的研究也较多。如天津大学对铝合金阳极活化机理研究进展的报道[13]就很有实际意义。这些将十分有利于铝空气燃料电池的发展。

2.2阴极的研究进展

铝空气燃料电池的高度发展得益于高性能氧(空气)电极的研究。氧电极的作用是还原氧。特点是还原氧时必须有催化剂。电化学原理如下：

$$O_2 + H_2O + 2e^- \Rightarrow OH^- + HO_2^-$$

过氧化氢离子在催化剂的作用下将发生化学反应分解为氧气和氢氧根离子

$$HO_2^- \Rightarrow O_2 + OH^-$$

由上述反应总括起来即为氧电极的反应：

$$O_2 + 2H_2O + 4e^- \Rightarrow 4OH^-$$

理论上一些过渡元素可以作为很好的催化剂[25]实践中证明银、铂和锰等可作为反应的有效催化剂。由于氧在水溶液中的溶解度和扩散速度都很小，因而两相电极的电流密度小。随着有机粘接材料如聚四氟乙烯和先进制膜技术的发展，目前开始使用三相气体扩散电极[26]。图3是一盐性铝空气燃料电池结构简图。

这种三相气体扩散氧电极的结构简图如图4所示。

主要由防水透气层，催化层和导电层组成。

防水透气层主要由憎水材料聚四氟乙烯组成，加入成孔剂如Na_2SO_4，使其中形成大量毛细气孔，从而阻止了电解液的泄漏，而允许空气中透过毛细孔进入电解液内。

催化层由催化剂及其载体，聚四氟乙烯构成，是电极反应的场所。氧在这里被还原。

导电层是阴极电子集流器，同时也可以增加阴极的机械强度，一般是镍网或镀镍的铜网。

美国电技术研究公司及加拿大铝公司把研究的重点放在氧（空气)电极的催化剂及电极结构上，并取得了新的进展，高功率汽车用动力电池已经实用化。据报道加拿大铝公司的铝空气燃料电池与铅酸电池相比较可以使汽车的运行路程从75km提高到300km，能量密度是铅酸电池的7倍以上，并且所占空间仅为铅酸电池的1/7。

由于氧（空气)电极的研究一直是制约铝空气燃料电池发展的瓶颈所在。因此高性能的氧空气电极的研究对于铝空气燃料电池的深入发展起着至关重要的作用。

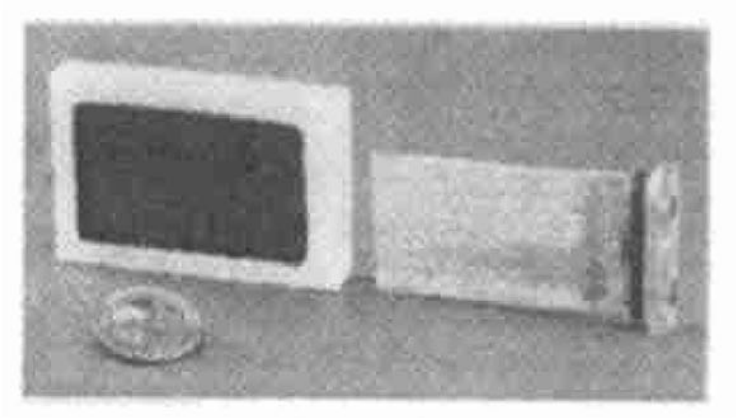

图 2　铝空气燃料电池样板

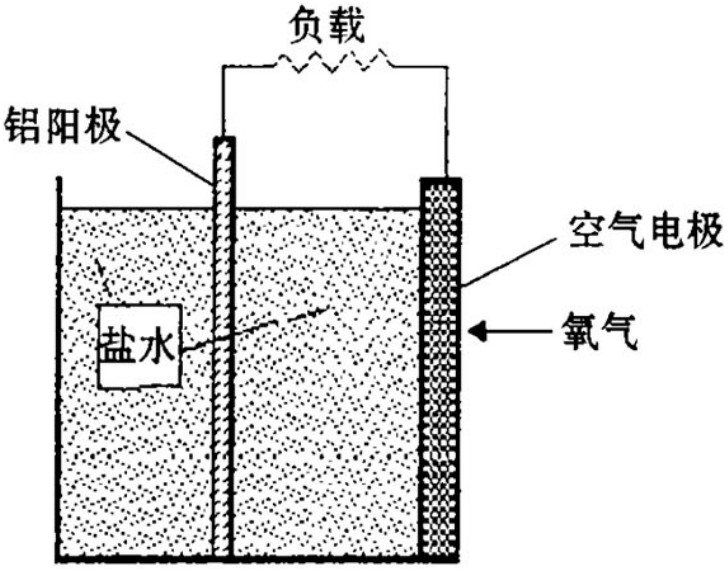

图 3　盐性铝空气燃料电池结构简图

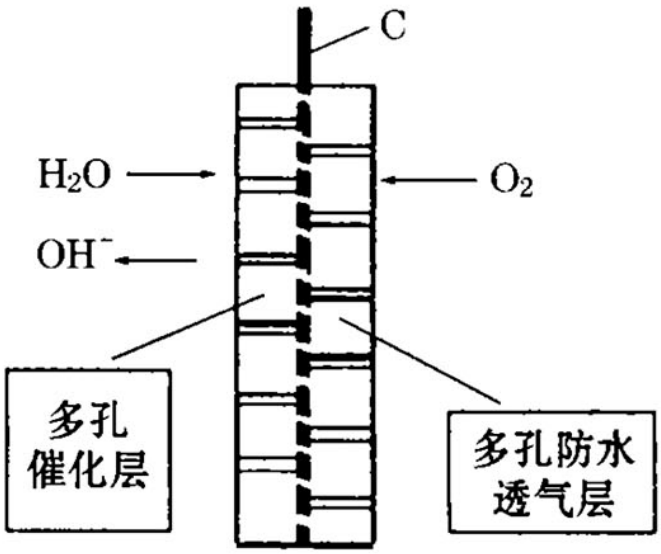

图 4　三相气体扩散电极结构简图

3铝空气燃料电池的应用研究进展

虽然铝空气燃料电池已经取得了很大的发展，但是目前仍未能实现商业化。主要原因在于一些相关技术仍未十分成熟，仍然存在一些问题没有解决。一般的中、高功率大型铝空气燃料电池组或电池堆都需要空气循环系统和电解液循环系统。对于空气循环系统主要是如何降低空气中的CO_2，以消除空气电极上的碳酸盐的生成，提高电极性能。虽然银、铂有很好的催化作用，但是存在着催化剂中毒及失效问题，而且价格也比较昂贵，对于商业实用化也是一大障碍。同时四甲氧基卟啉络钴存在着失钴问题及空气循环系统的设计问题。因此必须开发质优价廉的新型催化剂如MnO_2等，并且采用纳米技术也是很重要的研究课题。对于电解液循环系统虽然可以添加特殊的抑制剂，使三水铝石结晶沉淀，以便分离后电解液继续使用，但是分离装置及其进程仍不得而知，系统研究报道也没有。更何况国内关于铝空气燃料电池的相关研究，报道极少，因此远远落后于国外对铝空气燃料电池的研究。

目前国外对于如何解决上述问题已经取得了显著的成果。使得铝空气燃料电池的应用范围越来越广泛。早在80年代，美国加利福尼亚州制成的铝空气燃料电池作动力的电动汽车，补充一次燃料可以行驶1600km。前南斯拉夫贝尔格莱德大学的A.R.Despic教授与合作者研制的铝空气燃料电池汽车，补充一次铝电极，也可以行驶1600km[27]。

作为汽车用动力电源是铝空气燃料电池的一个主要应用。目前加拿大铝公司在这方面取得了长足的进展，该公司的车用动力电源的性能如前所述。

作为海上及军事应用，铝空气燃料电池也展示了其优越的性能优势。英国94年研制的海水铝空气燃料电池采用聚四氟乙烯Co_3O_4/C氧还原阴极，于海下环境操作该电池超过一年以上，能量密度为1008Wh/kg[28]，远远高于其他原电池系统。因此该领域应用前景广泛。

铝空气燃料电池的另一个主要应用，也是新闻及媒体广泛关注的应用，是作为手机及膝上电脑的便携式电源。也被称为‘个人电源’。据报道该种铝空气燃料电池能量密度是锂离子电池的75倍以上。加拿大铝公司在这方面上取得了很大的研究成果。目前该公司公布了一种新产品，使手机通话时间达到8h，并且备用时间接近6天[29]。该公司致力于优化产品欲使通话时间达到25h，备用时间达十天以上。目前加拿大TrimolGroup公司称该公司将于2002年春推出该公司的新一代铝空气燃料电池，使手机通话时间达24h或备用时间达到一个月。该种手机电池能量将是同尺寸锂离子电池的13倍。而且该公司研究的膝上电脑用铝空气燃料电池预计可以使用12h到24h，而用锂离子电池一般只能用30min到几个小时。图5是依据Nokia6000系列所用的手机电池性能比较图，由图可知铝空气燃料电池具有最好的容量性能12000mA·h，而锌空气电池和锂离子电池的容量分别为3500mA·h，900mA·h。

表1是加拿大TrimolGroup公司所设计的膝上电脑的便携式铝空气燃料电池的设计说明，由表中可知道，无论是从电池容量，还是从实际尺寸及工作环境条件等来看，该种电池的性能都是十分优越的。因此铝空气燃料电池在‘个人电源’方面的应用前景将是空前广大的，将来的发展也是必然的。

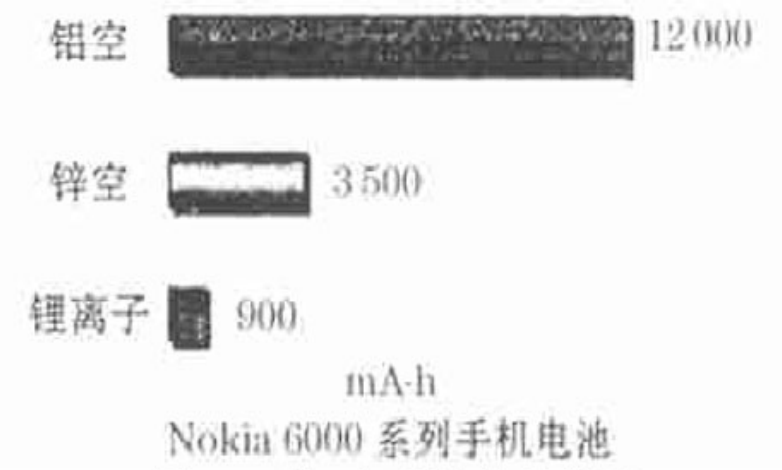

图 5　手机电池性能比较图

表 1　铝空气燃料电池设计性能指标图[30]

计算机便携式铝空电池设计说明书	
能量/ Wh	200
容量/ Ah	16
工作电压/ V	12
功率/ W	
名义	15
最大	30
峰值	45
能量密度	
质量比能量/ （Wh·kg^{-1}）	450
体积比能量/ （Wh·l^{-1}）	700
重量/ kg	0.450
工作温度	-20 ℃～+60 ℃
储存温度	-45 ℃～+80 ℃
外观尺寸 （l ×w ×h） mm	180 ×70 ×20

其它的潜在应用是无电、供电不足或是高电价地区，铝空气燃料电池都可以满足要求。同时也可以作为内燃机发电机的替代产品，以消除空气污染。国外的Voltek公司主要研制便携式电源，该公司设计生产的称为‘FuelPak’的产品，主要应用于应急电源，潜艇作业以及叉车等动力电源。

对于铝空气燃料电池的市场前景，Trimol公司预测如下。到2006年全球将有14～18亿移动电话用户，将耗用18～21.6亿支电池，手机用电池的销售额将达到1080亿美元，金属空气燃料电池将占6%的市场份额；到2006年全球将有1.51亿台便携式摄像机，25.8亿美元的市场，金属空气燃料电池将占12%的市场。同时膝上电脑为铝空气燃料电池的发展提供了另一个更加有吸引力的市场，到2006年全球将有2.4亿台膝上电脑，金属空气燃料电池预计将占有4%的市场份额。因此金属空气燃料电池的市场前景广阔，在未来几年内将取得更大的突破。

在国内发展铝空气燃料电池更是意义重大，市场广泛。在电动汽车方面，我国各重大城市汽车众多，空气污染严重，为铝空气燃料电池的发展提出了必要的课题，应该大力发展生态车。另一方面我国移动通讯事业飞速发展，手机电池市场广大，同时个人电脑的数量也急剧上升，因此发展高效电池势在必行。综合世界各国的发展，结合我国的实际国情，在我国大力发展铝空气燃料电池是十分必要的。

参考文献：

[1]Li Jing hong.Metal/air fuel cell[R].21 st Century Fuel Cell Technology International Forum，2001.190-191.

[2]选准蓄电池 避免走弯路[J].广东农机，1998，3：7- 9.

[3]Gregory D P.金属空气电池（上)[J].电池，1985，50(1)：20-32.

[4]Gregory D P.金属空气电池（下)[J].电池，1985，51(2)：20-29.

[5]Status of the aluminum/air battery technology[J].Elec-trochem Soc，1992，11：584-598.

[6]史鹏飞等.三瓦铝-空气电池的研究[J].电池，1992，22 (4)：152-154.

[7]史鹏飞等.1千瓦铝空气电池的研究[J].电源技术，1993，1：11-17.

[8]蒋太祥等.铝空气电池氧电极催化剂的工艺研究[J].电源技术，1994，2：23-27.

[9]刘稚惠等.静止电解液中性铝空气电池设计[J].电源技术，1992，5：6-8.

[10]刘稚惠等.船用大功率静止中性电解液铝空气电池组研究[J]1电源技术，1993，6：27-32.

[11]汪振道等.海水铝空气燃料电池[J].电源技术，1997，21 (3)：106-113.

[12]张曦等.铝化学电源研究进展[J].现代化工，1998，10：9-11.

[13]秦学等.铝合金阳极活化机理研究进展[J].电源技术，2000，24 (1)：33-37.

[14]Brown O R，Whitley J S.Electrochemical behavior of a-luminum in aqueous caustic solutions[J]. Electrochemica Acta，1987，32 (4)：545-556.

[15]Hori Y，Takao J，Shomon H 1 Aluminum alloys for alu-minumprimary cell[J].Electrochemica Acta，1985，30 (9)：1121-1124.

[16]Wilhelmsen W，Arnesen T，Hasvold Q，Stqrksen N J.The electrochemical behavior of Al-In alloys in alkaline electrolytes[J].Electrochemica Acta，1991，36 (1)：79-85.

[17]史鹏飞等.新型铝合金阳极及其在碱性溶液中的电化学行为[J].电源技术，1992，6：5-9.

[18]Sheik Mideen A，Ganesan M，Anbuklandain Athan M，et al.Development of new alloy of commercial aluminum with

zinc，indium，tin，and bismuth as anodes for alka-line batteries[J].Power Sources，1987，27：233-244.

[19]Albert H N，Anbukulandainathan M，Ganesan M，et al.

Characterisation of different grades of commerciallypure a-luminum as prospective galvanic anodes in saline and alka-line battery electrolyte[J].Applied Electrochemistry，1989，19：547-551.

[20]Macdonald D D，English C.Development of anodes for

aluminum/air batteries solution phase inhibition of corro-sion[J]. Applied Electrochemistry，1990，20：405 -417.

[21]Kapali V，Venkatakrishna Iyer S，Balaramachandran V，et al.Studies on the best alkaline electrolyte for aluminum/air batteries[J].Power Sources，1992，39：263 -269.

[22]Gnana Sahaya Rosilda L，Ganesan M，et al.Influence of inhibitors on corrosion and anodic behavior of different of a-luminum in alkaline media[J].Power Sources，1994，50：321-329.

[23]Despic A R.Design characteristics of an aluminum air battery with consumable wedge anodes[J].Applied Electrochemistry，1985，15：191-200.

[24]Shen P K，Tseung A C C.Design of a dome shapes alu-minum water battery[J].Applied Electrochemistry，1994，24：145-148.

[25]李春鸿.稀土元素在燃料电池中的应用[J].电源技术，1992，3：24-28.

[26]唐伦成等.碱性燃料电池高效表面催化层的研究[J].电源技术，1995，19(1)：54-57.

[27]Despic A R，Milanovic P D.Aluminum-air battery for electric vehicles[R].Rec Trav Inst Sciences Techniques Academic Serial Sciences Arts，1979，12(1)：1-18.

[28]Shen P K，Tseung A C C.Development of an alu-minum/sea water battery for subsea applications[J].Pow-er Sources，1994，47：119-127.

[29]Talk，talk，talk：“ green power ” aluminum/air fuel cell boosts phone use time to 8 hours[R].Fuel Cell Industry Report，2000.1(1)

[30]Metal/air FC makes progress[R]1 Fuel Cell Industry Report，2001.2(3)

原文地址：http://www.china-nengyuan.com/tech/98196.html