第 49 卷第 7 期　　硅　酸　盐　学　报　　Vol. 49，No. 7
2021 年 7 月　　JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY　　July，2021
http://www.gxyb.cbpt.cnki.net　　DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20200880

热处理工艺对 Al—In—Mg—Sn—Ce 阳极材料性能的影响

赵天宇[1]，谢　刚[1,2,3]，杨亚刚[1]，俞小花[1]，李荣兴[1]，李永刚[4]，沈庆峰[1]

(1. 昆明理工大学冶金与能源工程学院，昆明 650093；2. 昆明冶金研究院有限公司，昆明 650503；
3. 共伴生有色金属资源加压湿法冶金技术国家重点实验室，昆明 650503；4. 云南铜业科技发展股份有限公司，昆明 650101)

摘　要：制备了 Al—In—Mg—Sn—Ce 五元铝合金阳极，通过极化曲线(Tafel)、电化学阻抗(EIS)、自腐蚀速率、放电性能等研究手段，研究了不同热处理工艺对铝合金阳极电化学性能及自腐蚀性能的影响；用电子探针显微分析仪对合金放电后的元素成分和表面微观形貌进行检测，并探讨了热处理工艺对铝阳极组织结构的影响。结果表明，退火处理对冷轧过的合金表面析出物的数量和大小有一定影响，提高了铝合金的电化学活性和耐蚀性。此外，在 350 ℃保温 6 h 的退火条件下，Al—In—Mg—Sn—Ce 合金阳极材料在实际使用过程中具有出色的放电性能，与其他退火温度条件相比，相关的性能参数得到了极大的改善。350 ℃保温 6 h 退火条件下的铝合金阳极在 40 mA/cm^2 和 100 mA/cm^2 电流密度放电时，能量密度最高，其能量密度分别为 4 837.64 Wh/kg 和 3 283.62 Wh/kg。

关键词：铝空气电池；热处理；铝阳极
中图分类号：TU528　　**文献标志码：**A　　**文章编号：**0454–5648(2021)07–1500–10
网络出版时间：2021–06–25

Influence of Heat Theat Treatment Process on Properties of Al—In—Mg—SnCe Anode Material

ZHAO Tianyu[1], *XIE Gang*[1,2,3], *YANG Yagang*[1], *YU Xiaohua*[1], *LI Rongxing*[1], *LI Yonggang*[4], *SHEN Qingfeng*[1]
(1. Faculty of metallurgy and energy engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;
2. Kunming Metallurgical Research Institute Co., Ltd., Kunming 650503, China; 3. State key laboratory of Common associated non-ferrous metal resources pressure hydrometallurgy technology, Kunming 650503, China; 4. Yunnan Copper Technology Development Co. Ltd., Kunming, 650101, China)

Abstract: An Al—In—Mg—Sn—Ce alloy anode was prepared. The effect of annealing condition on the electrochemistry properties of the alloy anode was analyzed *via* the measurements of hydrogen evolution rate, polarization curve, electrochemical impedance and constant current discharge. The microstructure and corrosion morphology of the alloy anode were determined by electron probe microanalyzer and scanning electron microscopy. The results show that the annealing treatment has a certain effect on the number and size of precipitates on the alloy surface, thus improving the electrochemical activity and corrosion resistance of the alloy anode. Also, the Al—In—Mg—Sn—Ce alloy anode material has an excellent discharge performance in an actual use process when the annealing condition is 350 ℃and 6 h. Tthe energy density is the maximum value, and its energy density is 4 837.64 W·h/kg and 3 283.62 W·h/kg when the aluminum alloy anode is discharged at the current density of 40 mA/cm^2 and 100 mA/cm^2, respectively.

Keywords: aluminum-air battery; heat treatment; aluminum anode

铝–空气电池是金属燃料电池的一种，理论能量密度高达 8 200 Wh/kg。铝具有产量大、可回收再生产、成本较低、化学活性适中等优点[1–2]，使得铝空气电池已经有一定商业应用，且有望得到进一步应用和发展[3–6]。目前，铝空气电池研究包括 3 个部分：选择合适阳极[7]，高催化活性阴极[8–9]和最有效电解

收稿日期：2020–11–25。　修订日期：2021–01–05。
基金项目：国家自然科学基金面上项目(No.51774160)：铝空气电池合金阳极电化学性能研究；云南省科技人才和平台计划项目(2017HA012)；云南省万人计划(YNWR-QNBJ-2018-327)。
第一作者：赵天宇(1995—)，男，硕士研究生。
通信作者：沈庆峰(1976—)，男，博士，讲师。

Received date: 2020–11–25.　**Revised date:** 2021–01–05.
First author: ZHAO Tianyu (1986–), male, Master candidate.
E-mail: 1252603960@qq.com
Correspondent author: SHEN Qingfeng (1971–), male, Ph.D., Lecturer.
E-mail: 48149079@qq.com

液[10]。铝阳极在碱性体系中易于与水发生还原反应，这样会导致阳极自腐蚀，严重限制了铝空气电池的发展。为了消除这个缺陷，通过向铝中添加 Ga、In、Mg、Sn、Zn、Pb、Bi 等析氢过电位高的活化元素，这些活化元素可以降低阳极材料的自腐蚀速率、提高阳极活性[11−12]。与铝相比，这些活化元素主要是高比重和低熔点，铸造时容易偏析，偏析造成的合金成分不均匀性会增加微电池腐蚀，加重合金阳极自腐蚀，降低阳极电流效率[13]。铝阳极铸造后在经过冷加工，铝阳极的结构将处于亚稳态，内部能量将增加，强度和硬度将增加，并且结构将变为纤维状。因此，通常需要对铝阳极进行均质化处理以减少铸造过程出现的缺陷[14−15]。回复与再结晶的基本过程和主要目的是在高温下使合金内部原子扩散进行消除铸锭组织的晶内偏析，从而将晶内化学成分均匀，使组织接近平衡状态，改善多相合金中第二相的形状和分布特征，改进合金的电化学性能[16]。

本研究以掺入质量分数为 Mg 0.5%、In 0.025%、Sn 0.06%、Ce 0.02%合金元素的铝合金为阳极，进行不同条件的退火热处理工艺，并用电化学阻抗法、析氢腐蚀测试、电流−电位曲线、恒放电试验和表面微观形貌进行表征，分析退火处理中回复、再结晶过程对铝合金阳极材料的显微组织、析氢腐蚀速率和电化学性能的影响，并确定最佳热处理工艺。

1　实验

1.1　电极制备

用分析天平称量合金元素(其中铝合金成分为 Al—0.025In—0.5Mg—0.06Sn—0.02Ce)并用铝箔包好。铝块在室温下放入中频炉中，直接加热到 760 ℃，并加入铝箔包好的合金元素，待其熔化后用石墨棒搅拌均匀，再保温 10 min 使各元素扩散均匀，保温完成立即将熔体倒入石墨模具中铸造并自然冷却至室温。然后，将合金铸锭冷轧成 2 mm 厚，再将 2 mm 厚的合金板切成 10 块，对切割后的各板材分别按照表 1 的退火指标进行退火处理，随后将合金板剪切成 1 cm×2 cm 和 1 cm×1 cm 的小板，对其电化学性能、腐蚀速率、放电性能进行测试。

表 1　退火工艺指标

Table 1　Annealing process index

Annealing temperature/℃	Annealing time/h			
300	3	6	10	15
350	3	6	10	
400	3	6	10	

1.2　电化学性能测试

室温(25±3 ℃)下用瑞士万通 PGSTAT—204 电化学工作站进行电化学测试，使用的是三电极系统，三电极系统中辅助电极为铂片电极。参比电极为饱和 Hg/HgO (1M KOH)电极。工作电极为不同退火温度制备的铝合金阳极，其工作面积为 1 cm^2，非工作表面涂覆环氧树脂，用砂纸对工作面进行打磨，然后用蒸馏水清洗，滤纸干燥。在 4 mol/L NaOH 电解液中进行开路电位、Nyquist 曲线和电位极化曲线测量。极化曲线电压范围为 −2~−1 V，扫描速率为 1 mV/s。Nyquist 曲线频率范围 0.1~10^5 Hz，测试信号为 10 mV 的正弦波，数据拟合软件为瑞士万通 Nova2.13。

1.3　腐蚀速率测定

取 1 cm×1 cm 各编号的样品，用砂纸打磨，蒸馏水清洗、吹风干燥，干燥后称量各试样质量，用失重法测定 4 mol/L NaOH 溶液中退火处理后的 Al—In—Mg—Sn—Ce 合金平均自腐蚀速率，腐蚀时间为 1 h，反应结束后，取出试样用蒸馏水清洗、干燥称重。对样品平均自腐蚀速率进行计算，计算公式如式(1)。

$$v=(m_0-m_1)/At \tag{1}$$

式中：v 为平均自腐蚀速率($g\cdot cm^{-2}\cdot h^{-1}$)；$m_0$ 为试样原始质量(g)；m_1 为腐蚀后重量(g)；A 为试样表面积(cm^2)；t 为浸泡时间(h)。

1.4　放电性能测定

由各热处理工艺所得的铝合金阳极板、特制的空气电极及 4 mol/L NaOH 溶液组装成电池，阳极工作面积为 1 cm^2，阴极的有效工作面积为 9 cm^2。用蓝电测试系统 CT2001 在电流密度为 40 mA/cm^2 和 100 mA/cm^2 的条件下进行了 1 h 的恒流放电测试。室温下测量放电电压、测量阳极质量损失后，计算恒流放电时能量密度和阳极效率，计算公式如(2)和式(3)。

能量密度和阳极效率的计算公式如下[17]：

$$w=\frac{\sum UjSt}{60W_0} \tag{2}$$

$$\eta=\frac{\omega}{8300}\times 100\% \tag{3}$$

式中：w 为能量密度(Wh/kg)；j 为电流密度(mA/cm^2)；W_0 为实际损失质量(g)；U 为对应电流密度的放电电压(V)；S 为阳极板的有效面积(cm^2)；t 为放电时间(min)。

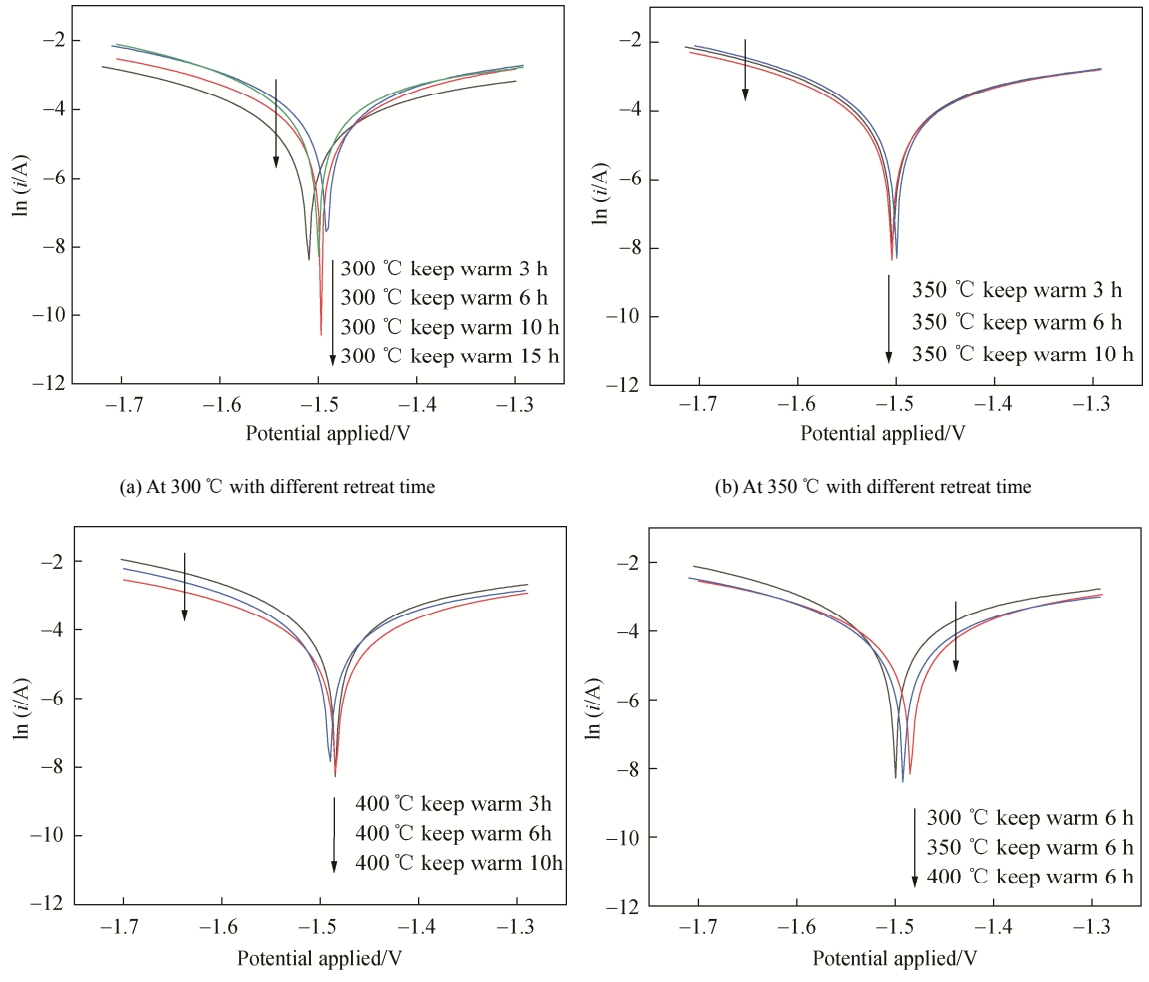
1.5 表面微观形貌分析

采用尺寸为 1 cm×1 cm 试样镶样，制成金相样品，用砂纸进行逐级抛光，然后用电解抛光+阳极覆膜工艺制备铝合金阳极金相样品，用 4XC—TX 金相显微镜观察微观组织。采用日本岛津 EPMA—1 720 电子探针显微分析仪(EPMA)的波长色散光谱分析仪(WDS)和扫描电子显微镜(SEM)对合金放电后的基体及偏析相元素成分和表面微观形貌进行检测。

2 结果与讨论

2.1 不同退火工艺阳极电化学性能分析

2.1.1 阳极极化曲线分析 图 1 为不同退火工艺得到的铝合金阳极的 Tafel 曲线。由图 1 可知，热处理工艺对阳极的腐蚀电位影响较弱，不同工艺处理的阳极腐蚀电位都稳定在–1.507~ –1.481 V 之间。由表 2 可见，热处理工艺对阳极的腐蚀电流密度和极化电阻影响较大。在 300 ℃，随着退火时间的延长，阳极的极化电阻逐渐降低，腐蚀电流密度出现波动性增长，波动的阳极退火时长为 6 h，这一现象可能是因为阳极在 0~3 h 阶段，由于退火的温度低时间短，阳极的组织结构没有发生大变化；当退火时长延长到 6 h 时，阳极的组织结构开始由轧制时的纤维状向亚晶粒回复，内应力撤去，此阶段阳极组织较为松散混乱，容易腐蚀，故腐蚀电流密度较大，随后随着晶粒的逐渐成型和长大以及合金元素和杂质元素的析出，阳极的极化电阻逐渐变小，腐蚀电流密度逐渐变大，另外 2 个退火温度也符合这一现象。同时发现随着退火温度的升高，阳极组织转变的速率也逐渐加快，经过合适退火时长和退火温度最终达到最大值。其中，300 ℃保温 15 h、350 ℃保温 6 h 和 400 ℃保温 3 h 对应的阳极自腐蚀速率相近，3 种退火工艺所得的阳极组织结构相近。



(a) At 300 ℃ with different retreat time

(b) At 350 ℃ with different retreat time

(c) At 400 ℃ with different retreat time

(d) At different annealing temperatures in 6 h

图 1 不同退火工艺各阳极极化曲线

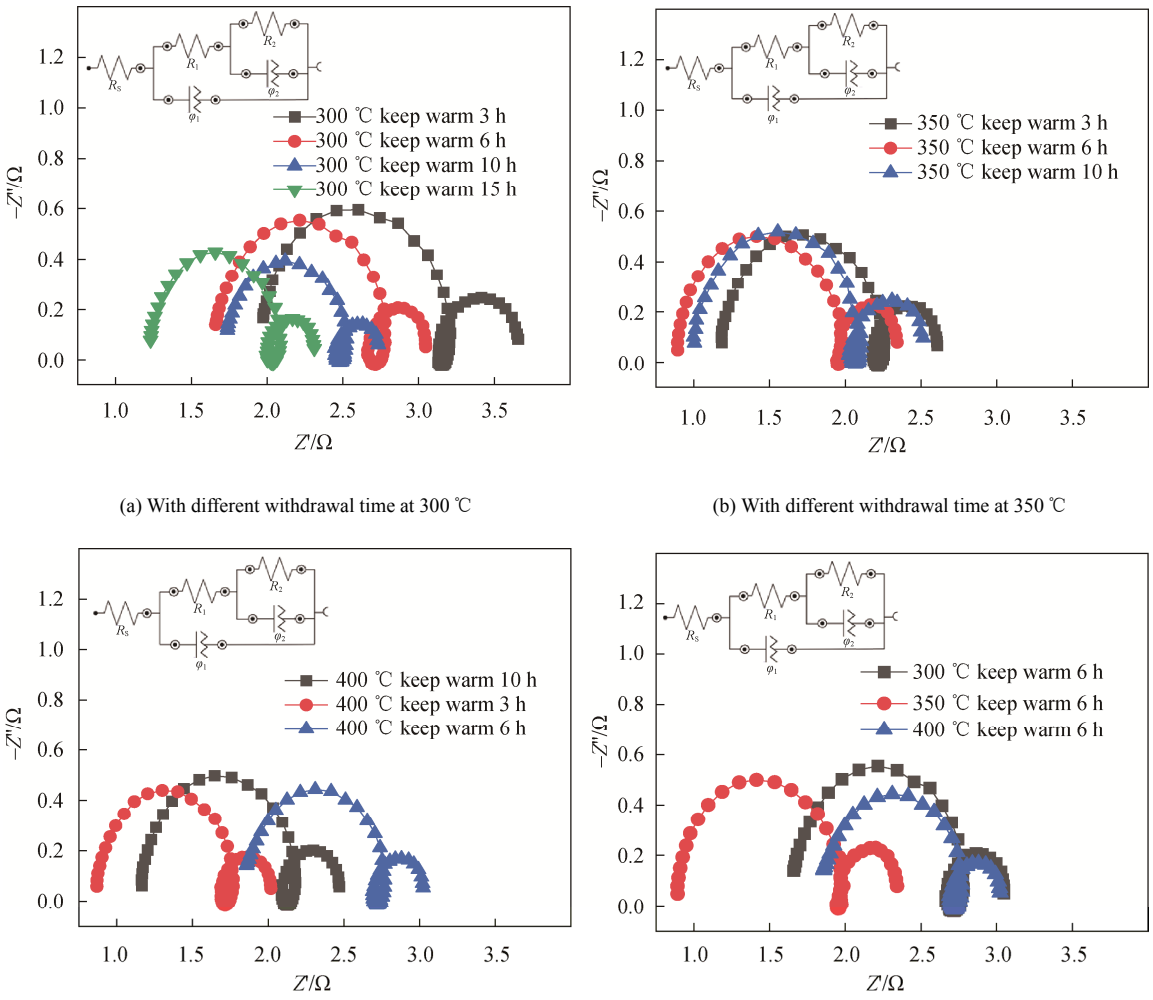
Fig. 1 Polarization curves of each anode in different annealing processes

表 2　不同退火工艺各阳极极化曲线拟合参数

Table 2　Fitting parameters of each anode polarization curve for different annealing processes

Annealing processes	E_{corr}/V	j_{corr}/(A·cm^{-2})	Polarization resistance/Ω
300 ℃ keep warm 3 h	–1.507	0.118	3.783
300 ℃ keep warm 6 h	–1.489	0.173	3.013
300 ℃ keep warm 10 h	–1.495	0.160	2.860
300 ℃ keep warm 15 h	–1.490	0.224	2.257
350 ℃ keep warm 3 h	–1.506	0.195	2.508
350 ℃ keep warm 6 h	–1.501	0.224	2.223
350 ℃ keep warm 10 h	–1.504	0.194	2.367
400 ℃ keep warm 3 h	–1.483	0.210	1.953
400 ℃ keep warm 6h	–1.481	0.144	3.035
400 ℃ keep warm 10 h	–1.487	0.207	2.407

2.1.2　阳极阻抗分析　　图 2 为不同退火工艺得到的铝合金阳极的电化学阻抗曲线。由图 2 可知，阻抗曲线开始处的电阻是溶液电阻(R_s)，将曲线水平外推得到的电阻值是极化电阻(R_p)。极化电阻(R_p)包括薄膜电阻 R_f 和碱腐蚀引起的孔隙电阻 R_{por}=R_{ct}(电荷转移电阻)+R_{dl}(扩散层电阻)+R_a(所有其他累积种类，如腐蚀产物、任何现有分子或离子等)。第 1 个为高频电容环，其代表的是薄膜电阻 R_f，对应电阻值(R_1)和薄膜形成的非理想电容(CEP_1)；第 2 个为低频区电容环，其代表的是孔隙电阻 R_{por}，对应电阻值(R_2)和非理想电容(φ_2)。



(a) With different withdrawal time at 300 ℃

(b) With different withdrawal time at 350 ℃

(c) With different withdrawal time at 400 ℃

(d) At different annealing temperatures in 6 h

图 2　不同退火工艺各阳极阻抗曲线

Fig. 2　Impedance curves of each anode in different annealing processes

表 3 为该等效电路的拟合结果。由表 3 可知，最终退火工艺对阳极反应时的 R_s、R_p 的 R_f 和 R_{por} 部分都有影响，即合金元素对阳极表面氧化产生的薄膜层和阳极表面的反应都产生了影响。退火工艺使得阳极的 R_f 发生变化，300 ℃条件下随着退火时间的延长，阳极的 R_f 逐渐变小，即合金阳极的氧化

层薄膜逐渐变薄或氧化层的破损程度增加，这是因为在 300 ℃随热处理进行的时间越长，合金阳极的组织结构回复的程度越大，阳极在浇铸和轧制过程中过度氧化的氧化层被破碎包裹在新晶粒之间。350 ℃时各退火时长的阳极的 R_f 稳定在 1.05 Ω 左右，这是因为该阶段阳极可能处于同一种组织结构的转变；400 ℃时，各退火时长的阳极的 R_f 都比较小且 R_f 随着退火时间的延长逐渐增大，这是因为该退火温度较高，较高温度时退火时间的延长会加大阳极的氧化。退火工艺使得阳极的 R_{por} 变化最大，其最大值为 1.10 Ω，最小值为 0.24 Ω。这是因为阳极在热处理过程中阳极表面的孔隙率、阳极表面偏析相的数量和大小，以及偏析相和基体中微量元素和杂质元素的含量都在发生变化，这些因素的综合作用造成阳极反应过程中 R_{por} 的剧烈变化。R_{por} 和 R_f 的大小应根据阳极的自腐蚀性能和放电性能的综合结果来选择。

R_s 随着退火工艺的改变也产生了较大的变化，一般 R_s 是由电解液的电导率决定的，因此不同的热处理工艺对阳极溶解后脱落的合金元素在电解液中的存在形式也产生了影响，从而导致了溶液电导率的改变。

表 3 不同退火工艺各阳极阻抗曲线拟合参数

Table 3 Fitting parameters of each anode impedance curve for different annealing processes

Annealing processes	R_s/Ω	R_1/Ω	φ_1		R_2/Ω	φ_2	
			Y_0/(Ω^{-1}·cm^{-2}·s^n)	N		Y_0/(Ω^{-1}·cm^{-2}·s^n)	N
300 ℃ keep warm 3 h	1.956	1.218	1.72×10^5	1.009	0.458	5.65E–02	1.100
300 ℃ keep warm 6 h	1.647	1.086	3.21×10	0.065	1.100	2.00E–05	1.006
300 ℃ keep warm 10 h	1.716	0.781	3.25×10^5	0.988	0.241	9.18E–02	1.100
300 ℃ keep warm 15 h	1.230	0.818	2.10×10^5	1.031	0.259	7.38E–02	1.100
350 ℃ keep warm 3 h	1.178	1.047	2.34×10^5	0.997	0.387	6.18E–02	1.100
350 ℃ keep warm 6 h	0.902	1.056	2.07×10^5	1.017	0.384	6.05E–02	1.100
350 ℃ keep warm 10 h	1.006	1.066	4.38×10	0.061	1.100	2.07E–05	1.010
400 ℃ keep warm 3 h	0.874	0.855	2.85×10	0.067	1.100	2.10E–05	1.030
400 ℃ keep warm 6 h	1.843	0.898	6.46×10^2	1.100	0.285	2.87E–05	0.988
400 ℃ keep warm 10 h	1.163	0.979	3.26×10	0.058	1.100	2.15E–05	1.0153

2.2 阳极析氢及自腐蚀分析

图 3 为不同退火工艺各阳极自腐蚀曲线。由图 3 可知，阳极的自腐蚀是阳极开路下腐蚀损耗的主要因素。阳极在 300 ℃进行退火处理时，自腐蚀速率随着时间的延长出现先增长后降低，再趋于稳定，这与 2.1 节中分析阳极组织的变化结论相同。阳极在 350 ℃和 400 ℃温度下进行退火处理时，随着退火时间的延长，阳极的自腐蚀速率都呈现出降低趋势，然后又趋于稳定。退火时长为 3 h 时，退火温度 300 ℃的阳极自腐蚀速率最低；退火时长大于 3 h 时，每个退火时间段内阳极的自腐蚀速率都是 300 ℃的阳极最大，400 ℃的次之，350 ℃的最低。在所有退火工艺中，最佳退火工艺为 350 ℃保温 6 h。

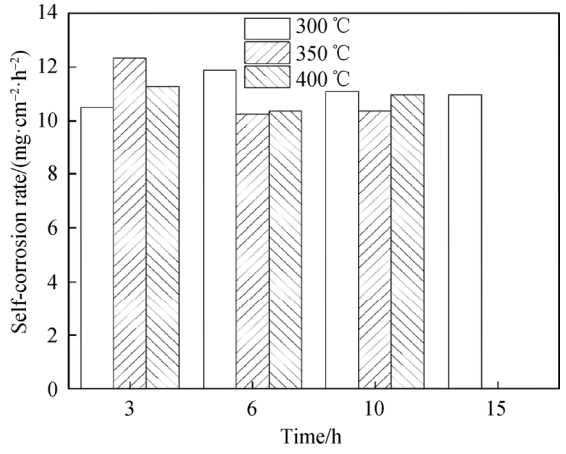


图 3 不同退火工艺各阳极自腐蚀曲线

Fig. 3 Self-corrosion curves of anodes in different annealing processes

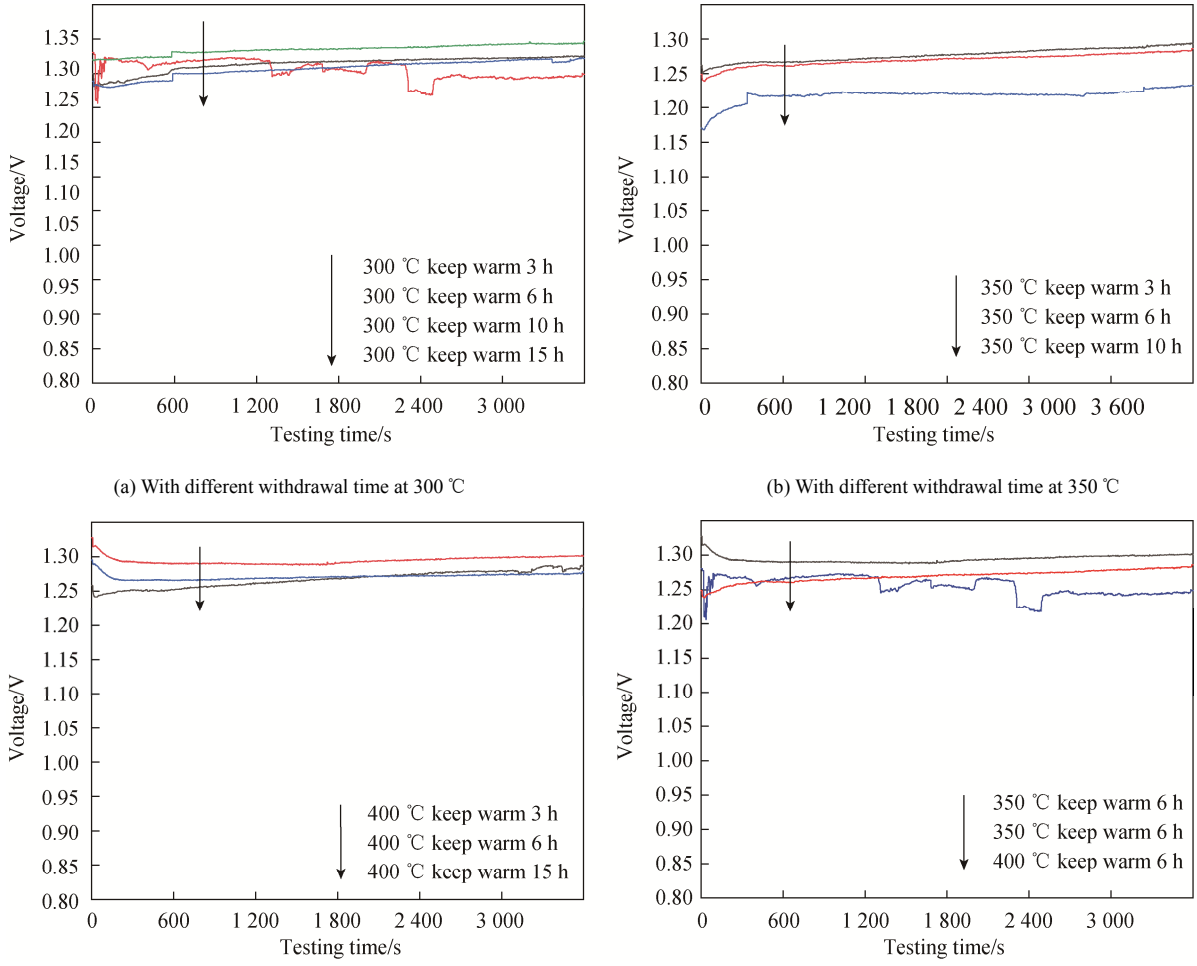
2.3 阳极放电性能分析

阳极在不同电流密度下的放电电压和能量密度是评价阳极放电性能的最重要的参数，放电电压决定了阳极的放电能力，能量密度反映阳极的容量、效率和价值。

对比图 4、图 5 和表 4(w_1 为 40 mA/cm^2 电流密度下放电时的能量密度，w_2 为 100 mA/cm^2 电流密度下放电时的能量密度)可知，阳极在 40 mA/cm^2

电流密度下放电时，各阳极的放电电压都在 1.2~1.3 V 之间，即热处理工艺对阳极 40 mA/cm^2 低电流密度下放电电压影响较小。能量密度最高阳极为 350 ℃保温 6 h 工艺处理的阳极，能量密度达到 4 837.64 Wh/kg，能量密度最低的阳极为 400 ℃保温 3 h 工艺处理的阳极，能量密度为 1 656.55 Wh/kg，即热处理工艺对阳极 40 mA/cm^2 的低电流密度下放电的能量密度影响极大，350 ℃保温 6 h 的热处理工艺最佳。

阳极在 100 mA/cm^2 电流密度下放电时，各阳极放电电压都在 0.85~1.05 V 之间，放电电压最高的是 400 ℃保温 3 h 工艺处理的阳极，达到 1.085 V；放电电压最低的是 300 ℃保温 3 h 工艺处理的阳极，放电电压为 0.878 V。这表明不同热处理工艺阳极放电电压差距扩大，且放电电压的稳定性也稍差于阳极在 40 mA/cm^2 电流密度下的放电电压，即热处理工艺对阳极 100 mA/cm^2 的高电流密度下的放电电压影响较大。阳极能量密度最高的是 350 ℃保温 6 h 工艺处理的阳极，达 3 283.62 Wh/kg；能量密度最低的是 400 ℃保温 6 h 工艺处理的阳极，能量密度为 1 806.85 Wh/kg，即热处理工艺对阳极 100 mA/cm^2 的高电流密度下放电的能量密度也影响较大。因为阳极的最佳放电电压和最佳能量密度所对应的热处理工艺不同，进一步分析可知 350 ℃保温 6 h 工艺处理的阳极的能量密度比 400 ℃保温 3h 工艺处理的阳极高 261.97 Wh/kg，所以 350 ℃保温 6 h 的热处理工艺为阳极在 40 mA/cm^2 电流密度下放电的最佳热处理工艺；400 ℃保温 3 h 工艺处理的阳极放电电压比 350 ℃保温 6 h 工艺处理的阳极高 0.1 V。故热处理工艺应根据阳极的实际使用条件进行选择，若阳极要求长期稳定高电流密度下放电，则选用 400 ℃保温 3 h 的热处理工艺；若阳极要求在不同电流密度下放电，则 350 ℃保温 6 h 为最佳工艺。



(a) With different withdrawal time at 300 ℃

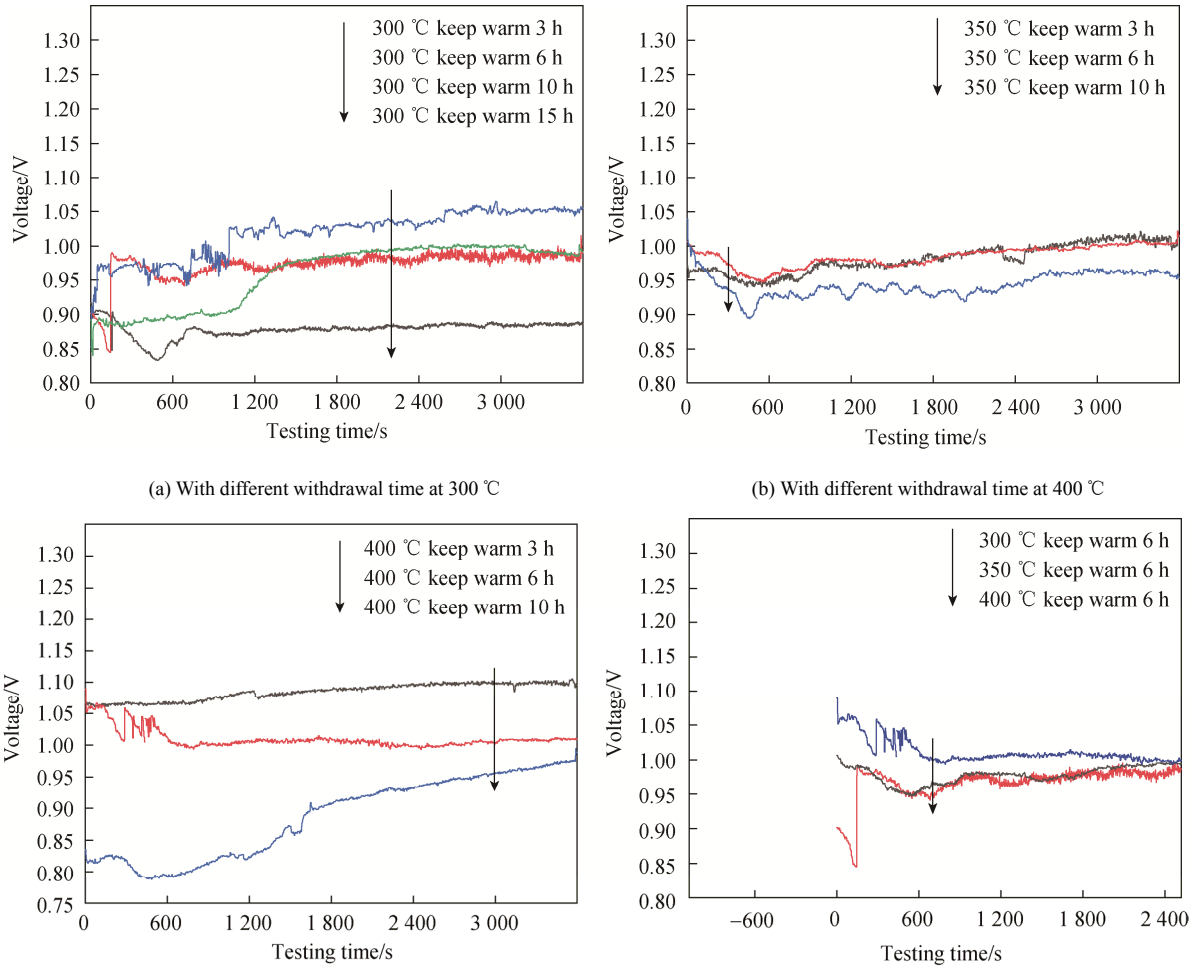
(b) With different withdrawal time at 350 ℃

(c) With different withdrawal time at 400 ℃

(d) At different annealing temperature in 6 h

图 4　不同退火工艺各阳极 40 mA/cm^2 放电曲线

Fig. 4　40 mA/cm^2 discharge curve of each anode in different annealing processes



(a) With different withdrawal time at 300 ℃

(b) With different withdrawal time at 400 ℃

(b) With different withdrawal time at 400 ℃

(d) At different annealing temperature in 6 h

图 5 不同退火工艺各阳极 100 mA/cm^2 放电曲线

Fig. 5 100 mA/cm^2 discharge curve of each anode in different annealing processes

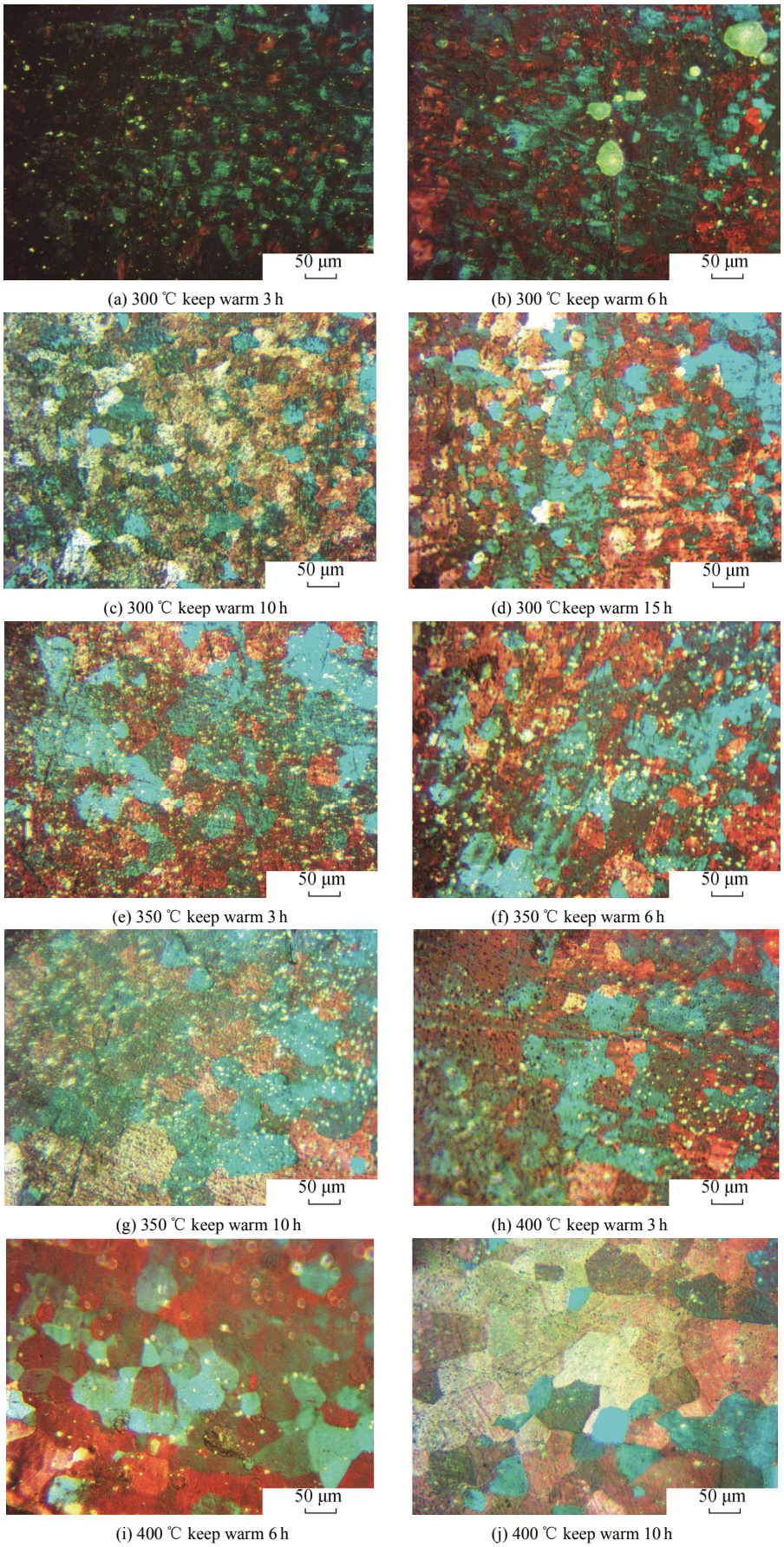
表 4 不同退火工艺各阳极能量密度

Table 4 Energy density of each anode in different annealing processes

Annealing processes	w_1/(Wh·kg^{-1})	w_2/(Wh·kg^{-1})
300 ℃ keep warm 3 h	2 179.34	2 355.06
300 ℃ keep warm 6 h	1 767.74	2 249.67
300 ℃ keep warm 10 h	1 305.95	1 972.95
300 ℃ keep warm 15 h	1 835.93	2 496.67
350 ℃ keep warm 3 h	2 935.53	3 116.65
350 ℃ keep warm 6 h	4 837.64	3 283.62
350 ℃ keep warm 10 h	3 505.26	2 627.30
400 ℃ keep warm 3 h	1 656.55	3 021.65
400 ℃ keep warm 6 h	1 939.39	1 806.85
400 ℃ keep warm 10 h	2 353.94	1 935.82

2.4 阳极表面微观组织分析

2.4.1 阳极表面金相分析 图 6 为不同热处理工艺所得阳极的金相照片。由图 6 可知，在同一退火温度下，随着退火时间的延长，铝合金阳极的组织结构逐渐从粗大的纤维状向亚晶粒和晶粒方向转变。在同一退火时间下，随着退火温度的升高，铝合金阳极也表现出这特征，并且晶粒越来越大。由图 6a 可以看到，凸起的颗粒，这些颗粒以横向的条纹排列，呈纤维状，即在 300 ℃保温 3 h 的退火条件下，组织的内应力开始降低，阳极的比表面积较大，使得低电流密度的放电电压较高，能量密度趋于中等水平，阳极的合金元素没有扩散析出，导致大电流密度的放电电压较低，能量密度与低电流密度时相近；图 6b 和图 6e 的结构相近，该阶段合金阳极出现模糊的亚晶粒形貌，图 6e 对应的阳极放电电压略高于图 6b 对应阳极的放电电压，图 6e 对应的阳极能量密度远高于图 6b 对应的阳极能量密度，这是因为图 6e 对应阳极的退火温度高时间短，阳极晶粒的扩散速度更快，使得亚晶粒结构更加完整，耐腐蚀性更强，质量损失更小。图 6c、图 6f 和图 6h 三者结构相近，该阶段阳极晶粒大多数以亚晶粒的形式存在，冷轧造成的纤维状痕迹基本消失，颗粒分布均匀，这 3 个阳极的放电电压都相近，但能



(a) 300 ℃ keep warm 3 h　(b) 300 ℃ keep warm 6 h

(c) 300 ℃ keep warm 10 h　(d) 300 ℃keep warm 15 h

(e) 350 ℃ keep warm 3 h　(f) 350 ℃ keep warm 6 h

(g) 350 ℃ keep warm 10 h　(h) 400 ℃ keep warm 3 h

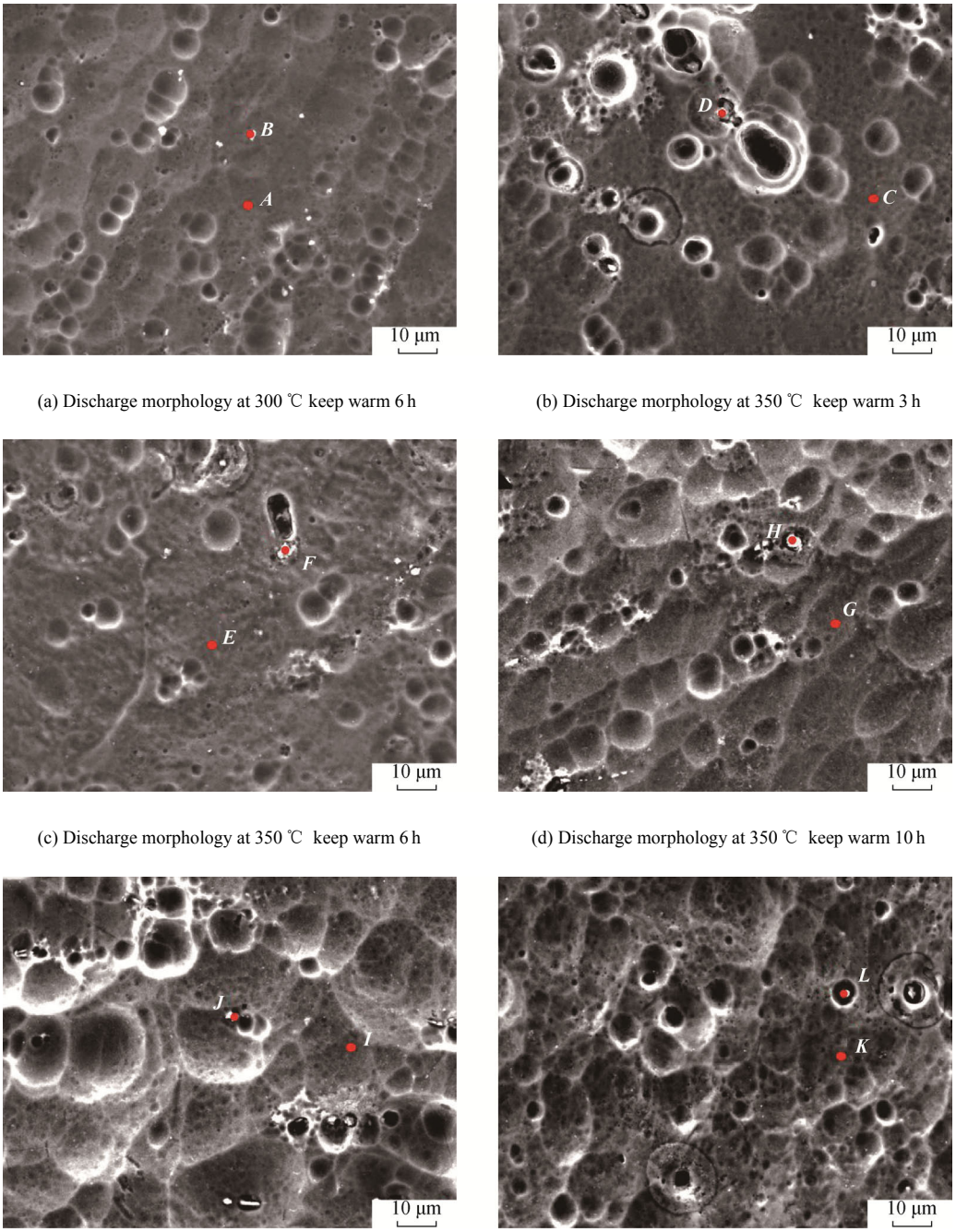
(i) 400 ℃ keep warm 6 h　(j) 400 ℃ keep warm 10 h

图 6　不同热处理工艺金相

Fig. 6　Metallography of different heat treatment processes

量密度依然相差很大，其中图 6f 对应的 350 ℃保温 6 h 能量密度最大，40 mA/cm^2 电流密度下能量密度为 4 837.64 Wh/kg，100 mA/cm^2 电流密度下能量密度为 3 283.62 Wh/kg，该工艺所得的阳极也是能量密度最大的。图 6d、图 6g 和图 6i 三者结构相近，该阶段亚晶粒逐渐生长成晶粒，阳极耐腐蚀性加强，能量密度变化不大。图 6j 对应的阳极的晶粒已经长大且晶粒较大，晶界清晰，该阳极放电电压与图 6d、图 6g 和图 6i 相近。

2.4.2 阳极表面电子探针分析 图 7 为不同热处理工艺 SEM 照片。表 5 为不同热处理工艺阳极选区波谱测试结果。由图 7a、图 7c、图 7f 及表 5 结果可知，相同退火时间内，随着退火温度的提高，阳极放电后的表面变的更加粗糙，当退火温度达到 350 ℃时，阳极中的 Ce 元素、In 元素和杂质元素 Ca 和 Si 析出在偏析相中，这些偏析相会有利于阳极活性的提高，其中，图 7c 的表面存在很多细小的褶皱，会增加阳极比表面积，有利于反应的进行。对



(a) Discharge morphology at 300 ℃ keep warm 6 h

(b) Discharge morphology at 350 ℃ keep warm 3 h

(c) Discharge morphology at 350 ℃ keep warm 6 h

(d) Discharge morphology at 350 ℃ keep warm 10 h

(e) Discharge morphology at 400 ℃ keep warm 3 h

(f) Discharge morphology at 400 ℃ keep warm 6 h

图 7 不同热处理工艺 SEM 照片

Fig. 7 SEM pictures of different heat treatment processes

照图 7b、图 7c 和图 7d，结合表 5 可知，同一退火温度下，随着退火时间的加长，阳极放电后的表面呈现出从粗糙到光滑再到粗糙的变化规律，其中 350 ℃保温 6 h 在热处理时，部分 Ce 元素存在于偏析相中。

综合分析可知，最终退火工艺能够使合金阳极从轧制后的纤维状组织发生回复，形成亚晶粒，进一步转化为晶粒，最后到晶粒长大。随着退火温度的升高，晶粒转化的速度逐渐变快；随着退火时间的延长，晶粒生长的程度逐渐加深。其中 350 ℃保温 6 h 为最佳工艺，400 ℃保温 3 h 与 350 ℃保温 6 h 相近。

表 5　图 7 中不同热处理工艺阳极选区波谱测试结果

Table 5　Spectral test results of anode selection in different heat treatment processes in Fig. 7　　*w*/%

Constituency	A	In	Sn	Mg	Ce	O	Ca	Si
A	100							
B	99.56			0.44				
C	100							
D	95.9		1.29	1.02			0.66	1.12
E	100							
F	83.94	1.68	4.42	0.91	5.47		0.38	3.2
G	100							
H	10.83		65.24	8.02		14.71	1.21	
I	100							
J	29.68	20.41	31.39	1.36	15.04		1.12	1
K	100							
L	17.45	19.33	30.26	1.51	29.47		1.08	1.51

w—Mass fraction.

3　结论

通过在不同退火温度下对 Al—0.025In—0.5Mg—0.06Sn—0.02Ce 阳极的放电、微观结构和腐蚀性能的研究，可以发现热处理工艺能够影响 Al—In—Mg—Sn—Ce 合金阳极的微观结构和合金元素的分布，从而影响合金阳极的电化学性能。且随着退火温度的升高阳极的组织结构转变加快，极化电阻 R_p 变大，薄膜电阻 R_f 的阻值降低，腐蚀速率也随着降低。根据铝空气电池在电流密度 100 mA/cm^2 时的性能测试。结果表明，在退火温度为 350 ℃保温 6 h 时，Al—In—Mg—Sn—Ce 合金阳极极材料在实际使用过程中具有优异的放电性能，它的能量密度为 3 283.62 mAh/g，与 400 ℃保温 10 h 退火的样品相比，能量密度增加了 69.62%。通过自腐蚀速率测试，结果表明，阳极在 350 ℃和 400 ℃进行下退火处理时，随着退火时间的延长，阳极的自腐蚀速率先降低，然后趋于稳定；在整个热处理工艺中，最佳的退火工艺条件为 350 ℃保温 6 h。

退火工艺能够通过改变铝合金阳极的组织结构和放电形貌，来实现阳极缓蚀性能和放电性能的改善。其中 350 ℃保温 6 h 的退火工艺，可以得到自腐蚀速率低、放电性能优良的阳极。

参考文献:

[1] CHAUBY N, YADAV D K, SINGH V K, et al. A comparative study of leaves extracts for corrosion inhibition effect on aluminium alloy in alkaline medium[J]. Ain Shams Eng J, 2015, 22: 38–44.

[2] 王诚, 邱平达, 蔡克迪, 等. 铝空气电池关键技术研究进展[J]. 化工进展, 2016, 35(5): 1396–1403.
WANG Cheng, QIU Pingda, CAI Kedi, et al. Chem Ind Eng Prog (in Chinese), 2016, 35(5): 1396–1403.

[3] WANG L, WANG W, YANG G, et al. A hybrid aluminum/hydrogen/air cell system[J]. Int J Hydrogen Energy, 2013, 38: 14801–4809.

[4] YANG S, KNICKLE H. Design and analysis of aluminum/air battery system for electric vehicles[J]. J Power Sources, 2002, 112: 162–173.

[5] YANG S, YANG W, SUN G, et al. Secondary current density distribution analysis of an aluminumeair cell[J]. J Power Sources, 2006, 161: 1412–1419.

[6] KRAYTSBERG A, EIN–ELI Y. The impact of nano-scaled materials on advanced metaleair battery systems[J]. Nano Energy, 2013, 2: 468–480.

[7] FAN L, LU H. The effect of grain size on aluminum anodes for aleair batteries in alkaline electrolytes[J]. J Power Sources, 2015, 284: 409–415.

[8] 张磊, 李荣兴, 俞小花, 等. 复合氧化物的制备及其在铝–空气电池中的性能[J]. 硅酸盐学报, 2019, 47(9): 1306–1312.
ZHANG Lei, LI Rongxing, YU Xiaohua, et al. J Chin Ceram Soc, 2019, 47(9): 1306–1312.

[9] 田丰源, 刘江. 固体氧化物燃料电池的制备工艺[J]. 硅酸盐学报, 2021, 49(1): 136–152.
TIAN Fengyuan, LIU Jiang. J Chin Ceram Soc, 2021, 49(1): 136–152.

[10] 施高杰, 薛济来, 高兴宇, 等. 铝–空气电池用石墨烯掺杂复合催化颗粒性能实验研究[J]. 炭素技术, 2017, 2: 16–20.
SHI Gaojie, XUE Jilai, GAO Xingyu, et al. Carbon Technol (in Chinese), 2017, 2: 16–20.

[11] 张纯, 王日初, 冯艳, 等. 合金元素对铝阳极电化学性能的影响[J]. 中南大学学报: 自然科学版, 2012, 43(1): 81–86.
ZHANG Chun, WANG Richu, FENG Yan, et al. J Cent South Univ (in Chinese), 2012, 43(1): 81–86.

[12] LI Li, HUI Liu, YANG Yan, et al. Effects of alloying elements on the electrochemical behaviors of Al–Mg–Ga–In based anode alloys[J]. Int J Hydrogen Energy, 2019, 44(23): 12073–12084.

[13] 邵海洋, 文九巴, 马景灵, 等. Al—Ga—Mg—Sn—*x*Si 阳极合金电化学性能研究[J]. 电源技术, 2015, 39(3): 502–505.
SHAO Haiyang, WEN Jiuba, MA Jingling, et al. Chin J Power Sources (in Chinese), 2015, 39(3): 502–505.

[14] 余永宁. 金属学原理[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2000: 53–80.

[15] 罗启全. 铝合金熔炼与铸造[M]. 广州: 广东科技出版社, 2002: 23–86.

[16] GOTTSTEIN G. Evolution of recrystallization textures-Classical approaches and recent advances[J]. Mater Sci Forum, 2002, 408(1): 1–24.

[17] WANG D, GAO L, ZHANG D, et al. Experimental and theoretical investigation on corrosion inhibition of AA5052 aluminium alloy by l–cysteine in alkaline solution[J]. Mater Chem Phys, 2016, 169: 142–151.