
-空气电池空气电极的研究

-空气电池及其发展前景和研究现状。利用静电纺丝法制备钴碳复合纤维材料用于铝-空气电池的空气阴极，不同掺杂浓度的过渡金属钴氧化物作为氧还原催化剂催化空气电极反应。对制备的碳纤维空气电极进行了SEM TEM和激光拉曼光谱的测量和分析，详细的电化学实验表明，6.6%的硝酸钴掺杂质量分数的样品表现出最佳的性能。

我们探索适宜的催化剂浓度来提高碳纤维材料的氧还原催化能力的自组合的空气电极的制备。电池放电试验是在二电极系统采用复合碳纤维空气阴极和一个铝板阳极，电解液为2 mol/L NaCl 水溶液的封闭系统。

关键词：铝-空气电池，空气电极，碳纤维，硝酸钴

第一章 文献综述

1.1 铝-空气电池

铝是地壳中储量最多的金属，全球的工业储量超 250 亿吨^[1]，其金属单质具有较活泼的还原性，该金属能量密度仅次于金属锂，其理论电化学当量 2.98Ah/g，体积当量 8.04 Ah/cm³^[2]。目前工业上已能通过电解方式大规模廉价获得金属铝，金属铝具有易保存、易运输、易加工、反应安静且安全、对环境友好无污染的特性，所以金属铝在能量储存和转换方面的应用一直以来就备受人们的重视。1850 年 尝试性采用铝作电池阴极，1960 年左右 Zaromb 等人确定了铝-空气电池的可行性；Electrodynamics、Dow 及 LLNL 等公司联合组成的 Voltek 公司开发出第一个用于驱动汽车的实际应用动力型 Voltek A-2 铝-空气电池^[2]。

据悉，在 等人研究的铝-空气电池中，回收反应产物的铝阳极的成本价格约为6元人民币每千克，在铝-空气电动汽车中总效率能够达到15%（为当时实验阶段的数据，后期可达到20%），比普通电动汽车13%的效率要高。其设计的电池能量密度为 1300Wh/kg，并且有望达到2000Wh/kg。整个电池系统估价为 30美元每千瓦，并在实际规模生产中可能降低到 29美元每千瓦。而且作为电动车的推进动力，铝所含能量以单位重量计约为单位重量汽油的一半，以单位体积计约为汽油的3倍^[15]。

1-1 各种种阳极材料相关参数

阳极材料	比能量 (KWh/kg)	负极电势 (vs.SHE)	电化学当量 (Ah/g)	理论电压 (V)	实际电压 (V)
Li	13.0	-3.05	3.86	3.4	2.4
Al	8.1	-2.30	2.98	2.7	1.2-1.6
Mg	6.8	-2.69	2.20	3.1	1.2-1.4
Ca	4.6	-3.01	1.34	3.4	2.0
Fe	1.2	-0.88	0.96	1.3	1.0
Zn	1.3	-1.25	0.82	1.6	1.0-1.1

铝-空气电池具有很高的比能量，理论上可达 8100Wh/kg^[1]。同样能量的铝-空气电池其质量仅为铅酸电池的 12%-15%，这一数值远高于当今各种电池的比能量。能够与其比能量相当的只有 Li-SOCl₂ 电池，但 Li-SOCl₂ 电池安全性远远赶不上铝-空气电池，这也致使 Li-SOCl₂ 电池无法应用于动力电池^[7]。虽然目前的铝-空气电池还无法像现有的化学充电电池一样进行循环充电，但我们可以通过更换铝金属电极的方式进行快速的物理“充电”，加之铝的廉价易得，易回收无污染，这使铝-空气电池在用作动力电池上有着非常明显的优势。据悉，用铝-空气电池驱动汽车，在相同发动机重量的情况下，补充一次铝可以使汽车行驶 1600km^[8]；而美铝加拿大公司和以色列 Phinergy 公司也向大众展示了能让汽车连续行驶 19 小时 1800km 的铝空气动力电池。

表 1-2 铝-空气电池和 5 种蓄电池比较[3]

特性	电池类型						
	铝空	铅酸	镍镉	氢镍	锂离子	钠硫	
正极	AIR	PbO ₂	NiOOH	NiOOH	LiNiO ₂	S	
负极	Al	Pb	Cd	MH	LiC ₆	Na	
工作电压/V	1.5	2.0	1.2	1.2	3.6	1.6	
比能量 /Wh·kg ⁻¹	理论	2290	170	214	275	444	780
	实际	320~400	30~45	40~60	70~80	150~250	130~176

铝-空气电池比功率中等，相关已报道的较大比功率在 400W/kg 左右，电池放电性能平稳，比功率难以提升显然是由氧电极(空气电极)催化性能所决定的，其他的金属燃料电池和氢氧燃料电池的比功率不高，其原因也多在于氧电极的催

铝是一种高强度的能量载体，一般的金属铝表面会产生一层保护膜导致电极电位显著低于理论值，而在铝活化状态下的抗腐蚀性会下降。虽然金属铝的钝化膜只有几个纳米厚，但会引起负极极化增大、电位正移和电压滞后现象。铝的氧化(钝化)发生有 3 个阶段：无定形氧化物生长阶段、晶体氧化物形成时期和氧化变得极慢时期^[4]。

铝-空气电池结构比较简单，其使用寿命很大程度上只取决于空气电极的寿命，因为铝阳极是可以更换的，电解液也是可以添加或更换的，只要提高空气电极的寿命，更准确的说是提高催化剂的寿命，铝-空气电池就能长久使用。

目前，铝-空气电池还有一些技术难点，例如铝-空气电池比较依赖于环境条件需要在空气环境中使用，但电解质（一般为液体）暴露在空气中溶剂会逐渐蒸发，可能会导致极板的寿命缩减；空气电极如果被电解质淹没会极大地减少输出功率（与空气接触不好）但不与电解质良好接触也会提高电池内阻减少输出功率；铝-空气电池的使用温度范围较窄，电池的放电性能受温度影响较大；而最麻烦的是金属铝自腐蚀产生氢气（析氢作用）较严重，使金属铝的利用率降低，特别是在碱性电解质中析氢更严重，同时使用碱性电解质还易被空气中的 CO_2 碳酸化；另一个问题就是铝-空气电池长时间的放热比较严重^[2]。

目前，空气电池有中性电解质与碱性电解质的区别，主要表现在其反应产物和放电电压以及功率上。在中性电解液中的电极电势较高约为 -1.66V ，在强碱电解质中电势低得多约为 -2.35V ；所以中性条件下，因电压较低很适用于中小功率电器；而在碱性条件下，放电电压高，不仅适用于小功率，而且还适用于中高功率如电动汽车电源等。中性条件下，其反应产物是不可溶的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ ，需要在电解液中加入适当的抑制剂而使胶体呈结晶化粉末的形式而从铝阳极上剥落下来，从而尽量减少 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 对电池继续反应的影响。而在碱性条件下，电池反应产物是可溶的所以没有沉淀的问题，因此碱性比中性铝-空气电池在结构设计上要简单得多，辅助的设施也可以减少很多。

使用中性盐溶液作为电解质，在电池放电过程中的产物会成凝胶状，将增大电池电阻，降低电池效率，不利于大功率放电，而使用碱性电解质则不会出现这种情况，所以从电池效率上来讲，使用碱性电解质要比使用中性盐电解质好。但碱性电解质的腐蚀性强，且不利于电解液的更换，同时会降低铝的利用率，所以在小功率电器上常使用中性盐溶液作为电解液。据悉，^[4]等人利用过氧化氢作为电解液得到了功率较大的实用型铝-过氧化氢动力电池体系^[4]。

使用中性盐作电解质的铝-空气电池，还能够有效降低铝电极的析氢作用，提高铝的能量利用率，同时不消耗电解质只消耗少量的水，反应产生的 $\text{Al}(\text{OH})_3$

使用成本较低(使用碱性电解质会消耗碱)。

据悉, 等人首先研究了盐溶液作电解质的铝空气电池, 最佳的氯化钠电解质浓度是质量分数 12%(或者是 2mol/L, 本课题实验采用 2mol/L), 此时电解质的电导率接近最大。在氯化钠盐溶液中铝阳极最初与氢氧根或氯离子形成可溶化合物, 随后再形成凝胶状的氢氧化铝沉淀^[3]。

水合氢氧化铝胶体产物对铝-空气电池的主要影响有: 1、若氢氧化铝不能及时从正负极间排出, 在电极上积累会引起阳极电阻过大, 极化会很严重, 造成电池的工作电压下降; 2、胶体与水结合会增加电池的需水量, 据悉凝胶化作用使水的需求从 0.33mL/Ah 增加到近 5mL/Ah, 这种对水需求的增加将会减少重量比能量(Wh/kg)和体积比能量(Wh/L); 3、氢氧化铝凝胶作用会使电池的清洁变得更困难^[3]。

据他人研究结果表明, 使用铝阳极和空气电极组装开放式结构铝-空气电池, 当正负极板间距控制在 8mm 时, 产物能够自行脱离电池, 能够保证了电池输出功率的稳定, 避免了由产物堆积引起的电池内阻增大的问题^[3]。

工业铝材通常含有 Fe、Cu、Si 等多种杂质, 会导致电池的局部原电池效应, 将引起自腐蚀的成倍增加, 但因为工业铝来源广泛产量高, 所以仍然具有很高的研究和开发价值。铝阳极的研究表明, 我们可以通过加入镓、铟、锡、锌、铅等元素来提高析氢电位、降低氧化膜电阻、形成低共熔体合金等途径破坏铝氧化膜, 从而使铝电极满足大电流放电的需求, 而抑制铝的自腐蚀可以提高铝阳极的利用率^[4]。

发生在空气电极的氧化还原过程十分复杂, 涉及到 4 电子和 2-4 质子的转移及氧-氧键断裂^[2], 其大致可分为氧还原和过氧化氢分解这两个阶段^[8], 我们使用金属氧化物代替贵金属作为氧催化剂可以提高催化剂寿命并降低成本, 而且制备氧化物的工艺更多样更简单; 氧化钴对氧还原具有很好催化作用可作为空气电极的催化剂。

空气电极是一种气体扩散型的电极, 传统使用的空气电极由防水透气层、集流导电网、防水透气层、催化层依次叠放在压力机上压制而成^[8], 优化空气电极的结构可以提高气相传递速率。

空气电池要和空气接触, 在空气环境中工作时需要注意的问题有:

- 1、电解液水分的蒸发或电解液的吸潮。
- 2、金属电极的直接氧化。
- 3、空气电极的极化现象严重。
- 4、催化剂工作时性能不够稳定, 并且不能适应大电流密度放电的需求。
- 5、铝枝晶的生长。

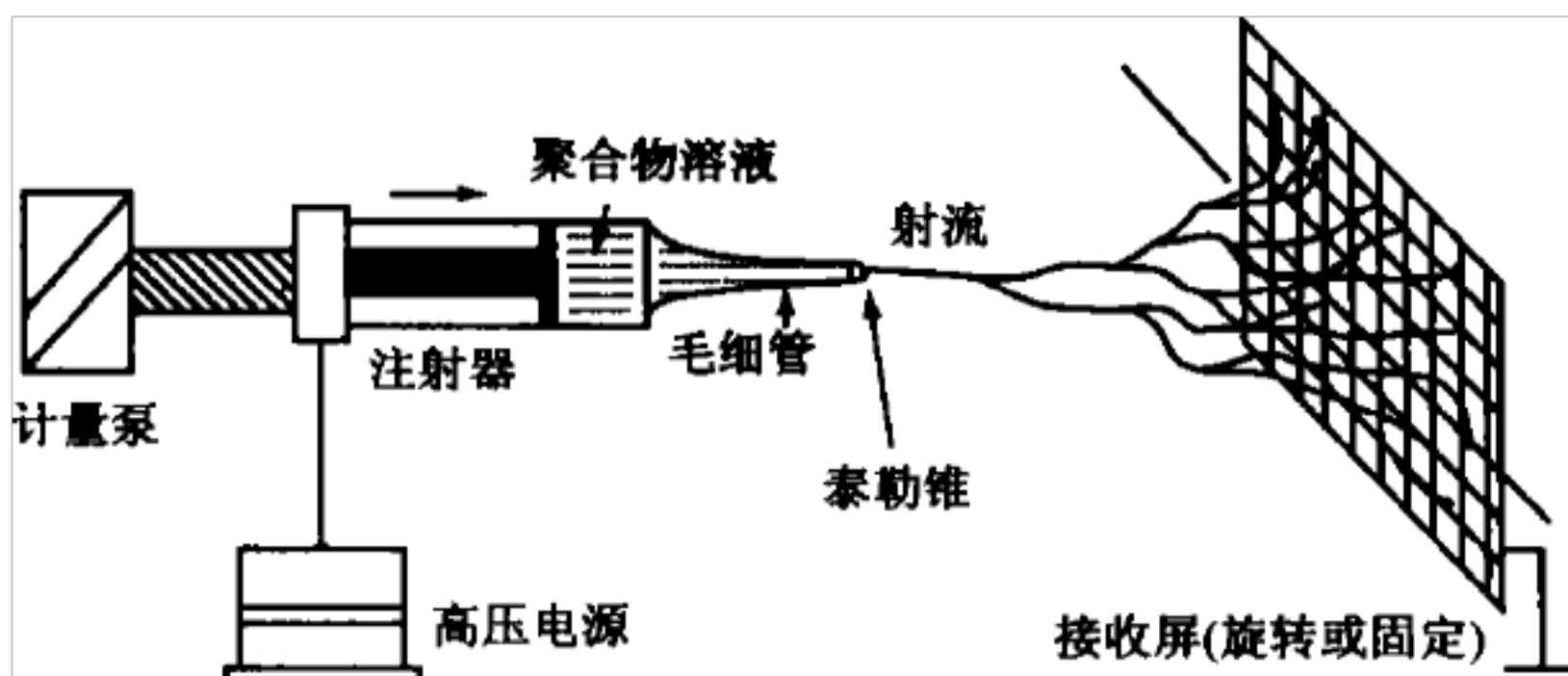
- 、空气电极催化剂的催化性能及活性。
- 7、电解液吸收二氧化碳的碳酸化。
- 8、空气电池内阻大导致的发热和升温问题。
- 9、电池的工作温度范围很窄，较容易漏液爬碱，间歇放电性能比较差^[2]。

碳纳米纤维

碳纳米纤维是指具有纳米尺度的碳纤维，这个可以分成两种概念理解，一种概念是指碳纤维的直径小于100nm的超微细碳纤维，另一种概念是指将纳米颗粒填充在碳纤维中从而对碳纤维材料进行改性，我们通常意义上的碳纳米纤维就是后面这一种，本文所指的碳纳米纤维也是指后一种。

碳纳米纤维依其结构特性又可分为纳米碳管和实心碳纳米纤维，实心碳纳米纤维是指具有实心结构且纤维直径小于1 μm 的碳纳米纤维，下文所指的碳纳米纤维都是指实心碳纳米纤维。碳纳米纤维具有较高的结晶取向度，较好的导电和导热性能，碳纳米纤维材料除了具有较低密度、较高比模量、高比强度、高导电、热稳定性等特点外，还具有缺陷数量少、长径比大、比表面积大、材料结构致密等特点，是一种高性能的纤维材料，既具有碳材料的固有所征属性，又兼备纺织纤维的柔软可加工性特性。

常见的碳纳米纤维制备方法有气相成长法、聚合物混掺熔融纺丝法及放电纺丝法等，本文中使用静电纺丝法来制备碳纳米纤维。静电纺丝是指通过静电力作为牵引力制备超细纤维的方式，是高分子流体通过静电雾化的一种特殊形式，此时雾化分裂出的物质不是微小液滴，而是聚合物的微小射流，在运行过程中被蒸发掉溶剂而最终固化成纤维附着在接收装置上。其微观表现是：在高压电场（通常为几十千伏）作用下，毛细管针头处的液滴会由球形变为圆锥形（即所谓的“泰勒锥”），在高压静电力作用下从圆锥尖端延展得到细小的纤维丝射流。



1-1 平行式静电纺丝原理图^[11]

我们知道过渡金属钴的氧化物纳米颗粒是一种性能优良的双功能型氧催化还原剂，对氧的还原具有良好的催化效果^[12-13]，兰州大学李斌等人使用四氧化三钴对碳纳米纤维布进行改性修饰处理以用作高能自由组装粘接的锌-空气电池空气电极。通过他们的研究我们可以获知，纳米混合物碳纤维材料通过一个理想的四电子转移过程表现出很好的氧还原催化性能，并且相比铂碳空气电极具有更好的稳定性和更长的循环寿命，并且更加容易制备，成本更低^[14]。

纳米混合网状纤维材料能够直接一体成型，不需要更多的后期处理如造孔处理和粘接处理，保证了制作工艺的简洁高效，同时网状纳米纤维材料拥有很大的比表面积，在这些纤维表面上可以生长附着上各种纳米级的催化颗粒，有利于提高氧还原的催化能力。

Ye等人将碳化聚丙烯腈(PAN)气凝胶作为基体与铂盐混合制成高孔隙率、高分散的纳米级PAN-Pt电催化剂(约20nm)，研究发现，以这种方式制备的电极用于燃料电池氧化还原反应具有很高的催化活性，并能提高催化剂的寿命和稳定性^[9]。

掺杂更多氮原子的PAN纺丝碳纤维，也能够有效地增加碳基材料的氧还原性能，我们可以根据半导体的相关概念推理：氮是III族元素属于受主杂质，在碳材料中能够代替部分碳原子的位置并和碳形成共价键提供一个空穴，形成电子势阱，从而表现出对电子很好的吸收作用，有助于氧还原过程失去电子。

我们知道钴基纳米颗粒具有很好的氧析出(OER)催化能力，通过和P型的碳纤维材料结合将发挥出更好的氧催化性能^[14]。这也是本实验选用硝酸钴盐而不是其他钴盐进行碳纤维改性的原因，通过钴盐和氮的双重作用可以使获得的改性碳纤维材料有很好的氧催化能力。

碳纤维空气电极

2.1 空气电极制备

通过在静电纺丝溶液中混入硝酸钴对碳纤维材料进行改性处理，碳纤维作为催化剂载体其上的钴颗粒作为氧催化剂，利用碳纤维自身具备多孔透气导电的性能直接用作空气电极而不需要进行后期的处理，而作为催化剂载体的碳纤维材料本身就具有一定的氧还原催化作用。

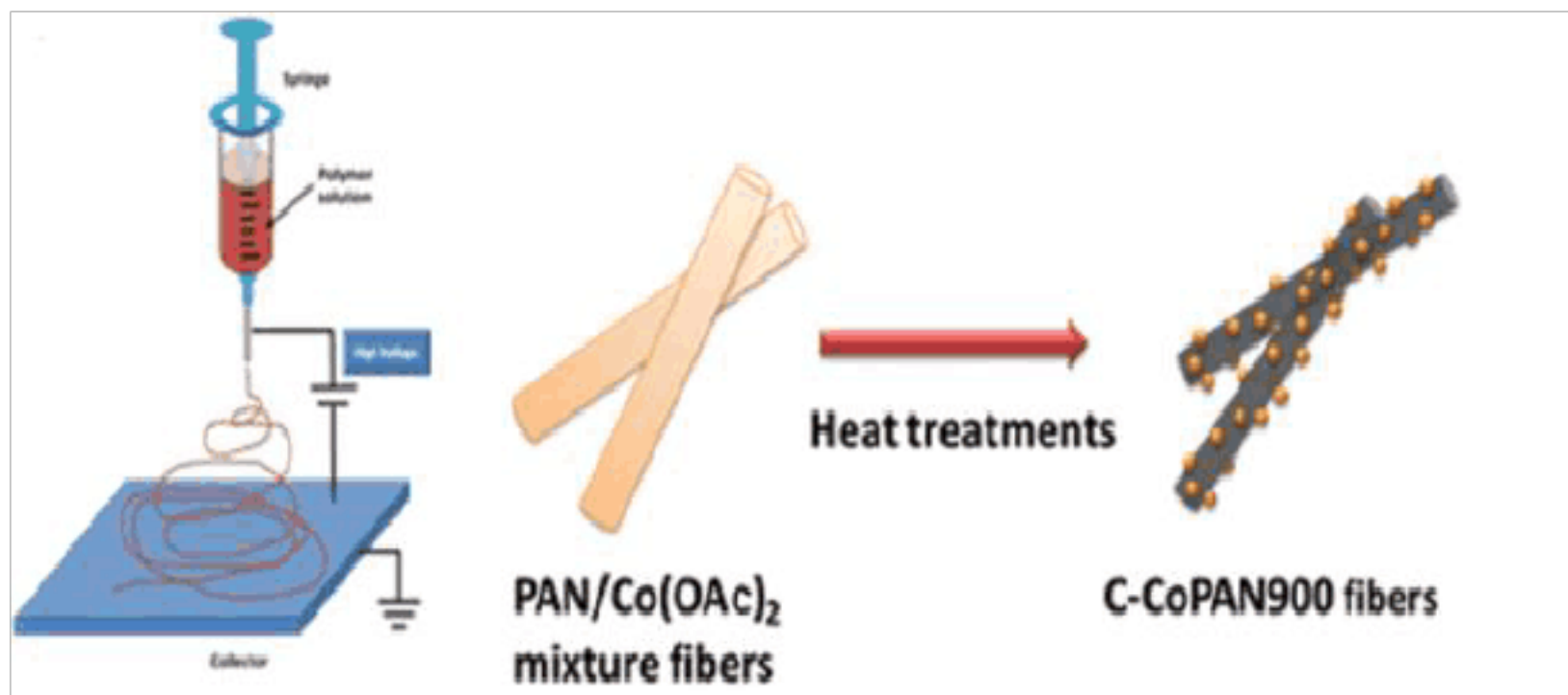


图2-1 掺杂钴盐的PAN静电纺丝制备碳纤维流程[14]



图2-2 本次实验制备碳纤维的静电纺丝装置

PAN纺丝溶液用到的试剂：

二甲基甲酰胺 (DMF)，聚丙烯腈(PAN)，聚乙烯吡咯烷酮(PVP)，硝酸钴 ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)。

纺丝溶液配置方式：

分别使用A、B两个试剂瓶并放入磁子，A瓶配方为：4ml DMF (质量约为4.0g)、0.4g PAN，倒入A瓶后放在磁力搅拌机上搅拌。B瓶配方为：2ml DMF 0.375g PVP及不同掺杂浓度的硝酸钴，本实验制备5个样品所需的 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 质量分别为：0.2g、0.3g、0.4g、0.5g、0.6g，对应的质量分数分别为3.4%、5.0%、6.6%、8.1%和9.6%；倒入A瓶后放在磁力搅拌机上搅拌1小时。将A瓶试剂倒入B瓶搅拌2小时后可以使用或者放入冰箱。

本实验的静电纺丝在空气环境中进行，通过放置在一旁的卤素灯烘烤蒸发掉溶剂。接收纺丝的装置为铝板夹铜网，纺丝和铜网一起剪裁进行下一步处理，铜网可以对纺丝起到很好的支撑作用。

接下来的材料处理包括预氧化，使用材料处理的石英管和炉子，设置温度时间参数为：从20℃用时120分钟缓慢升温到240℃，在240℃保温240分钟后进行自然降温。

预氧化完成后将铜网和氧化处理后的纤维分离，然后将纤维放入碳化处理炉中，碳化过程在氩气氛围中进行，参数设定为：氩气流量为50，碳化炉从20℃用时200分钟升温到900℃并在900℃保温240分钟后自然降温。

空气电极表征

2.2.1 电镜图片

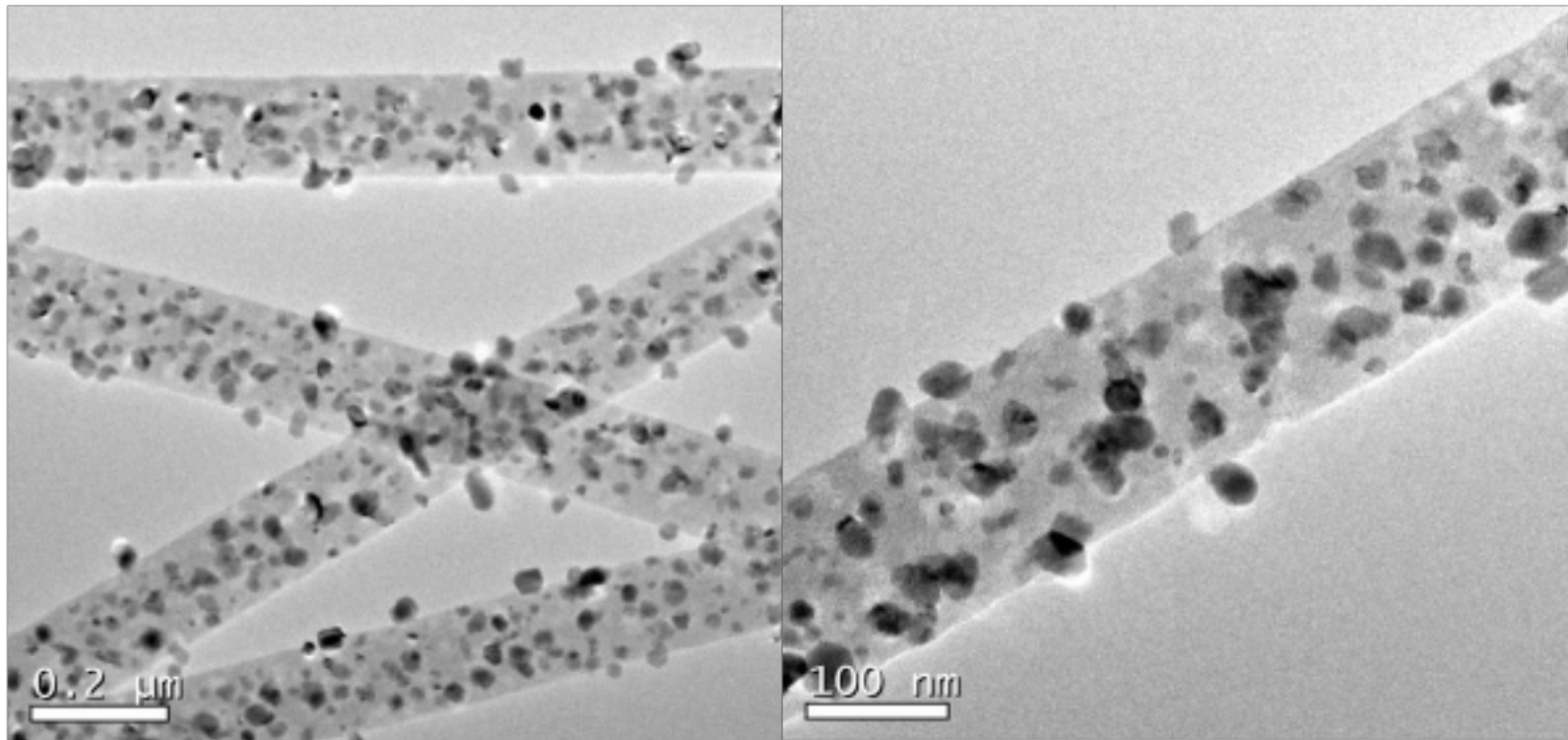


图2-3 硝酸钴掺杂质量3.4%碳纤维TEM图片

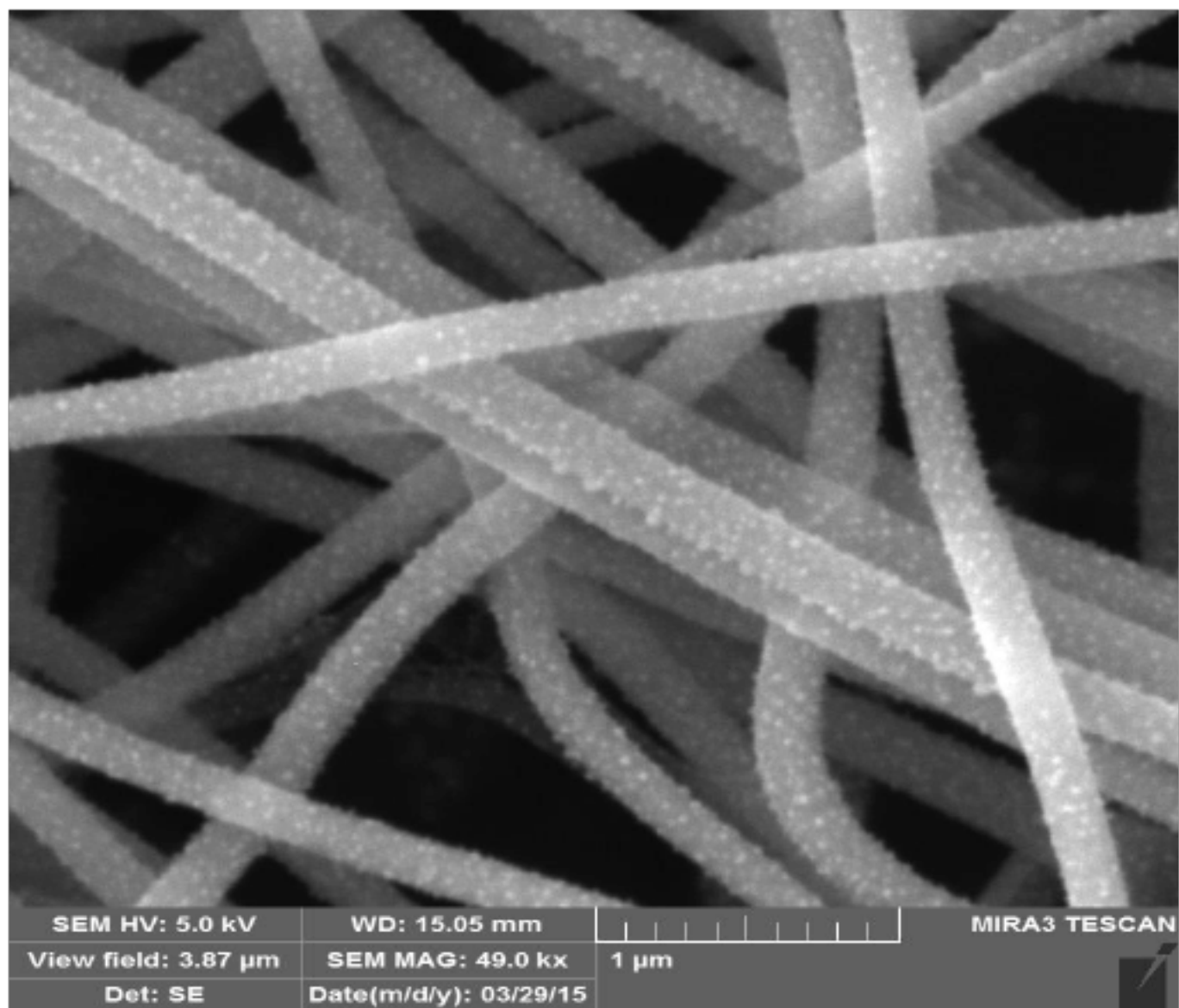


图2-4 硝酸钴掺杂质量5.0%碳纤维SEM图片

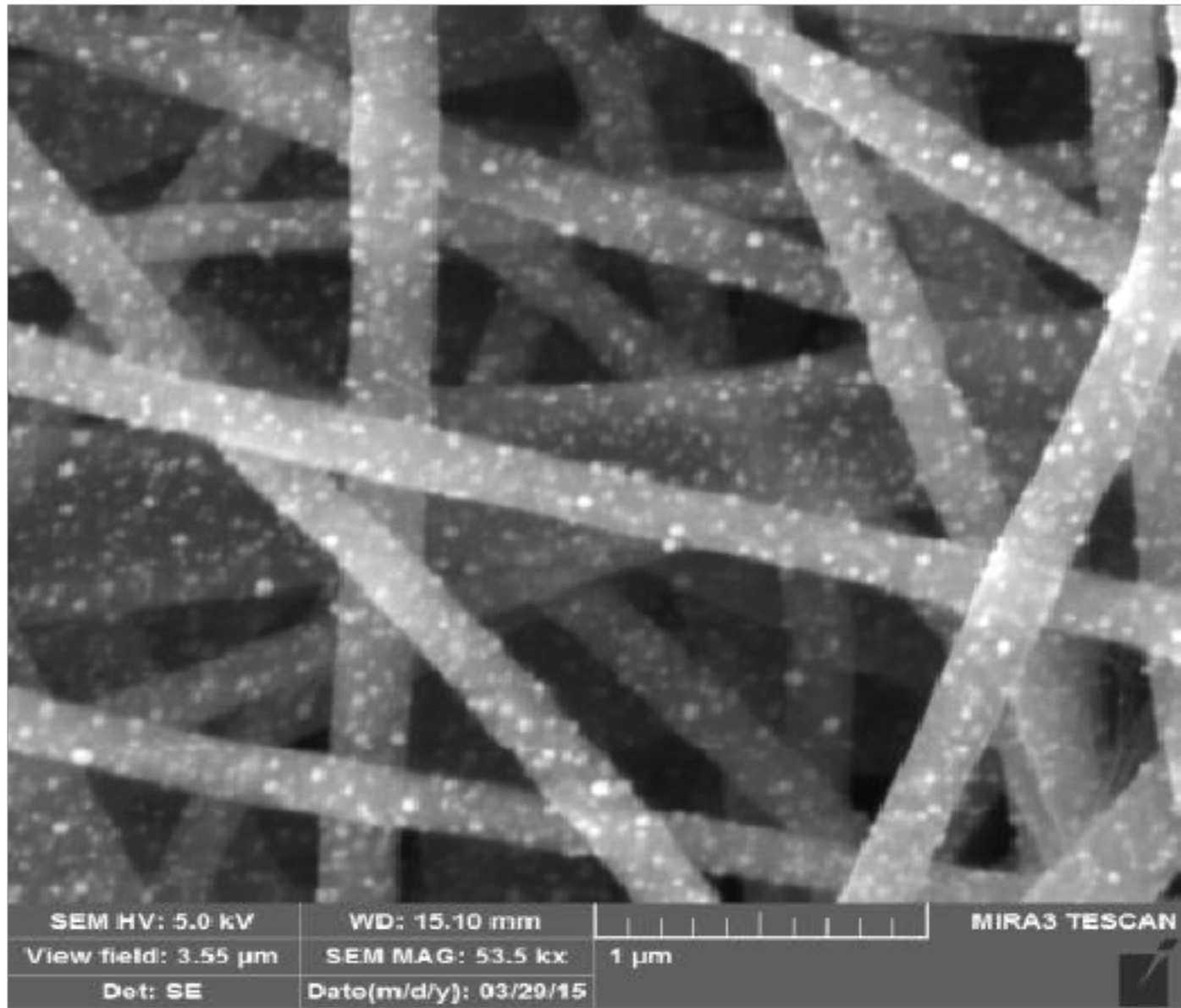


图2-5 硝酸钴掺杂量6.6%碳纤维SEM图片

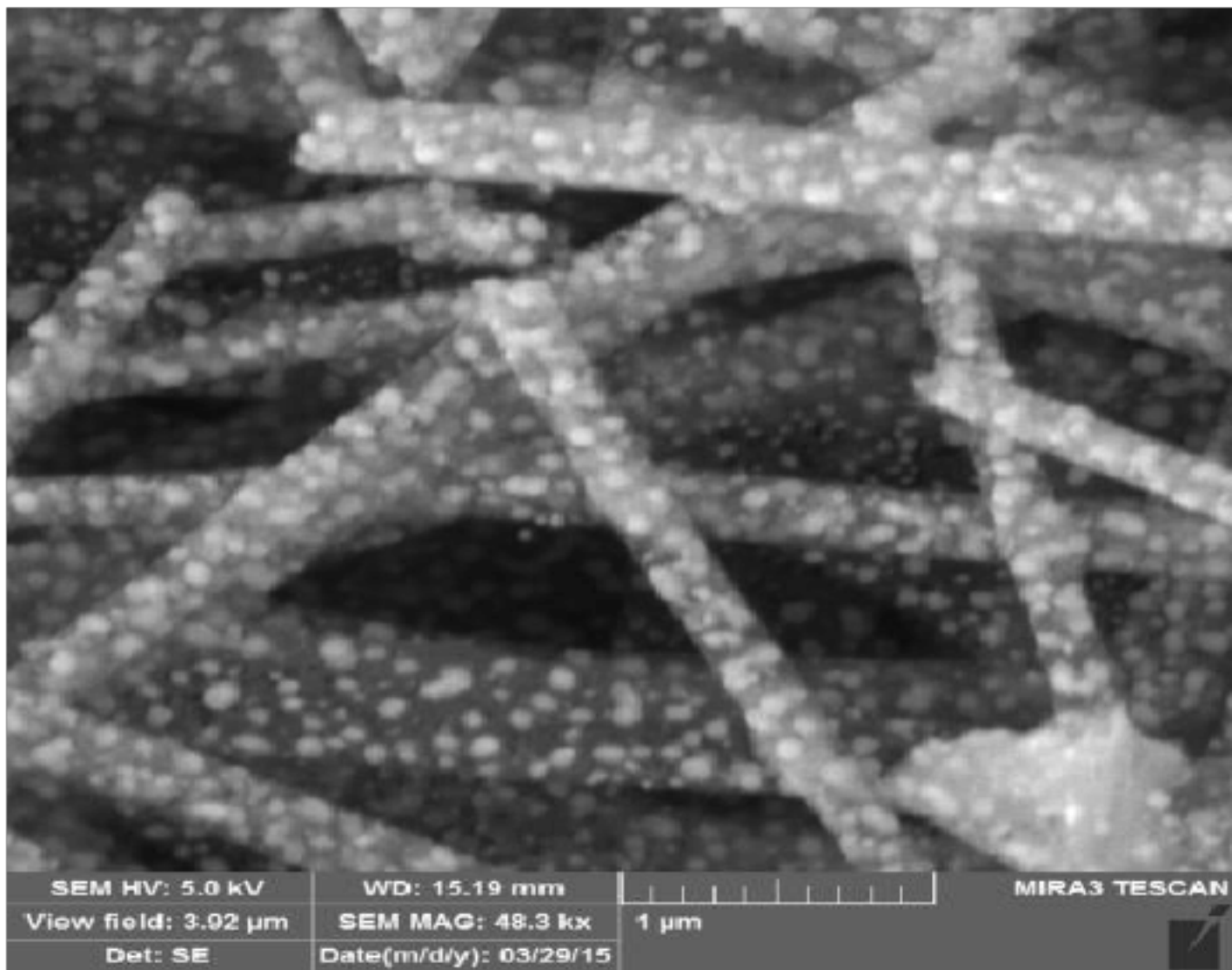


图2-6 硝酸钴掺杂量8.1%碳纤维SEM图片

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/026221223230010120>