doi:10.3969/j.issn.2095-1744.2020.04.005

碱性铝-空气电池铝阳极材料的研究进展

李 影[1],杨亚刚[1],李荣兴[1],俞小花[1],于梦飞[1],谢 刚[1,2,3]
(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,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)

摘 要:铝-空气电池由于比能量高、绿色环保、经济、充电速率快(机械充电)、阳极材料丰富等优点,已成为新世纪以来最理想的能源电池之一。其中碱性铝-空气电池的开路电压和阳极活性远高于中性盐体系的铝-空气电池,由于碱性铝-空气电池的析氢腐蚀及电池使用过程中铝阳极的极化非常严重,极大地限制了铝-空气电池的发展。从铝-空气电池中铝合金阳极材料中合金元素的影响及相关机理的研究、金属氧化物、杂质元素、后期合金的热处理和晶粒细化等方面对铝合金阳极的电化学性能的影响,综述了碱性铝-空气电池铝合金阳极关于阳极缓释和降低极化的研究和发展现状,并提出了铝-空气电池铝合金阳极的下一步研究方向。

关键词:铝-空气电池,析氢腐蚀,阳极极化,铝合金阳极
中图分类号:TM 911 **文献标志码**:A **文章编号**:2095-1744(2020)04-0030-07

Research Progress of Aluminum Anode Materials for Aluminum-air Battery

LI Ying[1], YANG Yagang[1], LI Rongxing[1], YU Xiaohua[1], YU Mengfei[1], XIE Gang[1,2,3]
(1. Faculty of Metallurgy and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;
2. Kunming Metallurgical Research Institute, Kunming 650503, China;
3. State Key Laboratory of Common Associated Non-ferrous Metal Resources Pressure Hydrometallurgy Technology, Kunming 650503, China)

Abstract: Since the new century, aluminum-air battery has become one of the most ideal energy batteries due to its high specific energy, green environmental protection, economical, fast charging speed (mechanical charging) and abundant anode resources. The open circuit voltage and anode activity of the alkaline aluminum-air battery are much higher than those of the neutral salt system, but the hydrogen evolution corrosion of the alkaline aluminum-air battery and the polarization of the aluminum anode during battery use are very serious, which greatly limited the development of aluminum-air batteries. In this paper, the research and development status of alkaline aluminum-air battery aluminum alloy anodes on anode slow release and polarization reduction are reviewed in the aspect of the effects of alloying elements in aluminum alloy anode materials and related mechanisms, the influence of metal oxides, the influence of impurity elements, the heat treatment of later alloys, the effect of grain refinement and so on, which propose the next research direction of aluminum-air battery aluminum alloy anodes.

Key words: aluminum-air battery; hydrogen evolution corrosion; anodic polarization; aluminum alloy anode

收稿日期:2019-09-20
基金项目:国家自然科学基金资助项目(51774160)
Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China(51774160)
作者简介:李 影(1994—),女,硕士,研究方向为铝-空气电池。
通信作者:李荣兴(1964—),男,研究员,主要研究方向为湿法冶金、电池材料。
引用格式:李 影,杨亚刚,李荣兴,等. 碱性铝-空气电池铝阳极材料的研究进展[J]. 有色金属工程,2020,10(4):30-36.
LI Ying, YANG Yagang, LI Rongxing, et al. Research Progress of Aluminum Anode Materials for Aluminum-air Battery[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2020, 10(4): 30-36.

金属铝作为空气电池的阳极材料具有理论比能量高、成本低、产量大、元素储量大等优点。如表 1 所示金属铝的能量密度为 8.2 W·h/g,仅次于金属锂,且体积能量密度最高,地壳丰度最大;如下面的表 2 所示在碱性介质中电极电势为 −2.35 V (vs SHE),组装成铝-空气电池的理论电池电压为 2.70 V;同时与现有的动力电池相比,铝-空气电池在潜艇照明、边防基站、航标等方面对电网供电困难的地区具有巨大的优势[1]。铝-空电池的优势和潜力很明显,但严重的铝阳极的极化现象和析氢自腐蚀极大地限制了铝-空气电池的发展[2]。

表 1　用于金属空气电池的几种阳极材料的性能对比

Table 1　Comparison of performance of several anode materials for metal air batteries

Anode	Relative atomic mass	Density/ ($g\cdot cm^{-3}$)	Number of electronic transfers	Theoretical voltage/V	Capacity density/ ($A\cdot h\cdot g^{-1}$)	Energy density/ ($W\cdot h\cdot g^{-1}$)	Volume energy density/ ($W\cdot h\cdot cm^{-3}$)	Crust abundance/ ($g\cdot t^{-1}$)	Crust abundance ranking
Li	6.94	0.58	1	3.4	3.86	13.3	7.1	20	31
Al	26.98	2.70	3	2.7	2.98	8.2	21.9	82000	3
Mg	24.31	1.74	2	3.1	2.20	6.8	11.8	23000	7
Na	22.99	0.97	1	2.3	0.70	1.6	1.5	23000	6
Fe	55.85	7.87	2	1.3	0.96	1.2	9.4	41000	4
Zn	65.39	7.13	2	1.3	0.82	1.1	9.2	75	24

目前研究的铝-空气电池如图 1 所示[3],由正极、负极、电解液三部分组成。以空气中的氧为正极活性物质,以金属铝及其合金为负极材料,以氢氧化钾或氢氧化钠水溶液碱性体系为电解液。铝-空气电池的本质是将铝氧化反应的化学能转变成电能的装置,其中空气中的氧气通过气体扩散到达空气电极,经空气电极转化后与铝阳极反应,相当于以铝为燃料的金属燃料电池。这其中电解液的氛围不同所对应的反应和最终产物也会不同。其中式(1)是铝空气电池放电总反应,式(2)是铝阳极反应,式(3)是空气阴极反应,式(4)是金属阳极自腐蚀反应。

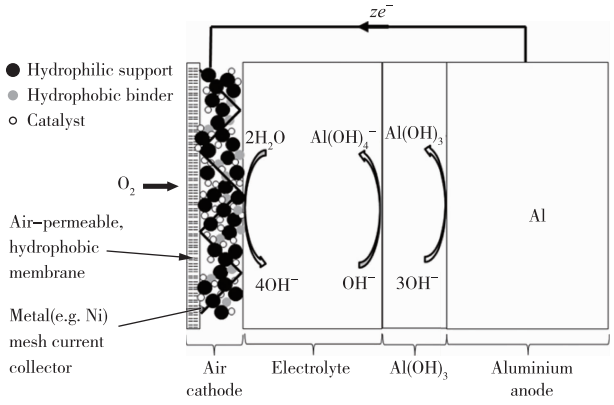
$$4Al+3O_2+6H_2O+4NaOH=4NaAl(OH)_4+E(\text{电能})+Q(\text{热能}) \quad (1)$$

$$Al+4OH^-=Al(OH)_4^-+3e \quad E_\theta=-2.35\ V \quad (2)$$

$$O_2+2H_2O+4e=4OH^- \quad E_\theta=+0.40\ V \quad (3)$$

$$2Al+6H_2O+2NaOH=2NaAl(OH)_4+3H_2\uparrow \quad (4)$$

在电池放电时式(1)和式(4)同时发生,在电池断开时式(4)的化学反应依然在发生。因此自腐蚀反应会严重影响电极效率;同时腐蚀产生的氢气需要一套集气系统进行处理,这会严重增加铝-空气电池的成本。与此同时析氢反应也是极化加大的部分因素。造成析氢腐蚀的原因有三点:1)板自身析氢过电位低,容易析氢;2)铝板的组织结构疏松,自身存在缺陷;3)铝板中的杂质元素如铁、铜等元素电极电位较低和铝板在电解液中形成电化学腐蚀加速了铝板的腐蚀。



Note: Battery voltage = positive electrode potential (1.23 V vs. RHE)-neqative electrode potentia.

图 1　铝空气电池电极反应示意图

Fig. 1　Aluminum air battery electrode reaction diagram

铝阳极极化严重的主要原因是在放电过程中金属铝表面的活性物质与电解液反应会生成几个纳米厚的钝化膜吸附在电极表面,对铝阳极和电解液的反应形成阻隔,极大地降低电化学反应速率,从而导致了电化学极化现象加剧,同时这层钝化膜还会造成电极反应的电压滞后和电位正移。碱性介质中,铝-空气电池的性能虽然得到了极大的提高,但是电池放电和阳极腐蚀反应的产物都是 $Al(OH)_3$,这些 $Al(OH)_3$ 会导致电解液的黏度加大,使得电极反应的浓差极化和电阻极化也加大。

1　铝阳极材料的改性

针对析氢腐蚀和极化的问题,研究人员从两个方向进行了解决:1)向铝阳极中添加合金元素和金

属氧化物等，对阳极板进行合金化，改善阳极合金的组织结构和化学性质；2）对阳极合金进行热处理改善合金内部的组织结构和元素分布。

1.1 铝阳极合金化

铝阳极合金化掺杂的元素主要有四种：1）Sn、Ga、In、Mg、Pb、Bi、Zn、Hg 等活化元素有较高的析氢过电位而且会破坏铝合金阳极致密的钝化层；2）可以缓解铝板自身杂质引起腐蚀的 Mn 元素；3）可以改善铝阳极组织结构的 Zn、Mg、Ce 等元素；4）金属氧化物。铝合金阳极中常见元素的作用见表 2[4-5]。

表 2 铝合金阳极中部分合金元素性质

Table 2 Properties of some alloying elements in aluminum alloy anodes

Metal	Melting point /℃	Hydrogen overpotential /V	Alkaline system electrode potential (vs SHE)/V	Saturation in Al/%
Mg	650	1.47	−2.69	3.60(600 ℃)
Al	657	0.47	−2.35	−
Ga	30	−	−1.29	6.00(600 ℃)
In	157	−	−0.99	0.13(600 ℃)
Zn	420	1.10	−1.249	14.6(600 ℃)
Sn	232	1.00	−0.117	0.10(600 ℃)
Mn	1 250	0.76	−1.56	1.03(600 ℃)
Bi	272	0.96	−0.46	<0.10(657 ℃)
Sb	631	0.70	0.152	<0.10(657 ℃)
Cu	1 080	0.59	−0.222	2.97(600 ℃)
Cd	322	0.85	−0.783	0.25(600 ℃)
Fe	1 540	0.41	−1.437	0.025(600 ℃)

1.1.1 铝阳极活化和高析氢过电位元素

铝阳极活化元素和高的析氢过电位元素很多是同一种元素，这类元素普遍具备以下特点[6]：1）合金元素的熔点普遍低于纯铝的熔点；2）合金元素大多和铝能够形成固溶体且元素固溶饱和度低；3）合金元素的电化学活性和析氢过电位高于铝；4）这类元素成本比铝高很多，一般加入量小于 2%。元素在元素周期表中的位置都比较靠近铝，金属性高于金属铝。包括和 Al 同一周期的 Ga 和 In，它们与碱液反应生成的 Ga^{3+} 和 In^{3+} 能使铝表面钝化膜产生孔隙，从而破坏和分裂阳极的钝化膜，减小阳极极化；同时低熔点的 Ga 能和其它合金元素形成低温共熔混合物附着在铝阳极表面，阻止铝阳极表面钝化膜的产生；Ga 和 In 析氢过电位都很高，能够极大地降低阳极表面的析氢过电位，抑制析氢腐蚀，此外 Ga 还可以改变铝的晶粒在溶解过程中的各向异性[7]。第二副族的 Zn、Cd、Hg，第四主族的 Sn 和 Pb，还有第二主族的 Ca 与 Ga 和 In 的作用相似都具有破坏和分解铝阳极钝化膜的共同作用，析氢过电位也不同程度地高于 Al。Hg 和 Ga 具有形成低共熔混合物的作用；高价的 Sn^{4+} 取代钝化膜中的 Al^{3+} 会破坏钝化膜的致密性。这元素的单一特性部分仍在探索，需要进一步研究。

1.1.2 缓解铝板自身腐蚀的 Mn 元素

工业生产铝阳极板的过程中不可避免地会混入 Fe、Cu、Si 等杂质元素，杂质 Fe 是铝阳极中破坏性最大的元素，部分 Fe 在阳极板中会与 Al 形成阴极化合物 FeAl，与金属铝形成微电池，造成电化学腐蚀，其余部分以金属间化合物或夹杂物的形式在晶间富集，增加阳极板的缺陷，使阳极板更加容易腐蚀[8]。目前，缓解铁元素影响的最有效的方法是向合金中加入 Mn 元素。Mn 元素会与 Fe、Al 在阳极中生成(Fe、Mn)Al 相，该相的电位性能与铝相近，从而减缓 Fe 元素对阳极的影响。同时在反应过程中 Al Mn 合金相会使 Mn 在阳极表面富集，与氧化膜形成双层阳极膜，而 Mn 的电位较负，减小了氧化膜造成的极化影响，从而提高了阳极活性[9]。Cu 元素因其析氢过电位微高于 Al，且元素性质较为稳定，故对铝合金阳极性能影响较小。

1.1.3 改善晶体结构的元素

适量的 Mg 元素能够细化合金晶粒，改善微观组织结构，这有利于阳极的均匀溶解和极化性能的提高；Mg 元素也能与阳极板中的杂质 Si 结合并生成电化学性能和电位与铝相近的 Mg_2Si 相，这也避免了杂质 Si 对阳极性能的影响[10]；同时 Mg 元素的高析氢过电位对阳极的析氢也有一定的限制作用。阳极合金中与铝形成固溶态的 Zn 元素也能使合金组织更加均匀，减小晶界腐蚀和析氢自腐蚀，从而提高电流效率。

以 Ce 为代表的镧系稀土元素能够脱去阳极熔炼时金属液中的有害杂质，起到细化晶粒和强化阳极基体的作用，从而能够极大的抑制铝合金阳极的腐蚀，这对合金阳极的改性至关重要。

研究显示，将阳极合金加工成超细晶材料，也可提高阳极容量密度和电极效率[11-12]。这是因为将铝阳极做成纳米级材料时，会使铝阳极表面氧化膜比普通铝阳极更易溶解，在此情况下电化学活性面积会增大，所以在很小极化现象下就可以达到理想的电流密度[13]；同时纳米铝阳极较普通铝阳极比容量与电极动力学性能都有所改善[14]。

1.1.4 金属氧化物

金属氧化物掺杂是在以上元素的基础上发展起

来的,其种类也是基于以上元素的金属氧化物,目前研究较多的有 MnO_2 和 TiO_2-RuO_2。MnO_2 在铝合金中良好的润湿性,能够改善铝阳极基体的晶界和元素分布,从而抑制其他合金元素在 Al 基体中的沉积和自腐蚀[15]。TiO_2-RuO_2 主要是利用 TiO_2 与 Al 间强的电子相互作用,以及 RuO_2 在 Al 表层富集形成的孔隙能与 Al_2O_3 形成离子簇作用,并在铝阳极表面形成稳定的包覆层,从而使得铝阳极在进行放电时金属离子能够进行有效的扩散和抑制表面微生物的生长[16-17]。关于 ZnO、IrO_2、CeO_2 等氧化物对铝合金阳极电化学行为的影响,也有相关的可行性报道[18-19]。

1.2　铝合金阳极的热处理

热处理是一种通过调节铝合金阳极中微量元素分布,改善铝基体组织结构的方式来提高铝合金阳极电化学性能的工艺方法[20]。目前使用的合金阳极中合金元素的种类一般在三种以上,所以单一的一种热处理工艺并不能达到要求,所以要想实现铝基体的组织结构、添加的合金元素、阳极板自身的杂质元素的分布位置和存在形式均发生变化,这就可能需要通过四种热处理工艺间的相互配合以及对热处理工艺中温度和时间的控制来实现,以获得预期的综合电化学性能最好的阳极材料[21-24]。在四个热处理工艺中,正火和退火处理会使铝合金阳极具有较好的电化学性能和抗腐蚀性能,其中正火、退火处理后电极电位最负,极化最小。这是因为这两种热处理方式会使阳极合金内部的组织由轧制后的纤维组织恢复成完整的晶体组织,基体的内应力会随之减少,同时晶体和晶体间缺陷减少,组织结构致密,从而抗腐蚀性能提升;而淬火后基体内应力较大,导致微观组织缺陷严重,从而抗腐蚀性能降低;同样,回火处理后基体的晶粒太大造成晶间腐蚀严重[25]。热处理的详细工艺、对温度和时间的控制会根据合金元素在铝基体中的固溶度的不同而做出相应的调整,当然热处理的效果也会随之改变[26]。对于固溶度较大的 In、Sn、Ga 等元素,热处理工艺可以使这些元素在阳极合金中的分布更加均匀[27],阳极的性能更加稳定。但对电化学性能和抗腐蚀性没有明显的提高。对于固溶度较低的 Pb、Bi 等元素,热处理工艺会使铝基体晶粒中过饱和部分的元素析出,形成偏析相,由于这些偏析相的电化学性质普遍低于铝基体,就不会对总体的电化学性能造成影响;同时热处理工艺也能够改变杂质元素 Fe 的位置,从而降低 Fe 元素对阳极的影响。

1.3　铝合金阳极电极的发展

二元、三元合金在电流密度较小时,会表现出较好的电化学性能,但在较高电流密度下,析氢及自腐蚀较严重,不能达到大功率车用电池的要求。因此,目前普遍开始研究采用四元、五元合金材料,预期达到最佳效果。如 Al-Ga-Bi-Pb 系列四元合金较二元、三元合金析氢及自腐蚀会有所改善,但因为它的铝的利用率仍然较低,仅约 70%,故仍未达到最优。而原西南铝加工厂和武汉 712 所合作共同研制开发成功的 Al-Ga-Bi-Pb 系列四元合金阳极,因其良好的性能,已被用于民用电动力源以及海上无电区,并取得了较好的效果;许文江等研究开发的 Al-0.2Ga-0.1Sn-1Mg 和 Al-0.1Ga-0.1Sn-0.5Bi 四元合金阳极,其中 Al-0.1Ga-0.1Sn-0.5Bi 四元合金阳极在 130 mA/cm^2 的电流密度下的效率可达到 94%;MACDONALD 在实验室研发的 Al-Mg-In-Mn 四元合金在 2 mol/L KOH 溶液中也是一种优良的铝空气电池阳极材料,可用 Ga 代替其中的 Mn 或是与 Mn 共同添加,Ga 的最佳范围为 0.01%～0.2%。MACDONALD 在研究 Al-Pb-In-Ga-X 系列合金阳极中发现 Ga 会使铝阳极表面发生改变,它会增加反应活性点,加快 Al 合金腐蚀速率;刘少峰等[28]研究了 A1-Ga-Bi-Pb 在 4 mol/L KOH 溶液中的电化学性能;马正青等[29]研制的 Al-Ga-Bi-Pb-In 五元合金,合金元素均匀弥散分布,改善了阳极表面膜的腐蚀均匀性,同时破坏了氧化膜的致密性,使铝阳极能正常、均匀地溶解,其研制的 Al-Ga-Bi-Sn-Mg 五元合金在 4 mol/L NaOH 电解液中的电化学活性也较高,大功率输出性能也稳定。李卿等[30]制备的 Al-Ga-In-Mn-Bi-Pb、Al-Ga-In-Mn-Cd 和 Al-Ga-In-Mn-Pb 三种铝阳极,在 5 mol/L NaOH 溶液中均具有较负的开路电位、低的自腐蚀速率和析氢速率,铝阳极活性高且溶解均匀。

2　活化机理的研究

关于合金元素对 Al 合金的活化机理虽无明确定论,但各国研究人员还是针对二元和三元合金中合金元素研究提出了各种相应的理论:有溶解-再沉积理论、“场逆”与“场促进”模型、低共熔体理论、键参数函数理论[31]等,其中溶解-再沉积理论经许多研究的验证明显符合实际,更是成为了铝阳极活化机理的基础。下面对两种主要的活化机理进行解释。

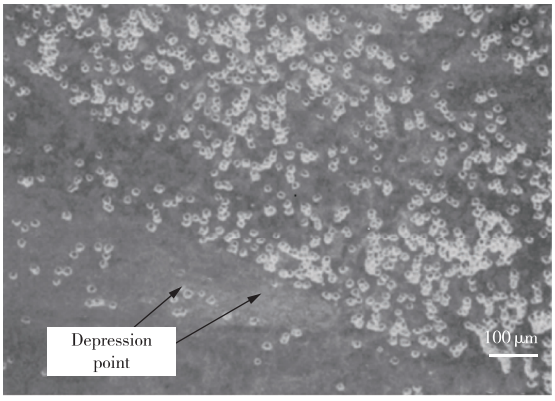
2.1　溶解-再沉积理论

该理论是由 REBOUL 等[32]提出,并经

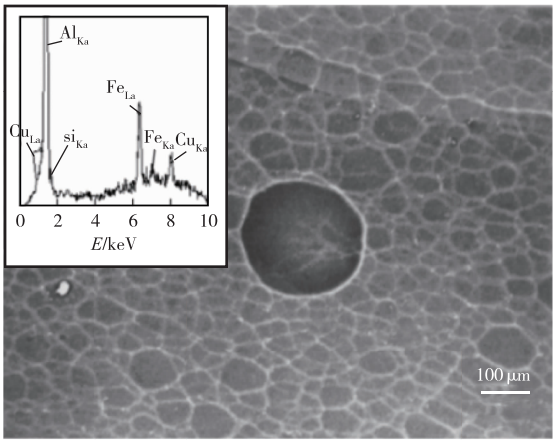
VENUGOPAL[33]等在实验中得到了广泛的验证。并已经成为含有 Zn、In、Sn、Hg 等电极电位正于铝基体元素的铝阳极活化机理的基础。该理论认为这类元素在铝基体中以固溶体和偏析相的形态存在，只有与 Al 形成固溶体才能起到活化作用。详细活化机理分为三步：1)固溶体在碱液中溶解为铝离子和合金元素的阳离子；2)合金元素的阳离子被铝还原沉积在阳极表面；3)沉积的合金元素铝的氧化膜被局部分解，使阳极电位负移，电极性能提高。

2.2 低共熔体理论

低共熔体理论[34]是针对铝合金阳极中 Ga、Hg、Bi 等低熔点元素提出的。其机理如图 2[35]中的 Ga 元素与铝基体形成熔点很低的固溶体，具有良好的流动性，可以嵌入和分割氧化膜，在氧化膜与基体之间形成部分熔化区，从而破坏氧化膜与基体的结合，加速氧化膜的分解同时增加电解液与基体接触面积，从而提高阳极的电化学性能。



(a)Electron micrograph of aluminum/gallium alloy anode after discharging for 4 s under 100 Ω load



(b)Backscattered electron image of 99.999% high purity aluminum anode with constant current discharge at current density of 300 mA/cm² for 5 min

图 2 铝/镓合金和高纯铝放电后的表面形貌

Fig. 2 Surface morphology of Al/Ga alloy and high purity aluminum after discharge

目前对铝阳极活化机理的研究深度和研究广度都很有限。主要存在以下问题：1)二元和三元的元素机理观点不一；2)铝阳极三元以上合金中各元素之间的相互作用缺乏理论探索；3)关于金属氧化物，阳极晶粒的细化对于铝阳极电化学性能的详细机理的研究几乎没有；4)铝阳极中金属氧化物掺杂、阳极晶粒细化、合金元素添加和热处理相互之间的协同作用和控制条件理论指导的缺乏，导致其在制造电化学性能更佳的多元铝阳极合金时元素的添加种类和添加量、晶粒尺寸及热处理工艺都没精确的理论依据，只能依靠经验和反复试探，这样既增加了探索的工作量和经济成本，又延长了探寻出最佳铝合金阳极材料的时间。所以下一步铝阳极的研究应该偏重于这些基本机理的探索研究。

3 结论

近年来通过开发各种新型铝合金阳极和电解液添加剂，使铝-空气电池的各方面性能得到了极大的提升，铝-空气电池的实用化进程也得到了极大的推进。目前市场上已有一些民用的铝-空气电池产品如盐水灯等小功率产品，但应用于大功率设备如电动汽车的大电流密度的碱性体系铝-空气电池的研究依然面临诸多困难。虽然各国研究人员通过正交实验在多元合金材料方面也做了很多探索性研究，这其中研制出的部分四元、五元铝合金阳极材料的性能也较之前的铝合金阳极材料的性能有了很大的改善，但仍然不能满足目前的使用要求。综合各方面研究结果表明，今后铝空气电池铝合金阳极的研究应集中在以下三方面：1)加大基本理论的研究，为铝合金阳极进一步发展提供理论基础和指导；2)继续多元阳极合金电化学性能的探索和多种阳极优化综合工艺的使用；3)在合金元素添加时减少有毒有害元素的使用和替代，以保证铝空气电池的绿色环保。

参考文献：

[1] 马正青，左列，庞旭，等. 电池研究进展[J]. 船电技术，2008(5)：257-261.
MA Zhengqing, ZUO Lie, PANG Xu, et al. Research progress in aluminum batteries[J]. Marine Electric & Electronic Engineering, 2008(5): 257-261.

[2] NIE Y J, GAO J X, WANG E D, et al. An effective hybrid organic/inorganic inhibitor for alkaline aluminum-air fuel cells[J]. Electrochimica Acta, 2017, 248: 478-485.

[3] EGAN D R, LEÓN C P D, WOOD R J K, et al.

Developments in electrode materials and electrolytes for aluminium-air batteries[J]. Journal of Power Sources,2013,236(25):293-310.

[4] SCHIFFRIN D J. Comprehensive treatise of electrochemistry[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry & Interfacial Electrochemistry,1987,225(1):292-293.

[5] REBOUL M C, GIMENEZ P, RAMEAU J J. A proposed activation mechanism for al anodes[J]. Corrosion,1984,40(7):366-371.

[6] CHO Y J,PARK I J,LEE H J,et al. Aluminum anode for aluminum-air battery-Part I:Influence of aluminum purity[J]. Journal of Power Sources,2015,277:370-378.

[7] SHI P F, YIN G P, XIA B J, et al. Studies on the anodic behavior of aluminum electrodes in alkaline solution[J]. Journal of Power Sources, 1993, 45(1): 105-109.

[8] 刘辉,孙明先,马力,等.杂质元素对铝基牺牲阳极的影响研究进展[J].材料导报,2011(增刊 1):438-441.
LIU Hui, SUN Mingxian, MA Li, et al. Research progress of the influence of impurity elements on aluminum-based sacrificial anodes[J]. Materials Review, 2011(s1):438-441.

[9] 侯军才,关绍康,任晨星,等.微量锶对镁锰牺牲阳极显微组织和电化学性能的影响[J].中国腐蚀与防护学报,2006,26(3):3166-3170.
HOU Juncai,GUAN Shaokang,REN Chenxing,et al. Effects of trace bismuth on microstructure and electrochemical properties of magnesium manganese sacrificial anodes[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection,2006,26(3):3166-3170.

[10] 马正青,黎文献,余琨,等.新型铝合金阳极的腐蚀行为[J].表面技术,2002,31(4):17-20.
MA Zhengqing,LI Wenxian,YU Wei,et al. Corrosion behavior of new aluminum alloy anodes[J]. Surface Technology,2002,31(4):17-20.

[11] FAN L,LU H M. The effect of grain size on aluminum anodes for Al-air batteries in alkaline electrolytes[J]. Journal of Power Sources,2015,284:409-415.

[12] FAN L, LU H M, LENG J. Performance of fine structured aluminum anodes in neutral and alkaline electrolytes for Al-air batteries[J]. Electrochimica Acta,2015,165:22-28.

[13] LI C S, JI W J, CHEN J, et al. Metallic aluminum nanorods: synthesis via vapor-deposition and applications in Al/air batteries[J]. Chemistry of Materials, 2007, 19(24):5812-5814.

[14] YU H W, HU S J, HOU X H, et al. Electrochemical performance of tin-aluminum thin film anodes for lithium ion battery[J]. Materials Science Forum, 2009, 610-613:467-471.

[15] SHIBLI S M A, BINOJ K K. Development of MnO_2-incorporat ed high performance aluminum alloy matrix sacrificial anodes[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2009,39(2):159-166.

[16] 鲁火清,卢周广,沈冬,等.铝-空气电池铝合金阳极的研究进展[J].电池,2012,42(4):229-231.
LU Huoqing, LU Zhouguang, SHEN Dong, et al. Research progress of aluminum-air battery aluminum alloy anodes[J]. Batteries,2012,42(4):229-231.

[17] SHIBLI S M A,DILIMON V S,SAJI V S. RuO_2-TiO_2 mixed oxide composite coating for improvement of Al-alloy sacrificial anodes[J]. Journal of Solid State Electrochemistry,2007,11(2):201-208.

[18] JABEERA B, ANIRUDHAN T S, SHIBLI S M A. Nano zinc oxide for efficient activation of aluminium zinc alloy sacrificial anode[J]. Journal of New Materials for Electrochemical Systems,2005,8(2):291-296.

[19] SHIBLI S M A, ARCHANA S R, ASHRAF P M. Development of nano cerium oxide incorporated aluminium alloy sacrificial anode for marine applications[J]. Corrosion Science,2008,50(8):2230-2238.

[20] 唐有根,刘小锋,宋永江.铝空气电池负极材料热处理的研究进展[J].功能材料信息,2008(增刊 1):47-50.
TANG Yougen, LIU Xiaofeng, SONG Yongjiang. Research progress on heat treatment of anode materials for aluminum air batteries[J]. National Forum on Functional Materials,2008 (S1):47-50.

[21] 朱元良,赵艳娜,齐公台,等.热处理对铝合金牺牲阳极电化学性能的影响[J].中国有色金属学报,2006,16(7):1300-1305.
ZHU Yuanliang, ZHAO Yanna, QI Gongtai, et al. Effect of heat treatment on electrochemical performance of aluminum alloy sacrificial anodes[J]. Chinese Journal of Nonferrous Metals,2006,16(7):1300-1305.

[22] 张林森,王双元,王为,等.热处理对铝合金电极性能的影响[J].电源技术,2006,30(12):1000-1002.
ZHANG Linsen, WANG Shuangyuan, WANG Wei, et al. Effect of heat treatment on the performance of aluminum alloy electrode[J]. Power Technology,2006, 30(12):1000-1002.

[23] NESTORIDI M,PLETCHER D,WOOD R J K,et al. The study of aluminium anodes for high power density Al/air batteries with brine electrolytes[J]. Journal of Power Sources,2008,178(1):445-455.

[24] 梁叔全,张勇,官迪凯,等.轧制温度对铝阳极 Al-Mg-Sn-Bi-Ga-In 组织和性能的影响[J].中国腐蚀与防护学

报,2010,30(4):295-299.
LIANG Shuquan, ZHANG Yong, GUAN Dikai, et al. Effect of rolling temperature on microstructure and properties of Al-Mg-Sn-Bi-Ga-In in aluminum anodes[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2010,30(4):295-299.

[25] AFSETH A, NORDLIEN J H, SCAMANS G M, et al. Effect of heat treatment on electrochemical behaviour of aluminium alloy AA3005[J]. Corrosion Science, 2002,44(1):152-162.

[26] 屈钧娥,齐公台,张磊.温度对 A1-Zn-In-Sn-Mg 阳极性能影响的探讨[J].华中科技大学学报,2001,29(8):102-104.
QU June, QI Gongtai, ZHANG Lei. Discussion on the effect of temperature on the performance of A1-Zn-In-Sn-Mg anode[J]. Journal of Huazhong University of Science and Technology, 2001,29(8):102-104.

[27] WANG Z T, LIU Z Q, AI X. Case representation and similarity in high-speed machining[J]. International Journal of Machine Tools & Manufacture, 2003,43(13):1347-1353.

[28] 刘小锋,唐有根,宋永江,等.热处理后的铝合金在 KOH 溶液中的性能[J].电池,2009,39(2):88-90.
LIU Xiaofeng, TANG Yougen, SONG Yongjiang, et al. Performance of aluminum alloy after heat treatment in KOH solution[J]. Battery, 2009,39(2):88-90.

[29] 马正青,李晓翔. Al-Mg-Pb-Sn-Ga 铝合金阳极材料组织对电化学性能的影响[J].湖南科技大学学报(自然科学版),2011,26(4):73-79.
MA Zhengqing, LI Xiaoxiang. Effects of Al-Mg-Pb-Sn-Ga aluminum alloy anode material structure on electrochemical properties[J]. Journal of Hunan University of Science & Technology(Natural Science), 2011,26(4):73-79.

[30] 李卿,尹延西,江洪林,等.高活性铝合金阳极材料的电化学性能[J].材料保护,2008(10):20-22.
LI Qing, YIN Yanxi, JIANG Honglin, et al. Electrochemical properties of high activity aluminum alloy anode materials[J]. Material protection, 2008(10):20-22.

[31] 卢国琦,史鹏飞,张红.中性电解液组成对铝电极特性的影响[J].电池,1983,13(3):4-6.
LU Guoqi, SHI Pengfei, ZHANG Hong. Effect of neutral electrolyte composition on the characteristics of aluminum electrode[J]. Batteries, 1983,13(3):4-6.

[32] REBOUL M C, GIMENEZ P, RAMEAU J J. A Proposed activation mechanism for Al anodes[J]. Corrosion, 1984,40(7):366-371.

[33] VENUGOPAL A, RAJA V S. Technical note evidence of dissolution-redeposition mechanism in activation of aluminium by indium[J]. British Corrosion Journal, 1996,31(4):318-320.

[34] 林顺岩,王彬.高性能铝合金阳极材料的研究与开发[J].铝加工,2002(2):6-9.
LIN Shunyan, WANG Bin. Research and development of high performance aluminum alloy anode materials[J]. Aluminum processing, 2002(2):6-9.

[35] 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.