(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111430741 A
(43)申请公布日 2020.07.17

(21)申请号 202010285009.7

(22)申请日 2020.04.13

(71)申请人 中国地质大学(武汉)
地址 430000 湖北省武汉市洪山区鲁磨路388号

(72)发明人 杨丽霞 吴云涛 陈烁 肖远强 陈森 王君霞

(74)专利代理机构 武汉知产时代知识产权代理有限公司 42238
代理人 易滨

(51)Int.Cl.
H01M 6/04(2006.01)
H01M 12/06(2006.01)

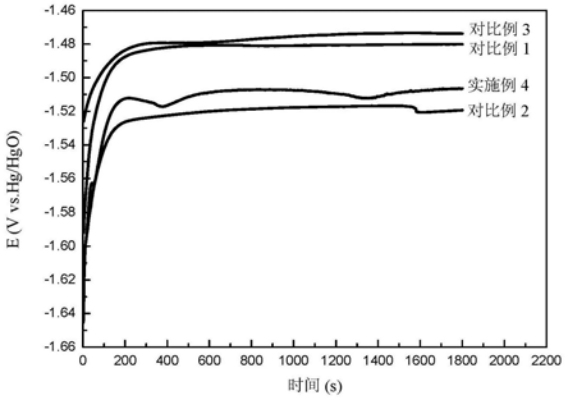
权利要求书1页 说明书6页 附图3页

(54)发明名称

一种碱性电解液复合缓蚀剂和铝空气电池

(57)摘要

本发明涉及铝空气电池领域,公开了一种适用于铝空气电池碱性电解液的复合缓蚀剂。该碱性电解液复合缓蚀剂主要由无机成相型缓蚀剂硫酸锌和有机吸附型缓蚀剂海藻酸钠组成。硫酸锌为阴极型缓蚀剂,通过覆盖铝电极表面的阴极析氢活性位点抑制铝电极的自腐蚀行为,不影响铝阳极放电反应的电化学活性;海藻酸钠吸附在锌保护膜上增强了其稳定性。通过向碱性电解液中添加复合缓蚀剂,能有效抑制铝电极的腐蚀从而减缓铝空气电池的自放电现象,同时明显提高铝空气电池的实际放电性能,是一种工艺简单、安全环保、综合性能良好的铝空气电池碱性电解液缓蚀剂。



CN 111430741 A

1.一种铝空气电池碱性电解液复合缓蚀剂,其特征在于,所述电解液复合缓蚀剂包括无机成相型缓蚀剂硫酸锌和机吸附型缓蚀剂海藻酸钠。

2.根据权利要求1所述的铝空气电池碱性电解液,其特征在于,所述强碱为氢氧化钠。

3.根据权利要求2所述的铝空气电池碱性电解液,其特征在于,所述强碱浓度为4mol/L。

4.根据权利要求1所述的铝空气电池碱性电解液复合缓蚀剂,其特征在于,所述无机缓蚀剂硫酸锌浓度范围8～10mmol/L,所述有机吸附缓蚀剂选取海藻酸钠0.1～2g/L.

5.一种铝空气电池,其特征在于,所述电解液包括权利要求1～4任意一项所述的碱性电解液。

一种碱性电解液复合缓蚀剂和铝空气电池

技术领域

[0001] 本发明涉及铝空气电池领域，特别是涉及一种铝空气电池碱性电解液缓蚀剂。

背景技术

[0002] 随着社会的不断进步以及经济的快速发展，人类对能源的需求愈来愈大，一种具有高效、节能、无污染的新能源将会是能源领域发展的主要方向。金属空气电池作为一种新型的燃料电池，具有比能量大、重量轻、内阻小、无毒害、储存寿命长、价格相对便宜等优点，在新能源领域中的应用优势明显。铝空气电池不仅具有燃料电池的系列优点，其电池放电产物经过煅烧、电解后可制备生成高纯度的铝，能作为电池的负极材料再生循环利用，因而，是一种应用前景十分广阔的新能源技术。

[0003] 与中性电解液铝空气电池相比，铝负极在碱性电解液中的电极电位相对较负(-1.66V vs.Hg/HgO)，并且铝负极放电产物$Al(OH)_3$在碱性溶液中会进一步溶解生成可溶性铝酸盐，对电池效率的影响较小，因此铝空气电池在碱性电解液中的放电性能更高。然而，铝负极在碱性电解液中会发生严重的析氢腐蚀导致阳极利用率下降，产生的过量氢气还存在着一定的安全隐患，铝负极材料在碱性溶液中的自腐蚀现象严重影响了其使用寿命和电池安全。

[0004] 针对碱性铝空气电池铝负极自腐蚀现象严重这一问题，可从铝负极材料的改性和电解质溶液的改进进行解决：①向高纯铝中添加其他合金元素如镓、铟、锡等，改变铝负极的组成结构，以提高负极材料的耐腐蚀性能及电池的整体效率；②在不降低铝空气电池放电性能的前提下，向碱性电解液中加入具有缓蚀功效的添加剂以减缓负极材料的自腐蚀。由于方法①铝的合金化成本较高，方法②缓蚀剂的使用具有成本低、简单方便等优点而备受研究者关注。

[0005] 铝空气电池碱性电解液缓蚀剂有无机缓蚀剂、有机缓蚀剂和复合型缓蚀剂。单一的无机缓蚀剂和有机缓蚀剂虽然能在一定程度上降低铝电极的腐蚀速率，但多以牺牲铝阳极活性为代价。因此，目前关于铝空气电池碱性电解液缓蚀剂的研究多集中于组分复杂的无机-有机复合缓蚀剂，通过无机-有机复合在金属表面形成沉淀膜和吸附膜，减小铝电极自腐蚀速率的同时降低对铝阳极活性的影响。然而，已有关于铝空气电池复合缓蚀剂报道中的无机成分以ZnO(J.Power Sources.,2015,285:100-108)或Na_2SnO_3(Electrochim.Acta.,2017,248:478-485)为主，多集中于缓蚀效果的研究，有关缓蚀剂对电池实际放电性能的影响关注较少。由于ZnO是一种混合型缓蚀剂(J.Power Sources.,2016,335:1-11)，同时抑制铝电极表面的阳极反应和阴极反应，因此ZnO虽可降低铝电极的自腐蚀速率，但也牺牲了铝阳极的电化学活性，进而影响铝空气电池的实际放电性能；Na_2SnO_3可能会导致金属枝晶的形成，使电池短路或破坏，安全性欠佳，此外Na_2SnO_3在铝表面生成的Sn保护膜不均匀(Chem.Eng.J.,2020,383:123162)。

[0006] 申请公布号为CN 1082023144的中国发明专利一种电解液缓蚀剂、铝空气电池电解液及其制备方法，公开的电解液包括强碱和缓蚀剂，所述电解液缓蚀剂由主缓蚀剂L-半

胱氨酸和辅缓蚀剂氧化锌组成。主缓蚀剂L-半胱氨酸为吸附型缓蚀剂，在金属表面发生吸附形成了均匀致密的疏水层，有效阻止了铝电极和水分子的接触；辅缓蚀剂氧化锌作为一种混合型缓蚀剂，同时抑制了铝表面的阳极反应和阴极反应，该复合型缓蚀剂有效减缓了铝电极的自腐蚀行为。然而，该专利所报道的主缓蚀剂L-半胱氨酸在金属表面形成的致密膜层无疑会遮蔽铝阳极表面的大量活性位点，仅由分子缠绕形成的缺陷所提供的活性位点非常有限；混合型缓蚀剂ZnO也会进一步降低铝阳极的电化学活性，而该专利并未关注铝空气电池在含有上述缓蚀剂的碱性电解液中的实际放电性能。

[0007] 已有专利或文献报道的碱性铝空气电池缓蚀性能的提高多以阳极活性的牺牲为代价，因此，寻找缓蚀性能和放电性能均有显著改善的添加剂是碱性铝空气电池发展中的瓶颈。

发明内容

[0008] 为针对现有技术上的不足，本发明提供了一种操作工艺及组成简单、成本低、安全环保的铝空气电池碱性电解液复合缓蚀剂，以无机缓蚀剂为主，有机缓蚀剂为辅，该复合缓蚀剂可有效抑制铝电极自腐蚀行为的同时明显提高铝空气电池的放电性能，其具体实施方式如下：

[0009] 一种铝空气电池碱性电解液复合缓蚀剂，包含无机成相型缓蚀剂和有机吸附型缓蚀剂，所述无机成相型缓蚀剂采用硫酸锌，有机吸附型缓蚀剂选取海藻酸钠。

[0010] 上述硫酸锌为主缓蚀剂，是一种阴极型缓蚀剂，其作为碱性电解液添加剂在铝电极表面生成一层保护性膜，覆盖阴极析氢活性位点，降低铝电极自腐蚀速率的同时不影响铝阳极放电反应的电化学活性；此外，SO_4^{2-}促进了铝电极表面阳离子选择性扩散层$Al(OH)SO_4$的形成，在一定程度上阻碍了Al^{3+}向溶液中的扩散，进一步降低了铝电极在碱性溶液中的自腐蚀速率。

[0011] 上述海藻酸钠为辅缓蚀剂，是一种具有生物降解性、无毒性和良好成膜性的链锁状高分子化合物，作为从褐藻类的海带或马尾藻中提取碘和甘露醇之后的副产物，价格便宜，使用成本较低。海藻酸钠分子式为$(C_6H_7NaO_6)x$，含有大量的羧酸盐基团(-COONa)、羟基(OH)和杂原子氧，能够与铝电极表面的锌膜发生相互作用，吸附在疏松多孔的锌膜表面，形成稳定性更高的有机/无机复合保护膜层，进而抑制了铝阳极的自腐蚀行为。

[0012] 优选的，硫酸锌的量为8～10mmol/L。

[0013] 优选的，海藻酸钠的量为0.1～2g/L。

[0014] 优选的，所述铝空气电池碱性电解液为氢氧化钠。

[0015] 优选的，铝空气电池碱性电解液浓度为4mol/L。

[0016] 上述铝空气电池制备方法，包括如下步骤：在所述强碱溶液中加入所述无机缓蚀剂硫酸锌，得到中间液，在所述中间液中加入所述有机缓蚀剂海藻酸钠。

[0017] 机理：

[0018] 本发明创新性地提出了一种阴极型缓蚀剂$ZnSO_4$用作铝空气电池碱性电解液的主缓蚀剂，$ZnSO_4$不仅抑制了铝电极的自腐蚀行为，并且提升了铝空气电池的实际放电性能，将其与辅助型缓蚀剂海藻酸钠(SA)复合使用，进一步降低了铝电极的析氢腐蚀速率，提高了电池的整体性能。缓蚀抑制机理主要可以归纳为以下几点：①与中性和酸性电解液中缓

蚀机理不同，碱性电解液中$ZnSO_4$的添加促使铝电极表面生成保护性膜，化学反应如式(1)和式(2)所示，Zn^{2+}与Al发生置换反应生成单质锌，由于锌在碱性溶液中不稳定，主要以其疏松多孔的氧化物和氢氧化物的形式覆盖在铝表面的阴极析氢活性位点，进而降低铝电极的自腐蚀速率，但不影响铝阳极放电反应的电化学活性。②SO_4^{2-}促进了铝电极表面阳离子选择性扩散层$Al(OH)SO_4$的形成，在一定程度上阻碍了Al^{3+}向溶液中的扩散，进一步降低了铝电极在碱性溶液中的自腐蚀速率。③$ZnSO_4$在铝电极表面形成的锌保护膜结构较为松散、易脱落，海藻酸钠分子上具有大量的极性基团-OH、$-COO^-$以及富含孤对电子的杂原子O，能够与铝电极表面的锌膜发生相互作用，吸附在疏松多孔的锌膜表面，形成稳定性更高的有机/无机复合保护膜层，从而有效抑制了铝电极的自腐蚀行为。④$ZnSO_4$和SA的复合使用主要抑制了铝电极表面阴极析氢反应，对铝阳极溶解过程的影响较小，且复合膜层能够减少放电产物在铝电极表面的堆积，有利于铝空气电池实际放电性能的提升。

[0019] $$Zn^{2+} + 4OH^- \rightarrow Zn(OH)_4^{2-} \quad (1)$$

[0020] $$3Zn(OH)_4^{2-} + 2Al \rightarrow 3Zn + 2Al(OH)_4^- + 4OH^- \quad (2)$$

[0021] 本发明的有益效果：

[0022] 本发明的铝空气电池碱性电解液复合缓蚀剂，具有组成简单、成本低、易操作及安全环保的优点，在抑制铝电极自腐蚀行为的同时不降低其电化学反应活性，且可明显提高铝空气电池的实际放电性能。此外，选用的无机-有机复合缓蚀剂不影响电解液的电导率。

[0023] 与现有技术相比，本发明方法具有以下新颖性和技术优点：

[0024] 我们探索性地提出了一种阴极型缓蚀剂$ZnSO_4$，旨在有效缓解碱性电解液中铝负极材料自腐蚀行为的同时，提升电池的实际放电性能。为了进一步提高$ZnSO_4$对铝电极自腐蚀行为的抑制效率，我们将绿色环保的有机吸附型缓蚀剂海藻酸钠与$ZnSO_4$复配使用，形成稳定性更高的有机/无机复合保护膜层，该复合膜层可进一步抑制铝电极的自腐蚀行为，同时提高铝空气电池的实际放电性能。

附图说明

[0025] 图1为铝电极在实施例和对比例电解液中的开路电位-时间监测曲线图。

[0026] 图2为铝电极在实施例和对比例电解液中的动电位极化曲线图。

[0027] 图3铝电极试样在电解液中浸渍1h后的扫描电镜图；(a)对比例1，(b)对比例2，(c)对比例3，(d)实施例4。

[0028] 图4为铝空气电池在实施例和对比例中的恒电流放电曲线(放电电流密度为$30mA \cdot cm^{-2}$)。

[0029] 图5为碱性电解液中$ZnSO_4$/SA复合缓蚀剂对铝电极缓蚀机理示意图。

具体实施方式

[0030] 为了使本发明的目的、技术方案及优点更加清楚明白，以下结合实施例，对本发明进行进一步详细说明。应当理解，此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本发明，并不用于限定本发明。

[0031] 一种铝空气电池碱性电解液复合缓蚀剂，包含无机成相型缓蚀剂和有机吸附型缓

蚀剂，所述无机成相型缓蚀剂采用阴极型缓蚀剂硫酸锌，有机吸附型缓蚀剂采用海藻酸钠。

[0032] 优选的，硫酸锌的量为8～10mmol/L，海藻酸钠的量为0.1～2g/L。

[0033] 优选的，所述铝空气电池碱性电解液为氢氧化钠。

[0034] 优选的，铝空气电池碱性电解液浓度为4mol/L。

[0035] 上述铝空气电池制备方法，其特征在于，包括如下步骤：在所述强碱溶液中加入所述无机缓蚀剂硫酸锌，得到中间液，在所述中间液中加入所述有机缓蚀剂海藻酸钠。

[0036] 实施例1

[0037] 本实施例的铝空气电池碱性电解液，包括氢氧化钠、硫酸锌、海藻酸钠和水。电解液中的氢氧化钠浓度为4mol/L，硫酸锌浓度为10mmol/L，海藻酸钠浓度为0.1g/L。

[0038] 本实施例的铝空气电池电解液制备方法，包括如下步骤：在所述4mol/L氢氧化钠溶液中加入10mmol/L硫酸锌，得到中间液，在所述中间液中加入0.1g/L海藻酸钠。

[0039] 实施例2

[0040] 本实施例的铝空气电池碱性电解液，包括氢氧化钠、硫酸锌、海藻酸钠和水。电解液中的氢氧化钠浓度为4mol/L，硫酸锌浓度为10mmol/L，海藻酸钠浓度为0.5g/L。

[0041] 本实施例的铝空气电池电解液制备方法，包括如下步骤：在所述4mol/L氢氧化钠溶液中加入10mmol/L硫酸锌，得到中间液，在所述中间液中加入0.5g/L海藻酸钠。

[0042] 实施例3

[0043] 本实施例的铝空气电池碱性电解液，包括氢氧化钠、硫酸锌、海藻酸钠和水。电解液中的氢氧化钠浓度为4mol/L，硫酸锌浓度为10mmol/L，海藻酸钠浓度为1g/L。

[0044] 本实施例的铝空气电池电解液制备方法，包括如下步骤：在所述4mol/L氢氧化钠溶液中加入10mmol/L硫酸锌，得到中间液，在所述中间液中加入1g/L海藻酸钠。

[0045] 实施例4

[0046] 本实施例的铝空气电池碱性电解液，包括氢氧化钠、硫酸锌、海藻酸钠和水。电解液中的氢氧化钠浓度为4mol/L，硫酸锌浓度为10mmol/L，海藻酸钠浓度为2g/L。

[0047] 本实施例的铝空气电池电解液制备方法，包括如下步骤：在所述4mol/L氢氧化钠溶液中加入10mmol/L硫酸锌，得到中间液，在所述中间液中加入2g/L海藻酸钠。

[0048] 实施例5

[0049] 本实施例的铝空气电池碱性电解液，包括氢氧化钠、硫酸锌、海藻酸钠和水。电解液中的氢氧化钠浓度为4mol/L，硫酸锌浓度为8mmol/L，海藻酸钠浓度为1g/L。

[0050] 本实施例的铝空气电池电解液制备方法，包括如下步骤：在所述4mol/L氢氧化钠溶液中加入8mmol/L硫酸锌，得到中间液，在所述中间液中加入1g/L海藻酸钠。

[0051] 对比实施例1

[0052] 本实施例的铝空气电池碱性电解液，包括4mol/L氢氧化钠。

[0053] 对比实施例2

[0054] 本实施例的铝空气电池碱性电解液，包括氢氧化钠、硫酸锌和水；电解液中的氢氧化钠浓度为4mol/L，硫酸锌浓度为10mmol/L。

[0055] 对比实施例3

[0056] 本实施例的铝空气电池碱性电解液，包括氢氧化钠、海藻酸钠和水；电解液中的氢氧化钠浓度为4mol/L，海藻酸钠浓度为1g/L。

[0057] 实验例

[0058] 将铝电极浸渍在电解液中连接好电路后，开始开路电位-时间曲线监测，监测时间为30min，待体系基本稳定(开路电位稳定无变化)后进行动电位极化曲线测试。由开路电位-时间曲线图(图1)可知，与空白溶液相比，铝电极在含有$ZnSO_4$的电解液中的稳定开路电位明显负移，说明添加的$ZnSO_4$是一种阴极型缓蚀剂，通过覆盖铝电极表面阴极析氢反应的活性位点抑制铝电极的自腐蚀行为；动电位极化曲线(图2)结果进一步说明$ZnSO_4$主要抑制阴极析氢反应，对阳极电化学溶解反应影响很小，是一种较为理想的阴极型缓蚀剂。

[0059] 铝在含有单一海藻酸钠的碱性电解液中的稳定开路电位较空白溶液略正，说明其在铝电极表面发生吸附形成了吸附膜，单一的有机吸附型缓蚀剂虽然能够抑制铝电极的自腐蚀行为，但对电极表面活性点的无差别覆盖显然不利于阳极的放电行为，动电位极化曲线结果进一步说明海藻酸钠吸附膜对铝电极表面的阴极反应和阳极反应具有一定的抑制作用，但效果欠佳；海藻酸钠与硫酸锌的复配使用使得铝电极的稳定开路电位虽较单一硫酸锌的添加略有正移，但明显负于空白溶液体系，说明吸附的海藻酸钠主要覆盖了电极表面的阴极析氢活性位点，吸附主要发生在锌膜表面，海藻酸钠的复配使用能够有效抑制铝电极的自腐蚀行为。

[0060] 铝电极试样在含不同添加剂的电解液中浸渍1h取出，采用扫描电子显微镜分析试样表面的微观形貌，如图3所示。单一海藻酸钠在铝电极表面的吸附覆盖抑制了铝电极的腐蚀，腐蚀坑洞明显减少；单一硫酸锌在铝电极表面形成了疏松多孔的锌膜，由于锌是两性金属且膜层疏松多孔的特性使得其在碱性溶液中易脱落；在复合缓蚀剂体系中，海藻酸钠主要吸附在锌膜表面，形成稳定性更高的有机/无机复合保护膜层，从而有效抑制了铝电极的自腐蚀行为。

[0061] 采用析氢装置，测量铝电极腐蚀释放的H_2体积，计算铝电极在实施例1～5及对比例1～3电解质溶液中的析氢速率，据析氢速率的大小反映铝电极在不同体系中的腐蚀速率，结果如表1所示。

[0062] 表1为实施例1～5及对比例1～3电解质溶液的电导率和析氢速率。

[0063]

项目	析氢速率 ($mL\cdot cm^{-2}\cdot min^{-1}$)	电导率 ($mS\cdot cm^{-1}$)
实施例 1	0.2098	13.71
实施例 2	0.1989	13.73
实施例 3	0.1740	13.82
实施例 4	0.1891	13.85
实施例 5	0.1731	13.75
对比例 1	0.4088	13.60
对比例 2	0.2314	13.67
对比例 3	0.3121	13.71

[0064] 由表1可知实施例1～5析氢速率在0.1704～0.2098mL·cm^{-2}·min^{-1},对比例1～3析氢速率在0.2314～0.4088mL·cm^{-2}·min^{-1},$ZnSO_4$和SA的复配使用可明显降低铝电极的自腐蚀速率,且缓蚀剂的添加对溶液电导率影响不大。

[0065] 将铝电极与空气电极组装成电池,在30mA·cm^{-2}放电电流密度下进行放电测试,得出电池电压-放电容量曲线,如图4所示。由图4可知,单一阴极型缓蚀剂$ZnSO_4$和$ZnSO_4$/SA复合缓蚀剂的添加使得铝空气电池放电容量分别提高了85%、64.6%左右,放电性能得到了显著提升。

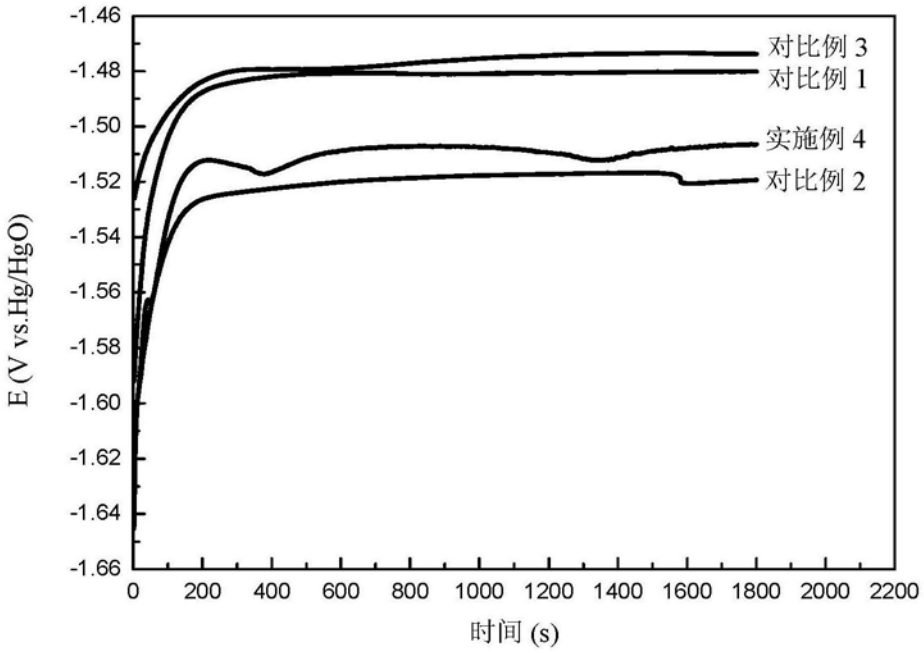

对比例 3
对比例 1
实施例 4
对比例 2
E (V vs.Hg/HgO)
时间 (s)

图1

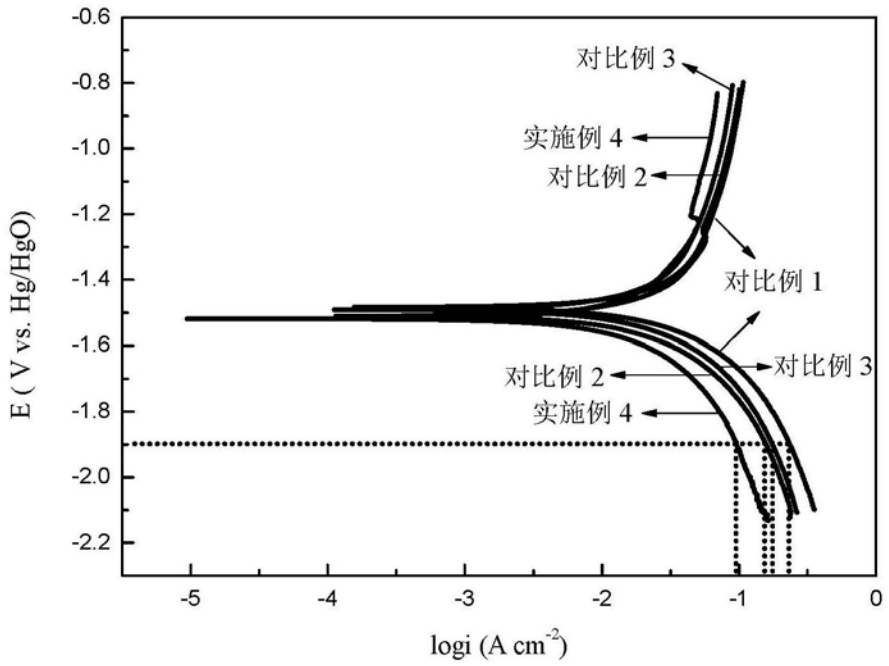

对比例 3
实施例 4
对比例 2
对比例 1
对比例 3
对比例 2
实施例 4
E (V vs. Hg/HgO)
logi (A cm-2)

图2

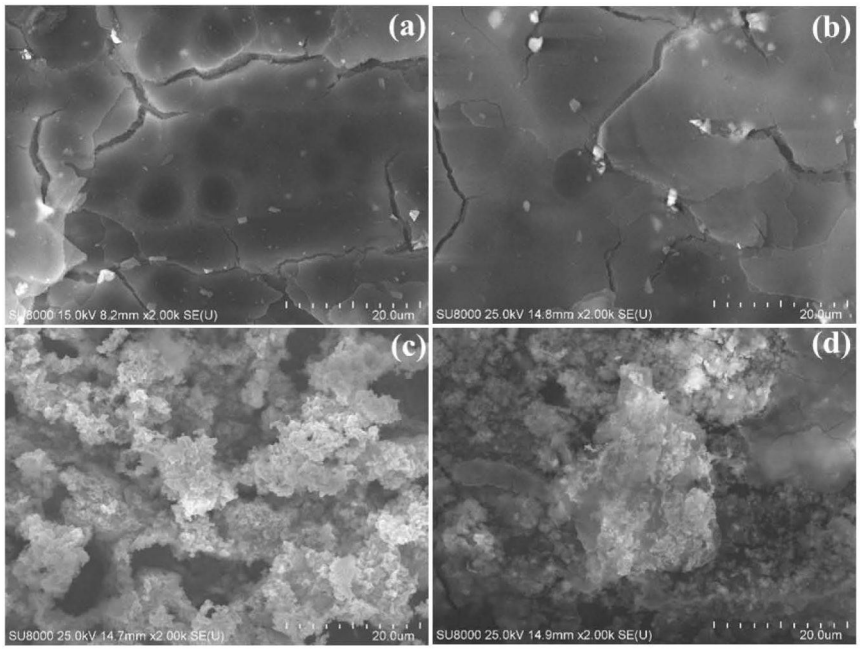

(a)
(b)
(c)
(d)
SU8000 15.0kV 8.2mm x2.00k SE(U)
20.0um
SU8000 25.0kV 14.8mm x2.00k SE(U)
20.0um
SU8000 25.0kV 14.7mm x2.00k SE(U)
20.0um
SU8000 25.0kV 14.9mm x2.00k SE(U)
20.0um

图3

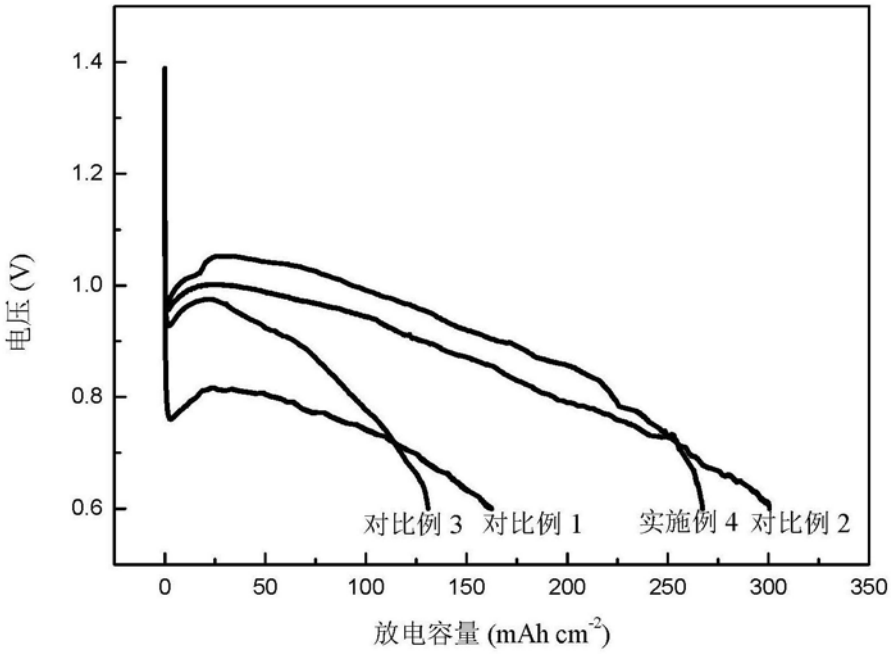

电压 (V)
1.4
1.2
1.0
0.8
0.6
0
50
100
150
200
250
300
350
放电容量 (mAh cm-2)
对比例 3
对比例 1
实施例 4
对比例 2

图4

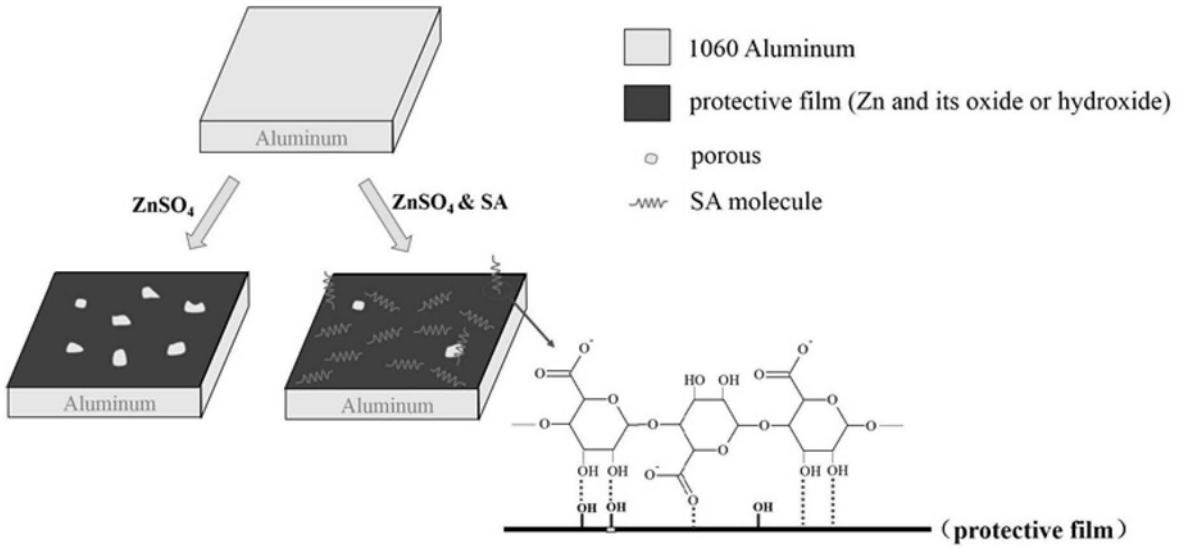

1060 Aluminum
protective film (Zn and its oxide or hydroxide)
porous
SA molecule
Aluminum
ZnSO4
ZnSO4 & SA
Aluminum
Aluminum
(protective film)

图5