高等学校化学学报
CHEMICAL JOURNAL OF CHINESE UNIVERSITIES
研究论文

一种绿色高效的氨基酸衍生物添加剂用于提升碱性铝空气电池性能

郭　雷[1], 苏安康[1], 陈鑫磊[1], 谭伯川[2], 昙　艳[1], 花佳丽[1], 石　维[1]
(1. 铜仁学院材料与化学工程学院, 铜仁 554300;
2. 重庆科技大学冶金与动力工程学院, 重庆 401331)

摘要　以氨基酸衍生物*N*-乙酰-DL-色氨酸(NDLT)为添加剂, 研究了其在碱性铝空气电池(AABs)电解液中的作用机制及对电池性能的影响. 通过析氢实验、电化学测试、全电池性能评估及微观形貌表征, 揭示了NDLT对铝合金阳极腐蚀行为与放电性能的调控机理. 结果表明, NDLT可在铝合金表面吸附形成致密的阻水保护膜, 有效阻隔电解液中水分子与铝表面的直接接触, 从而显著抑制铝的自腐蚀和寄生析氢反应(HER), 并改善铝阳极的放电行为. 同时, NDLT的吸附有助于构建均匀稳定的铝/电解液界面, 提高铝阳极的放电电位和电化学反应动力学性能. 在4 mol/L NaOH电解液中, NDLT的最佳抑制浓度为7 mmol/L; 此时, 铝阳极利用率可达88.3%. 全电池测试结果显示, 添加7 mmol/L NDLT后, 电池能量密度由空白电解液的1550 W·h/kg显著提升至3448 W·h/kg, 容量密度由1324.9 mA·h/g提高至2632.3 mA·h/g. 为提升碱性铝空气电池的耐用性与能量输出提供了一种绿色高效的电解液调控策略, 并为氨基酸衍生物类添加剂的设计与应用奠定了理论基础.

关键词　铝空气电池; 界面调控; 电解液添加剂; 氨基酸衍生物
中图分类号　O646; TM911.41　　**文献标志码**　A　　doi: 10.7503/cjcu20250329

A Green and Efficient Amino Acid-derived Additive for Enhanced Performance of Alkaline Al-air Batteries

GUO Lei[1*], SU Ankang[1], CHEN Xinlei[1], TAN Bochuan[2], TAN Yan[1], HUA Jiali[1], SHI Wei[1]
(*1. School of Materials and Chemical Engineering, Tongren University, Tongren* 554300, *China*;
2. School of Metallurgy and Power Engineering, Chongqing University of Science and Technology, Chongqing 401331, *China*)

Abstract　In this study, *N*-acetyl-DL-tryptophan(NDLT), an amino acid derivative, was introduced as an electrolyte additive to regulate the anode behavior of alkaline aluminum-air batteries(AABs). The effect mechanism of NDLT on Al alloy anode was systematically investigated through hydrogen evolution measurements, electrochemical tests, full-cell performance evaluation, and microstructural characterization. The results demonstrate that NDLT can adsorb onto the Al alloy surface to form a compact water-blocking protective layer, effectively preventing direct contact between water molecules and the Al surface. This adsorption behavior significantly suppresses Al self-corrosion and parasitic hydrogen evolution reactions(HER), thereby improving the discharge performance of AABs. Meanwhile, NDLT contributes to the construction of a uniform and stable Al/electrolyte interface, leading to an enhanced discharge potential and improved electrochemical kinetics of the Al anode. In a 4 mol/L NaOH electrolyte, the

收稿日期: 2025-11-03. 网络首发日期: 2026-02-06.
联系人简介: 郭　雷, 男, 博士, 教授, 主要从事材料电化学与表界面工程方面的研究. E-mail: chygl@gztrc.edu.cn
基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 22062022)、铜仁市科技局基础研究项目(批准号: 铜市科研[2024]15号)和铜仁学院研究生创新基金项目(批准号: trxyyc-202417, trxyyc-202523)资助.
Supported by the National Natural Science Foundation of China(No. 22262030), the Project of Tongren Science and Technology Bureau, China (No. [2024]15), and the Innovation Fund Project for Graduate Student of Tongren University, China(Nos. trxyyc-202417, trxyyc-202523).

optimal inhibition concentration of NDLT was determined to be 7 mmol/L, at which the Al anode utilization reached 88.3%. Full-cell tests further revealed that the introduction of 7 mmol/L NDLT increased the energy density from 1550 W·h/kg to 3448 W·h/kg and the capacity density from 1324.9 mA·h/g to 2632.3 mA·h/g. This work provides an effective and environmentally benign electrolyte regulation strategy to enhance the durability and energy output of alkaline AABs, and offers a theoretical basis for the design and development of high-efficiency amino acid-derived additives.

Keywords Aluminum-air battery; Interface regulation; Electrolyte additive; Amino acid derivative

高能量密度、低成本且环境友好的储能技术成为研究热点[1~3]. 铝空气电池(AABs)因其理论能量密度高达8100 W·h/kg(约为锂离子电池的8倍),且铝资源储量丰富、回收便利,被视为下一代储能技术的理想候选[4~6]. 该电池借助铝阳极的氧化反应以及空气阴极的氧还原反应达成能量转换. 在此过程中,电解液作为离子传输的媒介以及反应介质,对电池的性能与寿命有着直接影响. 然而,值得注意的是,铝阳极在碱性电解液中发生的析氢反应(HER),会使氢气析出并降低铝阳极的利用率,这一现象对该电池的商业化进程构成了严重的制约[7,8].

AABs需在多种目标约束条件下才能实现性能的综合平衡. 尽管碱性电解液具有优异的离子电导率而被广泛采用,但其强腐蚀性显著缩短了铝阳极的使用寿命,从而使电池的实际效率不足理论值的60%[9,10]. 中性电解液(如NaCl)腐蚀速率虽有所缓解,但电导率低、电池性能差成为阻碍其发展的主要原因[11]. 这种性能矛盾催生了电解液添加剂的研究,通过引入微量功能组分,可在不显著改变电解液基础性质的前提下,调控电极界面反应动力学,抑制副反应并提升电化学效率[12,13].

合理的抑制铝阳极与水分子的自腐蚀反应同时确保与OH^-有足够的反应位点,是促进铝阳极提供更高放电容量的基本策略[14~16]. 对此已提出了各种抑制铝阳极自腐蚀的方法,如向铝金属中掺杂具有高析氢过电位的In, Sn, Mn, Zn, Pb和Ga等元素可以缓解铝阳极在碱性电解液中的自腐蚀行为,同时也能改善铝阳极的电化学性能[17~19]. 然而,因合金过程需在高温环境下进行,不仅极大提高了设备需求,合金化过程还难以控制. 相较于合金化的高要求和繁琐性,向碱性电解液中引入微量的添加剂,被认为是最简单、最方便、最经济的解决方案[20]. 而常见的添加剂分为3类:无机添加剂(ZnO, K_2SnO_3, $KMnO_4$等[21~23])、有机添加剂(植物提取物、氨基酸衍生物等[24~26])和混合添加剂(如琼脂+*L*-半胱氨酸+$ZnCl_2$、8-羟基喹啉+癸基葡萄糖苷等[27,28]). 无机添加剂的引入有助于实现金属钝化层的快速沉积(如Zn, Sn, Ca等)增加析氢的过电位,能有效减缓铝阳极HER. 而有机添加剂主要是通过添加剂中的一些极性官能团(如—COOH, —OH, —NH_2等)能够吸附在铝合金表面并形成有序的疏水层,从而极大减少铝合金与水分子接触而又不影响AABs的整体性能.

本文聚焦于碱性AABs中铝阳极自腐蚀及寄生HER调控这一关键科学问题,系统研究了在4 mol/L NaOH碱性电解液中引入氨基酸衍生物添加剂*N*-乙酰-DL-色氨酸(NDLT)对铝合金工作电极电化学行为的影响. NDLT分子中—COOH等极性官能团可在铝合金表面发生特征性吸附,构建一种与铝阳极紧密耦合的功能化界面层. 该界面层在有效降低水分子与铝表面直接接触概率、抑制铝阳极自腐蚀与寄生析氢反应的同时,并未显著阻碍OH^-在界面的传输及其与铝阳极的正常电化学反应,从而实现对铝阳极界面反应路径的选择性调控. 系统评估了引入NDLT添加剂后碱性AABs的全电池电化学性能,并结合扫描电子显微镜(SEM)、X射线光电子能谱(XPS)、接触角测试(CAM)及原子力显微镜(AFM)等多种表征手段,对铝阳极在含与不含NDLT的碱性电解液中的表面腐蚀行为进行了对比分析. 本文深入解析了添加剂NDLT的抑制机理,进一步验证了其在碱性铝空气电池电解液中抑制铝阳极析氢反应的有效性与可行性,为其它功能性添加剂的设计与应用提供了有益的参考.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

氢氧化钠,分析纯,上海易恩化学技术有限公司;*N*-乙酰-DL-色氨酸(NDLT),分析纯,上海麦克

林生化科技股份有限公司；无水乙醇，分析纯，重庆川东化工(集团)有限公司；铝合金(成分：Fe 0.33%，Zn 0.026%，Cr 0.16%，Cu 0.023%，Mg 2.41%，Si 0.023%，Mn 0.062%，其余为Al)和空气阴极材料，湖南西瑞尔新材料科技有限公司.

CHI-760E型电化学工作站，上海辰华仪器有限公司；Sigma 360型扫描电子显微镜(SEM)，德国ZEISS集团；K-Alpha型X-射线光电子能谱仪(XPS)，英国Thermo Fisher公司；JY-Pha型接触角测定仪(CAM)，承德金和仪器制造有限公司；Dimension Icon型原子力显微镜(AFM)，德国Bruker公司.

1.2 实验过程

1.2.1 工作电极的制备 将环氧树脂A组分与B组分按质量比3∶1混合，充分搅拌均匀后静置，直至混合物澄清透明且无气泡；将尺寸为1 cm×1 cm×1 cm的铝合金试样4个侧面研磨至镜面光洁度；将水管截取合适大小并用1000目砂纸磨平截面；用打孔器在水管上开孔连接导线和铝块；将铝合金块、水管和导线固定后向水管其余空隙处滴满调配好的环氧树脂，自然晾干，得到成品工作电极. 制备流程如图S1(见本文支持信息)所示.

1.2.2 电化学测试 在电化学测试前，对铝合金样品依次采用240，400，800及1000目砂纸逐级打磨至镜面，随后经去离子水与无水乙醇各超声清洗一次(每次1 min)，最后干燥. 使用三电极装置(图S2，见本文支持信息)在电化学工作站进行开路电位(OCP)的测试，测试时间1800 s；交流阻抗(EIS)测试，以5 mV幅值的正弦交变电流对开路电位进行扰动，测量频率为100 kHz~1 Hz，然后用ZSimpWin软件对其进行解析及拟合；最终测定了塔菲尔(Tafel)极化曲线，扫描范围为相对于开路电位±0.3 V，扫描速率为1 mV/s.

Tafel极化曲线抑制效率(η_{PDP}，%)通过下式计算[15]：

$$\eta_{PDP}=\frac{i_{corr,0}-i_{corr,inh}}{i_{corr,0}}\times 100\% \tag{1}$$

式中：$i_{corr,0}$和$i_{corr,inh}$(mA/cm^2)分别为不含和含有不同浓度NDLT添加剂电解液的腐蚀电流.

此外，EIS阻抗谱中等效电路的极化电阻R_p作为量化系统的腐蚀电性，利用等效电路的$R_{ct,1}$，R和$R_{ct,2}$变量通过下式计算[29]：

$$R_p=\frac{R_{ct,1}\times R}{R_{ct,1}+R}+R_{ct,2} \tag{2}$$

式中：$R_{ct,1}$和$R_{ct,2}$(Ω)为两级电荷转移电阻；R(Ω)为电感L所对应的电阻.

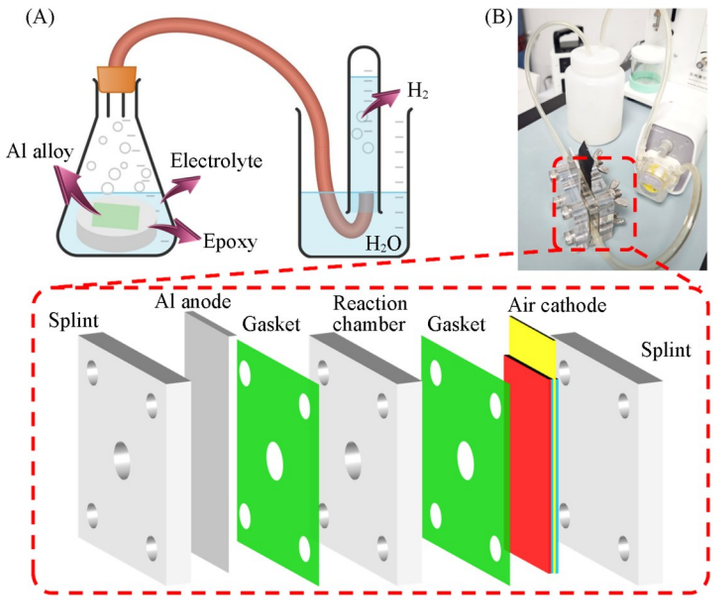
1.2.3 析氢实验 采用排水集气法测试了铝合金在含有不同浓度添加剂的电解液中的氢气析出量，根据Scheme 1(A)，建立了HER和氢气收集装置. 为提升数据可靠性，每组浓度均进行3次平行实验并取气体体积均值以降低系统误差. 通过计算单位时间内铝的单位面积释放的氢气体积量，系统评估不同添加剂浓度对HER的抑制效率，最终确定抑制效果最佳的浓度参数. 铝合金样品(1 cm×1 cm×1 cm)用胶水包覆，反应面积为1 cm^2，用240~1000目砂纸对铝块一面进行研磨和抛光，再用去离子水、无水乙醇依次清洗，干燥. 在室温下，将铝合金样品放入锥形瓶中，加入电解液，从生成第一个气泡开始计时，总时间为30 min，每间隔5 min读取一次排水量. 在反应周期中，析氢速率(R_{H_2})和析氢抑制效率(η_{H_2}，%)分别用下式计算[30,31]：

$$R_{H_2}=\frac{V}{S\times T} \tag{3}$$

$$\eta_{H_2}=\frac{R_0-R_{inh}}{R_0}\times 100\% \tag{4}$$

式中：R_{H_2}(mL·cm^{-2}·min^{-1})为析氢速率；S(cm^2)为Al样品的表面积；V(mL)为释放H_2的体积；T(min)为反应时间；R_0和R_{inh}(mL·cm^{-2}·min^{-1})分别为不含和含NDLT的析氢速率.

1.2.4 全电池测试 全电池放电性能测试所使用的AABs装置如Scheme 1(B)所示. 其中，空气阴极由催化层(主要活性物质MnO_2)、防水透气层、镍网和防水透气层组成. 向储液瓶中加入200 mL电解液，整个电池装置由透明导液管将循环泵、储液瓶和电池模具连接而成. 主要通过恒流放电、间歇放电、



Scheme 1 Schematic illustration of the hydrogen evolution measurement setup(A), schematic diagram of the battery testing system and its internal configuration(B)

线性伏安特性曲线(LSV)和阶梯恒流放电测试来评估电池的放电性能.

恒流放电通过失重法测量AABs的容量密度和能量密度. 使用电化学工作站在20 mA/cm^{2}的电流密度和室温下进行恒电流放电测试, 放电持续时间为1 h. 测试前将铝阳极干燥后称重记录. 电池工作时, 电解液以5 mL/min的流速循环流动. 放电结束后, 去除表面沉淀物, 并用纯水和无水乙醇清洗干燥, 得出放电过程中阳极的重量损失(Δm). 阳极利用效率(U_a, %)、容量密度(Q)和能量密度(W)等电池性能参数分别通过下式计算[32,33]:

$$U_a = \frac{Q_{real}}{Q} = \frac{100ItS/3.6 \times 10^6}{\Delta mF/9} \times 100\% \tag{5}$$

$$Q = \frac{ItS}{3600\Delta m} \tag{6}$$

$$W = \frac{EItS}{3600\Delta m} \tag{7}$$

式中: I(mA/cm^2)为电流密度; t(s)为放电时间; S(cm^2)为电极面积; Q_{real}为流经外部的实际比容量; Q(mA·h/g)为放电过程中产生的比容量; Δm(g)为铝阳极在恒流放电前后损失的质量; F(26.801 A·h/mol)为法拉第常数; W(mW·h/g)为实际放电产生的能量密度; E(V)为稳定放电电压.

间歇放电测试模拟了铝空气全电池的实际应用. 间歇放电测试以恒电流放电为基础, 在20 mA/cm^{2}的电流密度下正常放电60 min, 随后设置开路时间为20 min.

LSV测试是在工作电极上加外加电流, 使得工作电位能够按某一速率持续地改变. 使用LSV法以1 mV/s的扫描速率从0~2 V负扫描, 测试了电池的极化曲线并对其进行了初步分析.

此外, 采用阶梯恒流测试了电池在不同电流密度条件下的放电性能的稳定性. 程序设置为1~120 mA/cm^{2}区间内每个电流梯度下放电600 s, 具体电流梯度设定为1, 10, 20, 40, 60, 80, 100和120 mA/cm^2.

1.2.5 理论计算 使用Materials Studio软件中的DMol^{3}模块进行密度泛函理论(DFT)计算, 以研究NDLT添加剂与Al底物之间的相互作用行为. 使用广义梯度近似GGA和PBE描述交换相关相互作用[34]. 为了解释核心电子并加速自洽场(SCF)电荷密度的收敛, 使用了DFT半核心赝势(DSPP)和迭代子空间中的直接反演(DIIS). Al(111)表面采用周期性的四层结构, 具有7×7超晶胞. 为了考虑平面之间的相互作用, 沿z方向的真空间距为5 nm. Al原子的最上层与吸附质一起弛豫, 而其余层被固定在原有位置. 能量、最大作用力和位移的收敛容差分别被设置为2.72×10^{-4} eV, 0.544 eV/nm和0.0005 nm.

2 结果与讨论

2.1 析氢实验

采用集气法针对铝合金在含有与不含有NDLT添加剂的4 mol/L NaOH溶液中的腐蚀状况展开了研究. 将铝合金浸入电解液后，很快便开始有H_2析出. 由图1(A)可见，氢气析出量与时间呈线性关联，不过当NDLT浓度处于3~7 mmol/L时，氢气析出量随浓度增大而呈下降态势. 由此可见，电解液中不添加NDLT时，腐蚀速率最快；添加NDLT后，H_2的析出速率显著降低，当NDLT浓度为7 mmol/L时，相同时间内H_2析出体积最小. 由图1(B)可见，在4 mol/L NaOH溶液中，HER速率为0.663 mL·cm^{-2}·min^{-1}. 当体系中引入浓度为7 mmol/L的NDLT添加剂后，HER速率降至0.335 mL·cm^{-2}·min^{-1}，对应的析氢抑制效率达到49.5%. NDLT能够有效抑制铝合金的HER，主要原因在于NDLT含有的羧基和羰基等极性基团能够有效地吸附在铝合金表面，而非极性链则发挥一定的疏水作用，减少了铝合金表面与水分子的接触.

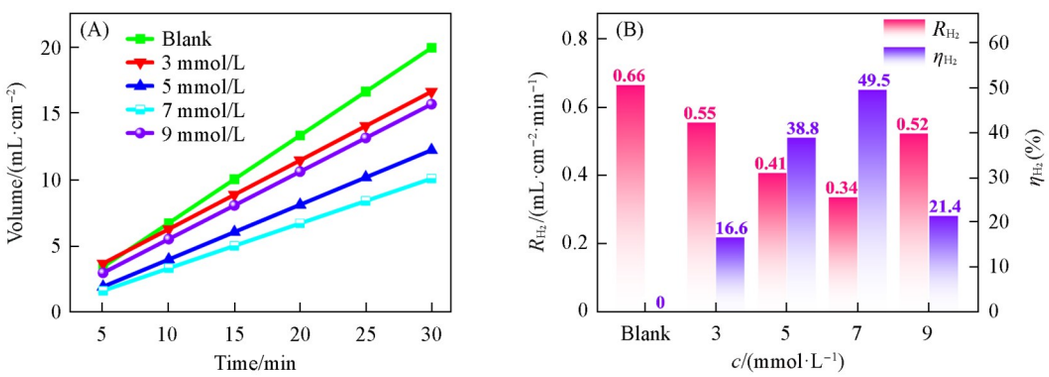


Fig. 1 Hydrogen evolution volume(A) and hydrogen evolution rate and corresponding inhibition efficiency(B) of the Al alloy in NaOH solutions containing different concentrations of NDLT

2.2 电化学测试

OCP测试对铝合金电极在4 mol/L NaOH溶液中，分别在不含和含有NDLT的情况下相对电位的变化展开了探究. 由图2(A)可见，由于不溶性氧化铝或氢氧化铝的累积导致阳极发生钝化，开路电位(E_{ocp})最初出现正向偏移. 在有NDLT存在时，铝合金阳极的稳定E_{ocp}相较于空白电解液中的情况更为负向. 这一现象可归结为：NDLT的存在阻碍了水与铝表面的接触，进而抑制了水得电子生成氢气的过程，即电子数量越多，E_{ocp}越负.

图2(B)展示了在含有不同浓度NDLT的4 mol/L NaOH溶液中，铝合金电极的Tafel极化曲线的变化情况. 在不添加NDLT的4 mol/L NaOH溶液中，铝阳极的电极电位为−1.407 V. 由表1可知，引入

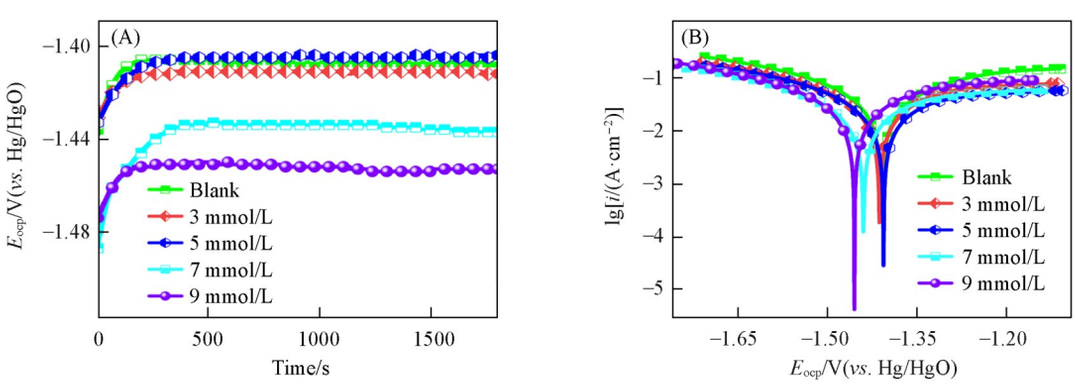


Fig. 2 OCP test(A) and Tafel polarization curves(B) of Al alloy in NaOH solutions containing different concentrations of NDLT

Table 1 Polarization parameters of Al alloy corrosion in 4 mol/L NaOH electrolyte in the absence and presence of different concentrations of NDLT*

c/(mmol·L^{-1})	E_{corr}/V	β_a	$-\beta_c$	i_{corr}/(mA·cm^{-2})	η_{PDP}(%)
Blank	−1.407	219.9	195.5	34.39	—
3	−1.411	258.2	193.9	28.03	18.5
5	−1.404	295.2	188.9	24.51	28.7
7	−1.436	252.9	189.9	20.32	41.0
9	−1.453	236.0	196.9	25.68	25.3

* c represents the concentration of NDLT introduced into 4 mol/L NaOH, E_{corr} denotes the corrosion potential, β_a and β_c indicate the Tafel anodic and cathodic slopes tested using extrapolation method, i_{corr} stands for the corrosion current density, η_{PDP} signifies the inhibition efficiency.

NDLT后，腐蚀电位出现负向偏移．当添加7 mmol/L NDLT时，该电位移至−1.436 V．同时，腐蚀电流密度从空白溶液中的34.39 mA/cm^{2}降至7 mmol/L NDLT溶液中的20.32 mA/cm^2，抑制效率提升至41.0%．NDLT具备优异的腐蚀抑制效率，这源于其分子中所含的极性官能团．引入9 mmol/L NDLT后，腐蚀电流密度反而升至25.68 mA/cm^2；其原因在于铝表面有效配位活性位点有限，过量NDLT在界面发生分子堆叠与构型扰动，破坏吸附层的均一性与致密性，使阻水膜出现缺陷并暴露新鲜金属表面，从而加速腐蚀．

图3给出了在电解液不含及含有不同浓度NDLT的情况下，铝合金在4 mol/L NaOH中的奈奎斯特图(Nyquist)、等效电路图以及波特图(Bode)．等效电路图包含溶液电阻(R_p)、恒相元件(CPE_1和CPE_2)、两级电荷转移电阻($R_{ct,1}$和$R_{ct,2}$)、电感(L)和电感电阻(R)．

由图3(A)可见，Nyquist曲线呈现出相似的形状，这表明添加剂NDLT的引入并未对铝/电解液界面之间的响应产生影响．随着添加剂NDLT浓度的增加，Nyquist图中的阻抗谱半圆逐渐增大，两个容抗弧和感抗弧的半径也随之增大．Nyquist图直径的逐渐增大意味着添加剂在铝表面的吸附作用增强．这表明，在电解液中添加NDLT后，会在Al表面形成吸附膜，进而增大了电荷转移电阻．Al失去一个电子转化为Al^+，在高频区域形成电容电路；氧化反应使Al^+逐步转化为Al^{3+}，在低频范围内改变电容电

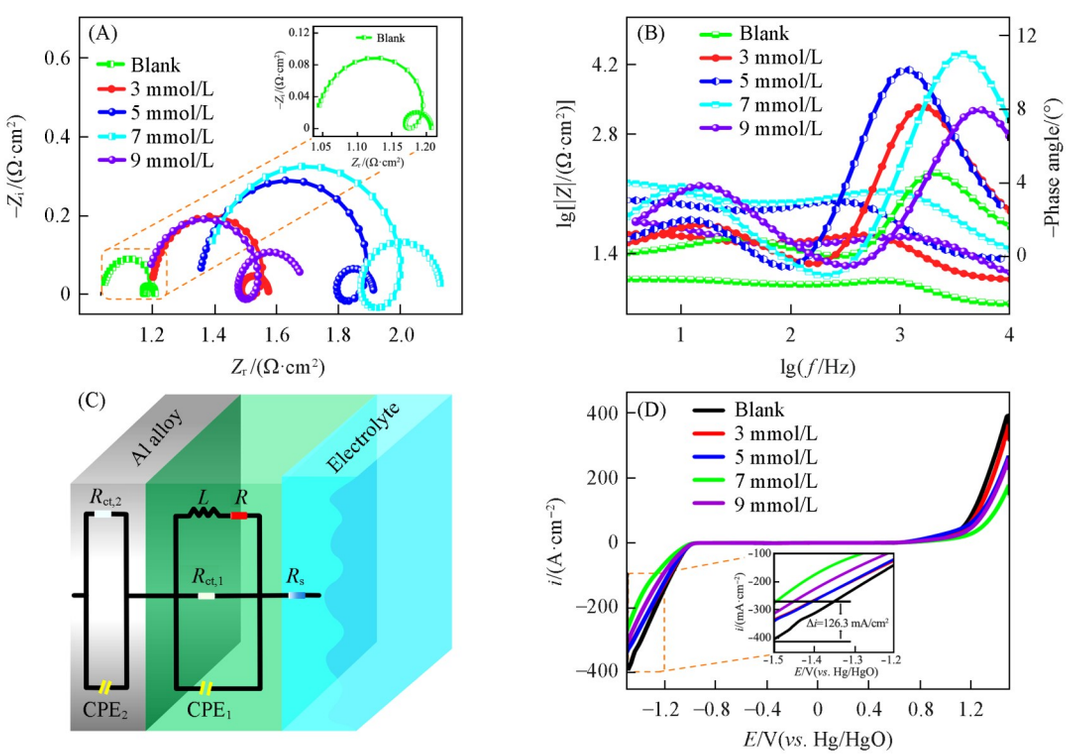


Fig. 3 Nyquist plots(A), Bode plots(B), equivalent circuit model(C) and electrochemical stability windows(D) of Al alloy in NaOH solutions containing different concentrations of NDLT

路；中频带的电感路则归因于腐蚀中间体的吸附与积累．上述过程可由以下反应表示[35,36]：

$$Al + OH^- \longrightarrow Al(OH)_{1,ads} + e \quad (8)$$

$$Al(OH)_{1,ads} + OH^- \longrightarrow Al(OH)_{2,ads} + e \quad (9)$$

$$Al(OH)_{2,ads} + OH^- \longrightarrow Al(OH)_{3,ads} + e \quad (10)$$

$$Al(OH)_{3,ads} + OH^- \longrightarrow Al(OH)_{4,ads}^- \quad (11)$$

图3(B)描绘了不同浓度NDLT条件下的相位角常数，结果显示出两个不同的峰值，这两个峰值对应于反应过程中所识别出的双电容结构．图3(C)展示的是利用图3(A)的等效电路进行拟合的情况，阻抗图的拟合参数列于表2．χ^2表示阻抗拟合值，数值较低，表明拟合结果与实验结果之间的吻合性良好．Y_0为CPE(常相位角元件)的模量参数，用于表征电极表面的双电层电容畸变程度．Y_0的降低说明NDLT的吸附显著改变了电极/溶液界面的电荷分布和双电层结构，降低了界面畸变程度．

研究发现，NDLT能够有效抑制铝电极的腐蚀速度．具体表现为，等效电路中的$R_{ct,1}$，$R_{ct,2}$，以及R_p值均有显著提高(表2)．在加入NDLT后，R_p值变得更大．当NDLT浓度处于3~7 mmol/L范围内时，随着NDLT添加剂浓度的逐渐增加，R_p值也随之增大．相关研究表明，R_p值越大，表明腐蚀速率越低，材料的耐腐蚀性能也就越好[37]．

Table 2　Fitted values of impedance of Al alloy in 4 mol/L NaOH electrolyte without and with NDLT

c/(mol·L^{-1})	R_s/(Ω·cm^2)	CPE$_1$ 10^4Y_0/(S·s^n·cm^{-2})	n_1	$R_{ct,1}$/(Ω·cm^2)	10^4L/(H·cm^2)	R_L/(Ω·cm^2)	CPE$_2$ 10^2Y_0/(S·s^n·cm^{-2})	n_2	$R_{ct,2}$/(Ω·cm^2)	R_p/(Ω·cm^2)	$10^3\chi^2$
Blank	1.040	5.297	1.000	0.180	1.419	0.386	11.01	1.000	0.044	0.167	0.116
3	1.197	3.064	1.000	0.395	7.006	0.911	10.45	0.982	0.102	0.377	0.193
5	1.348	3.234	0.988	0.586	23.42	1.448	8.045	1.000	0.149	0.566	0.059
7	1.356	1.166	0.961	0.690	12.33	1.851	5.971	1.000	0.273	0.775	0.043
9	1.179	0.938	1.000	0.378	5.362	1.153	5.561	0.963	0.229	0.514	0.196

当NDLT添加剂浓度为7 mmol/L时，R_p值最大，铝合金腐蚀速率最低，铝合金的耐腐蚀效果越好，此结论也与析氢实验结果相符．图3(D)为含与不含NDLT的电解液在电化学窗口测试中的对比结果．在4 mol/L NaOH溶液中，添加微量NDLT可显著拓宽电解液的电化学稳定窗口[38]．具体而言，在空白溶液中加入7 mmol/L NDLT后，还原电流密度由−399.3 mA/cm^{2}降至−273.0 mA/cm^2．该变化表明，NDLT的引入有助于抑制阴极侧的副反应，从而扩展电化学窗口，提升铝电极在较宽电位范围内的稳定性[39]．

2.3　全电池性能测试

为了研究NDLT添加剂对电池性能的影响，进而组装AABs进行了性能测试．在20 mA/cm^{2}的电流密度下，在AABs电解液中加入和不加入7 mmol/L NDLT添加剂后的电池性能参数和恒电流放电曲线如表3和图4所示．

Table 3　Galvanostatic discharge parameters of AABs

Additive	E/V	Δm/mg	U_a(%)	Q/(mA·h·g^{-1})	W/(mW·h·g^{-1})
Blank	1.17	15.1	44.4	1325	1550
NDLT	1.31	7.6	88.3	2632	3448

图S3(A)(见本文支持信息)是AABs的开路电压检测和驱动常见的1.5 V温湿器，其开路电压值为1.607 V，可正常驱动温湿器．图S3(B)则是AABs在20 mA/cm^{2}下放电的红外检测图，其电池的核心温度为25.6 ℃，电池系统的平均温度为25.4 ℃．图4(A)展示了电池的极化和功率密度曲线．电池的短路电流密度从71.1 mA/cm^{2}增加到146.0 mA/cm^2，峰值功率密度从空白组的25.8 mW/cm^2(在42.3 mA/cm^{2}的电流密度下)增加到57.0 mW/cm^2(电流密度为76.7 mA/cm^{2}时)NDLT的添加抑制了铝合金自腐蚀HER，提高了铝阳极的利用率，降低了阳极极化，提升了电池的性能．由图4(B)及表3可以得出，与空白电解液相比，添加NDLT后，电池放电电压提高(从1.17 V提高至1.31 V)，活化现象明显，放电曲线

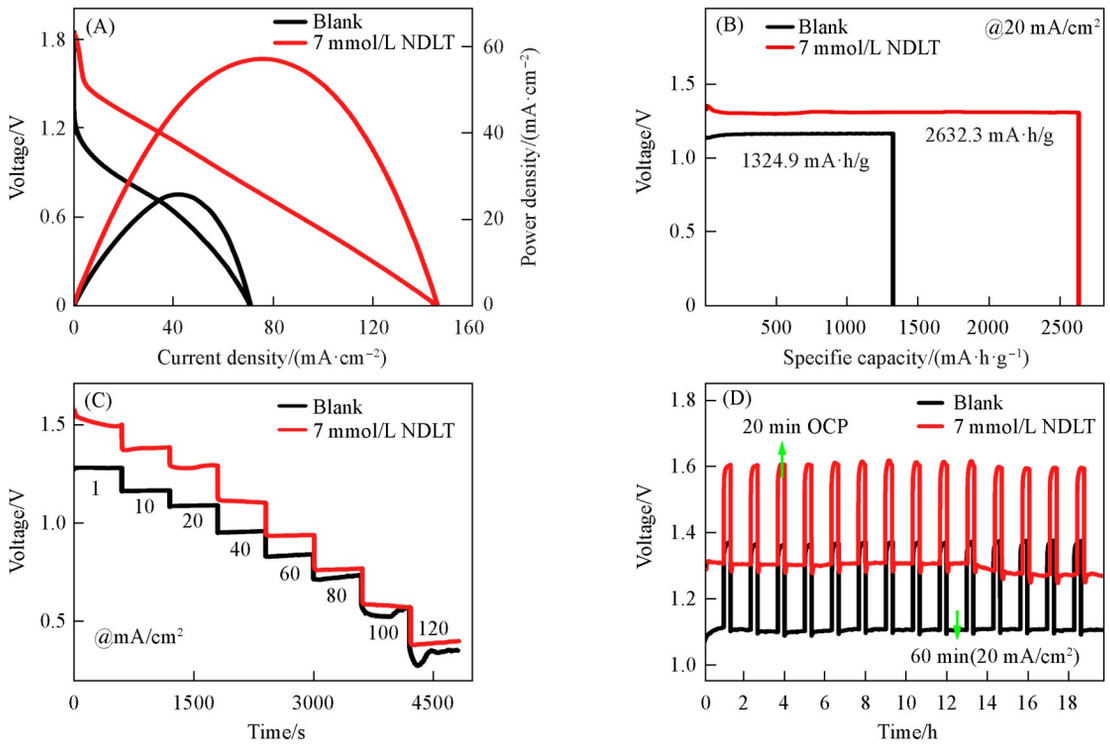


Fig. 4 Polarization and power density curves(A), galvanostatic discharge capacity curves(B), voltage profiles under multi-stage current densities(1—120 mA/cm²)(C) and intermittent discharge performance(D) of AABs

较为平稳，放电效率高．NDLT可改善合金的表面状态，缓解自腐蚀引起的阳极不均匀腐蚀．铝合金阳极失重从15.1 mg减至7.6 mg，放电比容量从1325 mA·h/g提高至2632 mA·h/g，能量密度从1550 W·h/kg增加至3448 W·h/kg．这说明随着铝阳极的寄生HER被抑制，电池的放电性能有着显著的提高．

为了进一步研究添加剂在AABs中的可行性，采用多级电流放电法对AABs进行了评价．在各种电流密度下进行测试，每次放电持续600 s．由图4(C)可见，在各个电流密度下，引入添加剂的电池的放电电压均大于未引入添加剂的电池．当初始电流为1 mA/cm²时，含添加剂的电解液的AABs对应的电压首先呈现出降低的趋势，这是因为Al表面氧化膜溶解导致电压有一定的波动．当电流密度逐渐增大AABs的电压也能保持稳定，说明含有添加剂的AABs能够适应不同电流密度的电池放电，能够适应不同电压的用电需求．

随后进行了间歇放电测试，用来模拟AABs的实际应用．如图4(D)所示，电池在电解液中恒电流(20 mA/cm²)放电时间为60 min，开路时间为20 min．在4 mol/L NaOH电解液中，平稳的工作电压和开路电压分别为1.11和1.37 V．相比之下，在电解液中加入添加剂后，工作电压为1.30 V，开路电位为1.60 V．间歇放电任务完成后，含NDLT的电池的放电电压相对较高(1.27 V)，空白电解液的电池的工作电压为1.10 V．结合整个放电过程来看，引入NDLT添加剂后，AABs的整体放电性能得到提升，对比其它添加剂(表S1，见本文支持信息)，NDLT具有优异的铝阳极析氢抑制效果，也能够显著提升AABs的放电性能．

2.4 表面分析测试

2.4.1 SEM-EDS测试分析 如图5(A)所示，经抛光处理的铝合金表面主要呈现机械打磨划痕，未见明显腐蚀特征．与空白电解液浸泡后的样品[图5(B)]相比，在含NDLT添加剂的碱性电解液中浸泡后[图5(C)]，铝合金表面腐蚀孔洞的数量和尺寸均明显减小，表明NDLT具有良好的腐蚀抑制作用．EDS面扫结果显示，抛光态样品表面仅检测到Al，Mg，Fe，O和C等铝合金固有元素[图5(D)]．相比空白电解液浸泡样品[图5(E)]，在含NDLT的电解液中浸泡后的样品中可检测到N元素[图5(F)]，表明NDLT分子可吸附于铝合金表面，从而在界面处形成保护层，抑制铝合金腐蚀过程．这一结果与

SEM形貌中腐蚀孔洞明显减少的现象相一致.

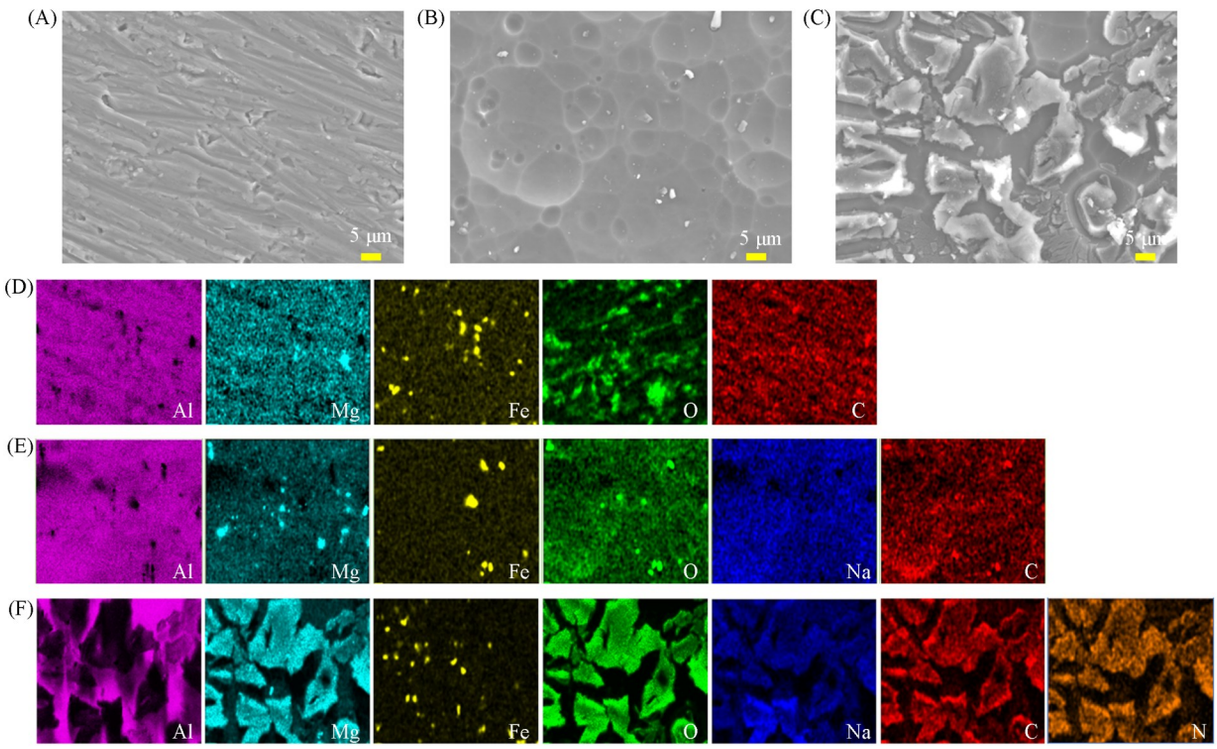


Fig. 5 SEM images of bare Al(A), NDLT(B) and blank(C), and EDS elemental mapping(D—F) of Al alloy surfaces

(A, D) Polished; (B, E) immersed in blank solution for 1 h; (C, F) immersed in 4 mol/L NaOH with 7 mmol/L NDLT for 1 h.

2.4.2 CAM测试分析 如图6所示，通过水接触角(CA)测试表征了不同处理条件下铝合金表面的润湿性. 裸铝合金表面的水接触角为40.6°[图6(A)]. 在4 mol/L NaOH溶液中浸泡1 h后，由于表面产生大量腐蚀孔洞及腐蚀产物，铝合金表面的润湿性增强，水接触角明显减小[图6(B)]. 相比之下，在含NDLT添加剂的NaOH溶液中浸泡1 h后，铝合金表面的水接触角增大至53.9°[图6(C)]. 这一变化可归因于NDLT分子结构中吲哚环所引入的疏水特性. 接触角的增加表明NDLT可吸附于铝合金表面，在界面处形成具有一定疏水性的保护层，从而有效阻碍H_2O与铝基底的直接接触.

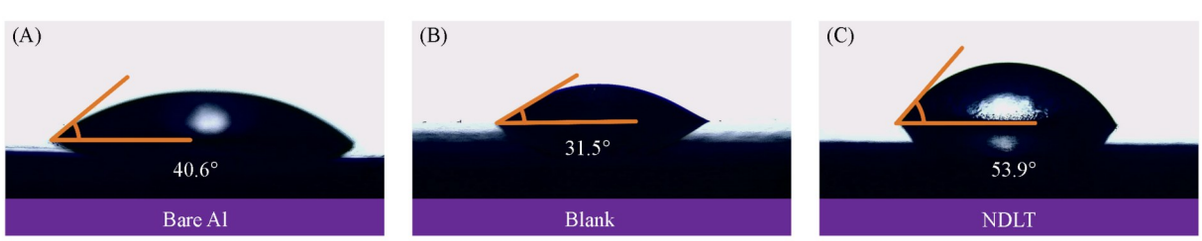


Fig. 6 Water contact angles of Al alloy surfaces under different conditions of after polishing(A), after immersion in 4 mol/L NaOH solution for 1 h(B), and after immersion in 4 mol/L NaOH containing 7 mmol/L NDLT for 1 h(C)

2.4.3 AFM测试分析 图7显示了铝合金表面的AFM照片，可见，铝合金的表面状况在含与不含添加剂的电解液中差异很大. 抛光处理的铝合金表面粗糙度为205 nm，其表面主要为红色[图7(A)]，有少量的深红色和蓝色表明Al表面有少量划痕. 由图7(B)可见，在没有任何添加剂的情况下，铝合金在4 mol/L NaOH溶液中浸泡后，表面发生非均匀性腐蚀. 对应的三维表面凹凸不平，呈不规则状，分布着大量深红色的腐蚀区域. 原始表面基本被全部腐蚀，表面粗糙度达到236 nm，表明腐蚀性离子对铝表面钝化层的穿透和破坏，导致电极表面出现析氢腐蚀位点并逐渐扩大为腐蚀坑. 由图7(C)可见，在

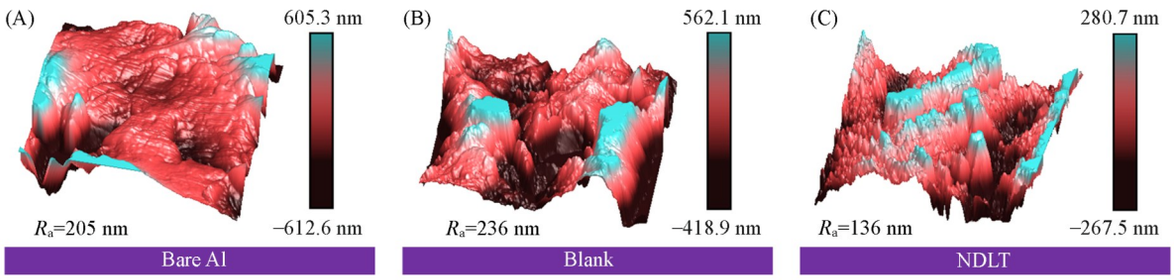


Fig. 7 AFM images of Al alloy surfaces under different conditions of after polishing(A), after immersion in 4 mol/L NaOH solution for 1 h(B), and after immersion in 4 mol/L NaOH containing 7 mmol/L NDLT for 1 h(C)

碱性溶液中加入NDLT后，腐蚀沉淀物较好地覆盖在金属表面，阻碍了HER腐蚀铝合金，使得铝合金的溶解较为均匀，表面粗糙度降低至为136 nm.

2.4.4 XPS测试分析 采用XPS对铝合金表面进行测试，分析附着在铝表面的吸附膜层的成分. 图8(A)~(C)为铝合金在4 mol/L NaOH溶液中的XPS光谱. 由图S4(A)(见本文支持信息)可见，Al_{2p} XPS光谱只有2个峰，分别是$Al(OH)_3$(74.74 eV)和Al_2O_3(73.24 eV)[40]. 因空白溶液对铝基底的剧烈腐蚀导致O_{1s} XPS光谱存在2个峰，分别对应于Al—O(532.1 eV)和O—H(530.5 eV)[图S4(B)]. 而图S4(C)则是空白铝基底的污染碳峰，其作用主要是定位标准碳峰(284.8 eV)，进而准确标定其余元素峰. 在含NDLT添加剂的电解液中浸泡1h后的铝合金C_{1s} XPS光谱存在3个峰，分别对应于C—C/C=C/C—H(284.8 eV)，C—O—C/C—N(286.5 eV)和C=O(288.9 eV)[图8(A)][41]. C_{1s} XPS光谱峰的偏移主要与C=O键的变化和C—N键的增加有关，这归因于引入NDLT添加剂后在Al表面形成的保护层，该层阻碍了溶液中H_2O与Al之间的相互作用. 由图8(B)可见，400.1 eV处的N_{1s} XPS光谱峰对应于NDLT中的C—N键[42]. 由图8(C)可见，O_{1s} XPS光谱被反卷积为两个峰：分别为531.2和532.3 eV，对应于—OH和C—O键[43]. 而因为NDLT的添加减少了铝表面的腐蚀，$Al(OH)_3$和Al_2O_3两个XPS光谱峰分别移至

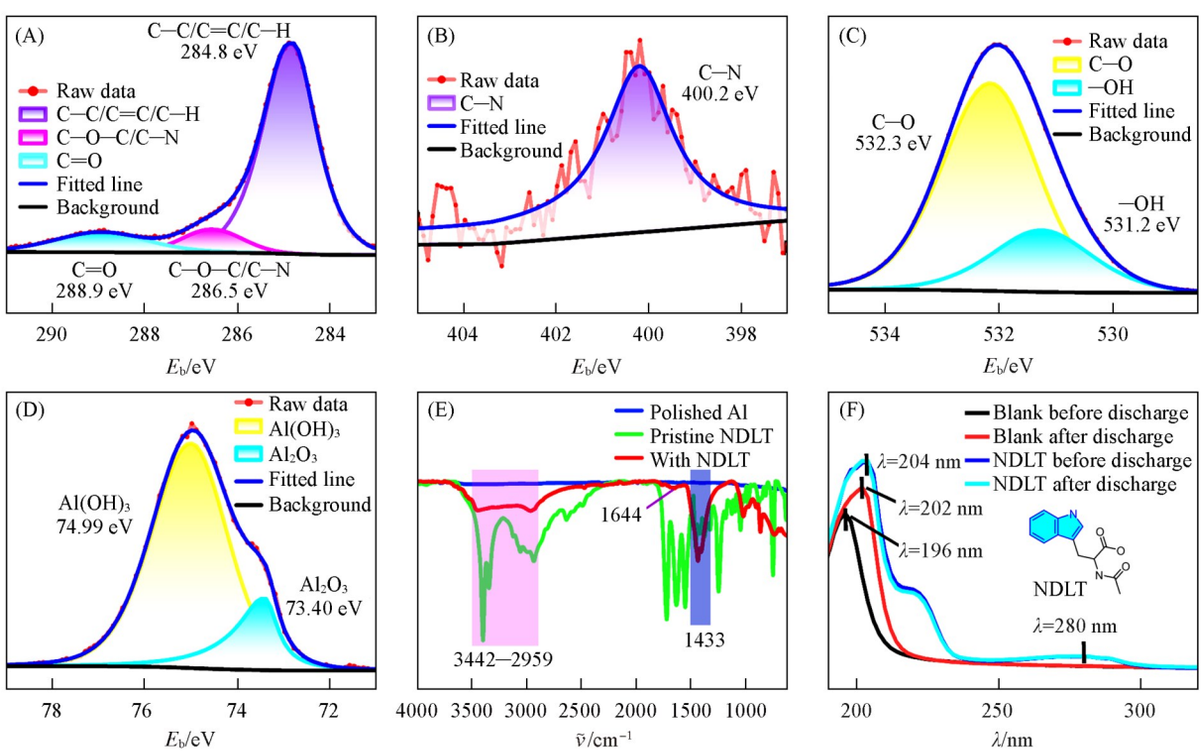


Fig. 8 XPS spectra of C(A), N(B), O(C) and Al(D) of the Al alloy immersed in 4 mol/L NaOH containing 7 mmol/L NDLT, FTIR spectra of Al alloy(E), UV-Vis spectra of electrolyte(F)

74.99和73.40 eV处[图8(D)].

如图8(E)所示，FTIR光谱对比分析了抛光态铝合金(蓝色谱线)、在含NDLT添加剂的电解液中浸泡1 h后的铝合金(红色谱线)以及纯NDLT(绿色谱线). 在2959~3442 cm^{-1}处的宽峰归属于NDLT中的羧基和吲哚环上的N—H伸缩振动，1644 cm^{-1}处的峰归属于酰胺C═O的伸缩振动. 而在1422 cm^{-1}处的中等强度峰归属于吲哚环C—H弯曲振动和羧基O—H的面内弯曲. 如图8(F)所示，UV-Vis光谱对比了含与不含NDLT添加剂的电解液在放电前后的变化. 对于空白电解液，放电前在196 nm处存在特征吸收峰，而放电后该峰红移至202 nm，主要归因于放电过程中生成的铝氧化物和氢氧化物进入电解液中. 相比之下，含NDLT添加剂的电解液在放电前后其吸收峰位置基本保持不变，表明放电过程中溶液中铝腐蚀产物的生成受到有效抑制. 上述结果进一步从溶液层面印证了NDLT在碱性电解液中对铝腐蚀的抑制作用.

2.4.5 理论计算 用计算化学方法对NDLT进行了系统研究. 图9(A)给出了去质子化的NDLT分子在Al(111)表面上的吸附构型，其吸附能(E_{ads})为−2.617 eV，显著高于水分子的吸附能(−0.61 eV)[44]. 结果表明，NDLT添加剂可以取代水分子的吸附，从而降低在碱性环境中铝表面的寄生HER，并且NDLT中羧基的O原子与Al原子之间形成了明显的配位键(0.193 nm)，表明分子原子与Al表面之间存在化学相互作用. 图9(B)为H_2O和添加剂NDLT分子的静电势能，可见，H_2O和NDLT分子的表面电位分布相对均匀，且在特定位点表现出了明显的负电位区域. 特别是，NDLT分子在—COOH的氧原子处表现出负电位，这证明了其是优选的吸附位点. 而为了描述NDLT/Al(111)吸附系统中吸附后的电子分布，测定了电荷密度差. 图9(C)为H_2O和NDLT的LUMO和HOMO轨道计算结果，可见，NDLT(1.0 eV)的能隙明显低于H_2O(6.0 eV)，这表明添加剂NDLT比H_2O更易吸附在铝阳极表面. 图9(D)中的蓝色和红色区域分别说明了吸附系统中电子的积累和缺陷. O原子和Al原子之间发生了明显的电荷重新分布，电子缺陷主要分布在NDLT的O原子上，表明O原子通过提供电子参与Al表面的成键. 图9(E)和(F)展示的是O原子与Al原子分波态密度(PDOS)，O原子和Al原子之间PDOS的*sp*轨道之间有着部分

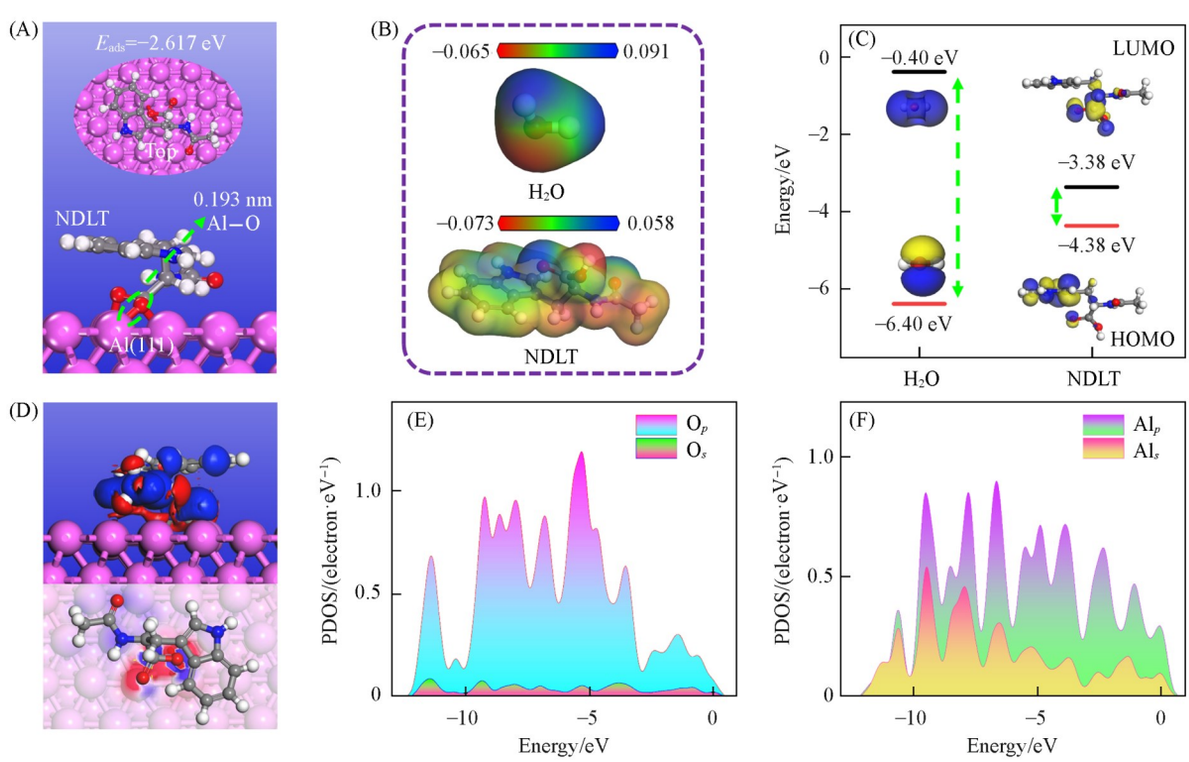


Fig. 9 Optimized adsorption configuration of NDLT on the Al(111) surface(A), electrostatic potential distributions of H_2O and NDLT molecules(B), HOMO and LUMO energy levels of H_2O and NDLT(C), corresponding charge density difference upon adsorption(D), and PDOS of O(E) and Al(F) of NDLT on the Al(111) surface

重叠，表明它们各自的价电子轨道之间发生了无定向轨道杂交．理论计算结果再次验证了添加剂NDLT能够在强碱性环境下优先吸附在铝阳极表面，从而阻碍水分子与铝金属的接触，抑制铝在强碱性环境下的寄生析氢腐蚀，提高AABs的整体放电性能．

2.4.6 机理分析 碱性铝空气电池中的电极反应如下[45]：

阳极铝氧化：

$$Al + 4OH^- \longrightarrow Al(OH)_4^- + 3e\ [-2.31\ V(vs.\ SHE)] \quad (12)$$

阴极氧还原：

$$O_2 + 2H_2O + 4e \longrightarrow 4OH^-\ [0.40\ V(vs.\ SHE)] \quad (13)$$

总反应：

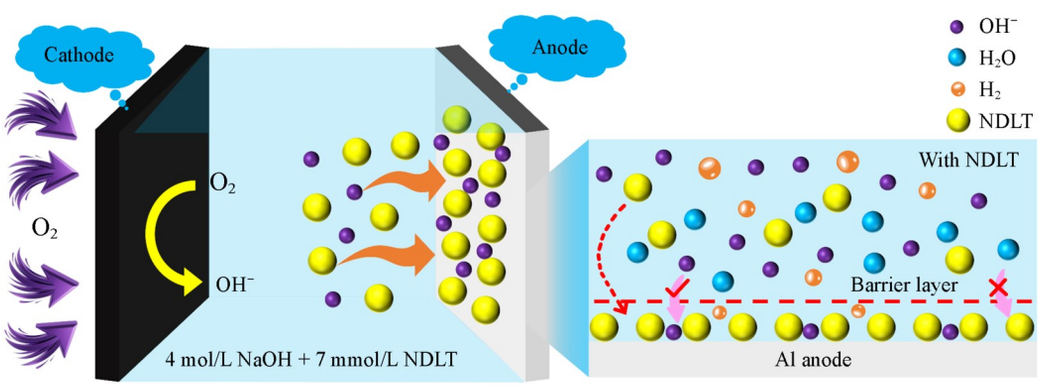
$$4Al + 3O_2 + 6H_2O + 4OH^- \longrightarrow Al(OH)_4^-\ (2.71\ V) \quad (14)$$

虽然该电池的理论电压值为2.73 V，但由于铝表面存在腐蚀产物、钝化层以及析氢反应等因素，实际工作电压通常低于2 V．铝表面析氢腐蚀反应如下[46]：

$$2H_2O + 2e \longrightarrow H_2 + 2OH^-\ [-0.83\ V(vs.\ SHE)] \quad (15)$$

$$4Al + 6H_2O + 2OH^- + 2e \longrightarrow 3H_2 + 4Al(OH)_4^-\ [1.48\ V(vs.\ SHE)] \quad (16)$$

由于H_2O分子对铝金属的诱导反应，铝合金阳极会发生腐蚀，促使电子与水结合生成H_2，降低AABs的电化学性能．加入NDLT添加剂后，该物质吸附于铝电极表面，引发电极与电解质界面的重构．在此过程中，NDLT有效抑制了碱性溶液中铝与水分子的相互作用，从而显著减轻了铝合金表面的腐蚀行为(Scheme 2)．最终，电池的整体性能得以提升．



Scheme 2 Inhibition mechanism of NDLT additive on the AAB anode in alkaline electrolyte

3 结 论

开发了一种经济可行的碱性AABs电解液添加剂NDLT，用于有效抑制铝阳极在碱性环境中剧烈的寄生析氢反应．研究结果表明，引入NDLT可显著调控铝/电解液界面结构，明显降低铝阳极的析氢速率，使AABs的阳极利用率由44.4%显著提升至88.3%．在全电池电化学性能测试中，不含添加剂的AABs能量密度为1550 W·h/kg，而引入7 mmol/L NDLT后，电池能量密度提高至3448 W·h/kg，表现出显著的性能优势．上述性能提升主要归因于NDLT分子在铝表面的吸附作用，其形成的致密保护层能够有效阻隔H_2O与铝基底的直接接触，从而显著抑制铝合金的自腐蚀反应．研究结果不仅深化了对碱性AABs中铝阳极腐蚀与析氢机理的认识，也为高效、绿色电解液添加剂的创新设计与应用提供了理论依据和技术路径．

支持信息见http://www.cjcu.jlu.edu.cn/CN/10.7503/cjcu20250329.

参 考 文 献

[1] ZAFAR Saud U., Zhang W. C., Yang S., Li S. L., Zhang Y. Y., Zhang Y., Zhang H., Zhou H. Q., *Chem. J. Chinese Universities*, **2023**,

44(9), 20230185(Zafar Saud uz, 张伟超, 杨朔, 李世麟, 张莹玉, 张渊, 张弘, 周惠琼. 高等学校化学学报, **2023**, *44*(9), 20230185)
[2] Hu D., Sun Q., Meng X. X., Ling J. X., Cheng B., Kang B. N., *Chem. J. Chinese Universities*, **2024**, *45*(5), 20240044(胡蝶, 孙庆, 孟祥歆, 凌锦翔, 成彬, 康博南. 高等学校化学学报, **2024**, *45*(5), 20240044)
[3] He J., Xu M., Zhang Z., Guan J., Duan L., Wang Y., *Chem. Res. Chinese Universities*, **2025**, *42*(1), 223—230
[4] Lu Y., Zhu Y., Chen Z., Chen C., Li X. Y., Yu H. L., Peng K., Tian Z. L., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2024**, *16*(29), 37818—37828
[5] Liu Y. S., Wang B. Q., Sun Q., Pan Q. Y., Zhao N., Li Z., Yang Y. H., Sun X. L., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2020**, *12*(14), 16512—16520
[6] Wen H. J., Liu Z. S., Qiao J., Chen R. H., Qiao G. J., Yang J. H., *Int. J. Energy Res.*, **2020**, *44*(13), 10652—10661
[7] Elumalai V., Sathyaseelan A., Nardekar S. S., Perumalsamy M., Sundhar A. S. R., Perumal A., Jeong J. H., Kim S. J., *Adv. Energy Mater.*, **2024**, *14*(44), 2402287
[8] Cheng H., Li Y. F., Chen Z., Chen C., Li X. Y., Yu H. L., Tian Z. L., *Int. J. Hydrog. Energy*, **2024**, *89*, 375—380
[9] Liu Y. J., Gao Z. P., Li Z. Y., Zhang J. F., Wu Z., Hu W. B., *Adv. Funct. Mater*, **2024**, *34*(25), 2315747
[10] Hao T. T., Xu K. L., Zheng X., Li J. S., Zhang R. Q., Zhang Y. Y., Liu Z. H., *Fuel*, **2025**, *394*, 135084
[11] Wang Q., Miao H., Xue Y. J., Sun S. S., Li S. H., Liu Z. P., *RSC Adv.*, **2017**, *7*(42), 25838—25847
[12] Zhang Y. X., Lv C. N., Zhu Y. X., Kuang J. L., Wang H. Y., Li Y. X., Tang Y. G., *Small Methods*, **2023**, *8*(5), e2300911
[13] Lu C., Wei L. M., Li J. J., *Energy Storage Mater.*, **2025**, *78*(2025), 104274
[14] Li J. R., Xu Y. H., Wei S. L., Tong C., Shao M. H., Li C. P., Wei Z. D., *Green Chem.*, **2025**, *27*(18), 5246—5256
[15] Pan C., Wang Z. Q., Cai S. K., Zhu Y. Y., Zhang D. Q., *Ind. Crops Prod.*, **2025**, *228*, 120925
[16] Alves A. K., Kaufmann Junior C. G., Zampiva R. Y. S., Rossi M., Mortari S. R., Berutti F. A., *J. Alloys Compd.*, **2025**, *1018*, 179286
[17] Cheng H., Wang T., Li Z., Guo C., Lai J. Q., Tian Z. L., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2021**, *13*(43), 51726—51735
[18] Ma K. C., Zhang W. H., Liu Y., Huang Y. C., Shao H. B., Chen C. K., *J. Power Sources*, **2025**, *636*, 236489
[19] Qin J. G., Li L., Tu Y. L., Cao F. L., Suo Y. S., Wang X. J., Cui J. Z., *Mater. Chem. Phys.*, **2025**, *331*, 130200
[20] Zhu J. P., Xu S. Y., Wu J. F., Yin Y., Cheng S. S., Zhang C. G., Qiang Y. J., Wang W. B., *J. Power Sources*, **2024**, *593*, 233957
[21] Wen Z. P., Hu Z. Y., Wang X. W., Zhang Y. F., Du W. C., Ye M. H., Tang Y. C., Liu X. Q., Li C. C., *Adv. Mater.*, **2024**, *36*(44), 2407390
[22] Zhu R. Q., Xu G. J., Shao G. J., Wang Z. B., *ACS Appl. Energy Mater.*, **2024**, *7*(6), 2120—2128
[23] Tong Y. W., Liu Y. J., Gao Z. P., Li Z. Y., Zhang J. F., Qin Z. B., Tang Y. P., Xu Y., Liu Y. C., Wu Z., Hu W. B., *J. Power Sources*, **2024**, *606*, 234558
[24] Zhong P. X., Li J., Yang J. J., Liao B. K., Zhang P., Wang Q. W., Li W., *J. Power Sources*, **2025**, *645*, 237208
[25] Huang Y., Shi W., Guo L., Zhang Q., Wang K., Zheng X. W., Verma C., Qiang Y. J., *J. Power Sources*, **2023**, *564*, 232866
[26] Deyab M. A., Mohsen Q., *J. Energy Storage*, **2024**, *98*, 113075
[27] Li S. L., Miao D., Liu Y. L., Qu J., Yan W., *J. Sources*, **2025**, *640*, 236750
[28] Zhang W. Y., Cai S. K., Zhang D. Q., Gao L. X., *Chem. Eng. J.*, **2023**, *472*, 145139
[29] Liu Y. J., Gao Z. P., Li Z. Y., Zhang J. F., Qin Z. B., Tang Y. P., Xu Y., Wu Z., Hu W. B., *J. Energy Storage*, **2024**, *88*, 111537
[30] Mutlu R. N., Ateş S., Yazıcı B., *Int. J. Hydrog. Energy*, **2017**, *42*(36), 23315—23325
[31] Guo L., Zhang Q., Huang Y., Kaya S., Zheng X. W., Zhang R. H., Shi W., Obot I. B., *J. Electroanal. Chem.*, **2023**, *941*, 117535
[32] Xu T., Hu Z. F., Yao C., *Int. J. Electrochem. Sci.*, **2019**, *14*, 2606—2620
[33] Li X. H., Li J., Zhang D. Q., Gao L. X., Qu J. H., Lin T., *J. Mol. Liq.*, **2021**, *322*, 114946
[34] Wu G. X., Wei Z. S., Li S. Q., Cui L. Y., Zhang G. X., Zeng R. C., *J. Power Sources*, **2024**, *592*(2024), 233907
[35] Kang Q. X., Wang Y., Zhang X. Y., *J. Alloys Compd.*, **2019**, *774*, 1069—1080
[36] HosseinpourRokni, M., Naderi R., Soleimani M., Jannat A. R., Pourfath M., Saybani M., *J. Ind. Eng. Chem.*, **2021**, *102*, 327—342
[37] Zhan X., Fang L., Huang Y. L., Li S., Li M., Nan Z., Cao Z. X., Zhang L., Tian Z. W., *J. Phys. Chem. C*, **2023**, *127*(9), 4439—4450
[38] Wu S. L., Su B. Z., Sun M. Z., Gu S., Lu Z. G., Zhang K. L., Yu D. Y. W., Huang B. L., Wang P. F., Lee C. S., Zhang W. J., *Adv. Mater.*, **2021**, *33*(41), e2102390
[39] Huo S. Q., Zhang W. Y., Qiang Y. J., Zhang Y., Sundarrajan S., Guo L., Liu T. H., Ramakrishna S., *J. Power Sources*, **2025**, *629*, 236064
[40] Hosseini S., Xu T. H., Masoudi Soltani S., Ko T. E., Lin Y. J., Li Y. Y., *Int. J. Hydrogen Energy*, **2022**, *47*, 501—516
[41] Gao Y. F., Zhao Q. L., Liu W. X., Guo F., Yin Y., Zheng X. R., Wu J. F., Qiang Y. J., Wang W. B., *Corros. Sci.*, **2025**, *252*, 112952
[42] Liu X. D., Zhang J. L., Wu Q., Yang S., Luo F. S., Yan Z. Y., Huang J., *Energy Stor. Mater.*, **2025**, *80* 104418
[43] Zhu C., Han Y. Y., Luo L., Yan L. J., Xiang B., Zhou Y., Zou X. F., Guo L., *Chem. Eng. J.*, **2024**, *485*, 153814
[44] Wan Y., Qiang Y. J., Liu S. D., Gao Y. F., Jin Y., Wu J. F., Zou X. F., *Chem. Eng. J.*, **2025**, *521*, 166814
[45] Chen L. D., Norskov J. K., Luntz A. C., *J. Phys. Chem. Lett.*, **2015**, *6*(1), 175—179
[46] Ren J. M., Ma J. B., Zhang J., Fu C. P., Sun B. D., *J. Alloys Comp.*, **2019**, *808*, 151708

(Ed.: Y, K, V)