

2009-05-28

Electrochemical Behavior of Mg-Li Electrodes in NaCl Solution

Lin WU

Yan-zhuo LV

Xue CAO

Gui-ling WANG

Dian-xue CAO

Recommended Citation

Lin WU, Yan-zhuo LV, Xue CAO, Gui-ling WANG, Dian-xue CAO. Electrochemical Behavior of Mg-Li Electrodes in NaCl Solution[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2009 , 15(2): 198-201.

DOI: 10.61558/2993-074X.1979

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol15/iss2/14>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

Mg-Li 电极在 NaCl 溶液中的电化学行为

吴 林, 吕艳卓, 曹 雪, 王贵领, 曹殿学*

(哈尔滨工程大学 超轻材料与表面技术教育部重点实验室, 材料科学与化学工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150001)

摘要: 应用熔炼法制备含 Li 量为 8.5% 和 14% 的两种 Mg-Li 合金, 分别由电势线性扫描、计时电流、交流阻抗和失重法等检测 Mg-Li 电极在 NaCl 溶液中的电化学特性, SEM 观察其放电表面形貌。结果表明: Mg-14Li 电极比 Mg-8.5Li 电极有较负的开路电位、更大的放电电流和较高的放电效率, 但附着电极表面的疏松产物易于脱落。Mg-8.5Li 电极的放电效率高于 Mg-14Li 电极的放电效率。两种电极在低恒电位放电电流效率均高于较高恒电位的放电电流效率。

关键词: 镁锂合金; 放电行为; 金属半燃料电池; 阳极材料

中图分类号: TM911

文献标识码: A

镁标准电极电位较负 (-2.37 V)、理论比容量高达 $2.22\text{ Ah}\cdot\text{g}^{-1}$, 比能量为 $6.8\text{ kWh}\cdot\text{kg}^{-1}$, 资源丰富, 产物无生态污染, 是较理想的化学电源阳极材料。近年来, 以镁合金为阳极, 海水 (NaCl) 作电解质的 $\text{Mg-H}_2\text{O}_2$ 半燃料电池及镁-海水溶解氧半燃料电池倍受关注^[1-4], 这类半燃料电池是理想的水下电源。Medeiros 等^[1]以镁合金 AZ61 为阳极, Pd-Ir/C 为阴极, Nafion-115 为隔膜, NaCl 为电解液, 制备 $\text{Mg-H}_2\text{O}_2$ 半燃料电池, 该电池 $25\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 连续放电 30 h 工作电压 1.8 V , 电池能量密度达 $500\sim 520\text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。孙公权等^[2]研究镁阳极, Pd-Ag/Ni 阴极的 $\text{Mg-H}_2\text{O}_2$ 半燃料电池, 功率密度达 $80\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。Hasvold 等^[3]报道镁合金 AZ61 阳极, 海水中溶解氧为氧化剂, 海水为电解质的开放式半燃料电池, 电池工作电压 1.6 V 左右, 放电 635 d 总输出功率达 55 kWh 。

镁在电解液中极易析氢导致利用率降低, 表面形成钝化膜增加阳极过电位, 放电速率下降。在镁中添加其它元素形成合金或在电解质溶液中使用添加剂以提高电极电流效率。Udhayan 等^[5]发现 Mg 与 Al、Pb、Zn 和 Mn 等形成的合金 AP65, 可降析氢速率 ($0.15\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$) 提高电流效率

(84.6%)。Sivashamugan^[6]等指出含 13% Li 的 Mg-Li 合金具有较负的开路电位, 在 $8.6\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 电流密度下, 阳极电流效率为 81%。作者已发现^[7], Mg-Li 合金比常规镁合金 AZ31 具有较高的电流效率, 表面氧化膜易脱落, 放电速率快, 极化电阻小。

本文制备两种 Li 含量的 Mg-Li 合金, 考察 Mg-海水半燃料电池阳极的电化学性能。

1 实 验

1.1 Mg-Li 合金

Mg-Li 合金由 99.99% 的镁和锂在 $720\pm 10^\circ\text{C}$ 氩气下熔炼 4 h 制备。Mg-Li 配比 (by mass) 分别为 91.5:8.5 和 86:14。合金试样尺寸为 $2\text{ cm}\times 2\text{ cm}\times 0.2\text{ cm}$, 经 700 号 SiC 砂纸打磨, 丙酮除油, 超纯水 (Milli-Q) 洗涤后, 立即组装成电池测试。

1.2 仪器

使用 VMP3/Z 电化学工作站 (Princeton Applied Research) 及计算机控制软件 (EC-lab 软件) 测定电极电化学性能。扫描电子显微镜 (SEM; JEOL JSM-6480) 观察电极形貌。20 kV 电压加速, 倍率 500。

1.3 测试体系

自制三电极体系. Mg-Li 合金片为工作电极 (面积 0.95 cm^2). 饱和甘汞电极 (SCE) 为参比电极, 铂网为辅助电极. 电解质为经氩气除氧的 $0.7\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl 溶液, 室温氩气保护下测定.

1.4 电流效率

放电电流效率用重量法测定. 先称电极质量, 然后恒电位放电, 记录电流 ~ 时间曲线, 据此计算放电电量. 放电后试样用高压水枪喷射表面, 除去附着的氧化物, 吹干称量, 根据放电前后质量差, 求出放电电流效率^[7].

2 结果与讨论

2.1 Mg-Li 电极动电位扫描

图 1 为 Mg-Li 电极在 NaCl 溶液中的极化曲线. 测量前电极于 -2.2 V 下稳定 5 min . 扫描速率 $5\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. 从图看出, $\text{Mg-}^{14}\text{Li}$ 电极开路电位 -1.56 V , 比 $\text{Mg-}^{8.5}\text{Li}$ 电极 (-1.53 V) 的负约 0.03 V . 而其阳极电流也高于 $\text{Mg-}^{8.5}\text{Li}$ 电极的. 这表明, 前者比后者具有更高的电化学氧化活性. 在 -1.2 V 电位下, 附着在电极表面的 Mg-Li 电氧化产物, 形成了钝化膜, 电极进入相对稳定的钝化区.

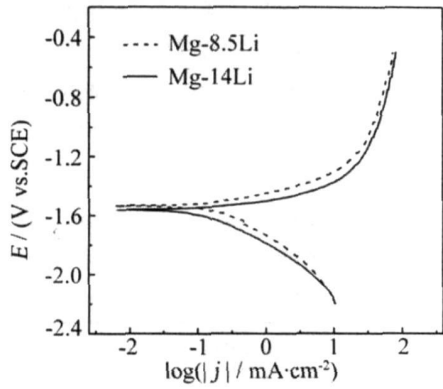


图 1 Mg-8.5Li 和 Mg-14Li 电极在 $0.7\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl 溶液中的动电位极化曲线

Fig 1 Potentiodynamic polarization curves of the Mg-8.5Li and Mg-14Li electrodes measured in $0.7\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl solution at scan rate $5\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

2.2 Mg-Li 电极的恒电位放电电流 ~ 时间曲线

图 2 和图 3 分别示出 Mg-8.5Li 电极和 Mg-14Li 电极在不同恒定电位下 NaCl 溶液中的电流 ~

时间曲线. 从图看出, 提高恒电位, 两种电极的放电电流均增大. 但在相同电位下, $\text{Mg-}^{14}\text{Li}$ 电极的放电电流大于 $\text{Mg-}^{8.5}\text{Li}$ 电极, 且恒电位越高, 差值越大. 这说明前者比后者有更好放电性能. 可归因于 Li 的活泼性及其较高含量. 该电极在 -1.0 V 恒电位下的放电电流达 $45\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.

如图, 在恒低电位 (-1.4 V) 下, 两种电极的电流 ~ 时间曲线均出现周期性震荡. 这是由于附着在电极表面的氧化产物逐渐积累, 隔离表面与电解液接触, 电极的有效面积减小, 电流下降; 而当产物积累到一定程度后脱落, 电极有效面积得以恢复, 电流上升, 就这样出现了锯齿状升降电流. 在高恒电位 (-1.0 V 和 -0.8 V) 下, 由于电极上氧化产物易脱落, 少积累, $\text{Mg-}^{14}\text{Li}$ 电极的电流 ~ 时间曲线就较光滑.

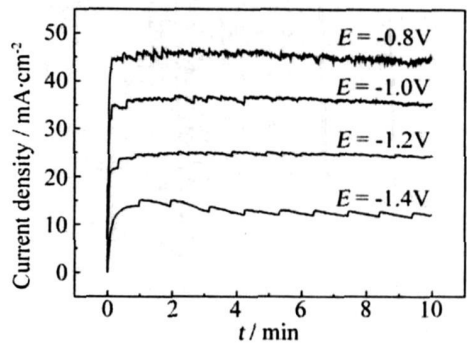


图 2 Mg-8.5Li 电极在 $0.7\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl 溶液中的恒电位放电曲线

Fig. 2 Current ~ time curves of the Mg-8.5Li electrode recorded in $0.7\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl solution at various anodic potentials

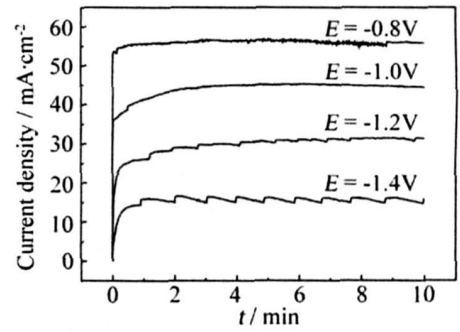


图 3 Mg-14Li 电极在 $0.7\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl 溶液中的恒电位放电曲线

Fig. 3 Current ~ time curves of the Mg-14Li electrode recorded in $0.7\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl solution at various anodic potentials

2 3 Mg-8 5Li及 Mg-14Li电极形貌

图 4示出 Mg-8 5Li电极和 Mg-14Li电极恒电位下放电 10 min后电极表面的 SEM 照片. 如图, 电极表面形貌差异很大. Mg-8 5Li电极表面存在着块状和条状的产物, 而 Mg-14Li电极的产物则以小球状颗粒松散的附着于表面, 此附着物更易脱落.

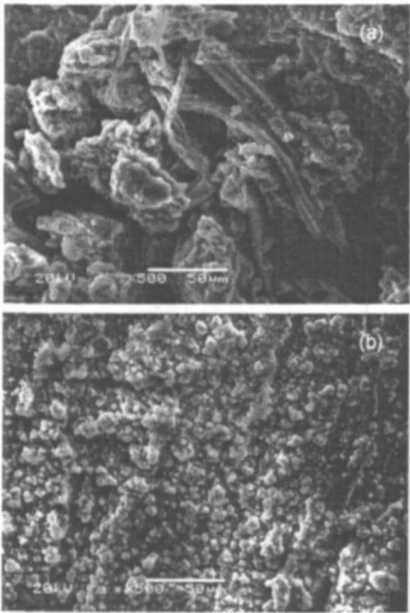


图 4 Mg-8 5Li(a)和 Mg-14Li(b)电极在 0.7 mol·L⁻¹ NaCl溶液中恒电位放电后的 SEM 照片

Fig 4 SEM micrographs of the Mg-8 5Li(a) and Mg-14Li (b) electrodes obtained after potentiostatic discharge in 0.7 mol·L⁻¹ NaCl solution

2 4 Mg-Li电化学阻抗谱 (EIS)

图 5示出 Mg-Li电极在恒电位 -1.0 V下放电 10 min后开路电位 (静止 1 min)下测得的电化学阻抗谱. 频率范围 0.01 Hz~20 kHz 交流电位幅值 5 mV. 从图看出, Mg-14Li电极只有一个高频区的容抗弧, 而 Mg-8 5Li电极的阻抗谱则由高频、中频区的两个容抗弧组成. 高频区的容抗弧是由电荷传递引起, 可根据它的直径近似评估电极反应电荷传递电阻^[8-9]; Mg-14Li电极的高频弧半径略小于 Mg-8 5Li电极, 表明其电荷传递反应活性较高. 至于 Mg-8 5Li电极的中频弧, 它是由电极表面氧化物层传质弛豫过程引起^[8-10], 表明 Mg-8 5Li电极放电表面存在较致密的产物膜.

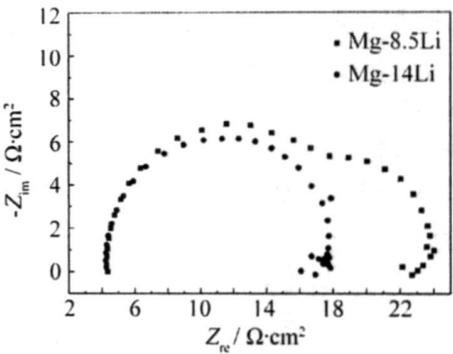


图 5 Mg-8 5Li电极和 Mg-14Li电极在 0.7 mol·L⁻¹ NaCl溶液 -1.0V 恒电位放电 (10min)后的电化学阻抗谱

Fig 5 Impedance spectra forMg-8 5Li and Mg-14Li electrodes recorded at open circuit potential in 0.7 mol·L⁻¹ NaCl after discharged at -1.0V for 10min in 0.7 mol·L⁻¹ NaCl

2 5 Mg-Li电极放电效率

表 1列出两种电极恒电位连续和间歇放电的电流效率. 连续放电时, Mg-8 5Li电极的放电效率高于 Mg-14Li电极的放电效率. 较负电位下, 两电极放电效率均高于其较正电位下的放电效率. 两电极间歇放电效率均小于连续放电效率, 这是由于在开路电位下放电电极也会产生自腐蚀电流. 这又归因于 Mg-14Li电极的 Li含量较高, Li自腐蚀速率比 Mg自腐蚀的快. 所以, 该电极间歇放电的电流效率与连续放电的电流效率的差值就加大.

表 1 Mg-Li电极不同恒电位下的放电效率

Tab 1 Utilization efficiency of the Mg-Li electrodes discharged with different constant potentials

Discharge condition	U tilization efficiency/%		
	30 min (-1.2V)	30 min (-1.0 V)	15 min (-1.0 V), 10 h (0 V), 15 min(-1.0 V)
Mg-8 5Li	71±2	67±2	57±2
Mg-14Li	67±2	62±2	48±2

3 结 论

1) Mg-14Li合金比 Mg-8 5Li具有较负的开路电位, 在同一阳极氧化电位下, Mg-14Li合金的放电电流更大. Mg-14Li合金放电后形成的氧化产物

以球状小颗粒形式松散地附着在电极表面,易于脱落.而 Mg-8.5Li 的放电产物则以较致密的条块状附着在合金表面.

2) 两种合金电极在较负电位下的放电效率高,于较正电位下放电的效率,同一条件下, Mg-8.5Li 的放电效率高于 Mg-14Li 间歇放电效率均小于连续放电效率.

参考文献 (References):

- [1] Medeiros M G, Bessette R R, Deschenes C M, et al Magnesium-solution phase catholyte semi-fuel cell for undersea vehicles [J]. J Power Sources 2004, 136, 226-231.
- [2] Yang W, Yang S, Sun W, et al Nanostructured palladium-silver coated nickel foam cathode for magnesium-hydrogen peroxide fuel cells [J]. Electrochim Acta 2006, 52, 9-14.
- [3] Hasvold O, Lian T, Haakaas E, et al CLIPPER: A long-range autonomous underwater vehicle using magnesium fuel and oxygen from the sea [J]. J Power Sources 2004, 136, 232-239.
- [4] Hasvold O. A magnesium-seawater power source for autonomous underwater vehicles [J]. Power Sources 1993, 14, 243-255.
- [5] Udhayan R, Muniyandi N, Mathur P B. Studies on magnesium and its alloys in battery electrolytes [J]. British Corrosion Journal 1992, 27, 68-71.
- [6] Sivashanmugan A, Kumar T P, Renganathan N G, et al Performance of a magnesium-lithium alloy as an anode for magnesium batteries [J]. J Appl Electrochem, 2004, 34, 1135-1139.
- [7] Cao D, Wu L, Sun Y, et al Electrochemical behavior of Mg-Li, Mg-Li-Al and Mg-Li-Al-Ce in sodium chloride solution [J]. J Power Sources 2008, 177, 624-630.
- [8] Anik M, Celikten G. Analysis of the electrochemical reaction behavior of alloy AZ91 by EIS technique in H_3PO_4/KOH buffered K_2SO_4 solutions [J]. Corros Sci 2007, 49, 1878-1894.
- [9] Song G, Atrons A, Wu X, et al Corrosion behaviour of AZ21, AZ501 and AZ91 in sodium chloride [J]. Corros Sci 1998, 40, 1769-1791.
- [10] Baril G, Blanc C, Pebere N. AC impedance spectroscopy in characterizing time-dependent corrosion of AZ91 and AM50 magnesium alloys characterization with respect to their microstructures [J]. J Electrochem Soc 2001, 148, B489-B496.

Electrochemical Behavior of Mg-Li Electrodes in NaCl Solution

WU Lin, LV Yan-zhuo, CAO Xue, WANG Gui-ling, CAO Dian-xue*

(Key Laboratory of Superlight Material and Surface Technology of Ministry of Education,

College of Material Science and Chemical Engineering, Harbin Engineering University, Harbin 150001, China)

Abstract: The Mg-Li electrodes containing 8.5% and 14% Li were prepared using an induction melting method. Their electrochemical behavior in NaCl solution was investigated by means of potentiodynamic polarization, potentiostatic oxidation, electrochemical impedance technique and mass-loss measurements. The morphology of the electrodes after discharge was examined using scanning electron microscopy. The Mg-14Li electrode showed more negative open circuit potential and higher discharge current density than Mg-8.5Li electrode. The oxidation products of Mg-14Li loosely attached on the electrode surface and peeled off easily. The Mg-8.5Li exhibited higher utilization efficiency. Both electrodes gave higher utilization efficiencies when discharged at lower anodic potential.

Key words: Mg-Li electrodes; discharge behavior; metal semi-fuel cell; anode material