



8-羟基喹啉对空气电池用 AP65 镁阳极 腐蚀及放电性能的影响

冯 艳, 张晓玲, 吴剑波, 彭超群, 王日初

(中南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410083)

摘 要: 通过失重、电化学测试和腐蚀产物分析, 研究氯化钠溶液中添加 8-羟基喹啉对空气电池用 AP65 镁合金阳极腐蚀及放电性能的影响。结果表明: 在 3.5%NaCl(质量分数)溶液中添加 8-羟基喹啉能使 AP65 镁合金的腐蚀速率由 $(0.36 \pm 0.1) \text{ mg} \cdot \text{cm}^2/\text{h}$ 降至 $(0.028 \pm 0.05) \text{ mg} \cdot \text{cm}^2/\text{h}$ 、腐蚀电位正移、腐蚀电流密度由 $(46.95 \pm 3.3) \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 降至 $(18.37 \pm 4.8) \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。组装成单体空气电池在 $2 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 电流密度下放电时, 添加 8-羟基喹啉的电解液可使 AP65 镁阳极的电流效率从 21.4% 提高到 62.4%; 在 $15 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 电流密度下放电时放电电压从 0.89 V 提高到 0.96 V。AP65 镁合金在含有 8-羟基喹啉的氯化钠电解液中的放电产物主要为 $\text{Mg}(\text{HQ})_2$ 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 腐蚀膜层薄且均匀, 有利于 Cl^- 渗透。腐蚀层与镁基体之间沉积 PbO_2 , 可剥离腐蚀产物, 促进基体全面均匀的活化溶解, 增强阳极的放电活性。

关键词: 镁空气电池; AP65 镁合金阳极; 自腐蚀; 8-羟基喹啉

文章编号: 1004-0609(2019)-12-2738-09

中图分类号: TG146.2

文献标志码: A

随着能源时代的到来, 开发和应用如锂、铝、钠、镁等对环境友好的金属空气电池成为迫切的需求^[1-4]。其中, 镁空气电池因具有比能量高、镁合金阳极材料来源丰富及对环境友好等优点而受到广泛关注^[4-5]。然而, 镁及镁合金的化学性质很活泼, 在放电过程中, 镁电极在发生电化学反应的同时还会发生自腐蚀反应, 其利用率和电池的比能量也因此降低^[6]。电池的放电性能和电解液的性质关系密切。镁电极在碱性电解液中, 会生成大量氢氧化镁腐蚀产物附着在电极表面, 阻碍电极反应的发生, 使电极的放电活性下降; 在酸性电解液中镁电极的耐蚀性差, 电极利用率低^[7]。因此, 镁空气电池的电解液多为中性氯化钠溶液。此外, 在中性电解液中加入合适的添加剂可以有效降低镁合金电极的腐蚀, 改变放电产物的形貌, 提高电池的放电性能^[8-11]。

镁空气电池的电解液添加剂种类繁多, 一般可分为析氢抑制剂和活化剂。析氢抑制剂有锡酸盐、铬酸盐等^[8-9], 用于抑制镁合金电极的自腐蚀, 提高镁合金的阳极效率。铬酸锂中的 CrO_4^{2-} 易与 Mg^{2+} 反应生成难溶 MgCrO_4 , 并与铬酸盐形成复合膜, 从而抑制镁合

金电极的自腐蚀, 提高阳极效率^[9]。用于镁空气电池电解液的活化剂有氧化镓、癸基葡萄糖苷等^[10-11]。曹殿学等^[10]在 0.7 mol/L NaCl 溶液中添加 0.05 mmol/L Ga_2O_3 , 研究 Ga_2O_3 对 Mg-Li 系镁合金电极电化学性能的影响。结果表明, Ga_2O_3 的加入可以改变镁合金电极放电产物的形貌, 加快放电产物的剥离, 从而有效提高了镁电极恒电压放电过程中电池的电流密度。

羟基喹啉是一种白色或淡黄色结晶粉末, 广泛应用于金属的测定、分离, 其分子结构如图 1 所示。经研究, 8-羟基喹啉是一种性能优良的混合型腐蚀抑制剂, 对阴极和阳极过程同时具有抑制作用, 对合金的腐蚀电位影响不大, 但可使腐蚀电流密度显著下降^[12]。早在 1998 年就有研究学者将 8-羟基喹啉作为铜的腐蚀抑制剂, 减缓铜表面活性点的腐蚀^[12]。随后有研究发现, 8-羟基喹啉能够与镁合金发生如式(1)所示反应, 在镁合金表面生成络合物, 从而减缓镁合金表面活性点的腐蚀^[13-14]。GAO 等^[13]研究了 AZ91D 镁合金在 ASTM D1384-87+8-羟基喹啉饱和溶液中的腐蚀行为, 发现 8-羟基喹啉对 AZ91D 镁合金的腐蚀抑制效率高 82%。

基金项目: 湖南省自然科学基金资助项目(2016JJ2147)

收稿日期: 2018-11-15; **修订日期:** 2019-03-20

通信作者: 王日初, 教授, 博士; 电话: 0731-88836638; E-mail: wrc@csu.edu.cn

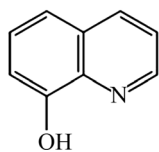
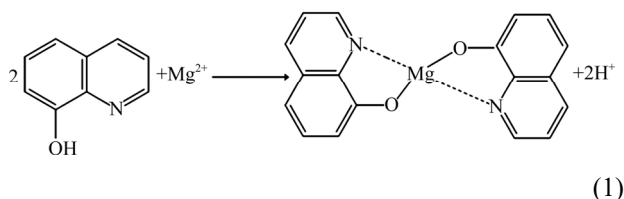


图 1 8-羟基喹啉的分子结构图

Fig. 1 Molecular structure of 8-hydroxyquinoline



在镁空气电池的放电过程中, 金属镁阳极被氧化成镁离子, 提供电子对外做功, 但镁的自腐蚀析氢降低了镁阳极对外输出的电量, 降低了阳极的电流效率。AP65 系列镁合金阳极材料最早由英国镁电子公司开发, 应用于大功率水激活鱼雷电池。AP65 系列合金由于 Al 和 Pb 元素的协同作用^[15-16], 相比于其他镁合金阳极具有较强的放电活性, 本课题组在军品配套项目的支持下率先在国内开展 AP65 镁合金阳极材料的研究工作。合金元素铅具有较高的析氢过电位, 能抑制镁阳极的自放电和提高镁阳极的利用率^[15-16]。8-羟基喹啉对镁合金具有腐蚀抑制作用, 可作为镁空气电池电解液添加剂降低自腐蚀析氢, 提高电流效率。但加入过多的 8-羟基喹啉可能在镁合金电极表面形成厚的腐蚀产物膜, 降低镁合金的放电活性。因此, 本文作者以 AP65 镁合金为阳极、以 3.5%NaCl(质量分数)+10 mmol/L 8-羟基喹啉为电解液, 通过失重、电化学测试结合扫描和傅里叶红外光谱测试, 研究 8-羟基喹啉对 3.5%NaCl(质量分数)溶液中 AP65 镁合金电极腐蚀及放电性能的影响。

1 实验

采用熔炼铸造法制备铸态 AP65 镁合金阳极材料, 采用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-AES)分析其化学成分, 结果如表 1 所列。电解液为采用分析纯的

表 1 铸态 AP65 合金的化学成分

Table 1 Chemical composition of as-cast AP65 alloy (mass fraction, %)

Mg	Al	Pb	Cu	Si	Fe
88.0	6.31	5.38	<0.01	<0.01	<0.01

NaCl 和蒸馏水配制而成的 3.5%(质量分数)NaCl, 8-羟基喹啉购买于国药集团化学试剂有限公司。

用于失重测试的样品尺寸为(10 mm×10 mm×10 mm), 选用其中一面为工作面, 其他面用牙托粉和自凝牙托水按一定的比例混合后密封。实验前将样品工作面用 SiC 砂纸逐级打磨至 1200#, 称取样品初始质量 m_s 。失重测试时间为 96 h。实验结束后先后用 20%(质量分数)铬酸溶液和无水乙醇超声清洗样品表面的腐蚀产物 5 min, 然后将样品烘干并称取质量 m_f 。根据样品的质量损失量以及浸泡时间计算样品的腐蚀速率 R 及 8-羟基喹啉的腐蚀抑制效率 η_w 。腐蚀速率的计算公式如下:

$$R = \frac{(m_s - m_f)}{A \cdot t} \quad (2)$$

式中: A 为样品工作面的面积, cm^2 ; t 为样品在溶液中浸泡的时间, min。

利用合金在 3.5%NaCl(质量分数)以及含有添加剂溶液中的腐蚀速率可计算出添加剂的腐蚀抑制效率 η_w :

$$\eta_w = \frac{R_0 - R}{R_0} \times 100\% \quad (3)$$

电化学性能测试采用传统的三电极二回路体系进行, 其中铂电极为对电极, 饱和 KCl 甘汞电极为参比电极, AP65 镁合金为工作电极。分别以 3.5%NaCl(质量分数)和 3.5%NaCl(质量分数)+10 mmol/L 8-羟基喹啉作为电解液, 实验温度为(25±1) °C。动电位极化和交流阻抗在德国 ZAHNER IM6ex 型电化学工作站上完成。实验前将电极在电解液中浸泡 5 min 以获得稳定的开路电位。动电位极化以 1 mV/s 的速度由阳极向阴极的方向进行扫描, 待阳极电流达到饱和后停止扫描。交流阻抗测试的频率范围为 $1 \times 10^5 \sim 0.05$ Hz, 正弦电压扰动幅度为 5 mV, 实验数据采用 Z-view 软件进行拟合。

以 AP65 镁合金为阳极, 二氧化锰为空气阴极, 分别以 3.5%NaCl(质量分数)和 3.5%NaCl(质量分数)+10 mmol/L 8-羟基喹啉为电解液组装空气电池, 在蓝电电池测试系统上进行空气电池放电测试。记录放电前后电极的质量, 根据质量损失量计算镁合金电极的电流效率 $\eta^{[11]}$:

$$\eta = \frac{m_e}{m_a} \times 100\% \quad (4)$$

式中: m_e 和 m_a 分别为镁阳极在空气电池放电前后的理论质量损失和实际质量损失。 m_e 可根据式(5)计算:

$$m_e = \frac{J \times t}{F \times \sum \frac{f_i \times n_i}{a_i}} \quad (5)$$

式中: J 为放电电流密度, mA/cm^2 ; t 为放电时间, s ; F 为法拉第常数(96500 C/mol); f_i 、 n_i 和 a_i 分别为 AP65 镁合金中第 i 种合金元素的质量分数、化合价和原子质量。

采用 Qutan-200 型环境扫描电子显微镜观察 AP65 镁合金放电后的表面腐蚀形貌, 收集放电产物并对产物进行 FTIR 及 XRD 测试。FTIR 采用美国 Nicolet 6700 型智能型傅里叶红外光谱仪进行, 记录的光谱波长范围为 $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ 。采用 D/Max 2550 X 射线衍射仪分析放电产物的相结构, 其扫描速度为 $2^\circ/\text{min}$, 扫描的 2θ 角度范围为 $5^\circ \sim 80^\circ$ 。

2 结果与讨论

2.1 8-羟基喹啉对电池腐蚀性能的影响

2.1.1 失重测试

AP65 镁合金在 3.5%NaCl(质量分数)及 3.5%NaCl(质量分数)+10 mmol/L 8-羟基喹啉两种溶液中的腐蚀速率如表 2 所列。从表 2 可以看出, 在 3.5%NaCl(质量分数)中添加 10 mmol/L 8-羟基喹啉后 AP65 镁合金的腐蚀速率从 $(0.36 \pm 0.1) \text{ mg} \cdot \text{cm}^2/\text{h}$ 降至 $(0.028 \pm 0.5) \text{ mg} \cdot \text{cm}^2/\text{h}$, 有效提高了 AP65 镁合金的耐蚀性。研究表明, 8-羟基喹啉可与镁离子反应生成络合物 $\text{Mg}(\text{HQ})_2$ 附着在基体上, 从而对基体提供有效的保护^[13-14]。AP65 合金在含有 10 mmol/L 8-羟基喹啉溶液中的腐蚀抑制效率为 92.2%, 高于 GAO 等^[13]所报道的 AZ91D 合金在 8-羟基喹啉(8-HQ: ASTM D1384-87)腐蚀性溶液中的腐蚀抑制效率(82%)。

2.1.2 动电位极化测试

AP65 镁合金在 3.5%NaCl(质量分数)及 3.5%NaCl(质量分数)+10 mmol/L 8-羟基喹啉两种溶液中的极化曲线如图 2 所示。由图 2 可知, 添加 8-羟基喹啉使得 AP65 镁合金的腐蚀电位正移, 阳极支曲线的斜率变化不大, 但曲线整体向电流密度减小方向移动, 说明在电解液中添加 8-羟基喹啉可使镁阳极腐蚀溶解反应减

弱。阴极支曲线在电位大于 -1.75 V (vs SCE)时 also 向电流密度减小方向移动, 说明在添加 8-羟基喹啉的电解液中, 阴极析氢反应也减弱, 极化曲线的变化表明, 在电解液中添加 8-羟基喹啉提高了镁合金的耐腐蚀性。采用 Tafel 外推法计算 AP65 镁合金在不同溶液中的腐蚀电流密度, 列于表 2, 表中所列数据均为 3 组平行实验的平均值。由表 2 可知, 在溶液中加入 8-羟基喹啉后 AP65 镁合金的腐蚀电流密度由 $(46.95 \pm 3.3) \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 降至 $(18.37 \pm 4.8) \mu\text{A}/\text{cm}^2$, 表明 8-羟基喹啉的加入提高了 AP65 镁合金的耐蚀性。这与失重测试所得出的结论一致。

2.1.3 交流阻抗谱测试

图 3 所示为 AP65 镁合金在 3.5%NaCl(质量分数)和 3.5%NaCl(质量分数)+10 mmol/L 8-羟基喹啉两种溶液中于开路电位下的交流阻抗谱图。根据图 3(b)可知, AP65 镁合金在两种溶液中表现出相似的电化学阻抗行为, 即都由高频区和中频区直径较大的容抗弧和低频区直径较小的容抗弧组成。高频容抗弧主要与电荷转移电阻、双电层电容有关; 低频区的小容抗弧与反应产物的吸脱附及成膜过程有关^[17-18]。根据图 3(b)可知, AP65 镁合金在 3.5%NaCl(质量分数)+10 mmol/L 8-羟基喹啉溶液中的两个容抗弧的直径都比在 3.5%NaCl(质量分数)中大, 表明往溶液中添加 8-羟基喹啉增大了电极反应的极化电阻。

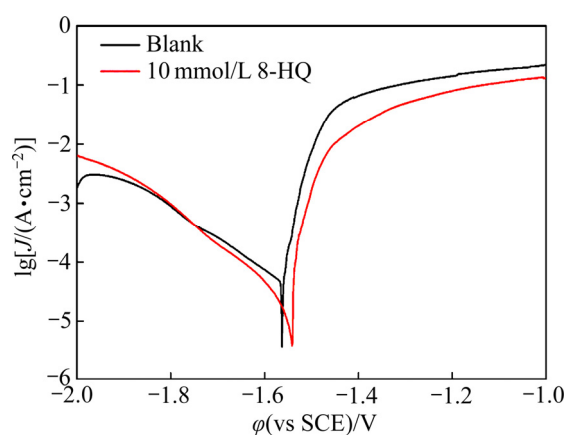


图 2 AP65 镁合金在两种不同溶液中的极化曲线

Fig. 2 Polarization curves of AP65 magnesium alloy electrode in two different solutions

表 2 由失重测试及动电位极化曲线得到的 AP65 镁合金在两种不同溶液中的电化学参数

Table 2 Electrochemical parameters of AP65 magnesium alloy in two different solutions by mass loss and dynamic polarization tests

$c_{8\text{-HQ}}/(\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1})$	$R/(\text{mg} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{h}^{-1})$	$\eta_w/\%$	$\phi_{\text{corr}}(\text{vs SCE})/\text{V}$	$J_{\text{corr}}/(\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$	$\beta_c/(\text{mV} \cdot \text{dec}^{-1})$
Blank	0.36 ± 0.1	—	-1.56	46.95 ± 3.3	-187.64
10	0.028 ± 0.5	92.2	-1.54	18.37 ± 4.8	-151.1

采用等效电路图 3(a)来模拟 AP65 镁合金在不同电解液中的 EIS 图谱。该等效电路包含三部分, 其中第一部分用 R_s 表示溶液电阻; 第二部分表示由电荷转移电阻 R_t 和双电层电容 CPE_{dl} 并联产生的高频容抗弧; 第三部分表示由膜层电阻 R_f 和膜层电容 CPE_f 并联产生的低频容抗弧。非理想电容可用 Y 和 n 两个参数按照式(6)来计算^[19], 非理想电容的出现一般和电极的表面状态有关^[19]。

$$C=Y\cdot(\omega_m)^{n-1}$$

(6)

式中: ω_m 表示容抗弧的虚部达到最大时对应的角频率; n 是一个无量纲指数, 一般情况下, n 的取值范围为 0 到 1 之间。当 n 为 0 时非理想电容 CPE 等效于纯电阻, 而当 n 为 1 时非理想电容 CPE 等效于纯电容。

采用 Z-view 软件并结合图 3(a)所示的等效电路拟合以上两种电解液中镁电极的电化学阻抗谱, 将所拟合得到的各电化学元件参数值列于表 3。从表 3 可看出, AP65 镁合金在 3.5%NaCl(质量分数)+10 mmol/L 8-羟基喹啉溶液中的电荷转移电阻 $868.4\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ 和膜层

电阻 $321.1\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ 均比在 3.5%NaCl(质量分数)溶液中的大, 这可能与 8-羟基喹啉与镁离子反应生成的络合物 $\text{Mg}(\text{HQ})_2$ 附着在基体表面有关。当使用图 3(a)所示等效电路拟合时可用式(7)计算 AP65 镁合金的极化电阻, 极化电阻和腐蚀速率成反比关系。AP65 镁合金在 3.5%NaCl(质量分数)+10 mmol/L 8-羟基喹啉中具有较大的极化电阻, 表现出较小的腐蚀速率, 这与失重测试所得到的结果一致。

$$R_p=R_s+R_t+R_f$$

(7)

2.2 8-羟基喹啉对电池放电性能的影响

2.2.1 空气电池放电测试

为了研究电解液添加剂 8-羟基喹啉对镁空气电池放电性能的影响, 以 AP65 镁合金为阳极, 二氧化锰为空气阴极, 分别以 3.5%NaCl(质量分数)和 3.5%NaCl(质量分数)+10 mmol/L 8-羟基喹啉为电解液组装空气电池进行不同电流密度(2~15 mA/cm²)下的放电测试, 放电时间 10 h, 放电时的电压-时间曲线如图 4 所示。

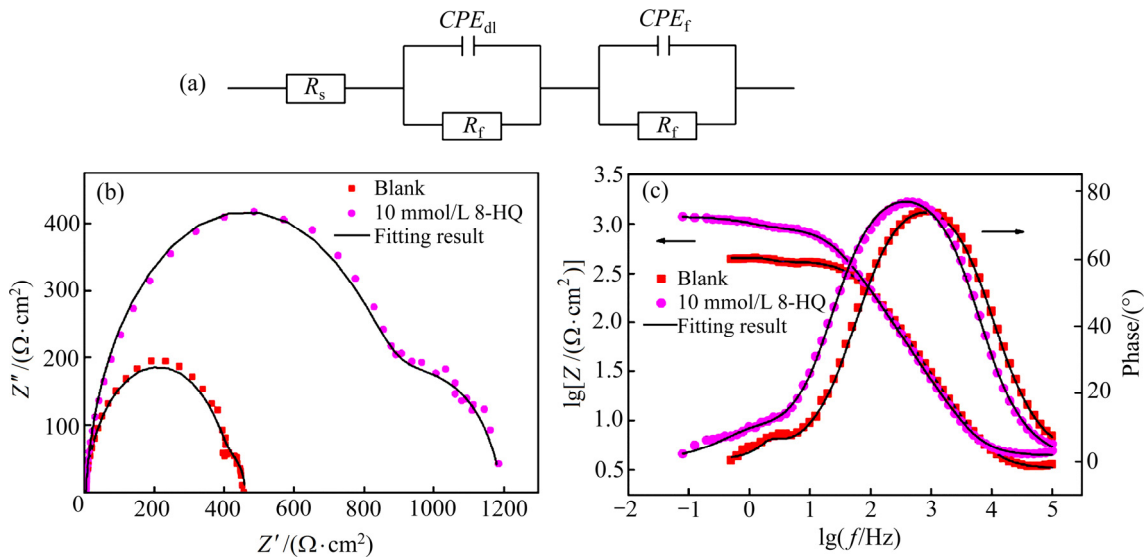


图 3 AP65 镁合金在不同溶液中于开路电位下的等效电路图及交流阻抗谱
Fig. 3 Equivalent circuit and electrochemical impedance spectra of AP65 magnesium alloy in different solutions: (a) Equivalent circuit; (b) Nyquist plots; (c) Bode plots

表 3 拟合电化学阻抗谱所得到的 AP65 镁合金在两种不同溶液中的电化学参数

Electrolyte	$R_s/$ ($\Omega\cdot\text{cm}^2$)	$Y_{dl}/$ ($\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^n$)	n_{dl}	$R_t/$ ($\Omega\cdot\text{cm}^2$)	$Y_f/$ ($\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^n$)	n_f	$R_f/$ ($\Omega\cdot\text{cm}^2$)	$R_p/$ ($\Omega\cdot\text{cm}^2$)
Blank	3.3	9.7×10^{-6}	0.93	408.3	9.9×10^{-4}	0.99	49.8	461.4
10 mmol/L 8-HQ	4.4	1.1×10^{-5}	0.95	868.4	7.3×10^{-4}	0.86	321.1	1193.9

由图4可知,AP65 镁合金在两种电解液中均具有较平稳的放电电压,但在放电初期放电电压不平稳,这可能和电池的内阻有关^[20]。由放电曲线计算出的平均放电电压和阳极电流效率如图5所示。由图5可知,在不同电流密度(2~15 mA/cm²)下,8-羟基喹啉的加入均提高了电池的放电电压和电流效率。在小电流密度(2 mA/cm²)下,8-羟基喹啉的添加抑制了电极在放电过程中的自腐蚀,使电流效率从21.4%提高到62.4%,在较大电流密度(15 mA/cm²)下,8-羟基喹啉的添加可使放电电压从0.89 V 提高到0.96 V。这表明8-羟基喹啉作为一种电解液添加剂,可以有效提高放电活性,并抑制镁合金在放电过程的自腐蚀,提高电流效率。

镁空气电池放电过程中,金属镁阳极被氧化成镁离子,提供电子对外做功,产生法拉第电流,同时镁

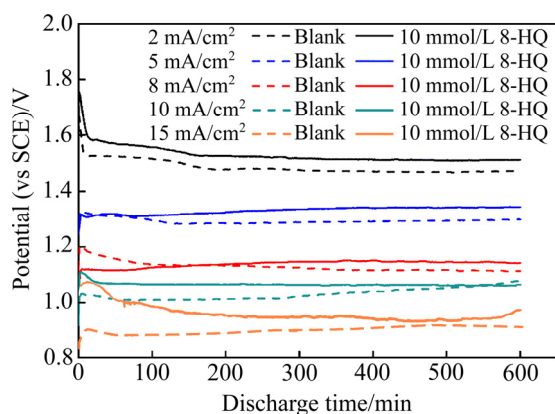


图4 AP65 镁合金在两种不同电解液中于不同电流密度下的放电电压-时间曲线

Fig. 4 Discharge potential-time curves of AP65 magnesium alloy at different current densities in two different solutions

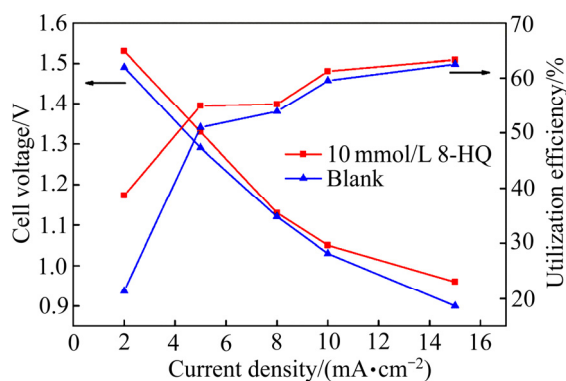


图5 两种不同溶液中镁空气电池的放电性能

Fig. 5 Discharge properties of Mg-air battery in two different solutions

的自腐蚀析氢降低了镁阳极对外输出的电量,降低了阳极的电流效率。此时,镁阳极对外输出的放电电压也会被双电层电压降 IR_{dl} 、溶液电压降 IR_s 和腐蚀膜层产生的电压降 IR_{film} 减小,导致实际放电电压降低。在小电流密度条件下,镁阳极的总电压降($IR_{dl}+IR_s+IR_{film}$)小,对外输出的放电电压高,但此时阳极析氢、金属颗粒剥落等负差数效应消耗的电量在放电总量中所占比重较大,阳极电流效率低下。在电解液中加入8-羟基喹啉后,8-羟基喹啉抑制了电极在小电流密度放电过程中的自腐蚀,提高了电流效率。大电流密度下,镁阳极的总电压降($IR_{dl}+IR_s+IR_{film}$)大,导致电极的放电电压降低,但此时大量电子参与对外放电,镁阳极的阳极析氢、金属颗粒剥落等负差数效应消耗的电量在放电总量中所占比重下降,阳极电流效率增加。

2.2.2 放电形貌及产物分析

图6所示为AP65 镁合金在不同溶液中于15 mA/cm² 电流密度下放电20 min后电极的表面及侧面SEM像。从图6可以看出,AP65 镁合金电极在3.5%NaCl(质量分数)溶液和添加了8-羟基喹啉的电解液中放电后的电极表面有大量腐蚀产物附着。图7所示为腐蚀产物的XRD物相分析。由图7可知,AP65 镁合金电极在3.5%NaCl(质量分数)溶液中的腐蚀产物主要为 $Mg(OH)_2$ 、 $Mg(OH)_2 \cdot Al(OH)_3$ 和 PbO_2 , 在含有8-羟基喹啉电解液中的腐蚀产物主要为 $Mg(HQ)_2$ 和 $Mg(OH)_2$, 还有少量的 $Mg(OH)_2 \cdot Al(OH)_3$ 和 PbO_2 。

为进一步确定 $Mg(HQ)_2$ 的结构,将AP65 镁合金在含有8-羟基喹啉电解液中的放电产物及8-羟基喹啉粉末进行FTIR分析,结果如图8所示。图8(a)所示为AP65 镁合金在3.5%NaCl(质量分数)+10 mmol/L 8-羟基喹啉溶液中放电产物的FTIR光谱图,位于1605、1577、1385和1328 cm⁻¹ 的吸收峰对应着 $Mg(HQ)_2$ 中喹啉基的伸缩振动,1501和1646 cm⁻¹ 的吸收峰则对应着吡啶基和苯基的伸缩振动。与图8(b) 8-羟基喹啉粉末的FTIR光谱图对比发现,图8(a)中O—H的伸缩振动吸收峰从3101 cm⁻¹ 增大到3413 cm⁻¹ 并且形成了一个较宽的峰段;同时芳香族的C—H的伸缩振动强度在3058 cm⁻¹ 的吸收峰也相对减弱,这都表明了分子氢键的作用下,8-羟基喹啉发生了分子间聚合反应, Mg^{2+} 与8-羟基喹啉中的杂原子O、N键合从而生成了 $Mg(HQ)_2$ ^[13-14, 20], 反应式如式(1)所示。

腐蚀产物层的成分和形貌影响合金的放电活性。从腐蚀形貌侧面图(见图6(b)、(d))可知,在电解液中加入8-羟基喹啉后,AP65 镁合金放电后的腐蚀产物厚度由51.02~90.82 μm 变为15.17~32.87 μm, 厚度明

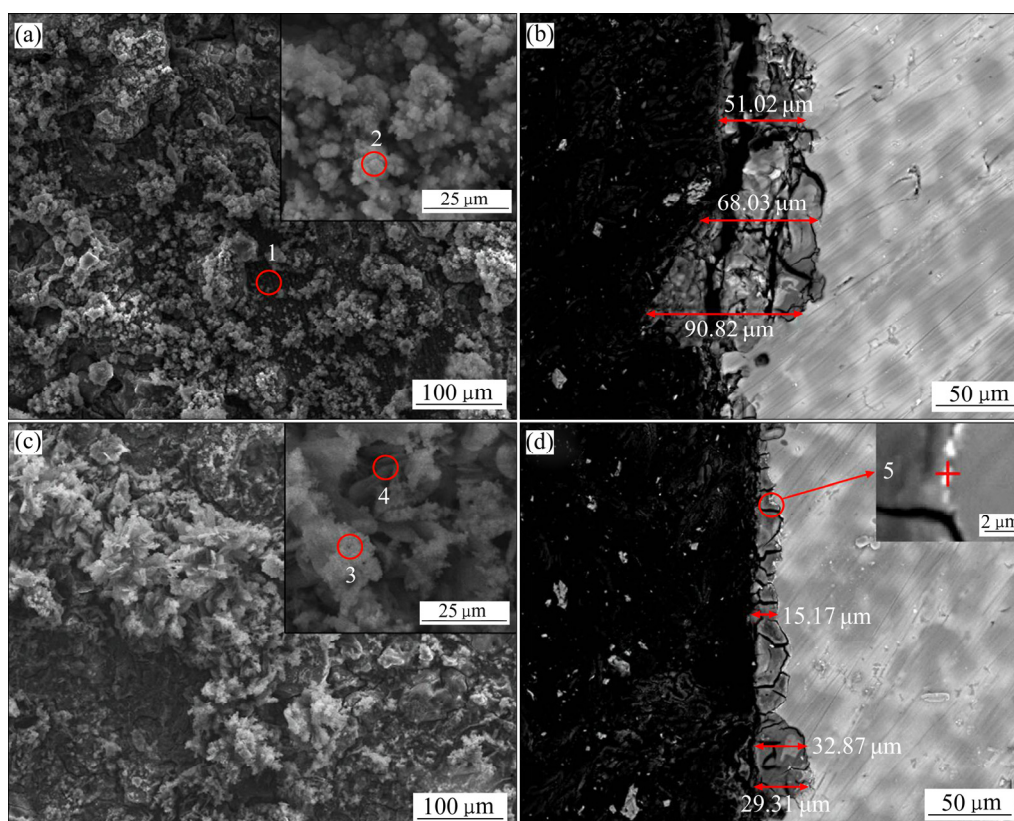


图 6 AP65 合金在两种不同溶液中于 15 mA/cm^2 电流密度下放电 20 min 后的腐蚀表面及侧面形貌像

Fig. 6 Corrosion morphologies of surface and cross-section of AP65 magnesium alloy after discharging at 15 mA/cm^2 for 20 min in two different solutions: (a), (b) 3.5% NaCl; (c), (d) 3.5% NaCl+10 mmol/L 8-HQ

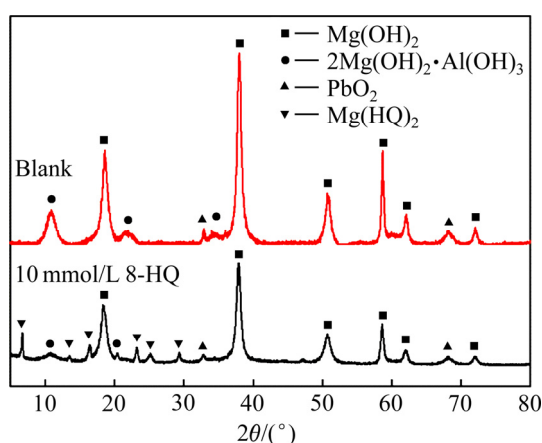


图 7 AP65 镁合金在两种不同电解液中放电产物的 XRD 物相分析

Fig. 7 XRD patterns of discharge products of AP65 magnesium alloy in two different electrolytes

显降低, 且腐蚀更均匀。表 4 所列为腐蚀表面不同区域的元素含量的 EDS 分析结果。由表 4 可知, 1 处为富 Mg、O、Pb 元素, 2 处为富 Mg、O、Cl 元素。区域 1 和 2 的 Cl 元素含量相差明显: 区域 2 Cl 含量高,

说明 Cl^- 能渗透进腐蚀产物层, 促进镁基体的活化溶解; 区域 1 没有 Cl 元素存在, 说明 Cl^- 未能很好渗透进腐蚀产物层, 镁基体的阳极溶解反应活性降低。可见, AP65 镁合金在 3.5%NaCl(质量分数)溶液中放电时活化溶解是不均匀的, 而且较厚的腐蚀产物不易脱落, 降低了合金的放电活性。

由表 4 的 EDS 结果可知, 图 6(c)的 3、4 以及图 6(d)的 5 区域均存在 Cl 元素, 说明合金在添加 8-羟基喹啉的电解液中, 各区域的腐蚀膜层中均有 Cl^- 的渗透, 腐蚀较均匀。5 区域处检测到富 Pb 元素(75.54%, 质量分数), 且远超出 1 区域 Pb 的含量(14.43%, 质量分数), 说明在电解液中添加 8-羟基喹啉后, 极大地促进了镁阳极表面 Pb 元素沉积, 且沉积位置在腐蚀产物和镁基体之间(见图 6(d))。结合 XRD 分析(见图 7), Pb 主要以 PbO_2 的形式存在, 此氧化物有利于腐蚀产物的剥落, 增强镁合金的活化溶解^[15]。上述结果表明, 8-羟基喹啉的加入在合金表面生成 $\text{Mg}(\text{HQ})_2$ 腐蚀产物, 使 AP65 镁合金在放电时活化溶解均匀, 并促进阳极表面 Pb 元素的沉积, 加速腐蚀产物剥落, 提高电池的放电电压和电流效率。

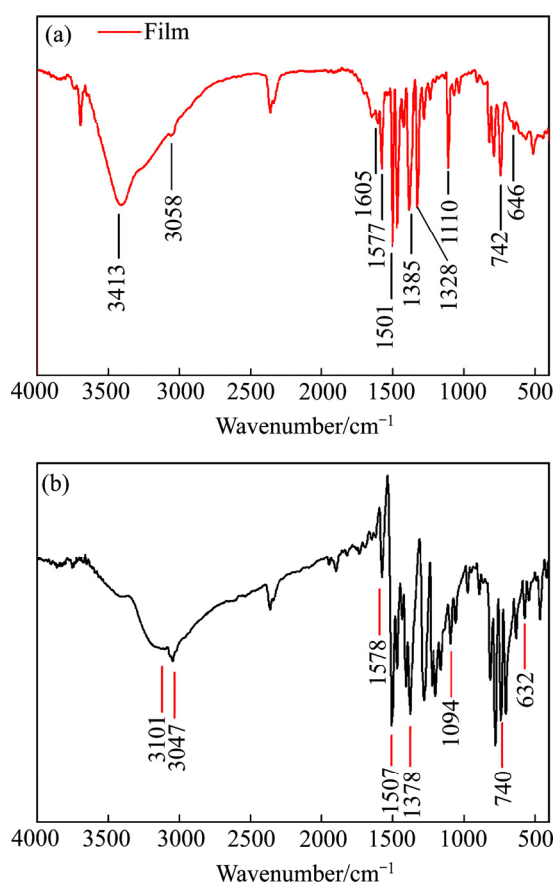


图8 AP65 镁合金在 3.5% NaCl+10 mmol/L 8-HQ 溶液中的腐蚀产物和 8-HQ 粉末的 FTIR 图谱

Fig. 8 FTIR spectra of corrosion products of AP65 magnesium alloy in 3.5% NaCl solution with 8-HQ additive(a) and original 8-HQ powder(b)

表4 腐蚀表面不同区域的元素含量的 EDS 分析结果

Table 4 EDS analysis results of element contents of different region of corrosion surface

Element	Mass fraction/%				
	Area 1	Area 2	Area 3	Area 4	Area 5
Mg	49.6	33.1	10.47	33.04	11.27
Al	2.5	—	—	—	0.3
Pb	14.43	—	—	—	75.54
Cl	—	22.79	1.23	4.19	10.59
C	—	—	65.82	17.50	0.63
N	—	—	—	—	—
O	17.6	34.2	22.49	22.49	41.45

3 结论

1) 在 3.5%NaCl(质量分数)溶液中添加 10 mmol/L

8-羟基喹啉后, 增加 AP65 镁合金电极表面双电层和腐蚀膜层的电阻, 显著抑制 AP65 镁合金的自腐蚀, 腐蚀抑制效率为 92.2%, 使 AP65 镁合金的腐蚀速率由 $(0.36 \pm 0.1) \text{ mg} \cdot \text{cm}^2/\text{h}$ 降低至 $(0.028 \pm 0.5) \text{ mg} \cdot \text{cm}^2/\text{h}$, 腐蚀电流密度由 $(46.95 \pm 3.3) \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 降至 $(18.37 \pm 4.8) \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。

2) 组装成单体空气电池在 $2 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 电流密度下放电时, 8-羟基喹啉的添加可使 AP65 镁合金的电流效率从 21.4% 提高到 62.4%, 在 $15 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 电流密度下放电时, 可使 AP65 镁合金的放电电压从 0.89 V 提高到 0.96 V。可见, 8-羟基喹啉是一种性能优良的镁空气电池电解液添加剂。

3) 相比 3.5%NaCl(质量分数)溶液, AP65 镁合金在添加 10 mmol/L 8-羟基喹啉电解液中放电时, 腐蚀产物主要为 $\text{Mg}(\text{HQ})_2$ 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 腐蚀产物厚度降低, 腐蚀更均匀。8-羟基喹啉的添加同时促进 Pb 元素在腐蚀产物和镁基体之间以 PbO_2 氧化物形式沉积, 可促进腐蚀产物脱落, 提高了合金的放电性能。

REFERENCES

- [1] 刘建睿, 王 猛, 尹大川, 黄卫东. 高能锂离子电池的研究进展[J]. 材料导报, 2001, 16(7): 32–35.
LIU Jian-rui, WANG Meng, YIN Da-chuan, HUANG Wei-dong. Recent progress in high energy lithium ion battery research[J]. Materials Review, 2001, 16(7): 32–35.
- [2] 熊亚琪, 刘常青, 周敏嘉. 铝-空气电池的研究进展[J]. 电池, 2014, 44(2): 116–118.
XIONG Ya-qi, LIU Chang-qing, ZHOU Min-jia. Research progress in aluminium-air battery[J]. Battery Bimonthly, 2014, 44(2): 116–118.
- [3] 张 宁, 刘永畅, 陈程成, 陶占良, 陈 军. 钠离子电池电极材料研究进展[J]. 无机化学学报, 2015, 31(9): 1739–1750.
ZHANG Ning, LIU Yong-chang, CHEN Cheng-cheng, TAO Zhan-liang, CHEN Jun. Research on electrode materials for sodium-ion batteries[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2015, 31(9): 1739–1750.
- [4] WANG N G, WANG R C, PENG C Q, HU C W, FENG Y, PENG B. Research progress of magnesium anodes and their applications in chemical power sources[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2014, 24(8): 2427–2439.
- [5] 杨 明, 史银春, 陈文正, 王日初, 冯 艳. 轧制对 Mg-Al-Pb-La 镁合金腐蚀电化学行为的影响[J]. 中国有色

- 金属学报, 2017, 27(8): 1603–1610.
- YANG Ming, SHI Yin-chun, CHEN Wen-zheng, WANG Ru-chu, FENG Yan. Effect of rolling on electrochemical corrosion behavior of Mg-Al-Pb-La alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2017, 27(8): 1603–1610.
- [6] CHEN L D, NØRSKOV J K, LUNTZ A C. Theoretical limits to the anode potential in aqueous Mg-air batteries[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2015, 119(34): 19660–19667.
- [7] 周丽萍, 曾小勤, 常建卫, 刘 志, 朱亚琪, 姚 嵩, 丁文江. AZ31 与 NZ30K 合金作为镁电池负极材料的电化学性能[J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(6): 1308–1313.
- ZHOU Li-ping, ZENG Xiao-qin, CHANG Jian-wei, LIU Zhi, ZHU Ya-qi, YAO Song, DING Wen-jiang. Electrochemical properties of AZ31 and NZ30K alloys as anode materials for magnesium battery[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2011, 21(6): 1308–1313.
- [8] LÜ Y Z, JIN Y Z, WANG Z B, LI Y F, WANG L, CAO D X. The effect of sodium stannate as the electrolyte additive on the electrochemical performance of the Mg-8Li-1Y electrode in NaCl solution[J]. RSC Advances, 2014, 4(35): 18074–18079.
- [9] ZHAO Y C, HUANG G S, GONG G L, HAN T Z, XIA D B, PAN F S. Improving the intermittent discharge performance of Mg-air battery by using oxyanion corrosion inhibitor as electrolyte additive[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2016, 29(11): 1–6.
- [10] CAO D X, WU L, SUN Y, WANG G L, LÜ Y Z. Electrochemical behavior of Mg-Li, Mg-Li-Al and Mg-Li-Al-Ce in sodium chloride solution[J]. Journal of Power Sources, 2008, 177(2): 624–630.
- [11] DEYAB M A. Decyl glucoside as a corrosion inhibitor for magnesium-air battery[J]. Journal of Power Sources, 2016, 325: 98–103.
- [12] CICILEO G P, ROSACES B M, VARELA F E, JVLICHE J R. Inhibitory action of 8-Hydroxyquinoline on the copper corrosion process [J]. Corrosion Science, 1998, 40(11): 1915–1926.
- [13] GAO H, LI Q, DAI Y, LUO F, ZHANG H X. High efficiency corrosion inhibitor 8-hydroxyquinoline and its synergistic effect with sodium dodecylbenzenesulphonate on AZ91D magnesium alloy[J]. Corrosion Science, 2010, 52(5): 1603–1609.
- [14] SHEN S G, ZUO Y, ZHAO X H. The effects of 8-hydroxyquinoline on corrosion performance of a Mg-rich coating on AZ91D magnesium alloy[J]. Corrosion Science, 2013, 76: 275–283.
- [15] WANG N G, WANG R C, PENG C Q, FENG Y, ZHANG X Y. Influence of aluminium and lead on activation of magnesium as anode [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2010, 20(8): 1403–1411.
- [16] 王乃光, 王日初. AP65 镁合金的电化学行为[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2015.
- WANG Nai-guang, WANG Ru-chu. Electrochemical behavior of AP65 magnesium alloy[M]. Changsha: Central South University Press, 2015.
- [17] SHI Y C, PENG C Q, FENG Y, WANG R C, WANG N G. Enhancement of discharge properties of an extruded Mg-Al-Pb anode for seawater-activated battery by lanthanum addition[J]. Journal of Alloys & Compounds, 2017, 721: 392–404.
- [18] WANG N G, WANG R C, PENG C Q, FENG Y. Enhancement of the discharge performance of AP65 magnesium alloy anodes by hot extrusion [J]. Corrosion Science, 2014, 81(4): 85–95.
- [19] LIU W J, CAO F H, CHANG L R, ZHANG Z, ZHANG J Q. Effect of rare earth element Ce and La on corrosion behavior of AM60 magnesium alloy[J]. Corrosion Science, 2009, 51(6): 1334–1343.
- [20] ZHANG R F, ZHANG S F, YANG N. Influence of 8-hydroxyquinoline on properties of anodic coatings obtained by micro arc oxidation on AZ91 magnesium alloys[J]. Journal of Alloys & Compounds, 2012, 539(15): 249–255.

Effects of 8-hydroxyquinoline on corrosion and discharge performance of AP65 alloy as anode for Mg-air battery

FENG Yan, ZHANG Xiao-ling, WU Jian-bo, PENG Chao-qun, WANG Ri-chu

(School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The effects of 8-hydroxyquinoline on the corrosion and discharge performance of AP65 magnesium alloy as anode for Mg-air battery were studied by the mass loss test, electrochemical measurements and corrosion product analysis. The results show that the addition of 8-HQ in 3.5%NaCl (mass fraction) solution decreases the corrosion rate of AP65 alloys from (0.36 ± 0.1) $\text{mg}\cdot\text{cm}^2/\text{h}$ to (0.028 ± 0.05) $\text{mg}\cdot\text{cm}^2/\text{h}$, shifts the corrosion potential to the positive direction, and decreases the corrosion current density from (46.95 ± 3.3) $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ to (18.37 ± 4.8) $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. When being assembled as single Mg-air battery and discharged at a current density of $2\text{ mA}/\text{cm}^2$, AP65 alloys express an improved current efficiency from 21.4% to 62.4% with the addition of 8-hydroxyquinoline into 3.5% NaCl solution. When being discharged at a current density of $15\text{ mA}/\text{cm}^2$, the discharge voltage of single Mg-air battery increases from 0.89 V to 0.96 V with the addition of 8-hydroxyquinoline. The discharge products of AP65 magnesium alloy in 3.5% NaCl electrolyte containing 8-hydroxyquinoline are mainly $\text{Mg}(\text{HQ})_2$ and $\text{Mg}(\text{OH})_2$. The thin and uniform corrosion film is beneficial to the penetration of Cl^- ion. Meanwhile, PbO_2 compound is deposited between the corrosion film and the substrate. It can peel off the corrosion product and enhance the comprehensive activation dissolution as well as the discharge activity of AP65 alloy matrix.

Key word: Mg-air battery; AP65 magnesium alloy; self-corrosion; 8-hydroxyquinoline

Foundation item: Project(2016JJ2147) supported by the Natural Science Foundation of Hunan Province, China

Received date: 2018-11-15; **Accepted date:** 2019-03-20

Corresponding author: WANG Ri-chu; Tel: +86-731-88836638; E-mai: wrc@csu.edu.cn

(编辑 王 超)