

文章编号: 1004-0609(2010)05-0885-06

AZ31 合金用于镁二次电池负极材料的电化学性能

石春梅¹, 曾小勤^{1,2}, 常建卫¹, 努丽燕娜³, 丁文江^{1,2}

(1. 上海交通大学 轻合金精密成型国家工程研究中心, 上海 200240;

2. 上海交通大学 金属基复合材料国家重点实验室, 上海 200240;

3. 上海交通大学 化学化工学院, 上海 200240)

摘 要: 采用扣式电池循环伏安测试(CV)、充放电测试和扫描电子显微(SEM)技术, 研究 AZ31 合金与工业纯镁(99.95%)作为镁二次电池负极材料时的电化学性能和镁在电极表面的沉积形貌。结果表明: 作为镁二次电池的负极材料, AZ31 合金与工业纯镁相比, 其镁的溶解-沉积的过电位稍高, 初始循环过程的库仑效率略低, 但长期循环的库仑效率稳定, 并能有效抑制枝晶镁的形成, 且其长期循环性能优于工业纯镁的。

关键词: 镁二次电池; AZ31 合金; 工业纯镁; 负极材料; 电化学性能; 表面形貌

中图分类号: TM9912.

文献标志码: A

Electrochemical properties of AZ31 alloy as anode material of rechargeable magnesium batteries

SHI Chun-mei¹, ZENG Xiao-qin^{1,2}, CHANG Jian-wei¹, Nuliyanna³, DING Wen-jiang^{1,2}

(1. National Engineering Research Center of Light Alloy Net Forming, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China;

2. State key Laboratory of Metal Matrix Composite, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China;

3. School Chemistry and of Chemical Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: The electrochemical properties and surface morphologies of AZ31 alloy and commercial pure Mg as anode materials for rechargeable magnesium batteries were studied by cyclic voltammetry (CV), constant current charge/discharge measurement of coin-type cells and scanning electron microscopy (SEM). The results show that the over-potential of dissolution-deposition for magnesium on AZ31 alloy is a little higher than that on commercial pure Mg, and the coulombic efficiency during the initial cycle is lower than that of pure Mg; but the coulombic efficiency of AZ31 remains stable in the long-term cycle. Furthermore, AZ31 alloy effectively restrains the formation of dendrite Mg and improves the cyclic performance of batteries.

Key words: rechargeable magnesium battery; AZ31 alloy; commercial pure Mg; anode materials; electrochemical properties; surface morphologies

镁二次电池是近年来开展出的一种新型可充电池^[1]。镁在元素周期表中处于锂的对角线位置, 根据对角线法则, 两者的化学性质具有很多的相似之处^[2]。另外, 我国的镁资源非常丰富^[3], 加上镁具有价格低、

对环境无污染、理论比容量大(2 055 mA·h/g)等优点, 作为一种新型的电池负极材料, 它逐渐成为人们研究和开发的热点^[4]。需要指出的是, 镁电池的设计并不是为了在小尺寸的设备上与锂电池进行竞争, 而是由

基金项目: 上海研发公共服务平台建设专项资助项目(07DZ22911)

收稿日期: 2009-08-03; 修订日期: 2009-12-07

通信作者: 曾小勤, 教授, 博士; 电话: 021-54742911; E-mail: xqzeng@sjtu.edu.cn

于其安全和价格因素在大负荷用途方面具有潜在优势,因此,被认为是有望适用于电动汽车的一种新型绿色电池系统^[5]。

镁二次电池的发展主要受到以下两个因素的制约^[6]:1) 由于镁的化学活性较高,在大多数溶剂中易形成表面钝化膜,镁离子很难通过这层致密的表面膜,因此,镁在电解液中的可逆沉积与溶解变得非常困难;2) 镁离子的电荷密度大,溶剂化严重,很难嵌入到一般的基质中,这使正极材料的选择受到一定的限制。

2000 年, AURBACH 等^[7]研制出较完整的镁二次电池体系,使镁二次电池的研究得到了突破性的进展。目前,镁二次电池的研究重点在寻找适合的电解液体系^[8-11]以及能够进行可逆脱嵌的正极材料方面^[12-14],而对于负极材料的研究报道相对较少,一般是采用金属镁作为负极。与锂电池相似,金属镁作为负极材料,可能存在的问题有:在长期循环过程中,容易在电极表面形成镁枝晶,导致电池性能变差,甚至造成短路。

为了抑制电极表面的枝晶生长、改善负极的长期循环性能,本文作者尝试用镁合金作为镁二次电池的负极材料,分别以工业纯镁(99.95%)和 AZ31 合金($w(\text{Al})=3\%$, $w(\text{Zn})=1\%$, Mg 余量)作为负极材料制备扣式电池,并采用多种分析测试手段对这 2 种负极材料的性能进行对比。

1 实验

1.1 $\text{Mg}(\text{AlCl}_2\text{EtBu})_2/\text{THF}$ 电解液的制备

实验中的电解液采用目前较为成熟的 $\text{Mg}(\text{AlCl}_2\text{EtBu})_2/\text{THF}$ 溶液^[7]。在氩气气氛的手套箱(MBRAUN, 德国 UNILAB)内以滴加的方式使适量的 MgBu_2 (1 mol/L 的己烷溶液)与 AlCl_2Et (1 mol/L 的庚烷溶液)溶液迅速反应,继续搅拌 48 h 后从手套箱内取出,用自行组装的实验装置蒸除去己烷和庚烷溶剂得到白色固体,最后,加入适量的高纯四氢呋喃(THF)(由实验室重蒸纯化)进行溶解,得到无色透明的 0.25 mol/L $\text{Mg}(\text{AlCl}_2\text{EtBu})_2/\text{THF}$ 溶液。

1.2 电池的制备

将 AZ31 合金与工业纯镁分别切割成直径为 12 mm 的圆片,在金相砂纸上打磨去除表面的氧化物等杂质后,擦拭干净,作为工作电极。用 Ag 片(纯度大于 99.99%)作为对电极,隔膜使用标准的 Entek PE 隔膜,电解液为自制的 0.25 mol/L $\text{Mg}(\text{AlCl}_2\text{EtBu})_2/\text{THF}$

溶液,在氩气气氛的手套箱内组装成 CR2016 扣式实验电池。

1.3 电化学测试

镁在 AZ31 合金与工业纯镁上的溶解-沉积性能通过循环伏安曲线判断。循环伏安测试在电化学工作站(CHI650C)中进行。测试时,从开路电位开始向正方向进行扫描,扫描速率为 50 mV/s,两端的电位分别控制在 -0.8 V 和 0.8 V。

镁在 AZ31 合金与工业纯镁电极上的溶解-沉积循环效率及充、放电特征通过 LAND-CT2001A 系统进行测试。测试电流为 0.1 mA/cm²,每个过程的充电(镁溶解)时间为 1 h,放电(镁沉积)采用电压控制,当电压降低至 -0.6 V 时进行下一次循环,每个充、放电过程之间静置 30 s。

1.4 沉积形貌的观察

镁在 AZ31 合金与工业纯镁表面上的沉积形貌采用扫描电子显微镜(SEM, FEI SIRION 200)进行观察。测试之前,在氩气气氛手套箱内把电池拆开,用 THF 溶液清洗所要观察的电极表面,待表面干燥后放入干燥器内待用。

2 结果与讨论

2.1 循环伏安测试

图 1 所示为 AZ31 合金与工业纯镁电极上镁的电

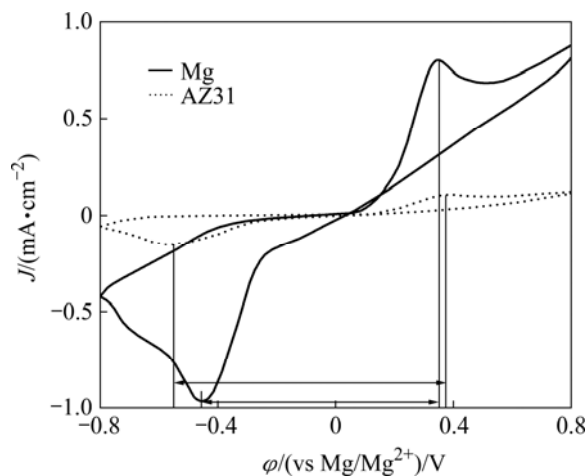


图 1 镁在 AZ31 合金与工业纯镁电极上溶解-沉积的循环伏安曲线

Fig.1 Cyclic voltammograms (CVs) of dissolution-deposition for magnesium on AZ31 alloy and commercial pure Mg electrodes

化学溶解与沉积的循环伏安曲线。由图 1 可知:AZ31 合金的溶解和沉积电位分别为 0.39、-0.55 V,而工业纯镁电极的溶解和沉积电位分别为 0.35、-0.45 V;AZ31 合金的氧化峰与还原峰的电位差较工业纯镁的大,表明镁在 AZ31 电极上的溶解-沉积可逆性较差。另外,AZ31 合金电极上的电流密度比纯镁电极的小,这可能是由于合金中 Al、Zn 等元素的加入降低了 Mg 的电化学活性。

2.2 溶解-沉积循环性能

AZ31 合金与工业纯镁电极前 30 次的溶解-沉积循环性能如图 2 所示。其中,对应于充电过程是合金或工业纯镁中的镁溶解到电解液中,通过隔膜到达 Ag 片上的沉积过程;放电过程则是镁从 Ag 片上脱出,返回到合金或工业纯镁上的沉积过程。

从图 2 可以看出:在最初的 2 次循环中 2 种电极

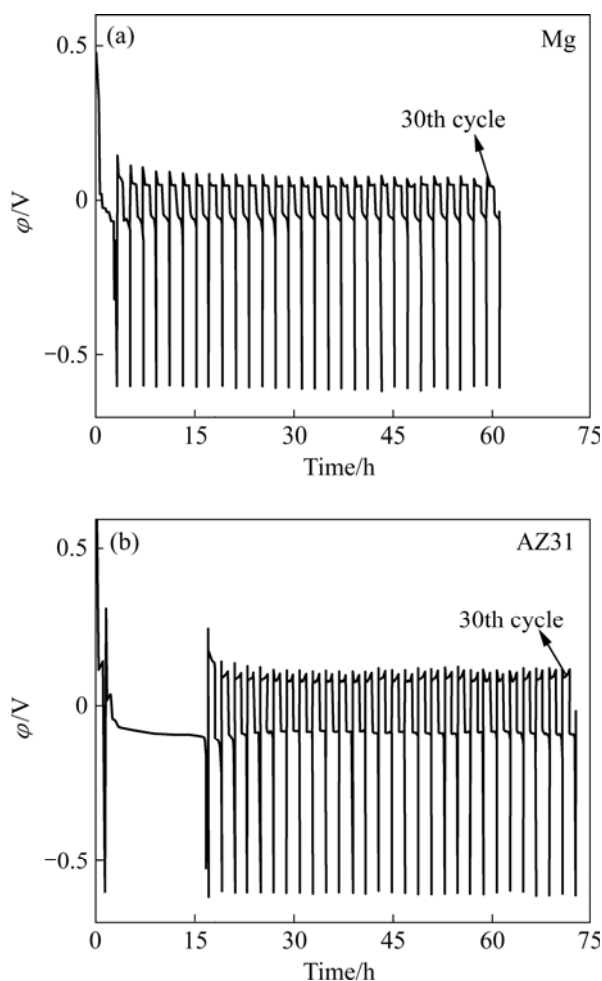


图 2 AZ31 合金与工业纯镁电极上镁的前 30 次溶解-沉积循环曲线

Fig.2 Dissolution-deposition cycling curves of magnesium on AZ31 alloy (a) and commercial pure Mg (b) electrodes in initial 30 cycles

上的镁溶解-沉积过电位都较高,而且存在电位不稳定、上下波动的现象,这可能是由电极与电解液之间复杂的界面现象引起的。经过初始的 2~3 次循环以后,镁的沉积-溶解循环达到相对稳定的状态,此时,工业纯镁电极上镁溶解的过电位为 0.054 V,沉积过电位为 -0.051 V。AZ31 合金电极上的溶解过电位为 0.078 V,沉积过电位为 -0.085 V。合金的过电位比工业纯镁的稍高,这与图 1 所示的循环伏安测试结果一致。

为进一步比较镁在 AZ31 合金与工业纯镁上的长期溶解-沉积性能,2 种电极的长期循环性能对比如图 3 所示。由图 3 可知:随着循环次数的增加,镁在 2 种电极上都表现出良好的重复性,且过电位稳定;当循环进行到 202 次时,工业纯镁电极的电位突然下降至 0,出现短路现象,而 AZ31 电极的循环继续稳定进行,表现出较好的循环稳定性。显然,在设定条件下,AZ31 合金的长期循环性能超出了工业纯镁电极的。

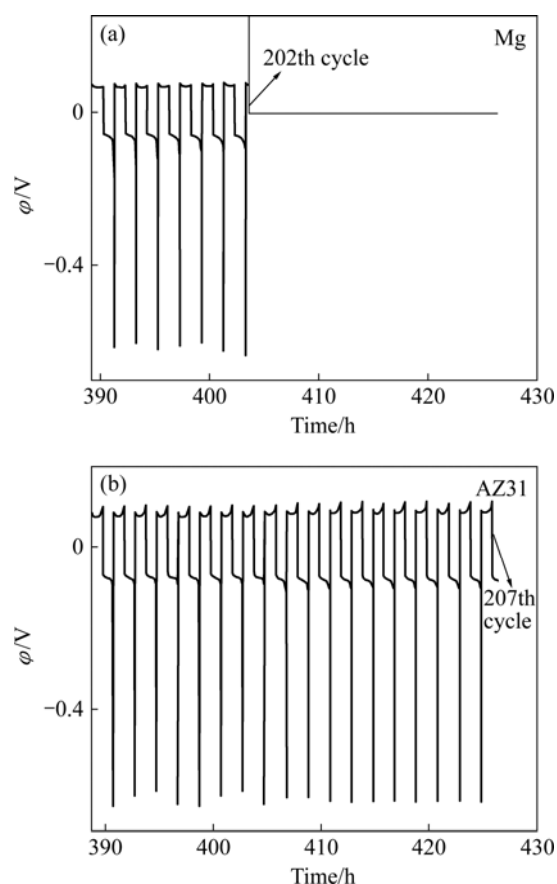


图 3 AZ31 合金与工业纯镁电极上镁的溶解-沉积循环后期性能的比较

Fig.3 Comparison of dissolution-deposition of magnesium on AZ31 alloy (a) and commercial pure Mg (b) electrodes in last cycles

2.3 循环效率

AZ31 合金与工业纯镁电极上的溶解-沉积库仑效率对比结果如图 4 所示。由于充、放电的电流密度均为 0.1 mA/cm^2 ，故每次循环的库仑效率为沉积时间与溶解时间的比值。

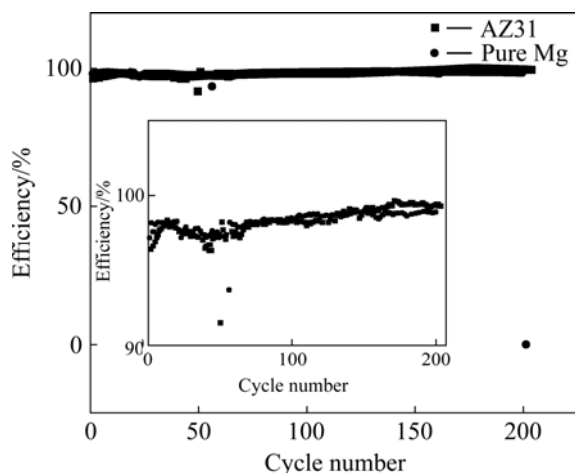


图 4 AZ31 与工业纯镁电极上镁的溶解-沉积循环过程中库仑效率的比较(内插图为放大的结果)

Fig.4 Comparison of dissolution-deposition cycling efficiency of magnesium on AZ31 alloy and commercial pure Mg electrodes

从图 4 可以看出，在初始循环阶段(大约前 20 次循环)，AZ31 合金的库仑效率略低于工业纯镁的。随着循环次数的增加，AZ31 合金的库仑效率逐渐升高，基本与工业纯镁的库仑效率相当(20~150 次循环)。当循环次数超过 150 次以后，AZ31 合金的库仑效率超过工业纯镁电极的。当循环进行到 202 次时，由于工业纯镁电极出现短路，其效率下降为 0，而此时 AZ31 合金的效率仍然非常稳定，达到 99.4%。显然，AZ31 合金电极的长期循环性能优于工业纯镁电极的，即合金化提高了电极的循环稳定性。

2.4 沉积形貌的分析

为探明 AZ31 合金电极比工业纯镁电极具有优异循环性能的原因，对首次循环后以及长期循环后的 2 种材料的表面形貌进行观察。

图 5 所示为首次循环后的表面形貌，可以看出在 2 种负极表面上沉积的镁颗粒均呈球状，而在工业纯镁表面上其均匀性较差；但由于首次循环后沉积颗粒的数量不多，2 种材料上的沉积形貌差别不是很明显；这与电池在开始的循环过程中没有表现出明显的性能

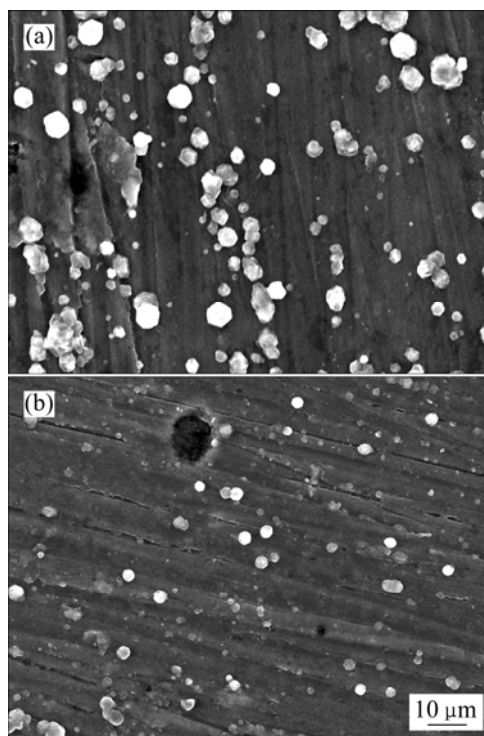


图 5 首次循环后电极表面的 SEM 像

Fig.5 SEM images of magnesium deposited on electrodes after first cycle: (a) Commercial pure magnesium; (b) AZ31 alloy

差异相吻合。能谱分析结果表明，2 种合金表面沉积的颗粒均为纯 Mg。

为探明 2 种材料长期循环稳定性的差异，在工业纯镁作电极的扣式电池短路后，对 2 种电极材料的表面形貌进行观察，其结果如图 6 所示。从图 6 可以看出 2 种电极的表面形貌发生了较大的变化。从图 6(a)可以看出，工业纯镁电极的表面变得粗糙、不平整，有些区域出现类似毛刺的形貌，从高能扫描电镜照片(见图 6(b))可以清楚地看到这些区域是冰柱般的枝晶。由于沉积的金属镁分布不均匀，边缘处容易形成枝晶，这些枝晶易刺穿隔膜，引起电池内部短路，从而终止进一步的循环。这种现象与前面提到的以工业纯镁作电极的电池突然发生短路的情况相符。另外，由于一些沉积的枝晶镁在反复充、放电过程中会逐渐粉化、脱落，从而降低工业纯镁电极的溶解-沉积效率。与工业纯镁电极相比，图 6(c)所示的 AZ31 负极表面比较均匀、规整，而且无明显的枝晶生成，即使在高倍下进行观察(见图 6(d))，其表面形貌也非常规整，镁以颗粒状均匀地分布在合金的表面上。这种表面形貌上的差异是导致 AZ31 合金电极的长期库仑效率高于

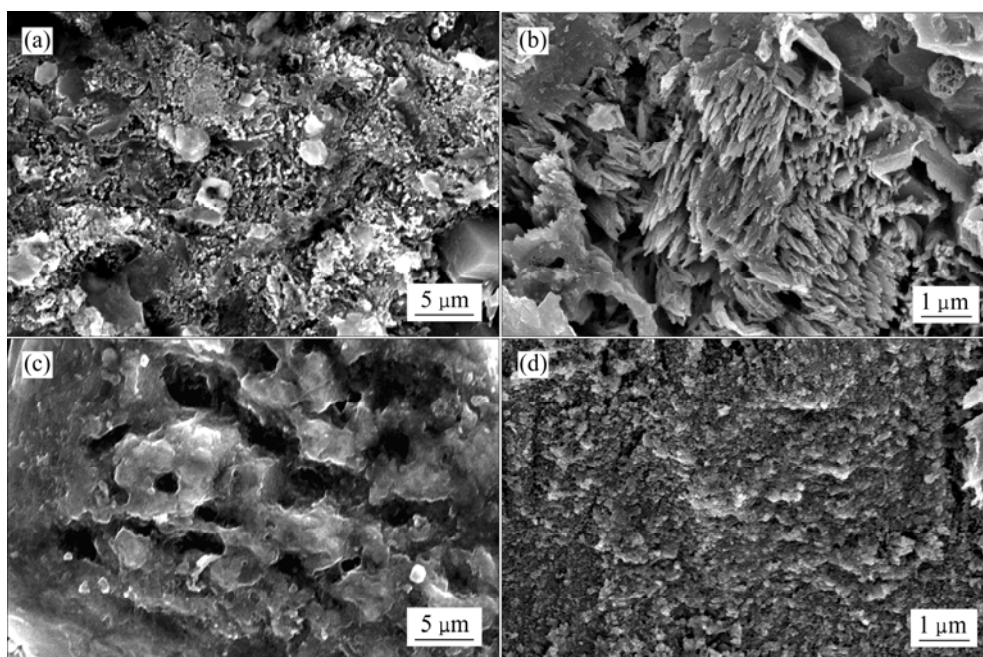


图 6 经过长期循环后工业纯镁和 AZ31 合金电极表面的 SEM 像

Fig.6 SEM images of electrodes of commercial pure Mg ((a), (b)) and AZ31 alloy ((c), (d)) after long term cycles

工业纯镁电极的主要原因^[15-16], 同时也表明合金电极的长期循环性能优于工业纯镁电极的。

3 结论

1) AZ31 合金可以作为可充镁电池的负极材料。

2) 与工业纯镁负极相比, AZ31 合金负极虽然存在镁溶解-沉积的过电位稍高、起始循环中镁溶解-沉积的库仑效率较低的问题, 但在长期循环过程中, AZ31 合金负极表现出比工业纯镁负极更高的库仑效率以及更稳定的循环性能。

3) 由于 AZ31 合金负极可以有效抑制枝晶的生长, 即使经过长时间的溶解-沉积循环, 表面形貌仍然比较均匀、规整, 而工业纯镁电极在长期循环过程中会在表面形成枝晶, 从而降低库仑效率, 甚至造成电池短路。

4) 作为二次镁电池的负极材料, AZ31 合金与工业纯镁相比, 具有更加优异的长期循环性能。

REFERENCES

[1] AURBACH D, WEISSMAN I, GOFER Y, LEVI E. Nonaqueous magnesium electrochemistry and its application in secondary batteries[J]. The Chemical Record, 2003, 3: 61-73.
[2] 李志刚, 孙 杰. 镁二次电池材料的国内外研究现状[J]. 合

成化学, 2007, 15(s1): 235-239.

LI Ji-gang, SUN Jie. The domestic and foreign research progress for rechargeable magnesium battery materials[J]. Chinese Journal of Synthetic Chemistry, 2007, 15(s1): 235-239.

- [3] 师昌绪, 李恒德, 王淀佐, 李依依, 左铁镭. 加速我国金属镁工业发展的建议[J]. 材料导报, 2001, 15(4): 5-6.
SHI Chang-xu, LI Heng-de, WANG Dian-zuo, LI Yi-yi, ZUO Tie-yong. A proposal on accelerating development of metallic magnesium industry in China[J]. Materials Review, 2001, 15(4): 5-6.
[4] CHUSID O, GOFER Y, GIZBAR H, VESTFRID Y, LEVI E, AURBACH D, RIECH I. Solid-state rechargeable magnesium batteries[J]. Advanced Materials, 2003, 15: 627-630.
[5] AURBACH D, GOFER Y, LU Z, SCHECHTER A, CHUSID O, GIZBAR H, COHEN Y, ASHKENAZI V, MOSHKOVICH M, TURGEMAN R, LEVI E. A short review on the comparison between Li battery system and rechargeable magnesium battery technology[J]. Power Sources, 2001, 97/98: 28-32.
[6] NOVAK P, IMHOF R, HAAS O. Magnesium insertion electrodes for rechargeable nonaqueous batteries—A competitive alternative to lithium?[J]. Electrochimica Acta, 1999, 45: 351-367.
[7] AURBACH D, LU Z, SCHECHTER A, GOFER Y, GIZBAR H, TURGEMAN R, COHEN Y, MOSHKOVICH M, LEVI E. Prototype system for rechargeable magnesium batteries[J]. Nature, 2000, 407: 724-727.
[8] 袁华堂, 刘秀生, 曹建胜, 焦丽芳, 赵 明, 王永梅. 可充镁电池有机电解液的研究进展[J]. 电池, 2004, 34(2): 138-140.

- YUAN Hua-tang, LIU Xiu-sheng, CAO Jian-sheng, JIAO Li-fang, ZHAO Ming, WANG Yong-mei. The development of organic electrolyte for rechargeable magnesium battery[J]. Battery Bimonthly, 2004, 34(2): 138–140.
- [9] 焦丽芳, 袁华堂, 李晓冬, 王永梅, 曹建胜, 高秀玲, 赵明. 可充镁电池有机电解液 $\text{Mg}(\text{SnPh}_3)_2$ 的研究[J]. 化学通报, 2005(9): 714–717.
- JIAO Li-fang, YUAN Hua-tang, LI Xiao-dong, WANG Yong-mei, CAO Jian-sheng, GAO Xiu-ling, ZHAO Ming. Research on $\text{Mg}(\text{SnPh}_3)_2$ electrolyte solution of rechargeable magnesium battery[J]. Chemistry, 2005(9): 714–717.
- [10] Nuliyanna, YANG Jun, WANG Pu. Electrodeposition of magnesium film from BMIMBF_4 ionic liquid[J]. Applied Surface Science, 2006, 252: 8086–8090.
- [11] GOFER Y, CHUSID O, GIZBAR H, VIESTFRID Y, GOTTLIEB H E, MARKS V, AURBACH D. Improved electrolyte solutions for rechargeable magnesium batteries[J]. Electrochem Solid-State Lett, 2006, 9(5): A257–A260.
- [12] 赵明, 焦丽芳, 袁华堂, 王伟, 王永梅. 可充镁电池正极材料 MgTi_2O_5 的研究[J]. 南开大学学报, 2006, 39(3): 39–42.
- ZHAO Ming, JIAO Li-fang, YUAN Hua-tang, WANG Wei, WANG Yong-mei. Research on cathode material of rechargeable magnesium battery[J]. Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Nankaiensis, 2006, 39(3): 39–42.
- [13] MITELMAN A, LEVI M D, LANCRY E, LEVI E, AURBACH D. New cathode materials for rechargeable Mg batteries: Fast Mg ion transport and reversible copper extrusion in $\text{Cu}_x\text{Mo}_6\text{S}_8$ compounds [J]. Chem Commun, 2007(41): 4212–4214.
- [14] Nuliyanna, YANG Jun, WANG Jiu-lin, LI Yun. Electrochemical intercalation of Mg^{2+} in magnesium manganese silicate and its application as high-energy rechargeable magnesium battery cathode[J]. Phys Chem, 2009, 113: 12594–12597.
- [15] KIM W S, YOON W Y. Observation of dendritic growth on Li powder anode using optical cell[J]. Electrochimica Acta, 2004, 50: 541–545.
- [16] YOON S K, LEE J B, KIM S O, SOHN H J. Enhanced cyclability and surface characteristics of lithium batteries by Li-Mg co-deposition and addition of HF acid in electrolyte[J]. Electrochimica Acta, 2008, 53: 2501–2506.

(编辑 杨 华)