

# 脉冲电流对 AZ21 镁电极电压滞后的影响

邓玲<sup>1)</sup>, 陈琳<sup>1 2 3)</sup>, 杨巧玲<sup>1)</sup>, 陈昌国<sup>1)</sup>✉

1) 重庆大学化学化工学院, 重庆 400044 2) 四川理工学院材料与化学工程学院, 自贡 643000

3) 材料腐蚀与防护四川省重点实验室, 自贡 643000

✉ 通信作者, E-mail: cgchen@cqu.edu.cn

**摘要** AZ21 镁合金在硫酸镁溶液中会产生表面膜, 导致严重的电压滞后问题. 加载脉冲电流可以减少 AZ21 镁合金的滞后时间, 缩短放电初期时的电压降, 降低平衡电压, 提高放电平稳性等, 有利于 AZ21 镁合金在电池中的应用. 本文利用恒电流法、多电流阶跃法、电化学阻抗、扫描电镜等多种方法对 AZ21 镁合金在  $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{MgSO}_4$  溶液的电压滞后问题进行实验研究. 结果表明, 经 50 mA 脉冲电流 1 s 后, AZ21 的电压滞后时间可从 6.35 s (3.23 V) 降至 0.59 s (0.034 V).

**关键词** 镁合金; 表面膜; 电压; 迟滞; 脉冲电流

**分类号** TG146.22; TM911

## Influence of pulse current on the voltage delay of AZ21 magnesium electrode

DENG Ling<sup>1)</sup>, CHEN Lin<sup>1 2 3)</sup>, YANG Qiao-ling<sup>1)</sup>, CHEN Chang-guo<sup>1)</sup>✉

1) College of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China

2) College of Material and Chemical Engineering, Sichuan University of Science and Engineering, Zigong 643000, China

3) Sichuan Provincial Key Laboratory of Materials Corrosion and Protection, Zigong 643000, China

✉ Corresponding author, E-mail: cgchen@cqu.edu.cn

**ABSTRACT** A surface film generates on AZ21 magnesium alloy in magnesium sulfate solutions, resulting in serious voltage delay. Pulse current is conducive to the application of AZ21 magnesium alloy in a battery, for it can shorten the lag time, reduce the initial discharge voltage drop and increase the discharge stability. The voltage delay of AZ21 magnesium alloy in a  $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{MgSO}_4$  solution was investigated by chronopotentiometry, multi-current steps, electrochemical impedance measurement, and scanning electron microscopy. After a 50 mA pulse current was applied for 1 s, the voltage lag time of AZ21 magnesium alloy decreased from 6.35 s (3.23 V) to 0.59 s (0.034 V).

**KEY WORDS** magnesium alloys; surface films; voltage; delay; pulse current

目前大量使用的干电池是传统 Zn/MnO<sub>2</sub> 电池以及碱性 Zn/MnO<sub>2</sub> 电池<sup>[1]</sup>. Mg/MnO<sub>2</sub> 干电池在很多方面比 Zn/MnO<sub>2</sub> 电池更有优势, 如镁负极的标准电极电位 (-2.37 V) 比锌阳极 (-0.76 V) 要负很多; 虽然镁的密度 ( $1.738 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ) 较低, 而电化学比能量 ( $2.2 \text{ Ah} \cdot \text{g}^{-1}$ ) 却较高<sup>[2]</sup>, 即 Mg/MnO<sub>2</sub> 电池的质量或体积能量密度高于 Zn/MnO<sub>2</sub> 电池, 且存储更长; 但镁-锰电池存在“电压滞后”问题<sup>[3]</sup>. 电压滞后的实质为镁负极在电解

液中发生钝化, 在其表面生成一层致密的钝化膜, 当电池开始放电, 镁进行氧化反应时, 钝化膜阻碍这种反应, 需要时间击穿钝化膜, 反应才能顺利进行. 镁合金负极的“滞后”主要与表面膜覆盖程度、膜破坏速率、膜击穿的弛豫时间等因素有关. 此问题也曾出现在锂离子电池中, 如 Li/SO<sub>2</sub> 电池<sup>[4]</sup>. 选择合适电解液或者镁负极材料<sup>[5-6]</sup> 可以改变镁表面膜结构, 从而减小电压滞后. “调节放电”则是一种抑制电压滞后的有效方

收稿日期: 2014-05-25

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21273292); 材料腐蚀与防护四川省重点实验室开放基金项目(2014CL12)

法,即加一个瞬间强电流去击穿合金表面保护膜以加快膜层破坏速率<sup>[7]</sup>。常用的脉冲电流法已经广泛运用于电镀、电泳、涂装等行业<sup>[8-9]</sup>。本文研究脉冲电流对缩短镁合金电压滞后的影响,并取得较好的效果。

## 1 实验

### 1.1 材料

实验用镁合金 AZ21 由福州伟杰镁业有限责任公司提供,试样大小 10 mm × 10 mm × 5 mm。2 mol · L<sup>-1</sup> MgSO<sub>4</sub> 溶液系分析纯硫酸镁用蒸馏水配制。

### 1.2 电化学测量

使用环氧树脂进行封样,电极暴露 1 cm<sup>2</sup> 的面积作为测试面积,封装完成的样品作为工作电极,其表面用 SiC 水磨砂纸逐级(0<sup>#</sup>、200<sup>#</sup>、400<sup>#</sup>、600<sup>#</sup>、800<sup>#</sup> 和 1000<sup>#</sup>) 打磨、蒸馏水冲洗和丙酮脱脂,再经蒸馏水冲洗后将电极浸泡在 2 mol · L<sup>-1</sup> MgSO<sub>4</sub> 溶液中 5 d 形成保护膜。

电化学测试采用 CHI660A 电化学工作站(美国 CH Instrument 公司),石墨为对电极,饱和甘汞电极(SCE)作参比电极,鲁金毛细管距离工作电极表面约 1 mm。电化学阻抗谱的频率范围为 10<sup>5</sup> ~ 10<sup>-2</sup> Hz,激励幅值 10 mV。

恒电流放电及多电流阶跃测试使用 CHI660B(上海辰华仪器公司)脉冲电流如图 1 所示。其中:  $t_0$  为静置时间( $I_0 = 0$ );  $I_1$  为脉冲电流,  $t_1$  为脉冲时间;  $I_2$  为放电电流(6 mA · cm<sup>-2</sup>),  $t_2$  为放电时间(10 s)。

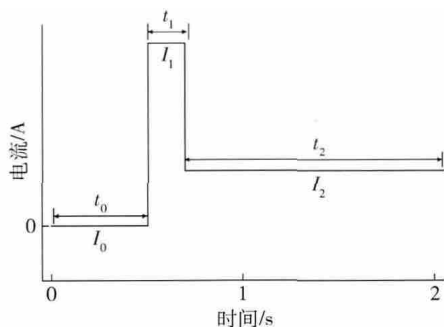


图1 电流脉冲示意图

Fig.1 Current pulse diagram

表面形貌采用 VEGA III 型扫描电子显微镜(捷克 TESCAN) 观察,加速电压为 20 kV。

每个实验重复至少三次以检查其重现性。全部实验均在室温((23 ± 2) °C) 下进行。

## 2 结果与讨论

### 2.1 电流脉冲前后 AZ21 镁电极放电特性的比较

AZ21 镁合金在 2 mol · L<sup>-1</sup> MgSO<sub>4</sub> 溶液中成膜 5 d 后,施加脉冲电流( $t_1 = 1$  s,  $I_1 = 50$  mA) 与未加载脉冲电流这两种情况下的放电曲线示于图 2。对比图 2(a) 和

(b) 可以发现三个明显的差异:首先, AZ21 合金在 MgSO<sub>4</sub> 溶液中浸泡后有明显的滞后。根据文献[10]对镁滞后时间的定义,恒流放电时镁负极的电极电位正方向急剧增大后下降,形成一峰电位,然后又缓慢恢复到一个稳定的电位值;从开始通电的一瞬间到建立稳定电位的时间称为滞后时间,达到平稳放电的电位称为稳定电位。因此可以得出未施加脉冲时, AZ21 合金的滞后时间为 6.35 s;而施加脉冲后,其滞后时间明显缩短为 0.59 s。第二, AZ21 合金在恒电流下直接放电,其具有较高的电压降 3.23 V,这不利于初始放电的平稳性;加载短暂的脉冲电流后的电压降仅 0.034 V,远小于未加载脉冲的电压降。第三,未施加脉冲的 AZ21 镁合金的平衡电位约为 -1.07 V,加载脉冲后则负移 0.31 V 达到 -1.38 V,这更有利于作为电池负极材料的使用。

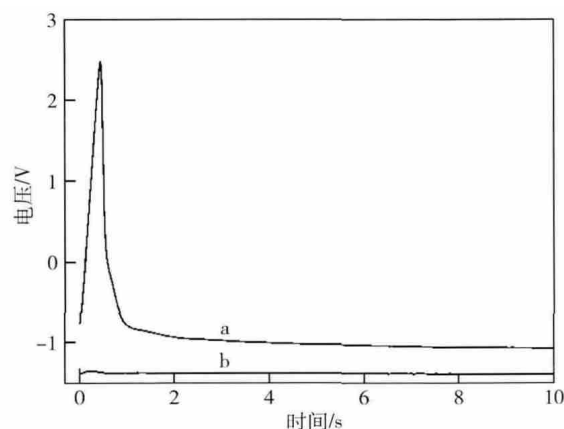


图2 AZ21 镁电极在加载电流脉冲前(a)后(b)的放电曲线

Fig.2 Discharge curves of AZ21 Mg electrodes before (a) and after (b) current pulse application

恒流放电前施加短时间的脉冲有利于减少 AZ21 合金的滞后时间,降低电压降、降低平衡电位以及提高放电平稳性。因此,以下实验中将进一步探索脉冲条件对电压滞后的影响。

### 2.2 不同电流脉冲宽度时 AZ21 镁电极的电压滞后及其脉冲高度的变化

AZ21 合金在 2 mol · L<sup>-1</sup> MgSO<sub>4</sub> 溶液中成膜 5 d 后,在  $t_1 = 100$  ms (图 3(a)) 和  $t_1 = 1$  s (图 3(c)) 时,分别加载不同的脉冲电流进行实验,图 3(a) ~ (d) 中 1、2、3、4、5 和 6 分别对应脉冲电流 200、100、50、25、10 和 0 mA。在这两个脉冲时间条件下,按脉冲电流由小到大来看,均含有以下特点:(1) 施加短暂的脉冲电流后,放电电压恢复到稳定电位均出现一定的滞后;(2) 稳定电位均呈现出逐渐负移的趋势;(3) 滞后时间的变化规律为先降低到最低值,后逐渐升高,如图 4 所示。

从图 3(a) 中可以看出,脉冲 100 ms 的电位差随着脉冲电流的增大呈现由高到低,后趋于平稳的趋势

(图 5) 未施加脉冲的电压降为 3.23 V, 逐渐下降到施加 200 mA 脉冲电流时的 0.21 V, 提高约 15 倍. 稳定电位从 -1.07 V 缓慢下降到脉冲电流为 200 mA 时的 -1.35 V, 负移 0.28 V. 此外, 滞后时间也得到明显的改善, 其中在  $t_1 = 100 \text{ ms}$ ,  $I_1 = 50 \text{ mA}$  时滞后时间达到最短为 0.76 s, 比未加载脉冲电流的滞后时间(6.35 s) 提高约 8.4 倍. 原因是 AZ21 镁合金在  $\text{MgSO}_4$  溶液中形成一层致密的具有电阻性质的表面膜, 从而使得电荷转移及电子隧道不能顺利通过此钝化膜. 因此, 任何包括镁电离在内的电荷转移在金属薄膜界面都可能受到限制<sup>[7]</sup>, 这是产生较高电压降与滞后问题的主要原因. 通过在短暂时间内加载较大的冲击电流使得表面膜迅速脱落或是破坏其完整性, 从而导致表面膜的覆盖度减少, 膜电阻迅速降低, 同时电流对表面膜电容的充电时间缩短, 使表面膜与基体金属之间电荷的传递通畅, 基体金属中的镁氧化成镁离子的时间缩短, 即滞后时间减小. 该方法得到的滞后时间与文献中镁电池滞后时间(几秒至几分钟) 的报道相比, 提升效果显著. 而当  $I_1 = 10 \text{ mA}$ ,  $t_1 = 100 \text{ ms}$  时, 初始放电的电压降较未施加脉冲放电的电压降变化不大, 滞后时间也没

有得到明显改善, 说明施加较小的脉冲电流不利于达到瞬间破坏 AZ21 表面膜的效果, 因而不能缩短滞后时间.

在图 3(c) 中, 当  $t_1 = 1 \text{ s}$ ,  $I_1 = 50 \text{ mA}$  时滞后时间最短为 0.59 s, 比未脉冲的滞后时间(6.35 s) 提高约 10.8 倍. 平衡电位从  $I_1 = 10 \text{ mA}$  对应的 -1.17 V 依次下降, 当  $I_1 = 200 \text{ mA}$  时对应的平衡电位为 -1.46 V. 与  $t_1 = 100 \text{ ms}$  不同的是, 随着脉冲电流强度的加大, 电压降呈现逐渐升高的趋势, 在  $I_1 \geq 100 \text{ mA}$  时均高于  $t_1 = 100 \text{ ms}$  时对应的脉冲电流下的电压降. 这说明脉冲加载时间并不是越长越好, 或者脉冲电流越大越好. 当施加的脉冲电流过大或是时间过长时, 不仅表面膜会被瞬间的较大电流所击穿, 而且基体金属也会受到一定的冲击, 导致的结果是 AZ21 的表面膜直接脱落, 使得基体金属暴露在电解液中而加快腐蚀, 不利于体系的稳定. 从图 3(b) 中 1 和 2 可以得出此结论, 即在施加持续 1 s 的 200 mA 和 100 mA 脉冲后, 在放电初期电位迅速变负, 甚至低于平衡电位, 则不利于电池稳定放电和长期存储. 因此能达到迅速破坏表面膜而又不冲击到镁合金基体的适宜脉冲电流为 50 mA, 最佳的脉冲时间为 1 s.

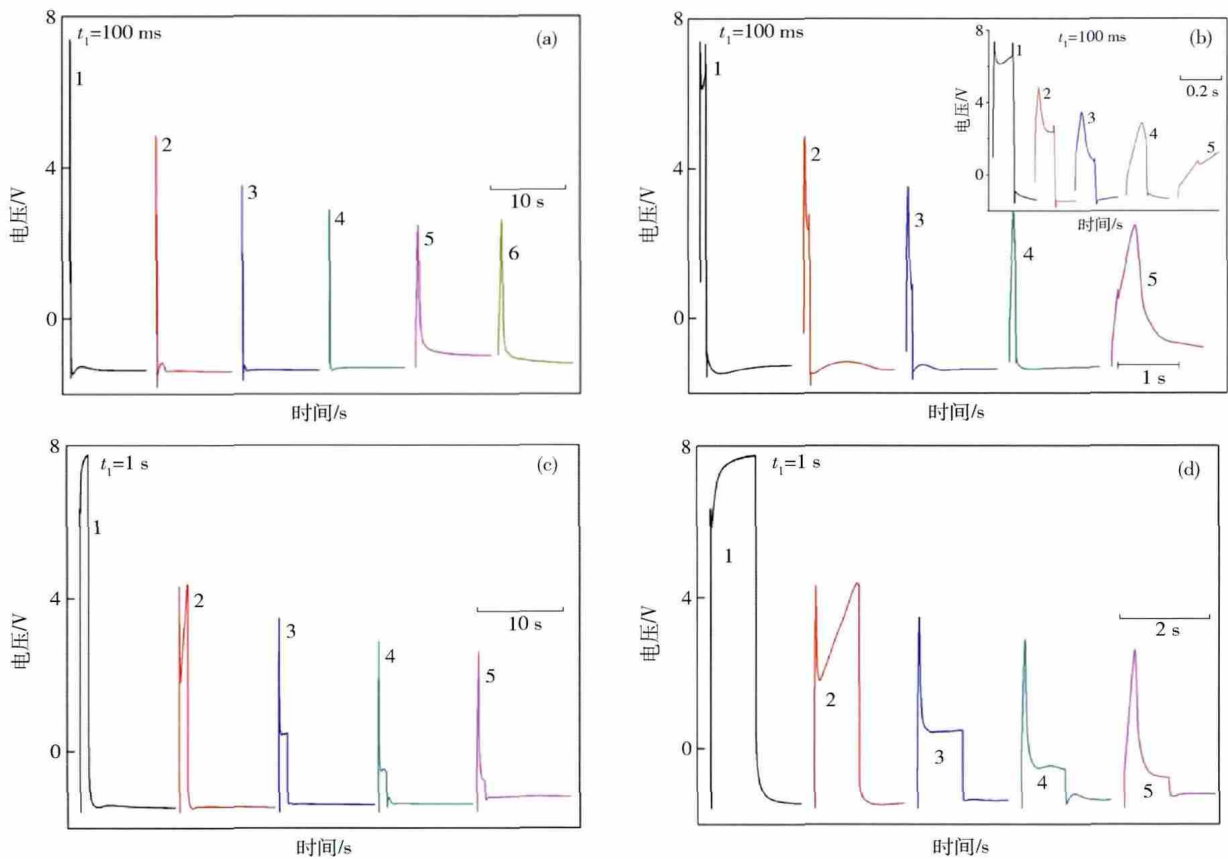


图 3 电流脉冲高度对 AZ21 镁电极放电的影响. (a)  $t_1 = 100 \text{ ms}$ ; (c)  $t_1 = 1 \text{ s}$ ; (b, d) 分别为 (a) 和 (c) 的放大图

Fig. 3 Effect of current pulse height on the discharge curves of AZ21 Mg electrodes: (a)  $t_1 = 100 \text{ ms}$ ; (c)  $t_1 = 1 \text{ s}$ ; (b, d) refer to the enlargements of (a) and (c), respectively

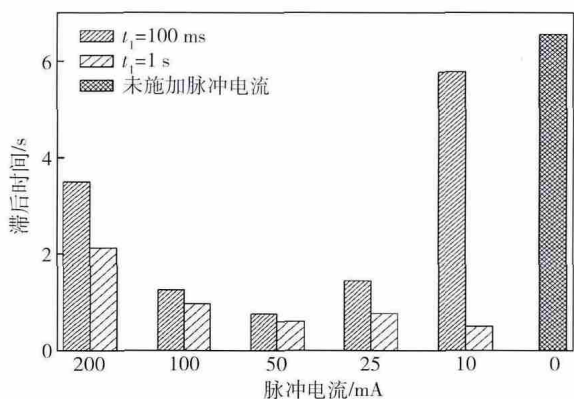


图 4 电流脉冲高度对 AZ21 镁电极电压滞后时间的影响

Fig. 4 Effect of current pulse height on the lag time of AZ21 Mg electrodes

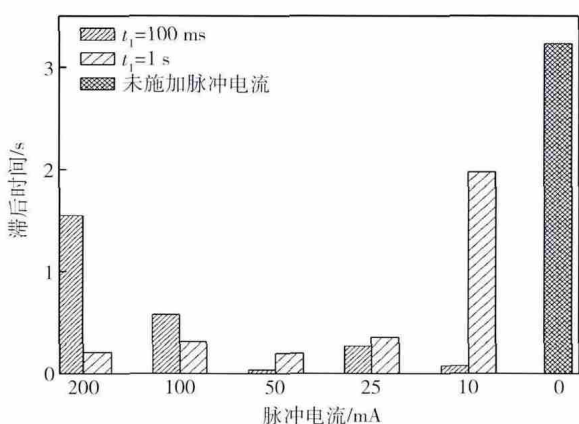
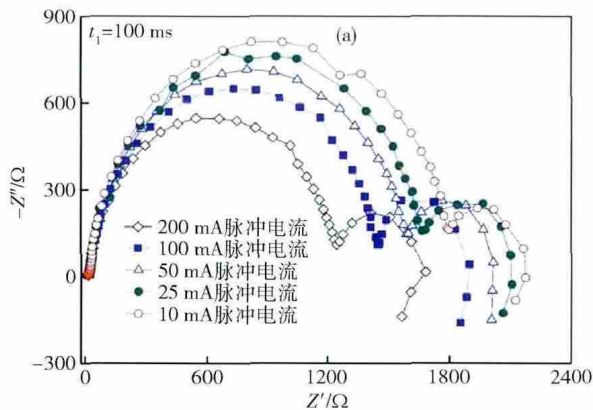


图 5 电流脉冲高度对 AZ21 镁电极电压滞后压降的影响

Fig. 5 Effect of current pulse height on the voltage drop of AZ21 Mg electrodes



### 2.3 交流阻抗(EIS)分析

图 6 分别表示 AZ21 镁合金作为阳极在脉冲时间  $t_1 = 100\text{ ms}$  和  $1\text{ s}$  时 施加不同脉冲电流之后测得的阻抗图. 从图中可以看出, 不论脉冲电流的改变, 或是脉冲时间的变化, 最终得到的阻抗图形基本相似. 不同之处在于高频与中频处容抗弧直径大小的变化. 通过拟合可以得到同一个等效电路, 如图 7 所示.

从等效电路中可得知, 溶液的电阻表示为  $R_\Omega$ , 由于镁阳极覆盖了一层表面膜, 因此在并联电路中要考虑表面膜电阻  $R_f$  和自身的电容  $C_f$ , 溶液与表面膜之间产生的“弥散效应”<sup>[11]</sup> 采用常相位角元件 CPE 表示, 通过拟合得到  $n$  值接近于 1, 因此该常相位角元件主要起到电容的作用. 根据 Randles 等效电路模型<sup>[7]</sup> 还包含电荷传递电阻 ( $R_{ct}$ ) 和双电层电容 ( $C_{dl}$ ), 并且有明显的感抗弧存在 ( $L$ ). 施加电流后金属局部发生阳极氧化, 导致钝化膜部分破裂, 使镁阳极表面膜出现较多孔洞, 这可能是感抗存在的原因<sup>[12]</sup>.

高频环是由电荷传递引起的, 其直径可以近似看作电极反应电荷传递电阻; 中频环是由吸附在电极表面物质的弛豫过程引起的<sup>[13-14]</sup>. 随脉冲电流的增大, 电荷传递电阻逐渐减小, 说明增大脉冲电流有利于加速镁离子在金属与表面膜之间的传递, 从而加速阳极氧化的进程, 缩短滞后时间.

对比图 6 可知短脉冲 ( $t_1 = 100\text{ ms}$ ) 下的高频容抗与中频容抗均大于长脉冲 ( $t_1 = 1\text{ s}$ ) 下的容抗弧直径, 说明增加电流脉冲的宽度和高度能最大程度地破坏表面膜, 从而改善电压滞后.

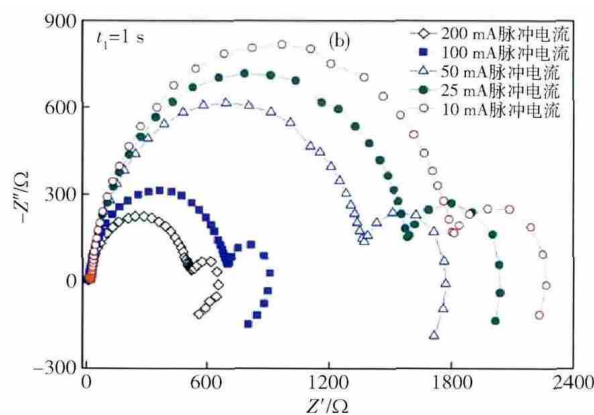


图 6 不同脉冲宽度时电流强度对 AZ21 镁电极阻抗谱的影响. (a)  $t_1 = 100\text{ ms}$ ; (b)  $t_1 = 1\text{ s}$

Fig. 6 Effect of current pulse height and time on the impedance spectroscopy of AZ21 Mg electrodes: (a)  $t_1 = 100$ ; (b)  $t_1 = 1\text{ s}$

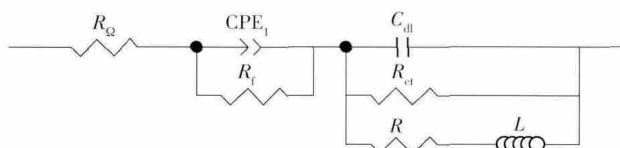


图 7 AZ21 镁电极经电流脉冲后的等效电路

Fig. 7 Equivalent circuit of AZ21 Mg electrodes after current pulse application

### 2.4 扫描电镜分析

图 8(a) 为 AZ21 在  $2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ MgSO}_4$  溶液中成膜 5 d 的扫描电镜图. 可以看出 AZ21 表面由于受到了  $\text{MgSO}_4$  的腐蚀而在表面堆积一些腐蚀产物 (白色部分). 对 A 区域进行能量色散 X 射线能谱表征, 结果表明表面膜层主要含有镁、氧、硫、碳等元素 (如表 1),



腐蚀产物主要为  $Mg(OH)_2$ 。在腐蚀产物周围有不同深度的裂纹,电解液不断进入裂缝中而加剧腐蚀。由于在 AZ21 合金表面形成的腐蚀产物较松散,导致脱落程度不同,因此出现大小及深度不同的腐蚀坑。综上所述,  $MgSO_4$  对 AZ21 的腐蚀程度较大,其表面形成的表面膜覆盖程度及厚度不均匀,在孔洞较深处腐蚀更为严重。

图 8 (b) 为 AZ21 在  $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ MgSO}_4$  溶液中成膜 5 d 后再加载 100 mA 电流脉冲 1 s 后而获得的扫描电镜图。从图中可以清晰地观察到与图 8 (a) 中不同的部分,表面留下被电流冲击过后的痕迹,大部分表面膜受到不同程度的破坏,较平整的表面变得破碎,这也是脉冲改善滞后的主要原因。

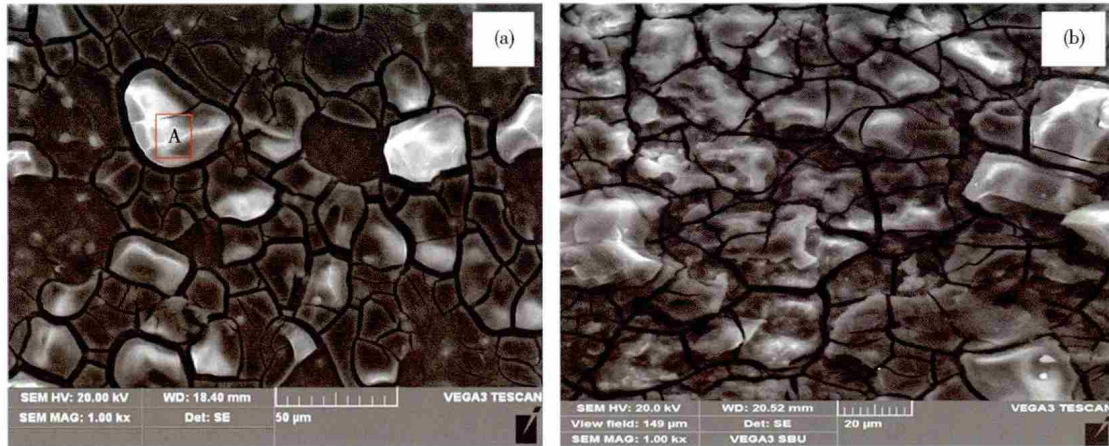


图 8 AZ21 镁电极加载电流脉冲前(a)后(b)的扫描电镜照片

Fig. 8 SEM images of AZ21 Mg electrodes before (a) and after (b) current pulse application

表 1 图 8 (a) 中区域 A 的能量色散 X 射线能谱元素分析结果

Table 1 EDX data of Area A in Fig. 8 (a)

元素	质量分数 /%	原子数分数 /%
O	59.31	67.84
Mg	28.49	21.45
S	4.89	2.79
C	4.50	6.85
Al	1.19	0.81
Re	1.05	0.10
Zn	0.57	0.16

### 3 结论

(1) 加载短暂的电流脉冲对缩短 AZ21 镁合金的滞后时间、减少放电初期的电压降以及降低平稳电位有重要作用。

(2) 电流脉冲可使 AZ21 镁合金表面膜脱落或破坏,从而减小膜电阻,使镁离子顺利通过金属基体与表面膜之间的界面,达到缩短电压滞后的效果。

(3) 电流脉冲改变电荷传递电阻,脉冲电流越大对镁合金表面膜的破坏程度越大,传递电阻越小。

### 参 考 文 献

[1] Kumar G G, Munichandraiah N. Ageing of magnesium/manganese dioxide primary cells. *J Solid State Electrochem*, 2001, 5(1): 8  
 [2] Li H L, Li S W, Yang Z K, et al. *Magnesium Dry Cell*: China

Patent, CN 1466237. 2004-01-07

(李华伦,李书伟,杨仲可,等. 镁干电池: 中国专利, CN 1466237. 2004-01-07)

[3] Song G L. *Corrosion and Protection of Magnesium Alloys*. Beijing: Chemical Industry Press, 2007  
 (宋光铃. 镁合金腐蚀与防护. 北京: 化学工业出版社, 2007)  
 [4] Wu Y P, Lei G, Zhou G D, et al. Study on the safety performance of BCX cell. *Battery Bimonthly*, 2006, 36(6): 417  
 (吴一平,雷刚,周国定,等. BCX 电池的安全性能研究. 电池, 2006, 36(6): 417)  
 [5] Chen C G, Si Y J, Yu D M, et al. Electrochemical behavior of AZ31 magnesium alloy in  $MgSO_4$  solution. *Chin J Nonferrous Met*, 2006, 16(5): 781  
 (陈昌国,司玉军,余丹梅,等. AZ31 镁合金在  $MgSO_4$  溶液中的电化学行为. 中国有色金属学报, 2006, 16(5): 781)  
 [6] Yao Y F, Chen C G, Zhang P H, et al. Electrochemical behavior of AZ31 magnesium alloy in different electrolytes. *Corros Prot*, 2010, 31(2): 121  
 (尧玉芬,陈昌国,张佩红,等. AZ31 镁合金在不同电解液中的电化学行为. 腐蚀与防护, 2010, 31(2): 121)  
 [7] Sathyanarayana S, Kumar B V R. The delayed action of magnesium anodes in primary batteries: Part II. Theoretical studies. *J Power Sources*, 1983, 10(3): 243  
 [8] Li C, Zhang K F, Jiang S S, et al. Pulse current auxiliary bulging and deformation mechanism of AZ31 magnesium alloy. *Mater Des*, 2012, 34: 170  
 [9] Han X G, Zhu F, Zhu X P, et al. Electrochemical corrosion behavior of modified MAO film on magnesium alloy AZ31 irradiated

- by high-intensity pulsed ion beam. *Surf Coat Technol*, 2013, 228 ( Suppl 1): 164
- [10] Gu L Y, Liang B C. The study of delayed action of magnesium electrode. *Battery Bimonthly*, 1988( 5): 31  
( 谷林瑛, 梁宝臣. 镁电极滞后现象的研究. *电池*, 1988 ( 5): 31)
- [11] Cao C N, Zhang J Q. *An Introduction to Electrochemical Impedance Spectroscopy*. Beijing: Science Press, 2002  
( 曹楚南, 张鉴清. 电化学阻抗谱导论. 北京: 科学出版社, 2002)
- [12] Munichandraiah N. Electrochemical impedance studies of a decade-aged magnesium/manganese dioxide primary cell. *J Appl Electrochem*, 1999, 29( 4): 463
- [13] Baril G, Pèbère N. The corrosion of pure magnesium in aerated and deaerated sodium sulphate solutions. *Corros Sci*, 2001, 43 ( 3): 471
- [14] Song G L, Stjohn D. Corrosion behavior of magnesium in ethylene glycol. *Corros Sci*, 2004, 46( 6): 1381