



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115395103 A

(43) 申请公布日 2022. 11. 25

(21) 申请号 202210968393.X

(22) 申请日 2022.08.12

(71) 申请人 深圳市飞航精工科技有限公司

地址 518101 广东省深圳市宝安区新桥街
道新桥社区新发西路4号1栋二层

(72) 发明人 王迎宽 肖高磊 陈文鹏 吴新玉

(74) 专利代理机构 佛山知正知识产权代理事务
所(特殊普通合伙) 44483

专利代理师 魏璇

(51) Int.Cl.

H01M 10/0568 (2010.01)

H01M 10/0567 (2010.01)

H01M 10/054 (2010.01)

C23C 22/02 (2006.01)

C23F 11/18 (2006.01)

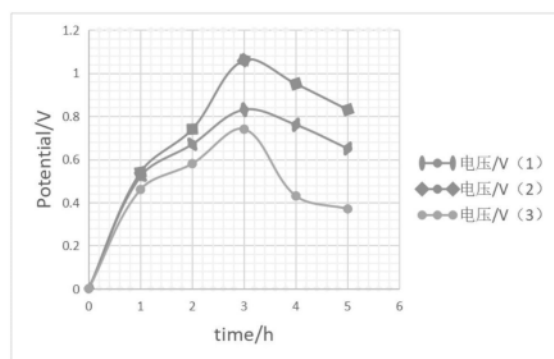
权利要求书1页 说明书7页 附图1页

(54) 发明名称

一种镁合金导电氧化液

(57) 摘要

本发明属于电池电解液技术领域,具体涉及一种镁合金导电氧化液,由有机溶剂、镁盐、缓蚀剂和抗氧化剂混合组成,所述有机溶剂、镁盐、缓蚀剂和抗氧化剂以重量份计配置,其中,有机溶剂40~80份,镁盐5~20份,缓蚀剂2~8份,抗氧化剂5~10份。本发明采用溴化镁和高氯酸镁混合得到的电解液,配合抗氧化剂和缓蚀剂的使用,镁合金块的缓蚀率相对较低,同时此电解液中镁合金块的放电电压较高,是理想的电解液,同时还利用了柠檬酸镁和氨水的混合,提高镁合金块外表面氧化膜的厚度,同时两者的制备相对简单,也不会产生毒害物质,对环境较为友好。



1. 一种镁合金导电氧化液, 由有机溶剂、镁盐、缓蚀剂和抗氧化剂混合组成, 其特征在于: 所述有机溶剂、镁盐、缓蚀剂和抗氧化剂以重量份计配置, 其中, 有机溶剂40~80份, 镁盐5~20份, 缓蚀剂2~8份, 抗氧化剂5~10份。

2. 根据权利要求1所述的一种镁合金导电氧化液, 其特征在于: 所述有机溶剂为醚类化合物和吡啶类化合物中的任一种。

3. 根据权利要求2所述的一种镁合金导电氧化液, 其特征在于: 所述醚类化合物为四氢呋喃和1,4-二氧六环中的任一种。

4. 根据权利要求2所述的一种镁合金导电氧化液, 其特征在于: 所述吡啶类化合物为卤代吡啶、氨基吡啶、氯吡啶、乙基吡啶和氟吡啶中的任一种。

5. 根据权利要求1所述的一种镁合金导电氧化液, 其特征在于: 所述镁盐为溴化镁、高氯酸镁、碳酸镁和氯化镁中的至少一种。

6. 根据权利要求5所述的一种镁合金导电氧化液, 其特征在于: 所述高氯酸镁为无水高氯酸镁。

7. 根据权利要求5所述的一种镁合金导电氧化液, 其特征在于: 所述碳酸镁为三水碳酸镁。

8. 根据权利要求1所述的一种镁合金导电氧化液, 其特征在于: 所述缓蚀剂为硫酸锌、高锰酸钾和氟化钠中的任一种。

9. 根据权利要求1所述的一种镁合金导电氧化液, 其特征在于: 所述抗氧化剂为柠檬酸盐、氨水和二亚乙基三胺中的至少一种。

10. 根据权利要求9所述的一种镁合金导电氧化液, 其特征在于: 所述柠檬酸盐为柠檬酸镁或柠檬酸钠中的任一种。

一种镁合金导电氧化液

技术领域

[0001] 本发明属于电池电解液技术领域,具体涉及一种镁合金导电氧化液。

背景技术

[0002] 镁合金是以镁为基础加入其他元素组成的合金,其优点在于密度小、强度高、散热好以及较强的导电性,同时还具有耐有机物和碱的腐蚀性能好,而且镁的化学性质活泼,极易被氧化,人们利用这一点研制出了镁电池,相较于锂电池而言,镁电池的放电电压和充电量均在其之上,但是由于其活泼的化学性质,导致其在氧化后生成的氧化膜较为疏松,这也就表明了其在电解液中的耐蚀性较差,因此,提高镁合金在电解液中的抗氧化性是必需的。

[0003] 现有的镁合金电解用的电解液中应用最多的是氢氧化物和铝盐,其中氢氧化物中的氢氧根离子络合镁离子之后会在镁合金块的外表面上附着上一层氢氧化镁,极易导致镁合金块钝化,铝盐的使用会易导致抗氧化膜的结构发生变化,进而便会导致该氧化膜的耐蚀性降低,从而使得镁合金块仍会发生自腐蚀的现象。

发明内容

[0004] 本发明的目的是提供一种镁合金导电氧化液,能够利用柠檬酸镁和氨水的混合,提高镁合金块外表面氧化膜的厚度,同时两者的制备相对简单,也不会产生毒害物质,对环境较为友好。

[0005] 本发明采取的技术方案具体如下:

[0006] 一种镁合金导电氧化液,由有机溶剂、镁盐、缓蚀剂和抗氧化剂混合组成,所述有机溶剂、镁盐、缓蚀剂和抗氧化剂以重量份计配置,其中,有机溶剂40~80份,镁盐5~20份,缓蚀剂2~8份,抗氧化剂5~10份。

[0007] 作为本发明所述一种镁合金导电氧化液的一种优选方案,其中:所述有机溶剂为醚类化合物和吡啶类化合物中的任一种。

[0008] 作为本发明所述一种镁合金导电氧化液的一种优选方案,其中:所述醚类化合物为四氢呋喃和1,4-二氧六环中的任一种。

[0009] 作为本发明所述一种镁合金导电氧化液的一种优选方案,其中:述吡啶类化合物为卤代吡啶、氨基吡啶、氯吡啶、乙基吡啶和氟吡啶中的任一种。

[0010] 作为本发明所述一种镁合金导电氧化液的一种优选方案,其中:所述镁盐为溴化镁、高氯酸镁、碳酸镁和氯化镁中的至少一种。

[0011] 作为本发明所述一种镁合金导电氧化液的一种优选方案,其中:所述高氯酸镁为无水高氯酸镁。

[0012] 作为本发明所述一种镁合金导电氧化液的一种优选方案,其中:所述碳酸镁为三水碳酸镁。

[0013] 作为本发明所述一种镁合金导电氧化液的一种优选方案,其中:所述缓蚀剂为硫酸锌、高锰酸钾和氟化钠中的任一种。

[0014] 作为本发明所述一种镁合金导电氧化液的一种优选方案,其中:所述抗氧化剂为柠檬酸盐、氨水和二亚乙基三胺中的至少一种。

[0015] 作为本发明所述一种镁合金导电氧化液的一种优选方案,其中:所述柠檬酸盐为柠檬酸镁或柠檬酸钠中的任一种。

[0016] 本发明取得的技术效果为:

[0017] 本发明采用溴化镁和高氯酸镁混合得到的电解液,配合抗氧化剂和缓蚀剂的使用,镁合金块的缓蚀率相对较低,同时此电解液中镁合金块的放电电压较高,是理想的电解液;

[0018] 本发明利用柠檬酸镁和氨水的混合,提高镁合金块外表面氧化膜的厚度,同时两者的制备相对简单,也不会产生毒害物质,对环境较为友好。

附图说明

[0019] 图1是本发明的实施例1至实施例3中放电电压测试图;

[0020] 图2是本发明的实施例5和实施例6中放电电压测试图。

具体实施方式

[0021] 为了使本发明的目的及优点更加清楚明白,以下结合实施例对本发明进行具体说明。应当理解,以下文字仅仅用以描述本发明的一种或几种具体的实施方式,并不对本发明具体请求的保护范围进行严格限定。

[0022] 一种镁合金导电氧化液,由有机溶剂、镁盐、缓蚀剂和抗氧化剂混合组成,其特征在于:所述有机溶剂、镁盐、缓蚀剂和抗氧化剂以重量份计配置,其中,有机溶剂40~80份,镁盐5~20份,缓蚀剂2~8份,抗氧化剂5~10份。

[0023] 具体的,有机溶剂为醚类化合物和吡啶类化合物中的任一种,醚类化合物为四氢呋喃和1,4-二氧六环中的任一种,吡啶类化合物为卤代吡啶、氨基吡啶、氯吡啶、乙基吡啶和氟吡啶中的任一种,镁盐为溴化镁、高氯酸镁、碳酸镁和氯化镁中的至少一种,高氯酸镁为无水高氯酸镁,碳酸镁为三水碳酸镁,缓蚀剂为硫酸锌、高锰酸钾和氟化钠中的任一种,抗氧化剂为柠檬酸盐、氨水和二亚乙基三胺中的至少一种,柠檬酸盐为柠檬酸镁或柠檬酸钠中的任一种。

[0024] 实施例1

[0025] 该实施例提供了一种镁合金导电氧化液,包括以下重量份数的物质:

[0026] 四氢呋喃50份,溴化镁5份,氟化钠5份,柠檬酸镁5份,其中四氢呋喃、溴化镁和柠檬酸镁均为等量的5份,将氟化钠分为浓度不同的5份,其分别为,4mol/L、6mol/L、8mol/L、10mol/L和12mol/L,并分别将其混合配置成导电氧化液;

[0027] 取用5块表面积相同且质量均为50mg的镁合金块分别置于不同导电氧化液中,浸泡时间为1h,随后通入3A的恒电流,持续时间为8h,而后取出镁合金块,并对其进行去离子水洗涤,利用热风(10~20℃)镁合金块干燥后进行称重处理,将称重结果与放入导电氧化液之前的镁合金块质量做出比对,其比对结果如下表所示:

[0028]

镁合金块	氟化钠(mol/L)	初始质量(mg)	测试后质量(mg)
1	4	50	41.28

2	6	50	44.34
3	8	50	46.47
4	10	50	45.68
5	12	50	44.75

[0029] 表1

[0030] 由表1数据可得,随着氟化钠浓度的增加,镁合金板的质量变化在逐渐减小,而在其浓度达到10mol/L时,镁合金板的测试前后质量变化较小,也就表明,此浓度下的氟化钠能够更好的起到缓蚀作用,使得镁合金板自腐蚀影响最小,其缓蚀率能够达到93.34%。

[0031] 需要说明的是,本实施例中柠檬酸镁的浓度为6mol/L。

[0032] 基于上述导电氧化液,本发明在通入恒电流时,测定其放电电压,具体电压变化示意图如图1所示。

[0033] 由此可见,当氟化钠的浓度达到10mol/L时,其缓蚀率不仅较高,放电电压也相对较高。

[0034] 实施例2

[0035] 该实施例基于上一个实施例,主要在于抗氧化剂的浓度不同。

[0036] 包括以下重量份数的物质:

[0037] 四氢呋喃50份,溴化镁5份,氟化钠5份,柠檬酸镁5份,其中四氢呋喃、溴化镁和氟化钠均为等量的5份,柠檬酸镁为浓度不同的5份,其分别为,2mol/L、4mol/L、6mol/L、8mol/L和10mol/L,并分别将其混合配置成导电氧化液。

[0038] 取用5块表面积相同且质量均为50mg的镁合金块分别置于不同导电氧化液中,浸泡时间为1h,随后通入3A的恒电流,持续时间为8h,而后取出镁合金块,并对其进行去离子水洗涤,利用热风(10~20℃)镁合金块干燥后进行称重处理,将称重结果与放入导电氧化液之前的镁合金块质量做出比对,其比对结果如下表所示:

镁合金块	柠檬酸镁 (mol/L)	初始质量 (mg)	测试后质量 (mg)
1	2	50	42.06
2	4	50	44.73
3	6	50	48.23
4	8	50	48.56
5	10	50	48.75

[0040] 表2

[0041] 由表2数据可得,随着柠檬酸镁的浓度在逐渐的增加,镁合金块测试前后的质量变化也在逐渐的减小,在柠檬酸镁的浓度达到6mol/L之后,继续提高其浓度,镁合金板的变化质量变化趋势不明显,也就表明在柠檬酸镁的浓度达到6mol/L是最佳效果,此状态下的镁合金板抗腐蚀能力更强;

[0042] 其中,柠檬酸根离子和氟离子均能够络合镁离子,并且会在镁合金板的外表面上形成一层保护膜,并且两者均显弱酸性,彼此之间不会产生强烈反应来夺取对方携带金属离子,进而形成的保护膜厚度能够相应的增加,使得镁合金板的耐腐蚀性能增加,且溶剂中游离的氢离子分别与柠檬酸根离子和氟离子结合会形成柠檬酸和氢氟酸,进而可增加镁合金块的电解速度,使得其导电性能相应的增加,同时柠檬酸根离子和氟离子对氢离子的中

和能够抑制电解液析氢。

[0043] 需要说明的是,本实施例中,氟化钠的浓度设置为10mol/L。

[0044] 进一步的,依据表2数据和表1数据所示,在柠檬酸镁的浓度处于6mol/L以下时,即使氟化钠的浓度达到最佳,虽然对镁合金板测试后的质量有所提高,但是其提升范围几乎可以忽略不计,由此可见,6mol/L以下的柠檬酸镁对镁合金板的腐蚀几乎没有影响。

[0045] 基于上述导电氧化液,本发明在通入恒电流时,测定其放电电压,具体电压变化示意图如图1所示。

[0046] 实施例3

[0047] 该实施例基于上一个实施例,主要在于其他环境相同,抗氧化剂的不同。

[0048] 包括以下重量份数的物质:

[0049] 四氢呋喃50份,溴化镁5份,氟化钠5份,氨水5份,其中四氢呋喃、溴化镁和氟化钠均为等量的5份,氨水为浓度不同的5份,其分别为,2mol/L、4mol/L、6mol/L、8mol/L和10mol/L,并分别将其混合配置成导电氧化液。

[0050] 取用5块表面积相同且质量均为50mg的镁合金块分别置于不同导电氧化液中,浸泡时间为1h,随后通入3A的恒电流,持续时间为8h,而后取出镁合金块,并对其进行去离子水洗涤,利用热风(10~20℃)镁合金块干燥后进行称重处理,将称重结果与放入导电氧化液之前的镁合金块质量做出比对,其比对结果如下表所示:

[0051]

镁合金块	氨水 (mol/L)	初始质量 (mg)	测试后质量 (mg)
1	2	50	40.12
2	4	50	43.66
3	6	50	45.27
4	8	50	45.33
5	10	50	45.86

[0052] 表3

[0053] 由表3数据可得,随着氨水的浓度在逐渐的增加,镁合金块测试前后的质量变化也在逐渐的减小,在氨水的浓度达到6mol/L之后,继续提高其浓度,镁合金板的变化质量变化趋势不明显,也就表明在氨水的浓度达到6mol/L是最佳效果,此状态下的镁合金板抗腐蚀能力较强。

[0054] 具体的,氨水与镁离子反应的方程式为: $Mg^{2+} + 2NH_3 \cdot H_2O = Mg(OH)_2 + 2NH_4^+$,其能够在镁合金板的外表面上形成一层氢氧化镁保护膜,以此来保护镁合金板不会被腐蚀,基于此,本实施例还在此基础上做了放电电压的测试,具体请参阅附图1。

[0055] 结合表3和表2数据可得,氨水做抗氧化剂的效果达不到柠檬酸镁作抗氧化剂的效果,基于此。

[0056] 依据附图1所示,可以判断出,随着氨水浓度的增加,其放电电压也在逐渐地增加,但是当氨水的浓度超出6mol/L之后,其放电电压在急剧下降,从而就说明其氨水与镁离子结合生成的氢氧化镁积聚在镁合金的外表面,从而使得镁合金钝化,其电解效果也就相应的下降,进而可表明,本实验中,氨水的浓度在6mol/L时的效果最佳。

[0057] 实施例4

[0058] 该实施例基于实施例1和实施例2,主要在于其它环境相同,镁盐种类的不同。

[0059] 包括以下重量份数的物质：

[0060] 四氢呋喃30份，高氯酸镁1份，碳酸镁1份，氯化镁1份，氟化钠3份，柠檬酸镁3份，其中四氢呋喃、氟化钠和柠檬酸镁均为等量的3份，并分别将与高氯酸镁、碳酸镁和氯化镁混合配置成导电氧化液。

[0061] 取用3块表面积相同且质量均为50mg的镁合金块分别置于不同导电氧化液中，浸泡时间为1h，随后通入3A的恒电流，持续时间为8h，而后取出镁合金块，并对其进行去离子水洗涤，利用热风(10~20℃)镁合金块干燥后进行称重处理，将称重结果与放入导电氧化液之前的镁合金块质量做出比对，其比对结果如下表所示：

[0062]	镁合金块	镁盐	初始质量 (mg)	测试后质量 (mg)
	1	高氯酸镁	50	44.85
	2	碳酸镁	50	43.53
	3	氯化镁	50	44.26

[0063] 表4

[0064] 参照实施例1-2，由表4数据可得，高氯酸镁、碳酸镁和氯化镁在四氢呋喃、氟化钠和柠檬酸镁混合的电解液中，其测试后的质量均小于以溴化镁作电解液的效果。

[0065] 实施例5

[0066] 该实施例基于上一个实施例，主要在于其它环境相同，镁盐混合种类的不同。

[0067] 包括以下重量份数的物质：

[0068] 四氢呋喃30份，溴化镁3份，高氯酸镁1份，碳酸镁1份，氯化镁1份，氟化钠3份，柠檬酸镁3份，其中四氢呋喃、溴化镁、氟化钠和柠檬酸镁均为等量的3份，并分别将其混合配置成导电氧化液。

[0069] 取用3块表面积相同且质量均为50mg的镁合金块分别置于不同导电氧化液中，浸泡时间为1h，随后通入3A的恒电流，持续时间为8h，而后取出镁合金块，并对其进行去离子水洗涤，利用热风(10~20℃)镁合金块干燥后进行称重处理，将称重结果与放入导电氧化液之前的镁合金块质量做出比对，其比对结果如下表所示：

[0070]	镁合金块	镁盐	初始质量 (mg)	测试后质量 (mg)
	1	高氯酸镁	50	46.64
	2	碳酸镁	50	44.63
	3	氯化镁	50	43.79

[0071] 表5.1

[0072] 由表5数据可知，溴化镁分别与高氯酸镁、碳酸镁和氯化镁混合后，再次进行测试，相较于实施例4的测试结果而言，镁合金测试后的质量有明显的提升，特别是高氯酸镁和碳酸镁的质量增加尤为明显，其中高氯酸镁的质量增加幅度最大，

[0073] 基于上述测试结果，改变高氯酸镁的浓度并与溴化镁分别混合进行测试，包括以下重量份数的物质：

[0074] 四氢呋喃50份，溴化镁5份，高氯酸镁5份，氟化钠5份，柠檬酸镁5份，其中四氢呋喃、溴化镁、氟化钠和柠檬酸镁均为等量的5份，高氯酸镁为5分成5种不同的浓度，具体为：0.5mol/L、1mol/L、1.5mol/L、2mol/L和2.5mol/L，并分别将其混合配置成导电氧化液；

[0075] 取用5块表面积相同且质量均为50mg的镁合金块分别置于不同导电氧化液中，浸

泡时间为1h,随后通入3A的恒电流,持续时间为8h,而后取出镁合金块,并对其进行去离子水洗涤,利用热风(10~20℃)镁合金块干燥后进行称重处理,将称重结果与放入导电氧化液之前的镁合金块质量做出比对,其比对结果如下表所示:

[0076]

镁合金块	高氯酸镁 (mol/L)	初始质量 (mg)	测试后质量 (mg)
1	0.5	50	45.91
2	1	50	47.75
3	1.5	50	45.65
4	2	50	43.28
5	2.5	50	41.59

[0077] 表5.2

[0078] 由表5.2的数据可得,在高氯酸镁的添加量达到1mol/L时,镁合金块测试前后的质量变化最小,其缓蚀率达到了95.50%,而在其浓度高于1mol/L时,镁合金块的腐蚀率也相应的提高,这是混合液中过多的高氯酸根离子对镁合金块的腐蚀作用所致。

[0079] 进一步的,相较于前述的实施例1-4所得的测试数据而言,溴化镁和高氯酸镁的混合使用,能够使得镁合金块的腐蚀率达到最低。

[0080] 基于此,本实施例还对其进行了放电电压测试,具体数据如图2所示,可以发现,溴化镁和高氯酸镁混合的电解液中,镁合金块的放电电压较为平稳。

[0081] 实施例6

[0082] 该实施例基于上一个实施例,主要在于其他环境相同,混合了不同种类的抗氧化剂。

[0083] 包括以下重量份数的物质:

[0084] 四氢呋喃50份,溴化镁5份,高氯酸镁5份,氟化钠5份,柠檬酸镁5份,氨水5份,其中四氢呋喃、溴化镁、高氯酸镁、氟化钠和柠檬酸镁均为等量的5份,氨水为浓度不同的5份,具体为:0.5mol/L、1mol/L、1.5mol/L、2mol/L和2.5mol/L,并分别将其混合配置成导电氧化液。

[0085] 取用5块表面积相同且质量均为50mg的镁合金块分别置于不同导电氧化液中,浸泡时间为1h,随后通入3A的恒电流,持续时间为8h,而后取出镁合金块,并对其进行去离子水洗涤,利用热风(10~20℃)镁合金块干燥后进行称重处理,将称重结果与放入导电氧化液之前的镁合金块质量做出比对,其比对结果如下表所示:

[0086]

镁合金块	氨水 (mol/L)	初始质量 (mg)	测试后质量 (mg)
1	0.5	50	46.22
2	1	50	47.83
3	1.5	50	48.36
4	2	50	43.03
5	2.5	50	41.15

[0087] 表6

[0088] 由表6数据可得,在氨水浓度达到1.5mol/L时,镁合金块测试前后的质量变化最小,再结合实施例5中的表5.2数据可得,在氨水浓度高于或者低于1.5mol/L时,其对镁合金块的影响效果几乎可以忽略不计。

[0089] 基于此,本实施例还对其进行了放电电压测试,具体数据如图2所示。

[0090] 基于实施例1-6的测试结果来看,其中,镁盐和抗氧化剂采用单一物质进行混合时,其虽然能够缓和镁合金块的腐蚀率,但是效果不是特别明显,而采用多种镁盐或抗氧化剂的混合,镁合金块的腐蚀率相应的降低,并且此过程中,氨水和柠檬酸均不会产生毒性物质,且其制备简单,对环境较为友好,是优选的抗氧化剂,适合作为镁合金导电氧化液的添加剂。

[0091] 以上所述仅是本发明的优选实施方式,应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以作出若干改进和润饰,这些改进和润饰也应视为本发明的保护范围。本发明中未具体描述和解释说明的结构、装置以及操作方法,如无特别说明和限定,均按照本领域的常规手段进行实施。

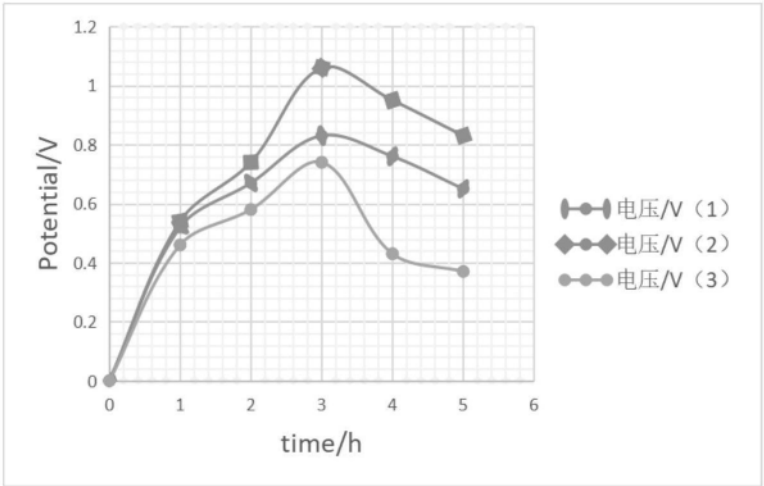


图1

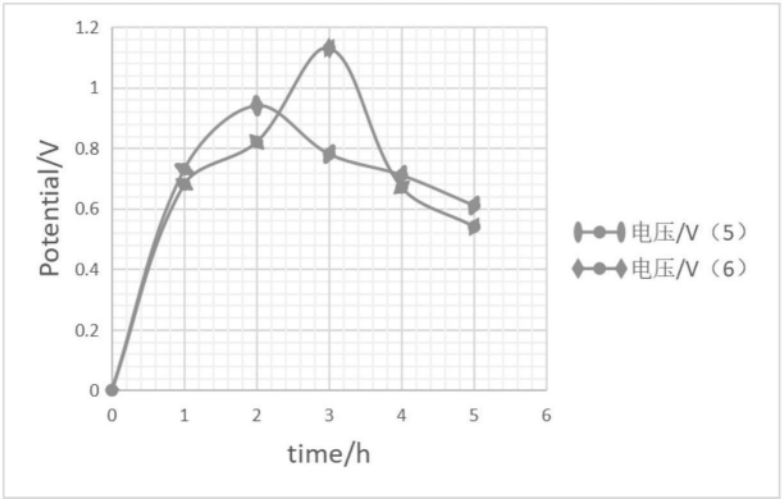


图2