

研究综述

海水电池用镁合金阳极的研究进展

谷亚啸¹, 江静华¹, 谢秋媛¹, 马爱斌^{1,2}, 高正¹

(1.河海大学 力学与材料学院, 南京 211100; 2.宿迁市河海大学研究院, 江苏 宿迁 223800)

摘要: 海水电池用镁合金阳极因其较负的电极电位、低的质量密度、大的电化学当量而受到人们的广泛关注。概述了近年来有关海水电池用镁合金的研究进展。首先, 介绍了常见镁合金海水电池的分类(镁/金属氯化物电池、镁/海水溶解氧电池、镁/过氧化氢半燃料电池), 详细说明了几种电池的工作条件与应用领域。其次, 归纳了镁合金海水电池存在的问题, 包括不可避免的自腐蚀(如电偶腐蚀、点腐蚀等)以及负差数效应, 这些副反应会产生大量的氢气并导致镁阳极利用率的下降。除此之外, 腐蚀反应生成的腐蚀产物会覆盖电极表面, 减少电极的活性区域, 使得阳极的工作电位很难达到技术要求。针对上述存在的问题重点探讨了近年来的改进措施, 具体有合金化、热处理、塑性变形。目前, 应用广泛的合金系主要有 Mg-Hg-Ga 系、Mg-Al-Pb 系、Mg-Al-Zn 系等, 在此基础上再进行挤压、轧制等塑性变形, 并结合退火、均匀化等热处理方式, 从而制备出高性能的镁阳极材料。最后, 展望了未来海水镁合金阳极的发展方向。

关键词: 海水电池; 镁合金阳极; 合金化; 热处理; 塑性变形

中图分类号: TG172 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2022)04-0001-13

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2022.04.001

Advances in Magnesium Alloys as Anodes of Seawater Battery

GU Ya-xiao¹, JIANG Jing-hua¹, XIE Qiu-yuan¹, MA Ai-bin^{1,2}, GAO Zheng¹

(1. College of Mechanics and Materials, Hohai University, Nanjing 211100, China;

2. Suqian Research Institute of Hohai University, Jiangsu Suqian 223800, China)

ABSTRACT: Magnesium alloys as a highly promising anode for seawater battery have gained great attention due to the negative standard potential, low mass density, high theoretical capacity. This review offers the research progress on seawater battery of magnesium anode materials in recent years, first introduces the classification of common seawater batteries (Mg/metal chloride battery, Mg/dissolved oxygen seawater battery, Mg/hydrogen peroxide semi-fuel battery), and elaborates the operating conditions and application fields of these batteries. Then, this paper summarizes the problems of magnesium anodes, including inevitable self-corrosion (galvanic corrosion, pit corrosion etc.) and negative difference effect, which promote the evolution of

收稿日期: 2021-01-21; 修订日期: 2021-08-22

Received: 2021-01-21; Revised: 2021-08-22

基金项目: 国家自然科学基金(51979099); 江苏省重点研发计划项目(BE2017148); 江苏省自然科学基金(BK20191303)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (51979099); Primary Research & Development Project of Jiangsu Province (BE2017148); Natural Science Foundation of Jiangsu Province (BK20191303)

作者简介: 谷亚啸(1996—), 男, 硕士生, 主要研究方向为镁阳极在海水激活电池中的应用。

Biography: GU Ya-xiao (1996—), Male, Postgraduate, Research focus: magnesium anode used in seawater-activated battery.

通讯作者: 江静华(1971—), 女, 博士, 教授, 主要研究方向为高性能金属结构材料、特种功能材料、金属表面强化与耐蚀化等。

Corresponding author: JIANG Jing-hua (1971—), Female, Doctor, Professor, Research focus: high-performance metal structure materials, special functional materials, strengthening and corrosion resistance of metal surface.

引文格式: 谷亚啸, 江静华, 谢秋媛, 等. 海水电池用镁合金阳极的研究进展[J]. 表面技术, 2022, 51(4): 1-13.

GU Ya-xiao, JIANG Jing-hua, XIE Qiu-yuan, et al. Advances in Magnesium Alloys as Anodes of Seawater Battery[J]. Surface Technology, 2022, 51(4): 1-13.

hydrogen and result in a decrease of anode utilization efficiency. In addition, corrosion products would attach to the surface of electrode, leading to the reduction of reactive area, thus making the discharge potential hard to meet the technique requirement. In view of the problems of magnesium anodes mentioned above, some improvements are discussed like alloying, heat treatment, plastic deformation. At present, Mg-Hg-Ga, Mg-Al-Pb, Mg-Al-Zn series etc. are of wide applications, and further optimizations such as extrusion, rolling or annealing, homogenization can be made on the basis of these alloy, thus develop magnesium anode materials of high-performance. Finally, this paper looks forward to the future development direction of magnesium alloy anodes.

KEY WORDS: seawater battery; magnesium anode; alloying; heat treatment; plastic deformation

早在二战时期,由美国贝尔实验室和通用公司所设计研发的海水电极便进入了人们的视野,其最大的特点是以海水作为电解液,不需要额外携带电解质,安全性好且能量密度高^[1-2]。工作原理为阳极发生金属的溶解腐蚀并提供阳极电流,阴极则是海水中的溶解氧在惰性电极上发生还原反应提供阴极电流。随着不断的改进与创新,海水电池的种类也逐渐多样化,若从不同的电化学原理及阴极活性物质的角度考虑,其可分为海水激活电池、溶解氧海水电池和金属燃料电池等^[3-5]。其中海水激活电池以 AgCl、CuCl 和 PbCl₂ 等为阴极,可输出较大功率,常被应用于大功率的海水设备,如侦查设备、鱼雷、潜水艇、海上救援设备等^[6-7]。溶解氧海水电池则以碳素材料等为阴极,阴极电流相对较低,常被用于长周期的小功率深海设备^[4,8]。金属燃料电池常以空气中的氧气或其他氧化剂充当阴极活性物质,作为一种高能化学电源,在可移动电子设备电源、自主式潜航器电源领域有着广阔的应用前景^[9]。

传统的轻质镁合金具有高的比强度、良好的塑韧性和生物相容性^[10-13],已被广泛应用于汽车零部件、电子设备等领域。此外,由于镁较负的标准电位-2.34 V (vs. SCE),大的电化学当量 2.22 Ah/g,在电解液中合适的腐蚀速度,因此还是一种很有应用前景的阳极材料^[14-18]。早在 20 世纪 60~80 年代,国外就已对镁阳极进行了大量的研究,并逐步应用于阴极保护、电池能源领域,其中较为出名的有英国镁电子公司的 AP65 和 MT75,俄罗斯的镁/氯化亚铜,它们也代表了当时水下推进器用海水激活镁电池的先进水平^[19-20]。但涉及保密原因,其具体的成分和工艺仍处于未公开状态,这也成为了今后镁合金电池研究的一个重要方向。

尽管有这些优异的性能,镁阳极的应用仍有其不可避免的缺陷,主要包括:(1)放电过程中,电极表面的放电和腐蚀产物难于脱落,造成镁表面的活性反应区域减少,阳极极化严重;(2)自腐蚀析氢速度快,导致活性物质利用率低;(3)“块状效应”的存在,即在工作过程中由于不均匀放电,未参与反应的金属片会从镁电极表面脱落,脱落的金属片却不能用于电能的产生,造成了阳极效率的降低。针对上述存在的问题,目前普遍采用的改进措施有合金化、热处理以及塑性变形。本文介绍了常见镁海水电池的分类方

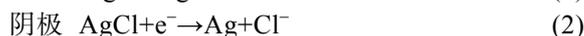
式、工作原理和腐蚀行为,并具体阐述了镁合金阳极的几种改进方式对阳极综合电化学性能的影响,希望能为今后的高性能镁阳极设计提供一些参考价值。

1 镁海水电池的分类与特点

1.1 镁/金属氯化物电池

镁/氯化物电池的特点是可提供较大的阴极电流密度和较高的功率,但服务周期相对较短^[21],主要分为镁/氯化银、镁/氯化亚铜、镁/氯化铅等。

镁/氯化银海水电池是以 AgCl 为阴极,如图 1a 所示,其反应原理见式(1)~(2)。放电后生成的 Ag 可以减少 Mg/AgCl 的内阻,使其适用于大电流密度下的工作,比能量可达 88 Wh/kg,且不工作时该电池能在干燥的环境下储存 5 a^[3,22-24]。此前由美国贝尔实验室设计的镁/氯化银电池主要应用在英国的 Sting Ray 鱼雷、意大利的 A244 鱼雷和美国的 MK44 鱼雷中^[3,24-25]。



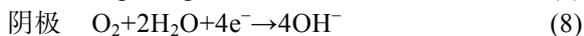
由于 AgCl 造价高昂,限制了其大规模应用。现实应用中选择 CuCl 代替 AgCl,该电池的造价仅为 Al/AgO 的 1/3,且具有较强的负载能力,能够适应大电流放电,因此常被用作鱼雷动力源^[26]。其反应原理见式(3)~(4)。为了防止 CuCl 阴极氧化,CuCl 不能储存在高湿度的环境中,常添加一定量的 SnCl₂ 并通 Ar 保护^[24]。镁/氯化铅是以 PbCl₂ 为阴极,其反应原理式(5)~(6)。该电池相比镁/氯化银电池价格低。早在 20 世纪,日本电池工业公司对其生产的镁/氯化铅海水电池进行了严苛的海洋环境试验后,发现该电池仍能维持平坦而又稳定的放电特性^[27]。



1.2 镁/海水溶解氧电池

镁/海水溶解氧电池采用碳纤维或石墨为阴极,一般选用开放式结构设计,如图 1b 所示。由于氧气在海水中的溶解度有限(约 0.3 mol/m³,对应电

量 28 Ah/m^3), 所以该电池的输出功率较小, 特别适用于为长期在海底工作的小功率设备提供动力。反应原理式(7)–(8)。

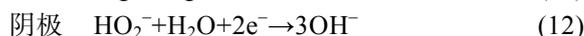


虽然溶解氧的副反应可以通过减少电极的面积来减弱, 但应尽量避免在温水中工作, 因为在温水环境下会产生严重的自放电^[29]。Hasvold 等^[28]以溶解氧海水电池为动力来源设计的水下潜水器可在 600 m 的水下以 2 m/s 的速度行驶 2 963.2 km。此类电池常用于海底监控器、浮标等设备。

1.3 镁/过氧化氢半燃料电池

镁/过氧化氢半燃料电池属于镁/空气(氧)燃料电池的一个分支, 其阴极常选用贵金属作为催化剂的

惰性电极, 如图 1c 所示, 电极反应式(11)–(12)。



$\text{Mg}/\text{H}_2\text{O}_2$ 与 $\text{Al}/\text{H}_2\text{O}_2$ 类似, 常用于输出功率要求不高的场合, 不同之处便是其承载的电流密度较低, 一般在 50 mA/cm^2 以下^[27]。Maria 等^[31-33]通过植绒技术制备的新型碳纤维, 以 Pd 和 Ir 为催化剂, 可作为海水下推进器 $\text{Mg}/\text{H}_2\text{O}_2$ 燃料电池的阴极。由于此阴极的比面积大, 便于反应物与催化剂充分接触, 使得过氧化氢的还原效率达 90% 以上, 当在放电电流为 25 mA/cm^2 、 H_2O_2 浓度为 0.075 mol/L 的条件下发生还原反应, 电池电位可达 1.7 V。此外, 过氧化氢的浓度、电解液的流速、工作电流密度和工作温度对这类电池的放电性能也有重要影响。

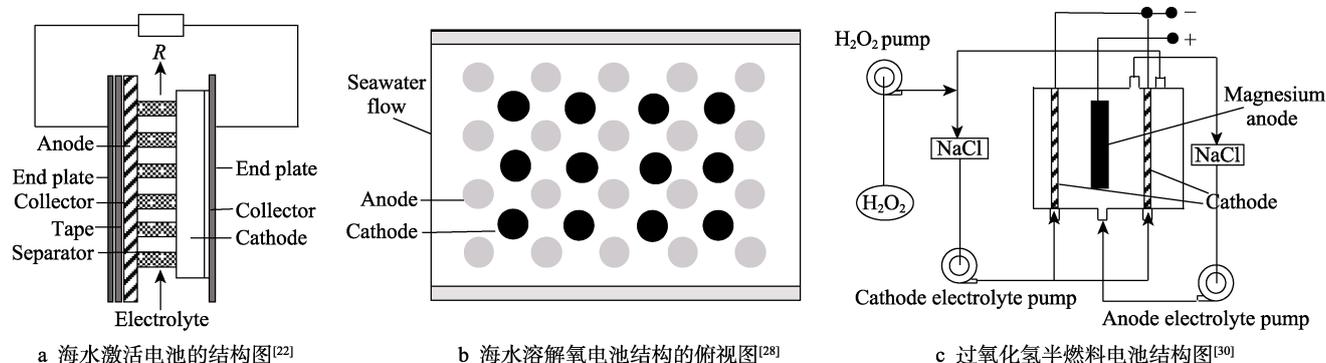


图 1 电池结构

Fig.1 Battery structure: a) structure of basic seawater activated battery^[22]; b) top view of structure of dissolved oxygen battery^[28]; c) structure of hydrogen peroxide semi-fuel battery^[30]

2 海水电池用镁阳极的腐蚀行为及负差数效应

镁阳极除了正常工作外还会因其较负的电极电位而发生严重的副反应。电偶腐蚀、点蚀都是最常见的腐蚀形式, 这一过程消耗的金属不能用来形成有效的工作电流, 导致阳极效率和电池容量降低。镁阳极放电过程中的自腐蚀都是从某一局部区域开始, 随着放电时间的延长, 腐蚀区域逐渐扩大, 甚至在放电后期造成晶粒脱落, 即“块状效应”。

通常来说, 自腐蚀与块状效应是造成阳极效率损失的 2 个主要因素, 且它们在不同的电流密度下对阳极效率的影响具有差异性。Deng 等^[34-35]通过研究纯 Mg、AZ31、AM50、E21、WE43、ZE41 几种类型的镁阳极在不同电流密度下的放电实验发现, 小电流密度下, 晶粒脱落对镁阳极的影响更显著; 随着电流密度的增大, 实时自腐蚀速率呈线性升高, 而块状效应对阳极效率损失所占的比例逐渐减小。

此外, 除了常见的腐蚀行为, 镁在阳极极化下还有不同于其他金属的特殊性质, 其析氢速率会随着阳极极化的增大而异常增大, 称为“负差数效应”, 目

前有关这一现象的详尽解释仍处于不断完善中。

2.1 电偶腐蚀

由于腐蚀电位的不同, 造成同一介质中异种金属接触处的局部腐蚀就是电偶腐蚀, 可使电位较低的金属(阳极)溶解速度增加, 电位较高的金属(阴极)溶解速度减小^[36]。在镁合金阳极中, 腐蚀电位低的镁基体具有较大的活性, 通常可与电位较高的杂质元素(如 Fe、Cu、Ni 和 Co 等)或存在的第二相构成微观原电池而加速自身的腐蚀溶解。

一般来说, 当镁中常见的杂质元素固溶于 α 基体相中时, 其对合金的耐蚀性能影响不大, 但是一旦脱溶则因其自腐蚀电位高的特性, 成为了电偶腐蚀的有效阴极, 从而加速了镁基体腐蚀。此外, 若是和电位高的第二相构成微观原电池, 则电偶腐蚀的剧烈程度还和第二相的尺寸、形态及分布有关。一般而言, 高电位的阴极第二相尺寸的增大或聚集会增加腐蚀的驱动力, 从而加剧电偶腐蚀的反应程度。例如 Feng 等^[37]研究不同时效条件下 Mg-4.8%Hg-8%Ga 的电化学性能时发现, 473 K 时效 160 h 的腐蚀电流密度远大于 473 K 时效 8 h 的腐蚀电流密度, 其原因是前者

长时间时效后, 分散状的 $Mg_{21}Ga_5Hg_3$ 和条块状的 Mg_5Ga_2 聚集长大, 导致腐蚀驱动力增大; 而后的第二相尺寸小、数量少、分布相对均匀, 腐蚀驱动力更小, 所以抗腐蚀性能更优。

2.2 点蚀

当镁合金浸入电解液中, 在镁电极表面形成的疏松多孔的氧化膜, 或是第二相与镁基体之间构成的微观原电池, 都可为点蚀的产生提供有利条件。点蚀的发展过程可认为是, 海水介质中存在的半径小的腐蚀性粒子 (如 Cl^-) 会穿过氧化膜进入膜内, 会产生强烈的感应离子而导电, 在膜特定位置上保持高的电流密度, 造成阴离子无序移动, 当溶液界面/膜的电场

强度到达某一临界值时, 便会形成小孔腐蚀活性点。蚀孔内金属表面处于活性溶解状态 ($Mg \rightarrow Mg^{2+} + 2e^-$), 蚀孔外的金属处于钝化状态, 于是孔内外便构成了活化-钝化局部腐蚀电池, 其具有大阴极、小阳极特点, 可以加速腐蚀过程。溶解产生的金属离子又会与水发生反应 [$Mg^{2+} + 2H_2O \rightarrow Mg(OH)_2 + 2H^+$], 生成的氢离子使得腐蚀坑内的 pH 下降, 由于孔内相对较为封闭, 因此孔内的溶液属于酸性介质, 使得金属的溶解速度进一步增加, 腐蚀坑也随之扩大、加深^[38]。图 2 是对 Mg-(2.1%~2.5%)Hg-(1%~3%)Ga 试样经 96 h 时效后进行恒电流检测后的腐蚀形貌, 在其正面和侧面可以发现明显的黑色蚀坑^[2]。

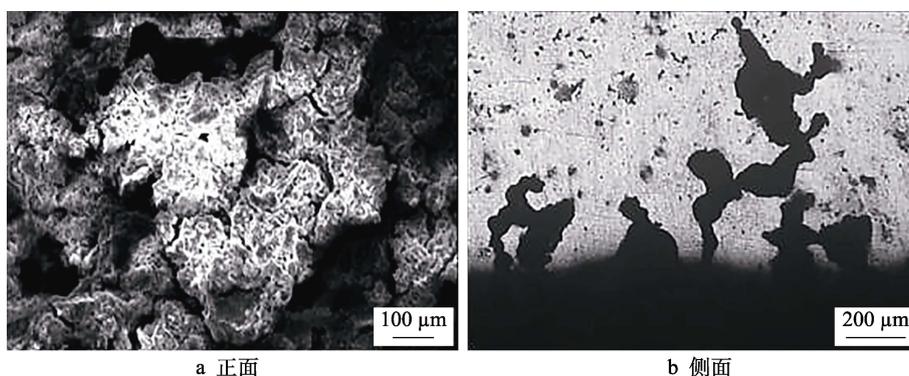


图 2 试样时效 96 h 后的腐蚀形貌^[2]

Fig.2 Corroded morphologies of specimen after aging for 96 h^[2]: a) normal section; b) longitudinal section

2.3 负差数效应 (NDE)

不同于其他的合金极化, 镁合金阳极极化时存在特殊的“负差数效应”。其具体表现为随着极化电位的正移, 阳极电流增加, 氢气的析出速度异常增大, 所以同时又可称为“阳极析氢”^[39]。目前对这一现象的解释主要有 3 种理论^[40]: 腐蚀产物膜的影响、杂质元素在表面的富集影响及局部阳极区域溶解的影响。

1) 腐蚀产物膜的理论认为, 当发生阳极极化时, 在纯镁表面形成的黑色腐蚀区是由致密的 MgO 氧化物内层和 $MgO-Mg(OH)_2$ 沉淀外层组成, 这种双层膜结构可有效地维持极化时的析氢反应, 并支持极化时镁的溶解^[41]。金属界面和 $MgO-Mg(OH)_2/MgO$ 膜上富集的杂质元素是析氢反应的优先场所, 反应的同时又促进 $Mg(OH)_2$ 的形成, 从而进一步增强阳极极化。但 Fajardo 等^[42]通过扫描振动电极技术发现黑色腐蚀区域的析氢量很少, 并不符合预期的试验结果, 因此将其作为氢气异常析出的解释显然不够完善。

2) 镁合金表面存在电位更正的杂质元素和金属间化合物组织, 会表现出很强的阴极特性, 在镁溶解时可以充当局部阴极去支持氢气的析出^[43]。然而, 研究发现镁阳极极化时杂质的富集效率比较低^[44-46], 而且纯度极高的镁也会发生较为明显的氢气异常析出, 因此这一理论也是不够完善的。

3) 目前大量的研究认为阳极析氢行为与阳极溶解有关, 它只发生于试样表面的腐蚀溶解处^[42,46-48]。Song 等^[49]研究认为镁表面的腐蚀产物膜是不完整的, 且这层膜的不完整性随着极化电位的升高而加大, 正是这层膜的破裂对镁合金的腐蚀起着重要作用。当电极电位低于点蚀电位时, 镁合金表面的保护膜使自腐蚀反应难以发生, 此时阴极析氢占据主导地位。当电位达到点蚀电位时, 镁合金表面膜由于点蚀作用开始脱落, 暴露的镁表面发生如下反应: $2Mg \rightarrow 2Mg^{2+} + 2e^-$ 和 $2Mg^{2+} + 2H_2O \rightarrow 2Mg^{2+} + 2OH^- + H_2$ 反应, 此时镁的溶解和阳极析氢加大。自腐蚀后期, 由于严重的局部不均匀腐蚀, 还会造成未腐蚀的金属片脱落, 脱落的金属片发生化学溶解产生氢气, 也会加剧负差数效应^[29]。目前 Mg^+ 并没有被实验设备检测到, 因此 Mg 溶解是通过单价镁离子的理论还有待进一步证实。

Fajardo 等^[42,46-48]在不考虑腐蚀产物膜的催化条件下, 假定阳极极化下氢气的异常析出只在阳极区域, 可认为镁电极上析氢反应的交换电流密度不是一个常数, 而是随镁阳极极化的增大而增大的动态参数。尽管这种现象的潜在机制还不明确, 但可证明溶解镁表面的改变会影响它的化学反应, 并提升了析氢量。Fajardo^[50]还通过在 0.1 mol/L NaCl 的动电流极化的实验条件下建立了一个动态模型, 认为氢气的异常

析出需使镁氧化反应(阳极极化下)的电荷转移参数大于析氢反应的电荷转移参数(阴极极化下),即 $\alpha_{Mg} > \alpha_{HER}$ 。

现在还没有一种模型适用于所有条件下的氢气异常析出,为了解释因腐蚀产物膜、pH 改变等具体情况下的电化学行为,还有很多的研究工作需要做。

3 镁阳极放电性能的改进措施

目前限制镁阳极进一步发展的原因主要有 2 个:首先是上述讨论的自腐蚀反应和晶粒脱落,这也是造成阳极利用率低于 100% 的直接原因^[34];其次是放电过程中的腐蚀产物覆盖在电极表面不易脱落,阻碍了镁阳极进一步溶解,从而降低了放电电位和放电比容量,使镁阳极达不到技术要求。针对镁阳极存在的问题,现阶段最常用的解决办法是:合金化、塑性变形、热处理。

3.1 合金化

通过合金化的方式往镁中添加合金元素是提升镁合金电化学性能的首要途径。下面将从目前已开发的几种合金系基础上探讨合金化对镁阳极综合电化学性能的影响。

3.1.1 Mg-Al-Zn 系

Mg-Al-Zn 合金系主要在小电流密度下工作,常为功率小且服役时间长的水下设备提供能源。合金凝固过程中锌元素会在固/液界面前富集,产生成分

过冷,足够大的过冷度会破坏平界面,从而形成树枝晶。一定程度下,在枝晶前沿和晶界处锌元素含量的增加会导致二次枝晶的增多,使得枝晶间距减小,从而细化合金晶粒^[51]。铝元素与镁则会形成弱阴极 β -Mg₁₇Al₁₂ 相。由于 β -Mg₁₇Al₁₂ 相的含量和分布不同,对镁基体可能产生电偶加速作用或隔离阻断腐蚀的作用。Song 等^[39]研究 AZ91 时发现当 β 相含量足够高,能与 α -Mg 基体耦合成具有一定保护作用的表面抗蚀性膜,并呈连续网状分布在镁基体上,增大了电子转移的电阻,从而提高镁阳极的耐蚀性;当 β -Mg₁₇Al₁₂ 相体积分数少且在晶界不连续分布时,其主要作为阴极加速 α -Mg 腐蚀。此外,以 Mg₁₇Al₁₂ 为主的第二相,其分布对合金耐蚀性的影响显著。在冷腔压铸的 AZ91D 合金表面,连续、均匀、细致分布的 Mg₁₇Al₁₂ 相使得表面的耐蚀性远大于内部;而冷压铸 AZ91D 时, Mg₁₇Al₁₂ 相成为了基体相中的夹杂颗粒,使得表面的耐蚀速度约是内部的 2~3 倍^[39]。然而, Mg-Al-Zn 系合金面临的主要问题是活性不高。Li 等^[52]添加 0.5% In 至 AZ63 中发现其与 Al 存在竞争溶解机制,优先溶解的 In 通过促进 β -Mg₁₇Al₁₂ 相生成并沿晶界分布,起到细化晶粒的作用。如图 3 所示,在 AZI 中第二相的含量为 4.93% (图 3c),明显高于 AZ63 的 2.33% (图 3a),晶粒也更细小。此外, In 还可通过溶解-再沉积机制起到分隔腐蚀产物与电极表面的作用,从而减缓了电位迟滞效应并维持了阳极溶解的连续性。

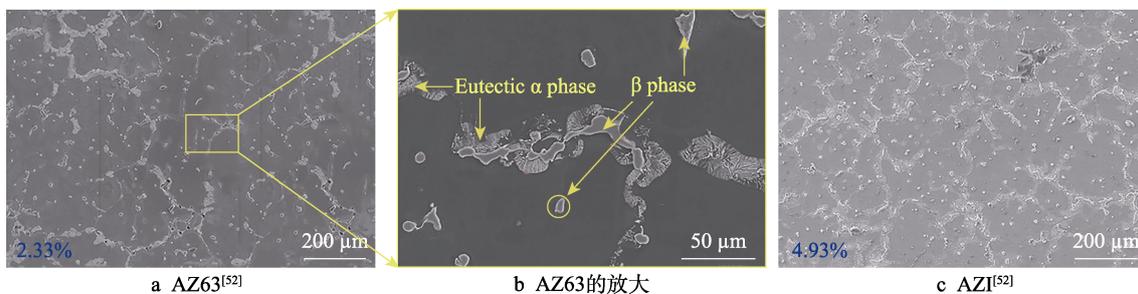


图 3 AZ63 和 AZI 的微观结构

Fig.3 Microstructures of AZ63 and AZI: a) AZ63^[52]; b) details amplification of AZ63; c) AZI

Liu 等^[53]研究挤压态 AZ91 添加 Ca 及少量的稀土元素(如 Sm、La)后的电化学性能,发现改进后的 AZ91 在 2.5、5、10 mA/cm² 的电流密度下仍可保持稳定的电压值,这说明改进后 AZ91 的放电产物可以及时从电极表面移除。Ca、Sm、La 可与 Al 优先形成 Al-(Sm,La,Ca)和 Al₂Ca 弱阴极相,一方面,减少了 Al-Mn 相和 Mg₁₇Al₁₂ 相的生成,从而调节了阴极相与镁基体的电位差,从而减弱了电偶腐蚀;另一方面,剩余的 Mg₁₇Al₁₂ 相可被其他阴极相显著细化并在基体上弥散分布,促进了合金均匀而迅速地溶解,使反应可深入进行。

Xue 等^[54]研究可用作镁-空气电池的 AZ31-Gd 和 AZ31 在 3.5% NaCl 溶液中的电化学性能,发现 Gd 的加入可形成均匀分布的 Al₂Gd 相,其不仅有助于放电过程中阳极的均匀消耗,而且有利于保护性更优的表面膜构造,抑制合金在小电流密度下的析氢行为,从而保证了在追求高性能的同时也限制了副反应的发生。若进一步测量其在 2.5 mA/cm² 的恒电流密度下的阳极效率,发现 AZ31-Gd 的阳极效率可达 45.5%,远高于相同条件下的纯镁(26.5%)、AZ31(29.1%)和 AZ31-Ca(37.1%)^[55]。当在 20 mA/cm² 恒电流密度下, AZ31-Gd 的阳极利用率可升至 61%,甚至略高于同等条件下的 Mg-Al-Pb-Re(60.5%)^[56]。

3.1.2 Mg-Al-Pb 系

由英国镁电子公司开发的 Mg-Al-Pb 系可在大电流密度下工作^[57], 例如最常见的 AP65 (Mg-6%Al-5%Pb) 能用于大功率的海水激活电池。相比 Mg-Al-Zn 系, 其拥有的更好的电化学活性正是源于 Al 与 Pb 的协同作用。其中 Al 是控制镁合金激活过程的主要元素, Pb 的激活作用比较弱, 但溶解的 Pb^{2+} 在放电时

可以容易地以氧化物的形式沉积到镁表面, 这个过程加速了溶解 Al^{3+} 以 $Al(OH)_3$ 的形式沉积, 促进了 $Mg(OH)_2$ 以薄且多孔的 $2Mg(OH)_2 \cdot Al(OH)_3$ 腐蚀产物的形式脱落^[58]。由图 4 可以发现, Mg-6%Al-5%Pb 在 3.5% NaCl 溶液中恒电流 180 mA/cm² 下放电 1 000 s 后, 腐蚀产物疏松多孔, 便于电解液的通过, 从而大大改善了电极的放电活性^[58]。

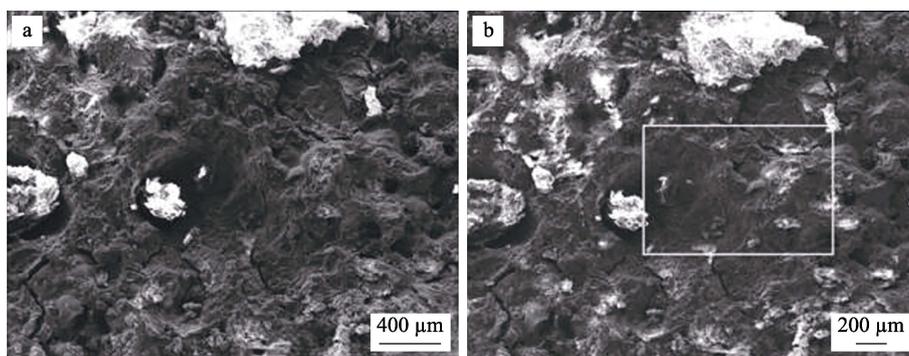


图 4 Mg-6%Al-5%Pb 在 3.5% NaCl 溶液中恒电流测试后腐蚀表面的扫描电子图像^[58]

Fig.4 SEM images of corroded surface of Mg-6%Al-5%Pb alloy after galvanostatic test in 3.5wt.%NaCl solution^[58]

Feng 等^[59]向 AP65 中添加 0.6% Ce 后发现形成的第二相 $Al_{11}Ce_3$ 一方面可以细化晶粒, 促进 $Mg_{17}Al_{12}$ 在 Mg-Al-Pb 中均匀分布; 另一方面大量的阴极相 $Al_{11}Ce_3$ 与 $Mg_{17}Al_{12}$ 对放电产物具有一定的剥离作用, 减轻了镁阳极的极化。图 5 为合金在 180 mA/cm² 下恒电流放电的电位-时间曲线, 在最初的 100 s, Mg-Al-Pb 合金放电电位出现了明显波动, 反映了合金复杂的表面状况 (如氧化膜的不稳定性), 此后电极电位上升也暗示了腐蚀产物较强的吸附性, 极化现象更明显; 而 Mg-Al-Pb-Ce 放电曲线光滑, 无剧烈起伏, 表明该镁合金工作时具有较负且稳定的工作电位。图 6a 和图 6b 分别为 2 种镁合金在 180 mA/cm² 下放电 1 h 后去除放电产物的表面形貌, Mg-Al-Pb 表面呈现的蜂窝状反映了其遭受了严重的晶粒脱落, 也验证了阳极极化的严重性; 而 Mg-Al-Pb-Ce 的表面

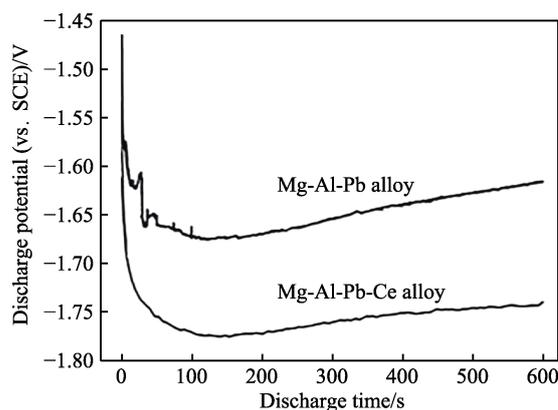


图 5 Mg-Al-Pb 和 Mg-Al-Pb-Ce 合金在 3.5% NaCl 溶液中恒电流测试下的电位-时间曲线^[59]

Fig.5 Galvanostatic potential-time curves of Mg-Al-Pb and Mg-Al-Pb-Ce alloys in 3.5wt.% NaCl solution^[59]

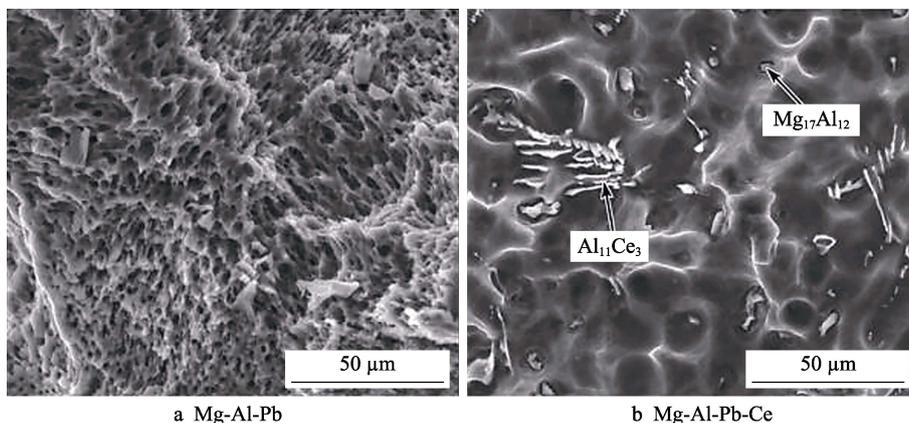


图 6 Mg-Al-Pb 和 Mg-Al-Pb-Ce 恒电流放电后去除放电产物的表面形貌的扫描电子图像^[59]

Fig.6 SEM images of surface morphologies of investigated alloys after removing galvanostatic discharge products^[59]

光滑且只带有少量浅坑, 说明电极表面溶解均匀, 腐蚀产物更易脱落, 因此也有更高的阳极利用率。

Shi 等^[60]研究 La 的添加对挤压态 AP65 放电行为的影响, 发现进一步合金化后的 AP65 可形成均匀分散的 $\beta\text{-Al}_{11}\text{La}_3$ 相, 可显著地抑制合金在大电流密度下的晶粒脱落, 从而提升了阳极的利用效率。此外,

挤压态的 AP65-La 中的相尺寸大多大于 $1\ \mu\text{m}$, 可以作为再结晶形核点提升 AP65-La 的再结晶度^[61]。如图 7 所示 (蓝色为再结晶晶粒, 红色为变形晶粒, 黄色为亚结构晶粒), 在 AP65-La 中可见更大程度的再结晶, 有效地减少了热挤压过程中的晶体缺陷 (如孪晶、位错等), 从而增强了 AP65-La 在开路电位下的耐蚀性。

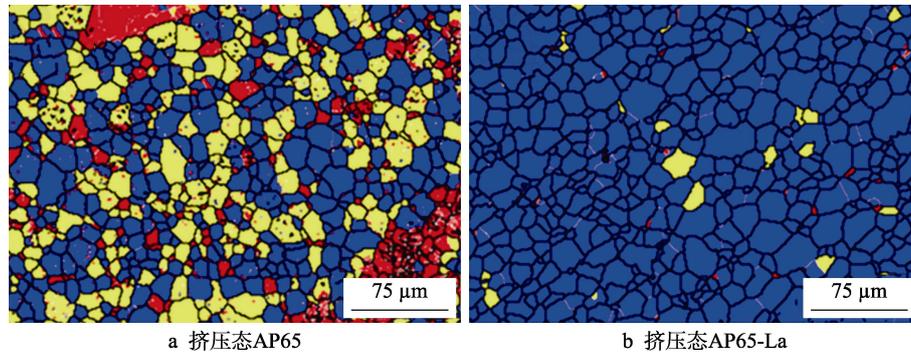


图 7 挤压态 AP65 和挤压态 AP65-La 的再结晶图像^[60]

Fig.7 Recrystallization diagrams of the extruded AP65 (a) and AP65-La (b)^[60]

3.1.3 Mg-Hg-Ga 系

由苏联开发的 Mg-Hg-Ga 系与其他系列的镁合金阳极相比拥有更强的放电活性, 且一直服务于俄罗斯的军方设备^[21]。Mg-Hg-Ga 系合金的活化机理可用 Hg 和 Ga 的溶解-再沉积机制解释^[62]。Hg、Ga 合金元素在镁阳极中的溶解度很小, 通常形成第二相化合物富集在晶界处, 电极电位高的第二相与镁基体耦合形成微观原电池, 既促进了 $\alpha\text{-Mg}$ 的溶解又会导致第二相的机械脱落, 从而破坏了钝化膜的连续性, 降低了镁的阳极极化, 使镁阳极处于活性溶解态。此外, 溶解的 Hg^{2+} 和 Ga^{3+} 还会被 Mg 还原成 Hg 和 Ga, 再沉积于电极表面, 形成 Hg、Ga 的沉积层, 破坏了腐蚀产物的完整性, 使镁基体的电化学反应不断进行并据此维持了活化周期。

Zhao 等^[63]对 Mg-Hg-Ga 进行成分设计和性能优化, 并与 AZ31 和 AP65 合金进行比较, 发现 Mg-4%Hg-2%Ga 可提供更负的放电电位和更理想的放电表现。电化学测试结果显示, 在 100 、 $200\ \text{mA}/\text{cm}^2$ 恒电流密度下, AZ31 和 AP65 的腐蚀电位展现明显的阳极极化, 抑制了放电的持续进行; 而 Mg-4%Hg-2%Ga 在整个放电过程中维持了稳定的放电电位。主要原因是 AZ31 和 AP65 中的弱阴极相 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 在放电过程中起不到活化基体的作用; 而在 Mg-4%Hg-2%Ga 中生成的强阴极相 Mg_3Hg 有足够的电负性促进 $\alpha\text{-Mg}$ 基体溶解, 使得镁合金表面难以生成完整的钝化膜。另外, 弥散分布的弱阴极相 $\text{Mg}_{21}\text{Ga}_5\text{Hg}_3$ 可调节与基体间的电位差, 控制副反应的程度在一定范围内, 使之更适合用作高能量的海水激活电池的阳极材料。

综上所述, Zn 的添加有助于形成细小均匀合金晶粒, Al 的添加则可形成弱阴极相 $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$, 其

连续分布时可作为腐蚀的屏障而提高基体的耐蚀性; 添加的 Al 和 Pb 间有相互协同的作用, 可以促进氧化膜以薄且多孔的 $2\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{Al}(\text{OH})_3$ 形式脱落, 增强了基体的活性溶解; 添加的 Ga 和 Hg 可通过溶解-再沉积机制使阳极表面难以形成连续、致密的钝化膜, 加速了放电产物的剥落。因此, Mg-Al-Zn 系主要服务于小功率的民用设备, 而 Mg-Al-Pb、Mg-Hg-Ga 系则可用于大功率的军用设备。此外, 进一步的合金化也是基于这一思路, 从形成的第二相的电位、尺寸、分布的角度出发, 来具体讨论镁合金阳极的活化机理和放电表现。

3.2 热处理

热处理类型主要包括固溶处理、塑性变形后的时效或退火处理。其既可调节镁合金中第二相的尺寸、数量和分布, 同时又对固溶于基体的合金元素产生重要影响, 因此是改善镁阳极放电性能的重要方式。

Feng 等^[64]研究时效对 Mg-8.8%Hg-8%Ga 显微组织和电化学性能的影响, 发现在 $473\ \text{K}$ 时效时, $\text{Mg}_{21}\text{Ga}_5\text{Hg}_3$ 沉淀数量随着时效时间的增长而增多, 时效 $96\ \text{h}$ 可见明显的 $\text{Mg}_{21}\text{Ga}_5\text{Hg}_3$ 相聚集变大, 产生的不均匀的微观结构加速了阳极局部溶解, 使得阳极表面溶解的均匀性降低, 导致最差的耐蚀性与最大的腐蚀电流 ($4.57\ \text{mA}/\text{cm}^2$); 时效时间 $8\ \text{h}$, 时效温度从 $423\ \text{K}$ 提升至 $523\ \text{K}$, $\text{Mg}_{21}\text{Ga}_5\text{Hg}_3$ 相的数量逐渐增多, 大量分散的 $\text{Mg}_{21}\text{Ga}_5\text{Hg}_3$ 相可据溶解-再沉积机制显著提升镁基体的活化溶解。最终可确定经 $473\ \text{K}$ 时效 $8\ \text{h}$ 的 Mg-8.8%Hg-8%Ga 具有最好的综合电化学性能, 其和 AgCl 组装而成的电池比能量可达 $130\ \text{Wh}/\text{kg}$, 优于 $30\ \text{Wh}/\text{kg}$ 的铅酸电池和 $88\ \text{Wh}/\text{kg}$ 的 AP65/AgCl 电池^[65]。

Wang 等^[66]研究热轧制及后续退火对 AP65 放电行为的影响。在此项工作中,在晶界分布的弱阴极相 $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 被当作腐蚀的障碍^[67],先进行的 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 24 h 的均匀化热处理可在保留热力学稳定性高的 Al-Mn 组织的基础上使低熔点的 $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相溶于基体^[68],因此其比铸态有更强的放电活性。紧接着对其进行的多道次热轧制可细化晶粒并显著提高基体成分的均匀性,从而减弱了 $\text{Al}_{11}\text{Mn}_4$ 和 Al_8Mn_4 相与基体构成的电偶腐蚀,进一步促进了 AP65 的均匀溶解。由热轧制产生的大量位错可成为 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 膜的形核地点^[69],覆盖在电极表面并减小电极反应的活性区域,使得轧制态合金的放电电位甚至低于均匀态。最后研究人员又对轧制态的 AP65 进行了 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 退火 4 h ,发现可在维持小晶粒尺寸的前提下减少高密度的位错和孪晶,使得退火态 AP65 较其他合金展现出更强的放电活性。

综上所述,热处理的具体参数(如温度、时间)对合金的显微组织均匀性有着显著的影响,如成分偏析、第二相的析出与分布、晶粒大小和形态等。一般而言,大小均匀、形态规则、数量适中的第二相粒子可使镁合金阳极表现出较好的电化学活性。不恰当的热处理温度或时间都达不到上述目的,为此必须要在充分了解第二相自身的性质和分布情况下进行热处理参数的详尽调整,才能达成镁合金阳极利用效率最大化的目标。

3.3 塑性变形

目前,有关镁阳极的改进措施仍大多专注于合金

化和热处理,有关塑性变形的研究相对较少。事实上由塑性变形造成的晶粒细化、第二相的破碎及重新分布、孪晶和位错的生成、晶粒取向的改变等,都与镁阳极的电化学性能息息相关。

Wu 等^[70]研究 Mg-1.6\%Hg-2\%Ga 在不同轧制厚度下的放电行为,发现第二相的析出情况和轧制程度密切相关。如图 8 所示的背散射电子图像,铸态下 Mg_5Ga_2 相与 $\text{Mg}_{21}\text{Ga}_5\text{Hg}_3$ 相主要沿晶界分布;均匀化处理后,第二相都溶于镁基体;若以 3 m/min 的挤压速率挤压至 2 mm 厚未发现第二相的析出;当轧制至 1.6 mm 厚,可见大量的 Mg_5Ga_2 相析出,随着轧制至 0.35 mm 厚,观察到大量细小的 $\text{Mg}_{21}\text{Ga}_5\text{Hg}_3$ 相沉淀,由此推断大的变形量可诱发 $\text{Mg}_{21}\text{Ga}_5\text{Hg}_3$ 相的析出。通过对比厚度 0.8 mm 与 0.35 mm 样品的透射电子明场像(图 9)还可发现,厚度 0.8 mm 的样品展现了清晰的等轴晶粒且含有少量的位错滑移带,说明其发生了相对完全的动态再结晶;然而存在大量 $\text{Mg}_{21}\text{Ga}_5\text{Hg}_3$ 相的 0.35 mm 厚样品仍有大量的位错滑移带,表明纳米尺寸级的 $\text{Mg}_{21}\text{Ga}_5\text{Hg}_3$ 相可抑制原子扩散和晶界迁移^[71],导致不完全再结晶。电化学测试结果显示,弱阴极相 $\text{Mg}_{21}\text{Ga}_5\text{Hg}_3$ 可充当腐蚀的障碍,因此减弱了 Mg_5Ga_2 相与基体间的电偶腐蚀;轧制产生的变形晶粒和位错等缺陷拥有更大的变形,能更易发生点腐蚀,其不如电偶腐蚀剧烈,因此总体上提升了 0.35 mm 厚样品的耐蚀性。在电流密度为 180 mA/cm^2 、 3.5% NaCl 溶液中放电时测得的 0.35 mm 厚 Mg-Hg-Ga 的阳极效率可达 $(88.94\pm 0.33)\%$,高于同等实验条件下挤压态 Mg-Al-Pb-La 的 86.1% ^[72]。

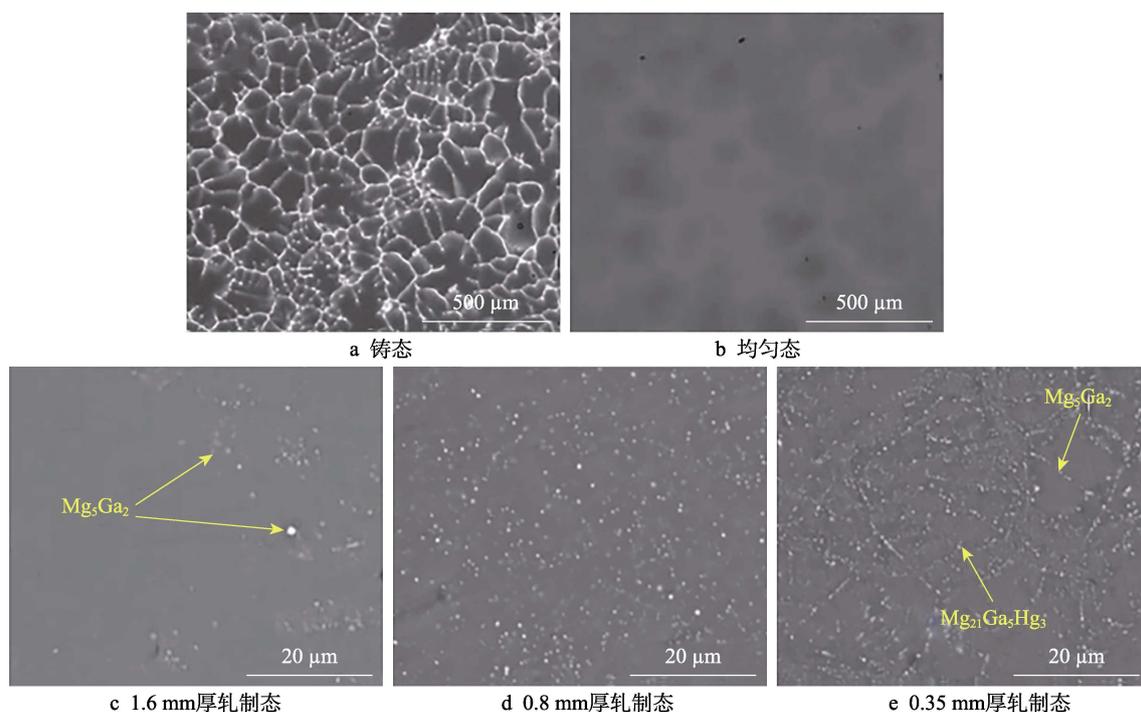


图 8 不同状态下 Mg-Hg-Ga 合金的背散射电子图像^[72]

Fig.8 BSE images of Mg-Hg-Ga alloys in different conditions^[72]: a) as-cast; b) homogenized; c) 1.6 mm-thick rolled; d) 0.8 mm-thick rolled; e) 0.35 mm-thick rolled

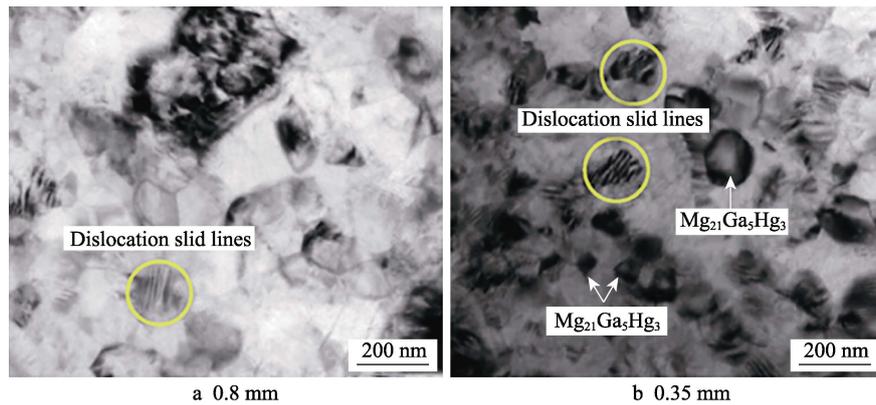


图 9 不同厚度轧制态样品的透射电子明场像^[70]

Fig.9 TEM bright field images of samples with a thickness of 0.8 mm (a) and 0.35 mm (b)^[70]

Wang 等^[73]研究热挤压过程中 Mg-Al-Pb-Re (Ce 和 Y) 的显微结构演变规律和电化学性能之间的关系,发现若仅在 400 °C 固溶 24 h,固溶态 Mg-Al-Pb-Re 的微观结构为更粗大的等轴晶粒 $[(252.1\pm 119.7) \mu\text{m}]$ 和尺寸更大的 γ 相 $[(6.4\pm 3.7) \mu\text{m}]$, 如 Al_2Ce 和 Al_2Y , 加速了自腐蚀的发生并降低了放电电压值。当在 430 °C 热挤压至厚度 15 mm 或 10 mm, 可见明显的晶粒细化和低能量的(0001)晶面, 相较于固溶态抑制了自腐蚀的发生并提升了放电电压值。但同时产生的还有大量的位错堆积以及强阴极相 $\text{Mg}_{0.78}\text{Pb}_{0.22}$, 不可避免地又增强了腐蚀, 降低了电压值, 导致阳极效率仍不

尽如人意。若进一步挤压至厚度 5 mm, 虽然晶粒尺寸略微增大且(0001)取向的晶面密度降低, 但此时位错的增多和强阴极相的活性溶解可显著提升合金的耐蚀性, 使其在 10 mA/cm^2 下的阳极效率达 $(64.1\pm 0.7)\%$, 也更适合作为镁-空气电池阳极。

研究人员还发现塑性变形可造成晶粒形成择优取向, 从而导致在不同方向上电化学行为的差异性。例如 Shi 等^[60]报道的挤压态 AP65 与 AP65-La, 在横截面的径向主要为高能量的(10 $\bar{1}0$)和(10 $\bar{2}0$)晶面, 在挤压方向上为低能量的(0001)晶面(见图 10)。类似地, Wang 等^[73]报道的挤压后的 AP65 镁合金中, 晶

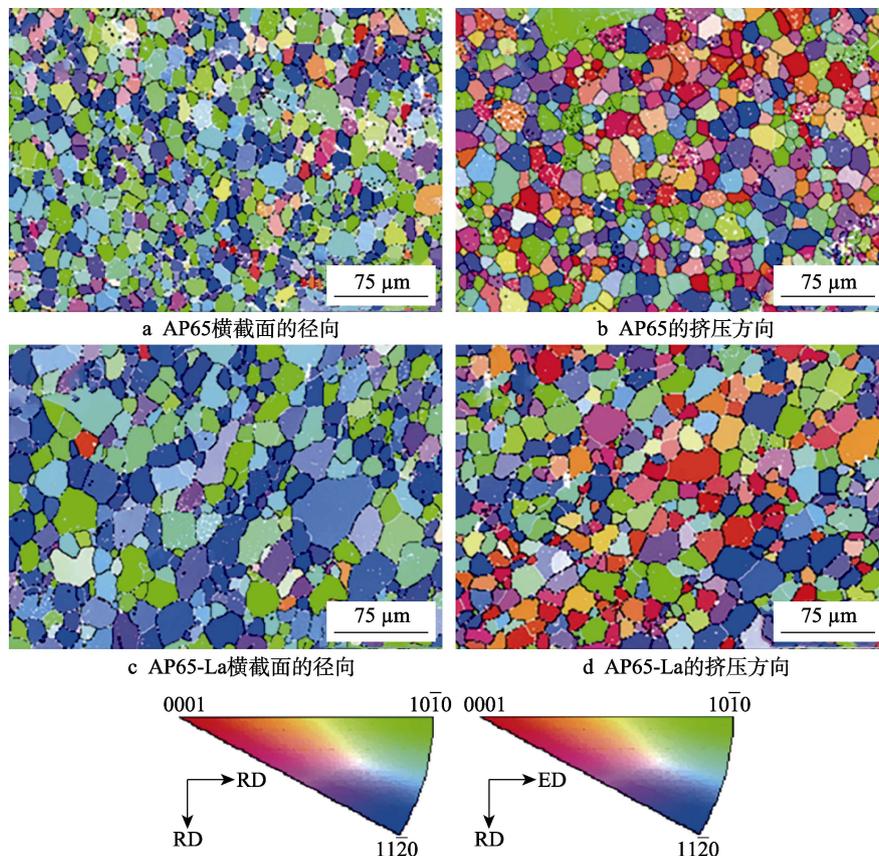


图 10 挤压态合金的晶粒取向图^[60]

Fig.10 Grain orientation maps of the extruded alloys^[60]: a) AP65 along the radial direction of transverse section; b) AP65 along the extrusion direction; c) AP65-La along the radial direction of transverse section; d) AP65-La along the extrusion direction

粒可形成更强的{0001}织构。一般来说,密排面(0001)晶面表面能低,水合质子在密排面上的得电子能力不如高能量的(10 $\bar{1}$ 0)和(10 $\bar{2}$ 0)晶面,因此低表面能的密排面具有更好的耐蚀性^[74];而高能量晶面往往在提升放电活性上有更显著的作用。

通常来说,塑性变形过程中生成的细小晶粒、均匀的基体成分有利于腐蚀产物剥落,镁合金放电电位的负移,维持电极平稳的放电过程。随着变形程度的增加,还会造成第二相颗粒的析出或进一步溶解,同样对镁合金的电化学性能有着不可忽略的影响。此

外,塑性变形中增加的位错、孪晶等晶体缺陷,可作为钝化膜的形核地点,导致放电活性降低。通常采用的措施是在较低温度下进行退火处理,在降低缺陷密度的基础上维持晶粒细小的尺寸,使得镁合金具备更优的放电表现。另外,一些文献还表明塑性变形可导致晶粒的择优取向,拥有低能量的{0001}晶面有更好的腐蚀抗力,而高能量的晶面往往更容易获得电子,拥有更大的放电活性。所以,根据实际使用条件合理选择适当的冷热加工工艺是必要的。表1为在上述所提常见镁合金系的基础上所做的改进方式及性能提升的总结。

表1 常见镁合金系的改进方式及性能提升

Tab.1 Improvement methods and performance enhancements of the above-mentioned common magnesium alloy series

Composition	Heat treatment	Plastic deformation	Utilization efficiency/%	Power density/(mW·cm ⁻²)	Specific capacity/(mAh·g ⁻¹)	References
Mg-Al-Zn-In	385 °C, 24 h homogenization			77.2		[52]
Mg-Al-Zn-(Ca,Sm,La)	420 °C, 12 h homogenization	350 °C hot extrusion	61.9		1 381	[53]
Mg-Al-Zn-Gd	420 °C, 12 h homogenization	350 °C hot extrusion			1 271	[54]
Mg-Al-Pb-Ce			74.7±0.4			[59]
Mg-Al-Pb-La	330 °C, 16 h+420, 2 h homogenization	450 °C, 18 h hot extrusion		260.8		[60]
Mg-Al-Pb	400 °C, 24 h homogenization +150 °C, 4 h annealing	400 °C hot rolling	84.7±1.0			[66]
Mg-Al-Pb-(Ce,Y)	400 °C, 24 h homogenization	430 °C hot extrusion	64.1±0.5			[73]
Mg-Hg-Ga	500 °C, 24 h homogenization +200 °C, 8 h aging					[64]
Mg-Hg-Ga	400 °C, 24 h homogenization	400 °C, 1 h hot rolling	87.16±0.78		1 903	[70]

4 总结与展望

随着社会的日益进步,镁电池作为一种环境友好型的高性能电源,特别是在中性盐溶液或海水电解质中得到了越来越广泛的应用。针对镁合金存在的自腐蚀严重、放电活性不足、阳极利用率不高的问题,都可通过合金化、热处理和塑性变形去改善。尽管如此,目前关于海水电池用镁合金阳极仍存在以下不足和改进方向。

1) 合金元素及其含量,以及不同合金元素之间的交互作用有待进一步澄清。未来的发展也应在现有合金系的基础上更多地关注其他合金元素的添加,如Bi、In、Ca等,只有深入研究这些元素的作用机理,才能进一步提高镁阳极的利用效率。

2) 热处理及塑性变后第二相形貌、数量和分布的演变,以及位错密度、晶粒尺寸和取向的改变等对电化学性能的影响缺乏系统的研究。

3) 镁阳极在实际应用领域中的电化学动力学特征、电极表面的微观电化学过程等仍缺乏深入的理论探讨,这也是制约镁阳极实现跨越性发展的根本原因。

今后的研究应在充分地了解不同合金元素的作用机理上,去选择更合适的热处理和塑性变形参数,

从而进一步提高镁合金阳极的放电表现。针对一些高放电活性的镁合金存在的重金属污染问题,开发更加环保的镁阳极材料也是今后的研究方向。

参考文献:

- [1] KIM J G, JOO J H, KOO S J. Development of High-Driving Potential and High-Deficiency Mg-Based Sacrificial Anodes for Cathodic Protection[J]. Materials Science, 2000, 19(6): 477-479.
- [2] 王乃光, 王日初, 余琨, 等. 合金化及热处理对镁合金阳极材料组织及性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2009, 19(1): 38-43.
WANG Nai-guang, WANG Ri-chu, YU Kun, et al. Effect of Alloying and Heat Treatment on Electrochemical Behavior of Mg Anode[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2009, 19(1): 38-43.
- [3] 冯艳, 王日初, 彭超群. 海水电池用镁阳极的研究与应用[J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(2): 259-268.
FENG Yan, WANG Ri-chu, PENG Chao-qun. Researches and Applications of Magnesium Anode Materials in Seawater Battery[J]. The Chinese Journal of Nonferrous

- Metals, 2011, 21(2): 259-268.
- [4] HASVOLD Ø, STØRKERSEN N. Electrochemical Power Sources for Unmanned Underwater Vehicles Used in Deep Sea Survey Operations[J]. Journal of Power Sources, 2001, 96(1): 252-258.
- [5] KAKIBE T, HISHII J Y, YOSHIMOTO N, et al. Binary Ionic Liquid Electrolytes Containing Organo-Magnesium Complex for Rechargeable Magnesium Batteries[J]. Journal of Power Sources, 2012, 203: 195-200.
- [6] MINÁRIK P, KRÁL R, JANEČEK M. Effect of ECAP Processing on Corrosion Resistance of AE21 and AE42 Magnesium Alloys[J]. Applied Surface Science, 2013, 281: 44-48.
- [7] ALASUBRAMANIAN R, VELUCHAMY A, VENKAT-
AKRISHNAN N. Gasometric Corrosion-Rate Studies of Magnesium Alloy in Magnesium Batteries[J]. Journal of Power Sources, 1994, 52(2): 305-308.
- [8] 孙丽美, 曹殿学, 王贵领, 等. 作为水下电源的金属半燃料电池[J]. 电源技术, 2008, 32(5): 339-342.
SUN Li-mei, CAO Dian-xue, WANG Gui-ling, et al. Metal Semi-Fuel Cells for Underwater Power Source[J]. Chinese Journal of Power Sources, 2008, 32(5): 339-342.
- [9] 杨维谦, 杨少华, 孙公权, 等. 镁燃料电池的发展及应用[J]. 电源技术, 2005, 29(3): 182-186.
YANG Wei-qian, YANG Shao-hua, SUN Gong-quan, et al. Development and Application of Magnesium Fuel Cell[J]. Chinese Journal of Power Sources, 2005, 29(3): 182-186.
- [10] SONG Guang-ling, SHI Zhi-ming. Corrosion Mechanism and Evaluation of Anodized Magnesium Alloys[J]. Corrosion Science, 2014, 85: 126-140.
- [11] ZENG Rong-chang, ZHANG Fen, LAN Zi-dong, et al. Corrosion Resistance of Calcium-Modified Zinc Phosphate Conversion Coatings on Magnesium-Aluminium Alloys[J]. Corrosion Science, 2014, 88: 452-459.
- [12] HIRSCH J, AL-SAMMAN T. Superior Light Metals by Texture Engineering: Optimized Aluminum and Magnesium Alloys for Automotive Applications[J]. Acta Materialia, 2013, 61(3): 818-843.
- [13] ATRENS A, LIU Ming, ZAINAL N I. Corrosion Mechanism Applicable to Biodegradable Magnesium Implants[J]. Materials Science and Engineering: B, 2011, 176(20): 1609-1636.
- [14] AURBACH D, SURESH G, LEVI E, et al. Progress in Rechargeable Magnesium Battery Technology[J]. Advanced Materials, 2007, 19(23): 4260-4267.
- [15] ZHANG Tian-ran, TAO Zhan-liang, CHEN Jun. Magnesium-Air Batteries: From Principle to Application[J]. Mater Horiz, 2014, 1(2): 196-206.
- [16] WANG Nai-guang, WANG Ri-chu, PENG Chao-qun, et al. Enhancement of the Discharge Performance of AP65 Magnesium Alloy Anodes by Hot Extrusion[J]. Corrosion Science, 2014, 81: 85-95.
- [17] DENG Min, HÖCHE D, LAMAKA S V, et al. Mg-Ca Binary Alloys as Anodes for Primary Mg-Air Batteries[J]. Journal of Power Sources, 2018, 396: 109-118.
- [18] LIU Xuan, XUE Ji-lai, ZHANG Dan. Electrochemical Behaviors and Discharge Performance of the As-Extruded Mg-1.5wt.%Ca Alloys as Anode for Mg-Air Battery[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 790: 822-828.
- [19] UDHAYAN R, MUNIYANDI N, MATHUR P B. Studies on Magnesium and Its Alloys in Battery Electrolytes[J]. British Corrosion Journal, 1992, 27(1): 68-71.
- [20] 王树宗. 鱼雷动力电池技术发展水平概述[J]. 海军工程学院学报, 1994, 6(1): 95-102.
WANG Shu-zong. Summary of Development of Torpedo Propulsion Technique[J]. Journal of the Naval Academy of Engineering, 1994, 6(1): 95-102.
- [21] WANG Nai-guang, WANG Ri-chu, PENG Chao-qun, et al. 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.
- [22] KOONTZ R F, LUCERO R D. Handbook of Batteries[M]. New York: McGraw-Hill, 2002.
- [23] 王乃光. AP65 镁合金在氯化钠溶液中电化学行为研究[D]. 长沙: 中南大学, 2013.
WANG Nai-guang. Research on Electrochemical Behavior of AP65 Magnesium Alloy in Sodium Chloride Solution[D]. Changsha: Central South University, 2013.
- [24] 宋玉苏, 王树宗. 海水电池研究及应用[J]. 鱼雷技术, 2004, 12(2): 4-8.
SONG Yu-su, WANG Shu-zong. Research and Application of Seawater Battery[J]. Torpedo Technology, 2004, 12(2): 4-8.
- [25] 姜忆初. 电动鱼雷用动力电源及其发展方向[J]. 船电技术, 2005, 25(5): 46-48.
JIANG Yi-chu. Electric Power Sources Used in Electric Torpedo and Its Development Trends[J]. Marine Electric & Electric Technology, 2005, 25(5): 46-48.
- [26] 殷立勇, 黄锐妮, 周威, 等. 镁系列海水电池中影响析氢因素分析[J]. 电源技术, 2011, 35(5): 534-536.
YIN Li-yong, HUANG Rui-ni, ZHOU Wei, et al. Analyse of Hydrogen Evolution in Magnesium-Base Alloy Seawater Battery[J]. Chinese Journal of Power Sources, 2011, 35(5): 534-536.
- [27] 林亚青. 镁海水电池用镁合金阳极材料的研究[D]. 天津: 天津大学, 2015.
LIN Ya-qing. Investigations on the Magnesium Alloy Anodic Materials Used for Seawater Batteries[D]. Tianjin: Tianjin University, 2015.
- [28] HASVOLD Ø, LIAN T, HAAKAAS E, et al. A Long-Range, Autonomous Underwater Vehicle Using Magne-

- sium Fuel and Oxygen from the Sea[J]. *Journal of Power Sources*, 2004, 136(2): 232-239.
- [29] WILCOCK W S D, KAUFFMAN P C. Development of a Seawater Battery for Deep-Water Applications[J]. *Journal of Power Sources*, 1997, 66(1-2): 71-75.
- [30] LINDEN D, REDDY T B. *Handbook of Batteries*[M]. New York: McGraw-Hill, 2001.
- [31] MEDEIROS M G, DOW E G. Magnesium-Solution Phase Catholyte Seawater Electrochemical System[J]. *Journal of Power Sources*, 1999, 80(1-2): 78-82.
- [32] MEDEIROS M G, BESSETTE R R, DESCHENES C M, et al. Optimization of the Magnesium-Solution Phase Catholyte Semi-Fuel Cell for Long Duration Testing[J]. *Journal of Power Sources*, 2001, 96(1): 236-239.
- [33] BESSETTE R R, MEDEIROS M G, PATRISSI C J, et al. Development and Characterization of a Novel Carbon Fiber Based Cathode for Semi-Fuel Cell Applications[J]. *Journal of Power Sources*, 2001, 96(1): 240-244.
- [34] DENG Min, WANG Lin-qian, HÖCHE D, et al. Clarifying the Decisive Factors for Utilization Efficiency of Mg Anodes for Primary Aqueous Batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2019, 441: 227201.
- [35] LAMAKA S V, VAGHEFINAZARI B, MEI Di, et al. Comprehensive Screening of Mg Corrosion Inhibitors[J]. *Corrosion Science*, 2017, 128: 224-240.
- [36] 宋雨来, 刘耀辉, 朱先勇, 等. 压铸镁合金腐蚀行为研究进展[J]. *铸造*, 2007, 56(1): 36-40.
SONG Yu-lai, LIU Yao-hui, ZHU Xian-yong, et al. Advance in Studies on Corrosion Behavior of Die-Casting Magnesium Alloys[J]. *Foundry*, 2007, 56(1): 36-40.
- [37] FENG Yan, WANG Ri-chu, PENG Chao-qun, et al. Aging Behaviour and Electrochemical Properties in Mg-4.8Hg-8Ga (wt.%) Alloy[J]. *Corrosion Science*, 2010, 52(10): 3474-3480.
- [38] 冯艳. Mg-Hg-Ga 阳极材料合金设计及性能优化[D]. 长沙: 中南大学, 2009.
FENG Yan. Alloy Design and Properties Optimization of Mg-Hg-Ga Anode Materials[D]. Changsha: Central South University, 2009.
- [39] SONG G L, ATRENS A. Corrosion Mechanisms of Magnesium Alloys[J]. *Advanced Engineering Materials*, 1999, 1(1): 11-33.
- [40] ESMAILY M, SVENSSON J E, FAJARDO S, et al. Fundamentals and Advances in Magnesium Alloy Corrosion[J]. *Progress in Materials Science*, 2017, 89: 92-193.
- [41] TAHERI M, KISH J R, BIRBILIS N, et al. Towards a Physical Description for the Origin of Enhanced Catalytic Activity of Corroding Magnesium Surfaces[J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 116: 396-403.
- [42] FAJARDO S, GLOVER C F, WILLIAMS G, et al. The Source of Anodic Hydrogen Evolution on Ultra High Purity Magnesium[J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 212: 510-521.
- [43] MCNULTY R E, HANAWALT J D. Some Corrosion Characteristics of High Purity Magnesium Alloys[J]. *Transactions of the Electrochemical Society*, 1942, 81(1): 423.
- [44] LYSNE D, THOMAS S, HURLEY M F, et al. On the Fe Enrichment during Anodic Polarization of Mg and Its Impact on Hydrogen Evolution[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2015, 162(8): C396-C402.
- [45] BIRBILIS N, CAIN T, LAIRD J S, et al. Nuclear Microprobe Analysis for Determination of Element Enrichment Following Magnesium Dissolution[J]. *ECS Electrochemistry Letters*, 2015, 4(10): C34-C37.
- [46] FAJARDO S, FRANKEL G S. Effect of Impurities on the Enhanced Catalytic Activity for Hydrogen Evolution in High Purity Magnesium[J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 165: 255-267.
- [47] FAJARDO S, GLOVER C F, WILLIAMS G, et al. The Evolution of Anodic Hydrogen on High Purity Magnesium in Acidic Buffer Solution[J]. *Corrosion*, 2017, 73(5): 482-493.
- [48] FRANKEL G S, FAJARDO S, LYNCH B M. Introductory Lecture on Corrosion Chemistry: A Focus on Anodic Hydrogen Evolution on Al and Mg[J]. *Faraday Discussions*, 2015, 180: 11-33.
- [49] 宋光铃. 镁合金腐蚀与防护[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
SONG Guang-ling. *Corrosion and Protection of Magnesium*[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006.
- [50] FAJARDO S, FRANKEL G S. A Kinetic Model Explaining the Enhanced Rates of Hydrogen Evolution on Anodically Polarized Magnesium in Aqueous Environments[J]. *Electrochemistry Communications*, 2017, 84: 36-39.
- [51] 王萍, 李建平, 郭永春, 等. Zn 对 Mg-Al-Pb-Zn 系镁阳极材料组织结构及电化学性能的影响[J]. *硅酸盐学报*, 2011, 39(12): 1988-1992.
WANG Ping, LI Jian-ping, GUO Yong-chun, et al. Effects of Zinc on Microstructure and Electrochemistry Properties of Mg-Al-Pb-Zn Magnesium Alloys Anode Materials[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2011, 39(12): 1988-1992.
- [52] LI Jia-run, ZHANG Bin-bin, WEI Qin-yi, et al. Electrochemical Behavior of Mg-Al-Zn-in Alloy as Anode Materials in 3.5wt.% NaCl Solution[J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 238: 156-167.
- [53] LIU Xuan, XUE Ji-lai, ZHANG Peng-ju, et al. Effects of the Combinative Ca, Sm and La Additions on the Electrochemical Behaviors and Discharge Performance of the As-Extruded AZ91 Anodes for Mg-Air Batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2019, 414: 174-182.

- [54] LIU Xuan, XUE Ji-lai. The Role of Al_2Gd Cuboids in the Discharge Performance and Electrochemical Behaviors of AZ31-Gd Anode for Mg-Air Batteries[J]. *Energy*, 2019, 189: 116314.
- [55] LIU Xuan, GUO Zhi-chao, XUE Ji-lai, et al. The Role of Al_2Ca and $\text{Al}_2(\text{Sm}, \text{Ca}, \text{La})$ Particles in the Microstructures and Electrochemical Discharge Performance of As-Extruded Mg-3wt.%Al-1wt.%Zn-Based Alloys for Primary Mg-Air Batteries[J]. *International Journal of Energy Research*, 2019, 43(9): 4569-4579.
- [56] FENG Yan, XIONG Wen-hui, ZHANG Jun-chang, et al. Electrochemical Discharge Performance of the Mg-Al-Pb-Ce-Y Alloy as the Anode for Mg-Air Batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(22): 8658-8668.
- [57] 王乃光, 王日初, 彭超群, 等. 镁阳极在海水激活电池中的应用[J]. *中国有色金属学报*, 2016, 26(5): 1034-1044.
WANG Nai-guang, WANG Ri-chu, PENG Chao-qun, et al. Application of Magnesium Anodes in Seawater Activated Batteries[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2016, 26(5): 1034-1044.
- [58] WANG Nai-guang, WANG Ri-chu, PENG Chao-qun, et al. Influence of Aluminium and Lead on Activation of Magnesium as Anode[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2010, 20(8): 1403-1411.
- [59] FENG Yan, LIU Li, WANG Ri-chu, et al. Microstructures and Electrochemical Corrosion Properties of Mg-Al-Pb and Mg-Al-Pb-Ce Anode Materials[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2016, 26(5): 1379-1387.
- [60] SHI Yin-chun, PENG Chao-qun, FENG Yan, et al. Enhancement of Discharge Properties of an Extruded Mg-Al-Pb Anode for Seawater-Activated Battery by Lanthanum Addition[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 721: 392-404.
- [61] ROBSON J D, HENRY D T, DAVIS B. Particle Effects on Recrystallization in Magnesium-Manganese Alloys: Particle-Stimulated Nucleation[J]. *Acta Materialia*, 2009, 57(9): 2739-2747.
- [62] FENG Yan, WANG Ri-chu, YU Kun, et al. Activation of Mg-Hg Anodes by Ga in NaCl Solution[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 473(1-2): 215-219.
- [63] ZHAO Jun, YU Kun, HU Ya-nan, et al. Discharge Behavior of Mg-4wt.%Ga-2wt.%HG Alloy as Anode for Seawater Activated Battery[J]. *Electrochimica Acta*, 2011, 56(24): 8224-8231.
- [64] FENG Yan, WANG Ri-chu, PENG Chao-qun. Influence of Aging Treatments on Microstructure and Electrochemical Properties in Mg-8.8Hg-8Ga Alloy[J]. *Intermetallics*, 2013, 33: 120-125.
- [65] HIROI M. Pressure Effects on the Performance and the E. M. F. of the Mg-AgCl Seawater Battery[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 1980, 10(2): 203-211.
- [66] WANG Nai-guang, WANG Ri-chu, PENG Chao-qun, et al. Effect of Hot Rolling and Subsequent Annealing on Electrochemical Discharge Behavior of AP65 Magnesium Alloy as Anode for Seawater Activated Battery[J]. *Corrosion Science*, 2012, 64: 17-27.
- [67] BEN-HAROUSH M, BEN-HAMU G, ELIEZER D, et al. The Relation between Microstructure and Corrosion Behavior of AZ80 Mg Alloy Following Different Extrusion Temperatures[J]. *Corrosion Science*, 2008, 50(6): 1766-1778.
- [68] YE Hai-zhi, LIU Xing-yang. In Situ Formation Behaviors of Al_8Mn_5 Particles in Mg-Al Alloys[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2006, 419(1-2): 54-60.
- [69] SONG Dan, MA Ai-bin, JIANG Jing-hua, et al. Corrosion Behavior of Equal-Channel-Angular-Pressed Pure Magnesium in NaCl Aqueous Solution[J]. *Corrosion Science*, 2010, 52(2): 481-490.
- [70] WU Jun-liang, WANG Ri-chu, FENG Yan, et al. Effect of Hot Rolling on the Microstructure and Discharge Properties of Mg-1.6wt.%Hg-2wt.%Ga Alloy Anodes[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 765: 736-746.
- [71] BRIMHALL J L, KLEIN M J, HUGGINS R A. Influence of a Finely Dispersed Second Phase on Recrystallization[J]. *Acta Metallurgica*, 1966, 14(4): 459-466.
- [72] SHI Yin-chun, PENG Chao-qun, FENG Yan, et al. Microstructure and Electrochemical Corrosion Behavior of Extruded Mg-Al-Pb-La Alloy as Anode for Seawater-Activated Battery[J]. *Materials & Design*, 2017, 124: 24-33.
- [73] WANG Nai-guang, LI Wen-ping, HUANG Yi-xiang, et al. Wrought Mg-Al-Pb-RE Alloy Strips as the Anodes for Mg-Air Batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2019, 436: 226855.
- [74] XIE Qiu-yuan, MA Ai-bin, JIANG Jing-hua, et al. Effects of Microstructure Evolution on Discharge Properties of AZ31 Alloy as Anode for Seawater Battery[J]. *Materials and Corrosion*, 2020, 71(9): 1462-1472.

责任编辑: 万长清