



镁阳极在海水激活电池中的应用

王乃光, 王日初, 彭超群, 冯 艳, 邓 敏, 张俊昌

(中南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410083)

摘 要: 金属镁拥有较负的标准电极电位(-2.37 V (相对于标准氢电极))、较大的理论比容量($2.2\text{ A}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$)和较小的相对密度(1.74 g/cm^3), 是一种极具应用前景的海水激活电池阳极材料。概述近几年国内外镁阳极在不同类型海水激活电池中的应用, 针对放电过程中金属镁存在的腐蚀产物剥落困难、析氢副反应严重和金属颗粒脱落等问题, 探讨合金化、热处理和塑性变形等改性措施对镁阳极电化学性能的影响, 为高性能镁阳极材料的制备提供理论依据, 同时指出未来镁阳极材料的研究方向。

关键词: 镁阳极; 放电活性; 阳极利用率; 合金化; 海水激活电池

中图分类号: TG174.4

文献标志码: A

作为海洋大国, 我国拥有较长的海岸线和丰富的海洋资源。因此, 海防建设和海洋资源的开发利用对于和平崛起和可持续发展的国家战略具有重要意义。随着海洋经济和海防建设的发展, 海洋环境下工作的电源必将受到重视。各种水下设备, 如电动鱼雷、海洋环境监测仪、水下自主潜器、海洋浮标、声纳和应急灯等, 都离不开电源^[1-5]。海水激活电池作为一种新型电源, 采用活泼金属作为阳极, 依靠金属阳极在海水中的活化溶解提供电流^[2-3, 6-7]。该电池不需携带电解液, 因而具备较高的能量密度、较长的储存时间和较好的安全性, 在水下设备中已得到广泛应用^[4-5, 8-9]。

由于金属阳极在提高电池电压和抑制电池自放电方面发挥着重要作用^[3, 7, 9], 选择合适的金属作为阳极对海水激活电池性能的提高至关重要。金属镁具有较负的电极电位(-2.37 V (相对于标准氢电极))、较大的理论比容量($2.2\text{ A}\cdot\text{h/g}$)和较小的相对密度(1.74 g/cm^3)^[8-12], 是一种极具潜力的阳极材料。因此, 理论上镁阳极能在很负的电位下工作, 且单位质量的镁能输送较多的电子形成电流。但在实际使用过程中, 以下因素制约着镁的优异放电性能:

1) 镁表面通常被放电产物氢氧化镁覆盖, 导致活性反应面积减小、电位正移^[1, 8-11];

2) 镁在腐蚀性电解液中易发生严重的析氢副反应(即自放电), 导致阳极利用率降低、实际比容量减小^[1, 8-9, 13];

3) 大量金属颗粒从镁表面脱落, 同样造成阳极利用率和实际比容量的损失^[8-9, 14-15]。

因此, 加速放电产物剥落、促进电极均匀溶解并抑制析氢副反应成为提高镁阳极电化学性能的关键^[16]。由于镁阳极的性能主要取决于自身的化学成分和显微组织特征^[6-7, 17], 可通过改变化学成分和显微组织实现阳极材料性能的提高。目前主要途径有以下几个:

1) 以合金化的方式往镁中添加合金元素, 如锂、铝、锌、锰、铅、铈、稀土、汞和镓等^[1, 3, 12, 18-24], 依靠合金元素加速放电产物剥落并抑制析氢副反应;

2) 通过均匀化退火、固溶和时效等热处理制度改变第二相的形貌、数量和分布^[14, 25-28], 促进镁阳极均匀溶解并减小析氢自腐蚀;

3) 通过轧制和挤压等塑性变形制度控制镁阳极的位错密度、晶粒尺寸和取向以及第二相特征^[6-9, 29], 改善其腐蚀电化学性能。

上述改性措施能使镁阳极在具备较负放电电位的同时拥有较高的阳极利用率, 适合用在一系列不同类型海水激活电池中。

1 不同类型海水激活电池

海水激活电池开发于20世纪40年代, 当时主要应用于军事领域^[2]。该电池通常采用镁及其合金作为

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51401243, 51101171); 中国博士后科学基金特别资助项目(2015T80883); 中国博士后科学基金面上资助项目(2014M552151)

收稿日期: 2015-05-06; **修订日期:** 2016-03-24

通信作者: 王日初, 教授, 博士; 电话: 13973121940; E-mail: wr910103@163.com

阳极活性物质,海水作为电解液,按实际使用需求在不同电流密度下工作,且具有不同的服役周期^[7, 16, 30-31]。根据阴极活性物质的类型,海水激活电池可分为镁/金属氯化物电池、镁/海水溶解氧电池、镁/过氧化氢电池和镁/空气燃料电池等^[1, 3, 15, 32-35]。

1.1 镁/金属氯化物电池

以金属氯化物作为阴极活性物质的海水激活电池主要有镁/氯化银电池、镁/氯化亚铜电池和镁/氯化铅电池^[1, 3, 32-34]。这些电池的共同特点是具有较大的阴极电流密度,能提供较高的功率但服役周期相对较短^[36]。其中,镁/氯化银电池由美国贝尔实验室设计^[2-3],主要应用在英国 Sting Ray 鱼雷、意大利 A244 鱼雷和美国 MK44 鱼雷中^[3, 32, 37]。该电池的工作电流密度大、放电平稳且去极化效果较好、适用的温度范围较广、能量密度高达 88 W·h/kg,且不使用时能在干燥环境中储存长达 5 年^[2, 3, 37],但由于阴极消耗贵金属银导致其造价较高。镁/氯化亚铜电池由前苏联开发^[2, 3, 37],以造价相对低廉的氯化亚铜作为阴极,通过添加氯化亚锡并通氯气防止阴极氧化^[2, 37]。李林等^[38]研究氯化亚锡添加剂对海水电池用氯化亚铜阴极微观结构和电化学性能的影响,发现氯化锡含量的增加可使氯化亚铜晶粒变细、电极致密性和活性物质利用率均提高。薄长明等^[39]报道熔炼工艺对氯化亚铜电极性能的影响,结果表明,采用双层熔炼炉制备的氯化亚铜较为致密,采用单层熔炼炉制备的氯化亚铜激活时间更短,电极利用率更高。

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作为阴极,利用海水中溶解的氧作为阴极活性物质^[30, 36, 40]。因此,电池的阴极电流密度较小,难以满足大功率水下设备的需求。目前,镁/海水溶解氧电池主要用在一些功率小且服役时间长的水下设备中。HASVOLD 等^[30]研制出一种长距离行驶的水下自主潜器,该潜器利用镁/海水溶解氧电池作为动力电源,能以 2 m/s 的速度一次行驶 2963.2 km,且具有 133 W 的功率。在我国,镁/海水溶解氧电池主要作为电源用在海底监控设备、浮标和航标灯中。

1.3 镁/过氧化氢电池

镁/过氧化氢电池采用负载贵金属催化剂的惰性电极作为阴极,利用过氧化氢作为阴极活性物质,因而具有较大的阴极电流密度^[15],主要作为电源用在低速度、长时间行驶的潜艇中^[41-42]。MEDEIROS 等^[41]

的研究结果表明,镁/过氧化氢电池的性能主要取决于电解液流速、过氧化氢浓度、工作电流密度和工作温度。此外,阴极材料对电池的性能也有很大影响,当采用附着钯和铱的镍箔作为阴极时,电池在 25 mA/cm² 电流密度下具有 1.3 V 的电压;当采用附着钯和铱的二维碳电极作为阴极时,该电压可达到 1.5 V^[42]。

1.4 镁/空气燃料电池

镁/空气燃料电池利用镁阳极和析氢阴极组装在一起构成氢气发生器,通过阳极在海水中的腐蚀溶解产生氢气作为燃料,空气中的氧气充当阴极活性物质^[35]。该电池具有类似燃料电池的工作原理,且阳极材料的利用不受析氢副反应限制,因而具备较高的氢气生成率。HAHN 等^[35]采用 AZ31 镁合金轧制板材作为阳极组装镁/空气燃料电池,结果表明该阳极板溶解均匀,其厚度在放电结束后低于 100 μm,氢气生成率高达 80%。利用产生的氢气作为燃料可使电池的实际能量密度达到 1200 W·h/kg,展现出较好的应用前景。通过优化氢气发生器中阴阳极之间的距离将进一步提高电池的放电性能。

2 不同系列的镁阳极材料

不同的阴极活性物质需要采用不同的镁阳极材料与之匹配。通过合金化的方式往镁中添加合金元素是改善镁阳极材料电化学性能的首要途径,目前,已开发出以下几种镁合金作为阳极材料满足不同类型海水激活电池的使用需求。

2.1 Mg-Al-Zn 系

铝能增强镁的耐蚀性,锌则有利于缩短激活时间并促进镁合金均匀溶解^[43]。常见的 Mg-Al-Zn 系合金有 AZ31(Mg-3%Al-1%Zn)、AZ61(Mg-6%Al-1%Zn)、AZ63(Mg-6%Al-3%Zn) 和 AZ91(Mg-9%Al-1%Zn)(质量分数)。这些镁合金的共同特点是放电活性相对较弱,但耐蚀性和抑制自放电的能力较强^[14, 16, 44-45]。因此,Mg-Al-Zn 系合金主要在小电流密度下工作,适合作为阳极用在镁/海水溶解氧电池中为功率小且服役时间长的水下设备提供电源。SONG 等^[46]认为,AZ91 中的 β -Mg₁₇Al₁₂ 相对其腐蚀电化学行为具有双重作用,当 β 相数量较多且在晶界连续分布时,能作为屏障抑制 α -Mg 基体的腐蚀;当 β 相数量较少且在晶界不连续分布时,则主要作为阴极相加速 α -Mg 基体的

腐蚀。此外, AZ91 在大电流密度下放电时, 位于晶界的共晶 α -Mg 基体优先腐蚀; 而在小电流密度下放电时, 位于晶内的初晶 α -Mg 基体优先腐蚀。因此, 小电流密度有利于促进 AZ91 均匀溶解, 通过抑制大块金属颗粒的脱落而提高阳极利用率。HIROI^[45]研究以 AZ61 和 AZ31 作为阳极的海水激活电池的放电性能, 其电压随氯化银利用率的变化情况如图 1 所示。由图 1 可以看出, 以 AZ61 作为阳极时电池的电压比以 AZ31 作为阳极时更高, 后者的内阻在放电后期逐渐增大且波动明显。这一现象可归结为两种阳极材料放电产物的差异。放电结束后, AZ31 表面被泥状的放电产物阻塞, 导致活性反应面积减小; AZ61 的放电产物则呈颗粒状, 与阳极表面的吸附作用较弱, 有利于电解液与阳极表面的充分接触。因此, 与 AZ31 相比 AZ61 更适合作为海水激活电池的阳极材料。

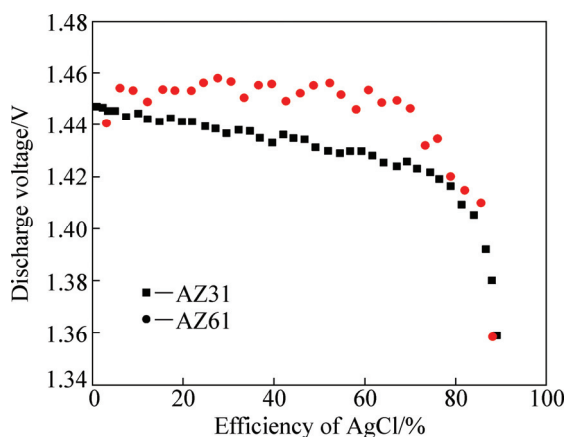


图 1 以 AZ31 和 AZ61 镁合金作为阳极的海水激活电池的放电电压随氯化银利用率的变化关系^[45]

Fig. 1 Discharge voltages of seawater activated batteries with AZ31 and AZ61 anodes as a function of AgCl efficiency^[45]

2.2 Mg-Li 系

锂的化学性质活泼且具有比镁更大的理论比容量。当锂在镁中的质量分数超过 5% 时, 将形成 β -Li 相^[47], 在放电过程中通过优先溶解而活化镁阳极。因此, Mg-Li 系合金与 Mg-Al-Zn 系合金相比, 放电活性较强且理论比容量较大, 适合作为阳极用在镁/过氧化氢电池中为小型潜艇提供动力^[10-11]。吴林^[15]研究 Mg-Li 系合金在氯化钠溶液中的电化学行为, 结果表明: Mg-14%Li 合金的放电活性比 Mg-8.5%Li 合金的强, 但前者由于锂含量高导致析氢自腐蚀严重, 阳极利用率较低。添加铝和锆能抑制 Mg-Li 系合金的析氢副反应, 如 Mg-8%Li-3%Al 和 Mg-8%Li-3%Al-1%Ce 合金的阳极利用率均比 Mg-8.5%Li 合金的高。继续添

加锌和锰能进一步提高合金的电化学性能, 且 Mg-5.5%Li-3%Al-1%Ce-1%Zn-1%Mn 合金具有比 Mg-5.5%Li-3%Al-1%Ce-1%Zn 合金更强的放电活性和更高的阳极利用率, 主要原因是锰可以细化镁合金的晶粒, 从而提高合金的析氢过电位^[10]。以 Mg-5.5%Li-3%Al-1%Ce-1%Zn 和 Mg-5.5%Li-3%Al-1%Ce-1%Zn-1%Mn 合金作为阳极的镁/过氧化氢电池的放电性能如图 2 所示^[10]。由图 2 可以看出, 后者具有更高的电压和更大的功率密度, 是小型潜艇的理想动力电源。

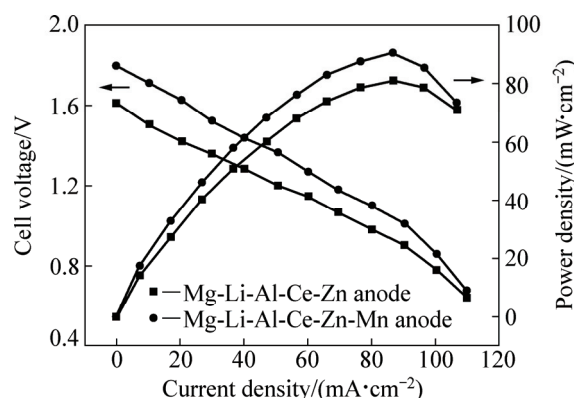


图 2 以 Mg-Li-Al-Ce-Zn 和 Mg-Li-Al-Ce-Zn-Mn 合金作为阳极的镁/过氧化氢电池的电压和功率密度随外加电流密度的变化关系^[10]

Fig. 2 Voltages and power densities of Mg/H₂O₂ batteries with Mg-Li-Al-Ce-Zn and Mg-Li-Al-Ce-Zn-Mn anodes as a function of impressed current density^[10]

2.3 Mg-Hg-Ga 系

汞和镓均具有较高的析氢过电位, 能显著增强镁电极的放电活性并抑制析氢副反应。因此, Mg-Hg-Ga 系合金与其他系列的镁阳极材料相比放电活性更强, 在大电流密度下能提供很负的电位, 主要作为阳极用在镁/氯化亚铜海水激活电池中为俄罗斯 TCЭТ-80 鱼雷提供动力^[3, 37]。冯艳^[48]对 Mg-Hg-Ga 系合金进行成分设计和性能优化, 结果表明, 在该系镁合金中存在 Mg₃Hg、Mg₅Ga₂ 和 Mg₂₁Ga₅Hg₃ 等第二相。其中, Mg₃Hg 呈块状分布且体积较大, 能显著增强镁合金的放电活性同时降低其耐蚀性; Mg₂₁Ga₅Hg₃ 呈细小的颗粒状, 有利于合金耐蚀性的增强。此外, 当第二相与镁基体形成共晶分布于晶界时, 导致合金耐蚀性显著降低; 当第二相以细小的颗粒弥散分布于晶界时, 则能提高合金的耐蚀性并维持一定的放电活性。冯艳^[48]认为 Mg-Hg-Ga 系合金的活化机理属于溶解-再沉积机制, 在放电初期第二相促进镁基体和合金元素溶解。图 3

所示为 Mg-Hg-Ga 系合金在 100 mA/cm^2 电流密度下放电 10 s 后的表面形貌^[22]。由图 3 可以看出,第二相周围的区域已发生腐蚀溶解,导致合金表面附近的溶液中存在浓度较高的 Mg^{2+} 、 Hg^+ 和 Ga^{3+} 离子。其中 Hg^+ 和 Ga^{3+} 离子被镁还原为液态的金属汞和镓沉积在合金表面,能机械剥落放电产物氢氧化镁,对合金起到活化作用。

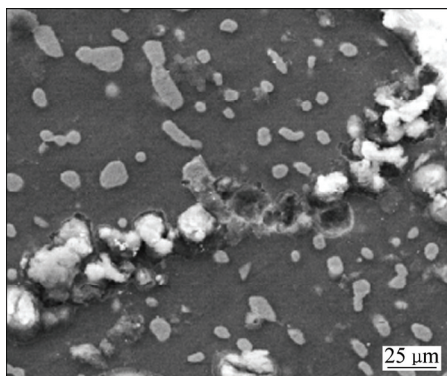


图3 Mg-Hg-Ga 系合金在 100 mA/cm^2 电流密度下放电 10 s 的扫描电镜二次电子像^[22]

Fig. 3 Secondary electron (SE) image of Mg-Hg-Ga alloy after galvanostatic discharge at 100 mA/cm^2 for 10 s^[22]

2.4 Mg-Al-Pb 系

铅具有较高的析氢过电位,能抑制镁阳极的自放电并使电位负移。Mg-Al-Pb 系合金由英国镁电子公司开发,通常在大电流密度下工作且具备较强的放电活性。该系镁合金常见的是 AP65(Mg-6%Al-5%Pb)(质量分数),主要作为阳极用在镁/氯化银电池中为英国 Sting Ray 鱼雷和意大利 A244 鱼雷提供电源^[37]。UDHAYAN 等^[49]采用极化曲线和电化学阻抗谱研究纯镁、AZ31、AZ61 和 AP65 在高氯酸镁水溶液中的电化学行为,发现这些镁及镁合金的电极过程都受活化控制。其中,AP65 在高氯酸镁溶液中拥有较大的交换电流密度,这是由于铅使合金的电位负移所致。WANG 等^[20]研究铝和铅对镁电极放电活性的影响,结果表明: Mg-6%Al-5%Pb 合金的电位明显比 Mg-6%Al 和 Mg-5%Pb 合金的负,表明铝和铅共存能显著增强镁的放电活性。此外, WANG 等^[20]对以上 3 种镁合金的放电产物进行物相鉴定,发现在放电过程中溶解的 Pb^{2+} 离子能促进 Al^{3+} 离子以 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的形式沉积在电极表面,以 $\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot 2 \text{Mg}(\text{OH})_2$ 的形式剥落放电产物,从而加速镁基体的活化溶解。

2.5 Mg-Al-Tl 系

铊具有较高的析氢过电位,且放电过程中溶解的

Tl^{3+} 离子能被镁还原为铊沉积在合金表面,通过机械隔离放电产物而活化镁阳极。Mg-Al-Tl 系合金同样由英国镁电子公司开发,一般在大电流密度下工作且放电活性比 Mg-Al-Pb 系合金更强,主要作为阳极用在镁/氯化银电池中为大功率电动鱼雷提供动力电源^[2]。目前,该系合金应用较多的有 AT61(Mg-6%Al-1%Tl) 和 AT75(Mg-7%Al-5%Tl)(质量分数)。其中,AT61 与 AZ61 相比具有较短的激活时间,主要用来满足短时间、高放电海水激活电池的需求。AT75 的放电产物呈细小的黑色薄片状,能被流动的电解液冲洗到电池外,且具有比 AT61 和 AP65 更好的综合电化学性能。图 4 所示为采用 AT75 和 AP65 镁合金作为阳极的镁/氯化银电池在 310 mA/cm^2 电流密度下的电压-时间曲线^[2]。由图 4 可以看出,AT75 镁合金的电压更高。因此,AT75 与 AP65 相比,更适合作为阳极材料用于大功率海水激活电池。但铊严重污染环境并危害人体健康,需要采取相关措施减小铊的负面影响,如操作过程中采用非吸收性的手套避免与合金直接接触等。

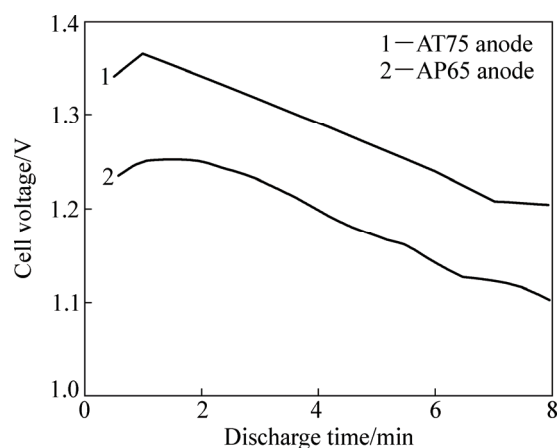


图4 以 AT75 和 AP65 镁合金作为阳极的镁/氯化银电池在 310 mA/cm^2 电流密度下的电压-时间曲线^[2]

Fig. 4 Voltage-time curves of Mg/AgCl batteries with AT75 and AP65 magnesium anodes discharged at 310 mA/cm^2 ^[2]

综上所述,添加铝和锌等合金元素有利于提高镁的耐蚀性,且连续分布于晶界的弱阴极相 $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 能抑制镁合金在小电流密度长时间放电过程中金属颗粒的脱落,从而提高阳极利用率。因此, Mg-Al-Zn 系阳极材料在民用领域有着广泛应用。铅、铊、汞和镓等析氢过电位较大的合金元素通过溶解-再沉积机制加速放电产物的剥落,能显著增强镁阳极在大电流密度下的放电活性,但在小电流密度下,这些元素导致合金因自腐蚀太快而利用率较低^[9, 23]。此外,铅、汞和铊等元素存在毒性,对环境造成污染。但考虑到

这些元素在镁中的含量较低,且 Mg-Hg-Ga、Mg-Al-Pb 和 Mg-Al-Tl 等镁阳极主要用在大功率军用水下设备(如电动鱼雷),使用范围相对较窄且放电时间短,因而对环境的污染相对较小。

3 热处理对镁阳极材料显微组织及电化学性能的影响

热处理能改变镁阳极材料中第二相的形貌、数量和分布,同时对固溶于基体中的合金元素分布也有影响,因而是改善镁阳极材料电化学性能的重要手段。常用的热处理制度主要有均匀化退火、固溶和时效等。

邓姝皓等^[12]采用分级均匀化退火对添加铅、镓、锡和稀土的新型镁阳极材料进行热处理,发现经退火的该镁合金具有较小的枝晶间距和晶粒尺寸,且晶粒大小和镁基体成分都比较均匀。这样的显微组织有利于抑制晶间腐蚀,同时加速放电产物的剥落,导致阳极材料的电位比商用 MB8 和 AZ31 镁合金更负。YUASA 等^[50]研究固溶和时效态 AZ91 镁合金作为电池阳极的放电行为,结果表明时效处理能使 β -Mg₁₇Al₁₂ 相在 AZ91 镁合金中均匀分布,同时消除铝和锌在 β 相周围的偏聚。这一结果导致时效态合金具有较强的耐蚀性和抵抗局部腐蚀的能力,但作为阳极时电池的放电时间缩短。因此,细小弥散分布的 β 相成为 AZ91 活化溶解的障碍,主要原因是缺乏富集铝和锌的 α -Mg 基体。

ANDREI 等^[14]研究均匀化退火对 AZ63 镁合金阳极材料显微组织及腐蚀电化学行为的影响,结果表明,在铸态 AZ63 中存在等轴排列的 β -Mg₁₇Al₁₂ 相,该相均匀分布在晶界和晶内,不能显著加速镁基体的腐蚀^[51]。此外,在等轴排列的 β 相周围还存在共晶的片层状 β 相(见如图 5(a))。经 385 °C 均匀化退火 10 h 后,大量 β 相溶入镁基体(见图 5(b)),合金的组织趋于均匀,但实际比容量减小且阳极利用率下降。因此, β 相对 AZ63 的腐蚀起到保护作用,由于均匀化退火导致 β 相溶解,保护作用消失,阳极性能降低。

FENG 等^[25]研究时效对 Mg-4.8%Hg-8%Ga(质量分数)合金显微组织和电化学行为的影响。发现固溶态合金于 423 K 时效时,在镁基体中析出弥散分布的 Mg₂₁Ga₅Hg₃ 相;在 439 K 时,时效则析出板条状和块状的 Mg₅Ga₂ 相,该相在 506 K 重新溶入镁基体。当 Mg-4.8%Hg-8%Ga(质量分数)合金经 473 K 时效 96 h 时, Mg₂₁Ga₅Hg₃ 和 Mg₅Ga₂ 相的数量增多;但经 473 K 时效 160 h 后,这些第二相的数量减少。第二相的大量析出有利于镁基体的活化溶解,经 473 K 时效 96 h

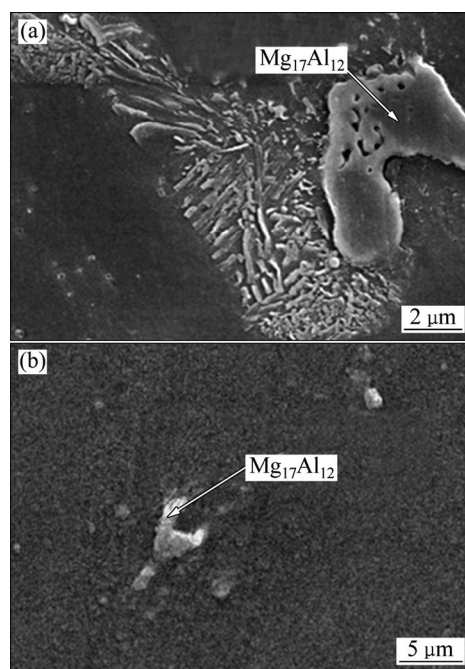


图5 AZ63 镁合金中 β -Mg₁₇Al₁₂ 相的形貌^[14]

Fig. 5 Morphologies of β -Mg₁₇Al₁₂ phase in as-cast AZ63 magnesium alloys before (a) and after (b) homogenization annealing at 385 °C for 10 h^[14]

后, Mg-4.8%Hg-8%Ga(质量分数)合金在 180 mA/cm² 电流密度下拥有-1.935 V(相对于饱和甘汞电极)的放电电位,表现出较强的放电活性;经 473 K 时效 160 h 后,该合金由于第二相的聚集和长大导致微电偶效应增强、耐蚀性减弱。经 473 K 时效 8 h 的 Mg-4.8%Hg-8%Ga 合金则具有较好的综合放电性能。

一般来说,镁阳极材料中的第二相可分为强阴极相和弱阴极相。强阴极相(如 Al₈Mn₅、Mg₂₁Ga₅Hg₃ 和 Mg₅Ga₂ 等)的电极电位显著正于镁基体,能加速放电过程中基体的活化溶解,对放电产物的剥落起到促进作用^[8, 52-54]。采用适当的热处理制度可使这些相以细小弥散的方式均匀分布在镁基体中,从而提高镁阳极在大电流密度下的综合电化学性能;弱阴极相(如 β -Mg₁₇Al₁₂ 和稀土相等)具有较负的电极电位,加速镁基体腐蚀的效果较差。当这些相数量较多且呈网状分布于晶界时,反而抑制镁基体的腐蚀并减小金属颗粒的脱落^[46, 55-56],从而提高小电流密度下的阳极利用率。均匀化退火导致部分弱阴极相(如 Mg₁₇Al₁₂)溶解,可能降低镁阳极在小电流密度下的综合电化学性能。此外,固溶-时效处理能促进 β 相弥散析出并消除合金元素在 α -Mg 相中的不均匀分布,在增强镁阳极耐蚀性的同时缩短其放电时间,不利于提高海水激活电池的工作寿命。因此,研究第二相的形貌和分布对镁

阳极电化学反应的影响首先要了解第二相自身的性质,在此基础上还必须明确合金元素在镁基体中的分布情况。

4 塑性变形对镁阳极材料显微组织及电化学性能的影响

常用的塑性变形主要有轧制和挤压。镁及其合金由于在室温下塑性较差,通常采用热轧和热挤压等方式对其进行变形。经塑性变形后,镁阳极材料的晶粒尺寸细化,晶粒取向和位错密度均发生改变,第二相破碎并在镁基体中重新分布。采用后续退火将进一步影响镁阳极材料的显微组织,所有这一切都与镁阳极材料的腐蚀电化学性能密切相关。

目前,关于塑性变形对镁阳极材料显微组织及电化学反应的影响报道较少,且晶粒尺寸和取向以及位错密度对放电行为的作用机制尚不明确。ZHAO 等^[6]将铸态 AZ31B 镁合金热挤压成 1.5 mm 厚的带材,再将该带材于 400 °C 均匀化退火 24 h,然后将其热轧到不同厚度,研究塑性变形和后续退火对 AZ31B 镁合金显微组织及电化学反应的影响。结果表明:热挤压能细化合金的晶粒,同时改变 β -Mg₁₇Al₁₂ 相的分布。经多次热轧后,晶粒进一步细化,块状的 β 相弥散分布于晶内。电化学测试结果表明:细小而均匀的晶粒有利于提高镁阳极材料的放电电流。热轧态的 AZ31B 镁合金经后续退火 1 h 后,放电电流增大,但放电寿命缩短(见图 6),主要是由于晶粒的尺寸和 β 相的分布在退火过程中已发生改变。随后续退火时间的延长, β 相溶入镁基体,导致镁合金的放电活性减弱。

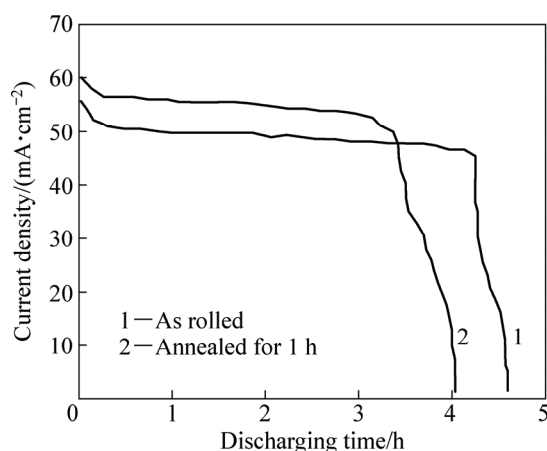


图6 热轧态及热轧后退火1 h的AZ31B镁合金在放电过程中的电流密度-时间曲线^[6]

Fig. 6 Current density-time curves of as-rolled AZ31B magnesium alloys hot-rolled and after annealing for 1 h^[6]

ZHAO 等^[7]研究热轧和后续退火对 Mg-4%Ga-2%Hg 合金显微组织及电化学性能的影响,结果表明,铸态、均匀化退火态、轧制态和后续退火态的 Mg-4%Ga-2%Hg 合金表现出不同的放电行为。铸态合金存在树枝状的显微组织以及分布在晶界和晶内的粗大第二相。该镁合金经 698 K 均匀化退火 16 h 后,在镁基体内仅存在较大的块状第二相 Mg₃Hg 和细小弥散分布的第二相 Mg₂₁Ga₅Hg₃。在 673 K 的热轧过程中, Mg₃Hg 破碎并沿轧制方向分布(见图 7(a))。轧制态合金经 533 K 后续退火 2 h 后,各第二相均匀分布在镁基体中(见图 7(b))。电化学测试结果表明:经热轧和后续退火后合金的腐蚀电位负移且腐蚀电流密度增大。其中后续退火态合金在不同电流密度下都具有比其他状态合金更负的电位和更短的激活时间,表现出较强的放电活性,主要原因是均匀分布的 Mg₂₁Ga₅Hg₃ 相能调节 Mg₃Hg 和镁基体之间的电位偏差,促进阳极材料均匀而迅速溶解。以该后续退火态合金作为阳极的海水激活电池具有 1.451 V 的电压和 147 W·h/kg 的质量能量密度,表现出优异的放电性能。

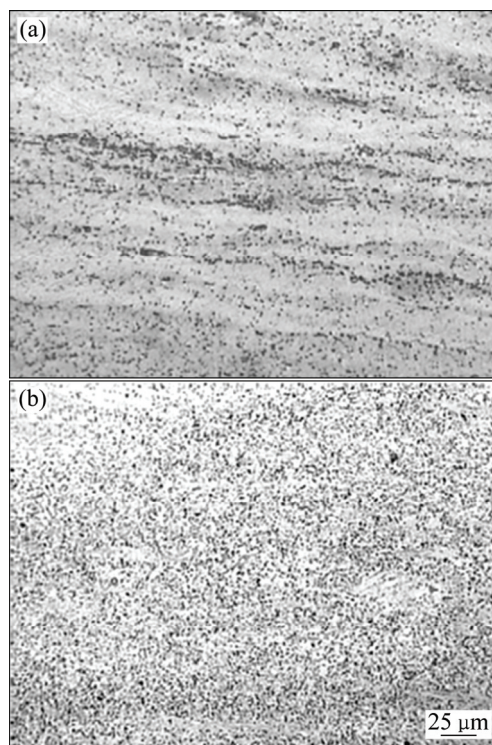


图7 不同状态 Mg-4%Ga-2%Hg 合金的金相照片^[7]

Fig. 7 Optical micrographs of Mg-4%Ga-2%Hg alloys under different conditions: (a) Hot-rolled alloy; (b) Annealed alloy^[7]

WANG 等^[9]研究热挤压过程中 AP65 镁合金显微组织的演变规律与电化学反应之间的内在联系,发现在 450 °C 热挤压时, AP65 已发生较为彻底的动态再

结晶,晶粒显著细化且呈等轴状(见图8)。此外,热挤压导致合金中的 Al_3Mn_5 相显著破碎并沿挤压方向分布,且镁基体的成分趋于均匀。透射电镜明场像观察结果表明:热挤压并没有明显增加位错密度(见图9),主要是温度较高、动态再结晶较为彻底所致。结合电子背散射衍射成像分析可知在热挤压前AP65镁合金的晶粒无明显择优取向,经热挤压后则形成 $\{0001\}$ 基面织构(见图10),可能有利于抑制放电过程中的析氢副反应。以上显微组织的演变对AP65镁合金在小电流密度下的电化学性能无明显影响,但导致该合金在大电流密度下(180和300 mA/cm^2)激活时间缩短且电位负移,同时拥有较高的阳极利用率。因此,热挤压态AP65镁合金更适合作为阳极材料用于大功率海水激活电池。

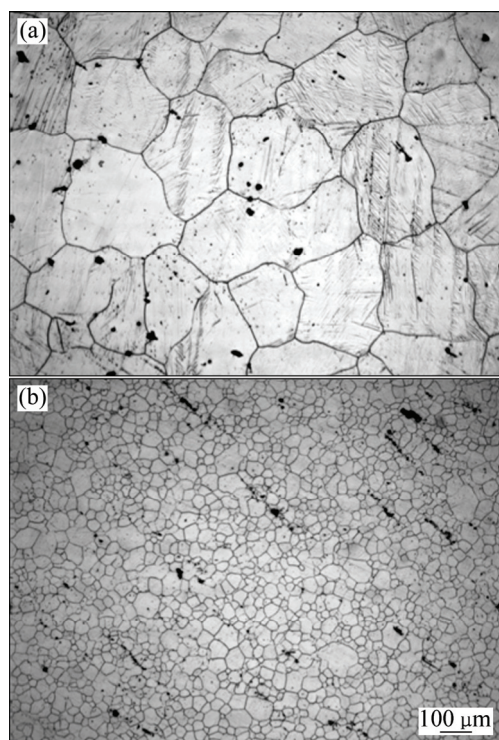


图8 AP65镁合金的金相照片^[9]

Fig. 8 Optical micrographs of AP65 magnesium alloys before (a) and after (b) hot extrusion^[9]

综上所述,塑性变形过程中形成的细小晶粒能使镁阳极的放电电位负移并抑制析氢副反应^[8-9]。但塑性变形会增加位错密度,成为放电产物的形核中心并加速合金的自腐蚀^[57]。常用的解决措施是采用后续退火,在较低温度下退火(通常不超过150 $^{\circ}\text{C}$)能降低位错密度、减小残余应力,同时维持变形镁合金细小的晶粒^[8, 57],因此,能使镁阳极材料具备较负的电位和较高的阳极利用率。经塑性变形后镁基体的成分趋于

均匀且第二相破碎,有利于维持电极平稳的放电过程。此外,塑性变形会导致镁合金的晶粒形成择优取向,这一结果对镁阳极的腐蚀电化学行为有重要影响。一些文献表明,镁合金中的 $\{0001\}$ 基面具有较低的表面能,可增强开路电位下镁合金的耐蚀性^[58-60]。但镁阳极通常在一定的电流密度下工作,晶粒的择优取向对其放电行为有怎样的影响,目前仍不是十分清楚。

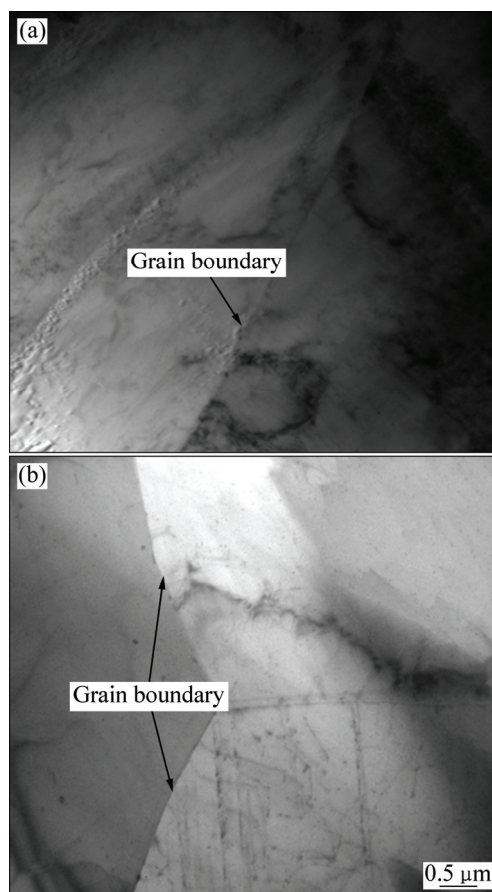


图9 AP65镁合金在热挤压前和热挤压后的透射电镜明场像^[9]

Fig. 9 TEM bright field images of AP65 magnesium alloys before (a) and after (b) hot extrusion^[9]

5 展望

迄今为止,镁阳极在不同类型海水激活电池中都已得到广泛应用,其自身存在的放电产物剥落困难、析氢副反应严重以及大量金属颗粒脱落等问题可通过合金化、热处理和塑性变形等手段得以改善。尽管如此,目前关于海水激活电池用镁阳极材料的研究仍存在以下不足:

1) 合金元素对镁的活化机理以及不同合金元素

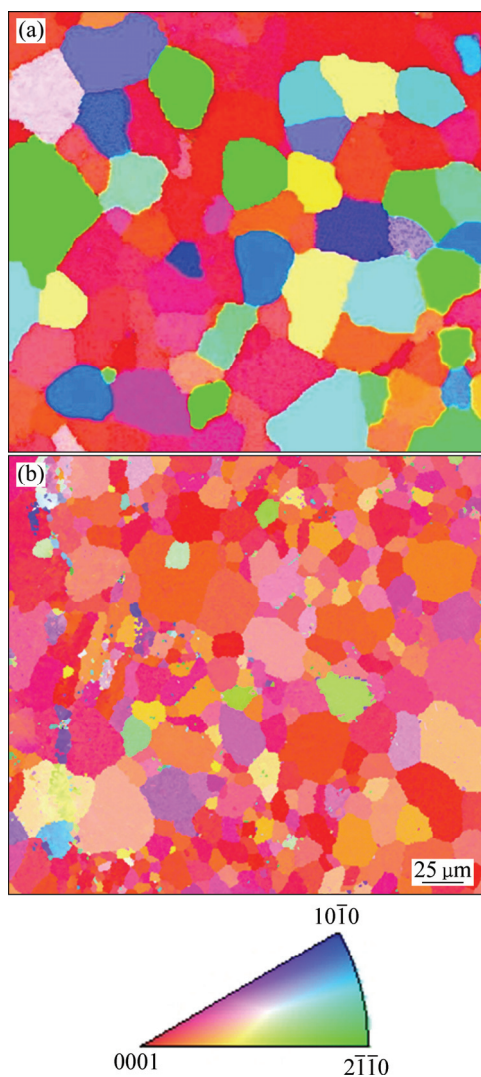


图10 AP65 镁合金的晶粒取向成像图^[9]

Fig. 10 Grain orientation maps of AP65M0 magnesium alloys before (a) and after (b) hot extrusion^[9]

之间的交互作用有待澄清;

2) 热处理过程中第二相的形貌、数量和分布的演变规律及其对镁阳极材料电化学性能的影响尚不清楚;

3) 不同塑性变形和后续退火制度下, 镁阳极材料的位错密度、晶粒尺寸和取向对电化学行为的作用机制缺乏系统研究。

今后海水激活电池用镁阳极材料的研究应该建立在深入分析活化机理的基础上, 同时探讨镁阳极显微组织特征与电极过程动力学之间的内在联系。此外, 目前一些高活性的镁阳极中都存在污染环境的合金元素, 如汞、铅和铊等。因此, 选择环境友好的合金元素提高镁阳极材料的综合电化学性能也是未来急需解决的关键科学问题。

REFERENCES

- [1] 刘勇, 陈洪钧. 鱼雷电池进展[J]. 电源技术, 2012, 36(3): 444–445.
LIU Yong, CHEN Hong-jun. Review of battery for torpedo[J]. Chinese Journal of Power Sources, 2012, 36(3): 444–445.
- [2] 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: 1–10.
WANG Nai-guang. Research on electrochemical behavior of AP65 magnesium alloy in sodium[D]. Changsha: Central South University, 2013: 1–10.
- [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] 马素卿. 新型鱼雷推进电池的发展现状与展望[J]. 船电技术, 1997(3): 13–21.
MA Su-qing. The development status and prospect of new type battery used for torpedo[J]. Marine Electric & Electronic Technology, 1997(3): 13–21.
- [5] 汪继强, 邱瑞珍. 国外电动鱼雷和鱼雷电池的发展前景[J]. 电源技术, 1991(4): 43–48.
WANG Ji-qiang, QIU Rui-zhen. Prospects for development of the electrical torpedoes and the torpedo propulsion batteries abroad[J]. Chinese Journal of Power Sources, 1991(4): 43–48.
- [6] ZHAO Hong-yan, BIAN Pei, JU Dong-ying. Electrochemical performance of magnesium alloy and its application on the sea water battery[J]. J Environ Sci, 2009, 21: S88–S91.
- [7] ZHAO Jun, YU Kun, HU Ya-nan, LI Shao-jun, TAN Xin, CHEN Fu-wan, YU Zhi-ming. Discharge behavior of Mg-4wt%Ga-2wt%Hg alloy as anode for seawater activated battery[J]. Electrochim Acta, 2011, 56: 8224–8231.
- [8] WANG Nai-guang, WANG Ri-chu, PENG Chao-qun, FENG Yan, CHEN Bin. Effect of hot rolling and subsequent annealing on electrochemical discharge behavior of AP65 magnesium alloy as anode for seawater activated battery[J]. Corros Sci, 2012, 64: 17–27.
- [9] WANG Nai-guang, WANG Ri-chu, PENG Chao-qun, FENG Yan. Enhancement of the discharge performance of AP65 magnesium alloy anodes by hot extrusion[J]. Corros Sci, 2014, 81: 85–95.
- [10] CAO Dian-xue, WU Lin, WANG Gui-ling, LÜ Yan-zhuo. Electrochemical oxidation behavior of Mg-Li-Al-Ce-Zn and Mg-Li-Al-Ce-Zn-Mn in sodium chloride solution[J]. J Power Sources, 2008, 183: 799–804.
- [11] CAO Dian-xue, WU Lin, SUN Yong, WANG Gui-ling, LÜ Yan-zhuo. Electrochemical behavior of Mg-Li, Mg-Li-Al and

- Mg-Li-Al-Ce in sodium chloride solution[J]. *J Power Sources*, 2008, 177: 624–630.
- [12] 邓姝皓, 易丹青, 赵丽红, 周玲玲, 王 斌, 冀成年, 兰博. 一种新型海水电池用镁负极材料的研究[J]. *电源技术*, 2007, 31(5): 402–405.
- DENG Shu-hao, YI Dan-qing, ZHAO Li-hong, ZHOU Ling-ling, WANG Bin, JI Cheng-nian, LAN Bo. Study on Mg alloy anode material for seawater battery[J]. *Chinese Journal of Power Sources*, 2007, 31(5): 402–405.
- [13] 殷立勇, 黄锐妮, 周 威, 李 林. 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, LI Lin. Analyse of hydrogen evolution in magnesium-base alloy sea-water battery[J]. *Chinese Journal of Power Sources*, 2011, 35(5): 534–536.
- [14] ANDREI M, GABRIELE F D, BONORA P L, SCANTLEBURY D. Corrosion behaviour of magnesium sacrificial anodes in tap water[J]. *Mater Corros*, 2003, 54: 5–11.
- [15] 吴 林. 镁锂基合金在 NaCl 溶液中电化学反应行为的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2010.
- WU Lin. Electrochemical behavior of magnesium-lithium based alloys in sodium chloride solution[D]. Harbin: Harbin Engineering University, 2010.
- [16] 杨林億. 水激活电池研究现状[J]. *船电技术*, 2012, 32(3): 38–40.
- YANG Lin-yi. Research situation of water-activated battery[J]. *Marine Electric & Electronic Technology*, 2012, 32(3): 38–40.
- [17] 马正青, 黎文献, 余 琨, 王日初, 梁 英, 曹军纪, 尹 宁, 李学海. 海水介质中高活性镁合金负极的电化学性能[J]. *材料保护*, 2002, 35(12): 16–18.
- MA Zheng-qing, LI Wen-xian, YU Kun, WANG Ri-chu, LIANG Ying, CAO Jun-ji, YIN Ning, LI Xue-hai. Electrochemical characteristics of magnesium alloys in synthetic seawater[J]. *Materials Protection*, 2002, 35(12): 16–18.
- [18] LÜ Yan-zhuo, LIU Min, XU Yan, CAO Dian-xue, FENG Jing. The electrochemical behaviors of Mg-8Li-3Al-0.5 Zn and Mg-8Li-3Al-1.0 Zn in sodium chloride solution[J]. *J Power Sources*, 2013, 225: 124–128.
- [19] MA Yi-bin, LI Ning, LI De-yu, ZHANG Mi-lin, HUANG Xiao-mei. Performance of Mg-14Li-1Al-0.1Ce as anode for Mg-air battery[J]. *J Power Sources*, 2011, 196: 2346–2350.
- [20] WANG Nai-guang, WANG Ri-chu, PENG Chao-qun, FENG Yan, ZHANG Xiang-yu. Influence of aluminium and lead on activation of magnesium as anode[J]. *Transaction of Nonferrous Metals Society of China*, 2010, 20(8): 1403–1411.
- [21] FENG Yan, WANG Ri-chu, YU Kun, PENG Chao-qun, LI Wen-xian. Influence of Ga and Hg on microstructure and electrochemical corrosion behavior of Mg alloy anode materials[J]. *Transaction of Nonferrous Metals Society of China*, 2007, 17(6): 1363–1366.
- [22] FENG Yan, WANG Ri-chu, YU Kun, PENG Chao-qun. ZHANG Jia-pei. ZHANG Chun. Activation of Mg-Hg anodes by Ga in NaCl solution[J]. *J Alloys Compd*, 2009, 473: 215–219.
- [23] WANG Nai-guang, WANG Ri-chu, PENG Chao-qun, PENG Bing, FENG Yan, HU Cheng-wang. Discharge behaviour of Mg-Al-Pb and Mg-Al-Pb-In alloys as anodes for Mg-air battery[J]. *Electrochim Acta*, 2014, 149: 193–205.
- [24] 胡程旺, 王日初, 彭超群, 冯 艳, 王乃光. Ce 添加对 AP65 镁合金显微组织及电化学性能的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2015, 25(7): 1756–1763.
- HU Cheng-wang, WANG Ri-chu, PENG Chao-qun, FENG Yan, WANG Nai-guang. Effect of Ce addition on microstructure and electrochemical performance of AP65 magnesium alloy[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2015, 25(7): 1756–1763.
- [25] FENG Yan, WANG Ri-chu, PENG Chao-qun, QIU Ke, WANG Nai-guang, ZHANG Chun, ZHANG Jia-pei. Aging behaviour and electrochemical properties in Mg-4.8 Hg-8Ga (wt.%) alloy[J]. *Corros Sci*, 2010, 52: 3474–3480.
- [26] FENG Yan, WANG Ri-chu, PENG Chao-qun. Influence of aging treatments on microstructure and electrochemical properties in Mg-8.8Hg-8Ga (wt.%) alloy[J]. *Intermetallics*, 2013, 33: 120–125.
- [27] 石 凯, 王日初, 解立川, 彭超群, 金和喜, 冯 艳. 固溶处理对 Mg-6Al-5Pb-1Zn-0.3Mn 阳极组织和性能的影响[J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2012, 43(10): 3785–3792.
- SHI Kai, WANG Ri-chu, XIE Li-chuan, PENG Chao-qun, JIN He-xi, FENG Yan. Effect of solution treatment on microstructure and properties of Mg-6Al-5Pb-1Zn-0.3Mn anode[J]. *Journal of Central South University (Science and Technology)*, 2012, 43(10): 3785–3792.
- [28] 王乃光, 王日初, 余 琨, 冯 艳, 彭超群. 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, FENG Yan, PENG Chao-qun. Effect of alloying and heat treatment on electrochemical behavior of Mg anode[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2009, 19(1): 38–43.
- [29] 石 凯, 王日初, 彭超群, 解立川, 金和喜, 冯 艳, 陈雅谨. 退火温度对镁合金阳极板组织及性能的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2012, 22(6): 1642–1649.
- SHI Kai, WANG Ri-chu, PENG Chao-qun, XIE Li-chuan, JIN He-xi, FENG Yan, CHEN Ya-jing. Effect of annealing temperatures on microstructure and properties of magnesium alloy anode sheet[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2012, 22(6): 1642–1649.
- [30] HASVOLD Ø, LIAN T, HAAKAAS E, STØRKERSEN N, PERELMAN O, CORDIER S. CLIPPER: A long-range, autonomous underwater vehicle using magnesium fuel and oxygen from the sea[J]. *J Power Sources*, 2004, 136: 232–239.
- [31] HASVOLD Ø, STØRKERSEN N. Electrochemical power

- sources for unmanned underwater vehicles used in deep sea survey operations[J]. *J Power Sources*, 2001, 96: 252–258.
- [32] 姜忆初. 电动鱼雷用动力电源及其发展方向[J]. *船电技术*, 2005(5): 46–48.
- JIANG Yi-chu. Electric power sources used in electric torpedo and its development trends[J]. *Marine Electric & Electronic Technology*, 2005(5): 46–48.
- [33] 石治国. 国外鱼雷电池应用进展[J]. *电源技术*, 2012, 36(11): 1762–1764.
- SHI Zhi-guo. Advance of overseas torpedo battery[J]. *Chinese Journal of Power Sources*, 2012, 36(11): 1762–1764.
- [34] 杨玉伟. 用途广泛的高性能氯化铅-镁海水电池[J]. *电池*, 1981(2): 37–39.
- YANG Yu-wei. High performance Mg-AgCl battery with wide applications[J]. *Battery*, 1981(2): 37–39.
- [35] HAHN R, MAINERT J, GLAW F, LANG K D. Sea water magnesium fuel cell power supply[J]. *J Power Sources*, 2015, 288: 26–35.
- [36] WANG Nai-guang, WANG Ri-chu, PENG Chao-qun, HU Cheng-wang, FENG Yan, PENG Bing. Research progress of magnesium anodes and their applications in chemical power sources[J]. *Transaction of Nonferrous Metals Society of China*, 2014, 24(8): 2427–2439.
- [37] 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.
- [38] 李林, 殷立勇, 周威, 黄锐妮, 韩雪荣. 海水电池正极CuCl含锡添加剂研究[J]. *电源技术*, 2014, 38(11): 2013–2015.
- LI Lin, YIN Li-yong, ZHOU Wei, HUANG Rui-ni, HAN Xue-rong. Study of SnCl₂ additive of CuCl as seawater battery cathode[J]. *Chinese Journal of Power Sources*, 2014, 38(11): 2013–2015.
- [39] 薄长明, 杜军, 李林. 熔炼工艺对海水电池氯化亚铜电极性能的影响[J]. *电源技术*, 2015, 39(5): 941–943.
- BO Chang-ming, DU Jun, LI Lin. Effect of fusion technology on CuCl cathode performance for seawater battery[J]. *Chinese Journal of Power Sources*, 2015, 39(5): 941–943.
- [40] WILCOCK W S, KAUFFMAN P C. Development of a seawater battery for deep-water applications[J]. *J Power Sources*, 1997, 66: 71–75.
- [41] MEDEIROS M G, BESSETTE R R, DESCHENES C M, ATWATER D W. Optimization of the magnesium-solution phase catholyte semi-fuel cell for long duration testing[J]. *J Power Sources*, 2001, 96: 236–239.
- [42] MEDEIROS M G, DOW E G. Magnesium-solution phase catholyte seawater electrochemical system[J]. *J Power Sources*, 1999, 80: 78–82.
- [43] 汪继强. 化学与物理电源: 信息化武器装备的动力之源[M]. 北京: 国防工业出版社, 2008.
- WANG Ji-qiang. Chemical and physical power sources: Propulsion sources for informationalized weaponry[M]. Beijing: National Defence Industry Press, 2008.
- [44] BALASUBRAMANIAN R, VELUCHAMY A, VENKATAKRISHNAN N, GANGADHARAN R. Electrochemical characterization of magnesium/silver chloride battery[J]. *J Power Sources*, 1995, 56: 197–199.
- [45] HIROI M. Pressure effects on the performance and the EMF of the Mg-AgCl seawater battery[J]. *J Appl Electrochem*, 1980, 10: 203–211.
- [46] SONG G, ATRENS A, DARGUSCH M. Influence of microstructure on the corrosion of diecast AZ80D[J]. *Corros Sci*, 1999, 41: 138–162.
- [47] SONG Ying-wei, SHAN Da-yong, CHEN Rong-shi, HAN En-hou. Corrosion characterization of Mg-8Li alloy in NaCl solution[J]. *Corros Sci*, 2009, 51: 1087–1094.
- [48] 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.
- [49] UDHAYAN R, BHATT D P. On the corrosion behaviour of magnesium and its alloys using electrochemical techniques[J]. *J Power Sources*, 1996, 63: 103–107.
- [50] YUASA M, HUANG X, SUZUKI K, MABUCHI M, CHINO Y. Effects of microstructure on discharge behavior of AZ91 alloy as anode for Mg-air battery[J]. *Mater Trans*, 2014, 55: 1202–1207.
- [51] JONSSON M, THIERRY D, LEBOZEC N. The influence of microstructure on the corrosion behaviour of AZ91D studied by scanning Kelvin probe force microscopy and scanning Kelvin probe[J]. *Corros Sci*, 2006, 48: 1193–1208.
- [52] FENG Yan, WANG Ri-chu, PENG Chao-qun, WANG Nai-guang. Influence of Mg₂₁Ga₅Hg₃ compound on electrochemical properties of Mg-5%Hg-5%Ga alloy[J]. *Transaction of Nonferrous Metals Society of China*, 2009, 19(1): 154–159.
- [53] YU Kun, TAN Xin, HU Ya-nan, CHEN Fu-wen, LI Shao-jun. Microstructure effects on the electrochemical corrosion properties of Mg-4.1%Ga-2.2%Hg alloy as the anode for seawater-activated batteries[J]. *Corros Sci*, 2011, 53: 2035–2040.
- [54] YU Kun, XIONG Han-qing, DAI Yi-long, YANG Shi-hai, FAN Su-feng, TENG Fei, QIAO Xue-yan. Discharge behavior and electrochemical properties of Mg-Al-Sn alloy anode for seawater activated battery[J]. *Transaction of Nonferrous Metals Society of China*, 2015, 25(4): 1234–1240.
- [55] LIU Wen-juan, CAO Fa-he, CHANG Lin-rong, ZHANG Zhao, ZHANG Jian-qing. Effect of rare earth element Ce and La on corrosion behavior of AM60 magnesium alloy[J]. *Corros Sci*, 2009, 51: 1334–1343.

- [56] YUASA M, HUANG X, SUZUKI K, MABUCHI M, CHINO Y. Discharge properties of Mg-Al-Mn-Ca and Mg-Al-Mn alloys as anode materials for primary magnesium-air batteries[J]. *J Power Sources*, 2015, 297: 449–456.
- [57] SONG Dan, MA Ai-bin, JIANG Jian-hua, LIN Ping-hua, YANG Dong-hui, FAN Jun-feng. Corrosion behavior of equal-channel-angular-pressed pure magnesium in NaCl aqueous solution [J]. *Corros Sci*, 2010, 52: 481–490.
- [58] SONG Guang-ling, XU Zhen-qing. Crystal orientation and electrochemical corrosion of polycrystalline Mg[J]. *Corros Sci*, 2012, 63: 100–112.
- [59] SONG Guang-ling, MISHRA R, XU Zhen-qing. Crystallographic orientation and electrochemical activity of AZ31 Mg alloy[J]. *Electrochem Commun*, 2010, 12: 1009–1012.
- [60] LIU Ming, DONG Qiu, ZHAO Ming-chun, SONG Guang-ling, ATRENS A. The effect of crystallographic orientation on the active corrosion of pure magnesium[J]. *Scr Mater*, 2008, 58: 421–424.

Application of magnesium anodes in seawater activated batteries

WANG Nai-guang, WANG Ri-chu, PENG Chao-qun, FENG Yan, DENG Min, ZHANG Jun-chang
(School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Because of the negative standard potential (-2.37 V (vs SHE)), high theoretical capacity (2.2 A·h/g) and low relative density (1.74 g/cm³), magnesium is regarded as a promising anode material used in seawater activated battery. The application of magnesium anodes in different types of seawater activated batteries and several modification approaches, e.g., alloying, heat treatment and plastic deformation, were analyzed based on the issues of magnesium anodes, such as hard self-peeling of discharge products, severe side hydrogen evolution reaction and detachment of metallic particles during the discharge process. The theoretical guidance for preparing the magnesium anodes with good discharge performance was provided and the corresponding research area in the future was pointed out.

Key words: magnesium anode; discharge activity; anode utilization efficiency; alloying; seawater activated battery

Foundation item: Projects (51401243, 51101171) supported by the National Nature Science Foundation of China; Project (2015T80883) supported by a Special Financial Grant from the China Postdoctoral Science Foundation; Project (2014M552151) supported by the China Postdoctoral Science Foundation

Received date: 2015-05-06; **Accepted date:** 2016-03-24

Corresponding author: WANG Ri-chu; Tel: +86-13973121940; E-mail: wrc910103@163.com

(编辑 李艳红)