

稀土 La-Yb 掺杂对海水电池阳极镁合金微观组织及电化学性能影响

杨清竹, 连利仙, 刘 颖

(四川大学 材料科学与工程学院, 四川 成都 610065)

摘 要: 利用机械合金化与放电等离子烧结工艺相结合制备了 AZ91-La-Yb 海水电池用阳极镁合金, 并系统研究了稀土 La-Yb 掺杂对阳极材料微观组织及电化学行为的影响。结果表明: 通过机械合金化-放电等离子烧结工艺制备的 AZ91-La-Yb 合金由等轴晶构成, 一方面, 掺杂 La-Yb 后, 形成了在晶界处均匀分布的微米级 ($0.5\sim 2\ \mu\text{m}$) 富 RE 相, 该相主要由稀土单质 ($\text{RE}=\text{La}, \text{Yb}$) 及 $\text{Mg}(\text{RE})$ 固溶体共同组成; 另一方面, 通过放电等离子烧结引起的塑性变形作用以及稀土 La-Yb 的掺杂效应, 显著改善了 $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相的形貌, 使其由粗大的网状转变为纤细的长条状。均匀分布的微米级富 RE 相及更加细小的 β 相联合作用, 共同促进了镁合金的均匀溶解放电, 同时有效缓解了镁合金的局部腐蚀。与 AZ91 阳极用镁合金相比, 掺杂了稀土 La-Yb 的 AZ91-La-Yb 表现出更加平稳的放电电压及良好的放电性能, 在 $20\ \text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度下, 其比容量可达 $1068\ \text{mAh}/\text{g}$, 阳极利用率为 50.4%。

关键词: 机械合金化; 放电等离子烧结; 海水电池; 稀土掺杂; AZ91-La-Yb 阳极

中图分类号: TG146.22

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2025)03-0755-10

1 引言

海水电池作为一种高性能、安全环保、无需携带电解质的便携式化学电源, 在军用、民用海洋设备(如鱼雷、海上探测灯等)的动力供电应用上展现出了非常出色的发展前景。金属镁具有较低的标准电极电位($-2.37\ \text{V}$ vs. SHE)及较高的理论比容量($2.2\ \text{Ah}/\text{g}$)^[1-2], 表明其具有较强的放电活性及较高的电量, 镁的密度仅为 $1.74\ \text{g}/\text{cm}^3$, 质量较轻, 且价格低廉, 资源丰富, 对环境友好, 被认为是一种极具潜力的海水电池阳极材料^[3-8]。目前国外已采用 Mg-Al-Pb ^[9-11], Mg-Hg-Ga ^[12-14] 等系列镁合金用于如鱼雷、声呐等大功率海底设备的供电, 国内已将 Mg-Al-Zn ^[15-18], Mg-Al-Sn ^[19-20] 等系列镁合金应用于浮标、救生衣灯等民用设备。

近年来研究者们发现少量稀土元素(如 La, Gd, Sm, Y 等)^[21-29] 的添加即可有效改善 Mg-Al-Zn 系列镁合金的放电活性及阳极利用率, 为镁合金作为海水电池阳极材料提供了一种极具潜能的新思路。其改性的主要原理是经稀土元素的掺杂后, 会生成弥散分布的细小 Al-RE 第二相从而促进了镁阳极的均匀溶解。贾东等^[30] 基于密度泛函理论(DFT)的第一性原理计算, 筛选出能形成稳定第二相且相间电位差较小的 Yb 等合金化元素, 并通过熔炼法制备了不同稀土 Yb 含量的镁合金, 证实了稀土 Yb 元素的掺杂能有效地改善 Mg-Al 系镁合金的放电活性,

且当 Yb 元素的添加量为 1%(质量分数)时表现出了最佳的放电活性。Wu 等^[31] 人采用熔炼法制备了 AZ61-0.5La (质量分数, %) 阳极镁合金, 相比 AZ61 合金, 它不仅降低了自腐蚀倾向, 而且提升了放电活性。然而在熔炼工艺中, 液相的流动以及凝固过程中化合物的析出导致出现了严重的成分偏析现象, 不均匀的成分易引发镁合金的局部腐蚀, 而粉末冶金工艺能有效解决这一问题。

在粉末冶金工艺中, 机械合金化(MA)是一种通过高能球磨使粉末经受反复的变形、冷焊、破碎, 从而达到元素间原子水平合金化的复杂物理化学过程^[32-34], 运用合理的球磨工艺, 可以达到多种元素均匀混合的效果^[35-36], 各元素的均匀分布可以有效减少元素偏析带来的不利影响。放电等离子体烧结(SPS)由于具有较快的烧结速率及较短的烧结时间, 可以有效抑制烧结过程中晶粒的长大, 从而显示出良好的综合性能。

稀土元素 La 的添加已被证实能够有效改善镁合金的放电性能。然而, 稀土元素 Yb 在镁合金改性方面的研究报道较少。因此, 本研究采用机械合金化-放电等离子烧结工艺联合制备 AZ91-La-Yb 阳极材料, 对其进行物相分析, 形貌表征, 并运用电化学阻抗, 极化曲线以及恒电流放电等电化学测试, 研究 La-Yb 掺杂对海水电池阳极镁合金微观组织及电化学性能的影响。

收稿日期: 2024-03-16

基金项目: 四川省杰出青年科学基金(2023NSFSC1942); 四川大学国家双一流大学建设专项资金(2020SCUNG201)

作者简介: 杨清竹, 女, 1998 年生, 硕士, 四川大学材料科学与工程学院, 四川 成都 610065, E-mail: scu_lianyi@126.com

2 实验

原料粉末为 AZ91、La、Yb 的高纯度粉末 (纯度 99.9%), 各元素粉末初始粒径均 $<75\ \mu\text{m}$ 。原料粉末按 AZ91-0.4La-1.2Yb (质量分数, %) 配置 30 g 混合粉末, 以硬脂酸为过程控制剂, 将其放入填充了氩气气氛的球磨罐内, 并放置在球磨机 (QM-1SP4) 上进行球磨, 球磨转速为 310 r/min, 球料比为 20:1, 球磨时间为 40 h。将磨好的粉末填充至石墨模具内并放入放电等离子烧结炉中进行烧结, 设置压力为 40 MPa, 烧结温度为 400 $^{\circ}\text{C}$, 并保温 10 min, 烧结后在炉内冷却至室温, 最终获得尺寸为 $\Phi 30\ \text{mm} \times 12\ \text{mm}$ 的合金块材。并将 AZ91 原料粉末运用上述相同烧结工艺制备出 AZ91 合金, 作为对比试验。

采用 XRD 分析样品的物相组成, XRD 测量使用具有 Cu K α 辐射的 DX-2700 型 X 射线衍射仪, 采用电压 40 kV, 电流 30 mA, 扫描速度 $2^{\circ}/\text{min}$, 扫描范围为 $20^{\circ} \sim 80^{\circ}$ 。利用金相显微镜 (Axio Observer 3) 和扫描电镜 (JSM-7900F) 观察了试样的微观组织。在观测前, 试样先经 800~4000 目碳化硅砂纸打磨, 金刚石抛光液抛光, 并用腐蚀液 (1 mL 硝酸+1 mL 冰醋酸+1 g 草酸+98 mL 去离子水) 腐蚀出其微观组织。通过 FIB 技术制样, 利用透射电镜 (FEI Talos F200X) 进一步分析表征合金微观组织。

电化学测试装置为 CHI660C 电化学工作站。利用三电极体系进行测试, 参比电极为饱和甘汞电极 (SCE), 对电极采用 10 mm $\times$ 10 mm 的铂片电极, 工作电极为暴露表面为 0.95 cm 2 的实验合金, 电解液为模拟海水溶液 (3.5% NaCl 溶液, 质量分数)。在开路电位 (OCP) $\pm 300\ \text{mV}$ 范围内, 以 1 mV/s 的扫描速率测量极化曲线。电化学阻抗谱图 (EIS) 在开路电位下, 施加 5 mV 正弦扰动, 扫描频率为 100 kHz~0.1 Hz 进行测试, 并运用 ZSimpWin 软件拟合 EIS 谱图。恒电流放电测试选用 2.5 和 10 mA/cm 2 2 种电流密度下分别测试 2 h。

阳极使用本实验制备好的镁合金, 阴极使用以 MnO $_2$ 作为催化剂的商业空气阴极, 组装成海水电池进行全电

池放电测试, 反应面积为 0.5 cm 2 , 并通过循环泵循环 3.5% NaCl 溶液以模拟海水流动。利用 Neware 电池测试系统记录放电曲线, 施加电流密度分别为 10、20 mA/cm 2 , 测试时长为 3 h。测试完毕后, 使用 200 g/L CrO $_3$ +10 g/L AgNO $_3$ 溶液超声清洗 10 min 以去除表面腐蚀产物, 并采用失重法计算阳极利用率。在本研究中, 所有试样的电化学测试均进行 3 次以上, 以确保实验数据的准确性。

3 结果与讨论

3.1 微观结构

图 1 为 AZ91 和 AZ91-La-Yb 粉末与块材的 XRD 图谱。为了防止粉末氧化, 在测试 XRD 之前对粉末采取了包膜处理, 26° 出现的峰即为迈拉膜的衍射峰。由图 1a 可见, 在上述粉末及块材试样中均含有主相 $\alpha\text{-Mg}$, 以及少量第二相 $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 对应的衍射峰, 图 1b 是对图 1a 中 Mg 在 (002), (100), (101) 处的衍射峰的局部放大图, 在 AZ91-La-Yb 粉末中观察到了峰位的右偏移现象, 且 $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ (411) 处的衍射峰几乎消失, 说明 $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相含量下降, 由于球磨工艺能够打固溶度极限, 增大固溶度, 在此过程中, $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相在磨球与粉末之间的碰撞作用下发生分解, 这部分 Al 元素会进一步固溶到 Mg 基体当中, 原子半径相对较小的 Al 原子的固溶引起了 Mg 晶格的收缩, 于是 Mg 的衍射峰位向右发生偏移^[37]。此外, 并没有检测到稀土 La, Yb 元素相关的衍射峰, 这是由于掺杂的稀土含量较少, 低于 XRD 检测限从而无法检出。

图 2 为球磨前后粉末的 SEM 照片。由图 2a 可见 AZ91 原料粉末为规则的球状粉末, 颗粒大小约为 40 μm , La、Yb 原料粉末形貌如图 2b、2c 所示, 均呈现不规则形状, 尺寸分布不均匀, 但均集中于 2~30 μm 之间。由图 2d、2e 可见, 经 40 h 球磨的 AZ91-La-Yb 粉末尺寸分布均匀, 呈现类似片状的形貌结构。由图 2e EDS 能谱表明, 经 40 h 球磨后的稀土 La、Yb 元素分布均匀, 无明显偏析

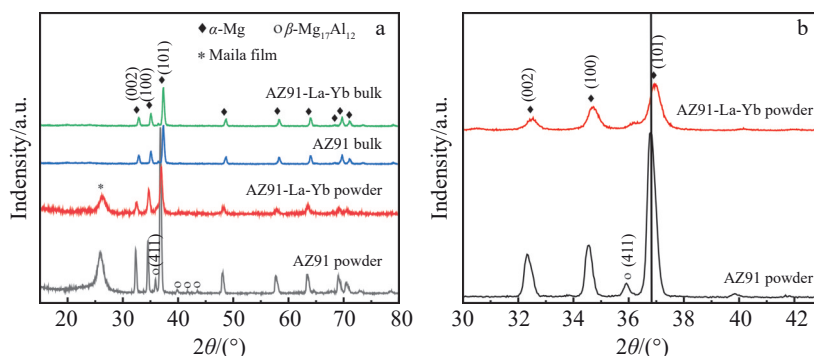


图 1 AZ91 和 AZ91-La-Yb 的粉末与块材的 XRD 图谱及局部放大 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of powders and bulk materials of AZ91 and AZ91-La-Yb alloys (a); local magnification of the XRD pattern in Fig.1a (b)

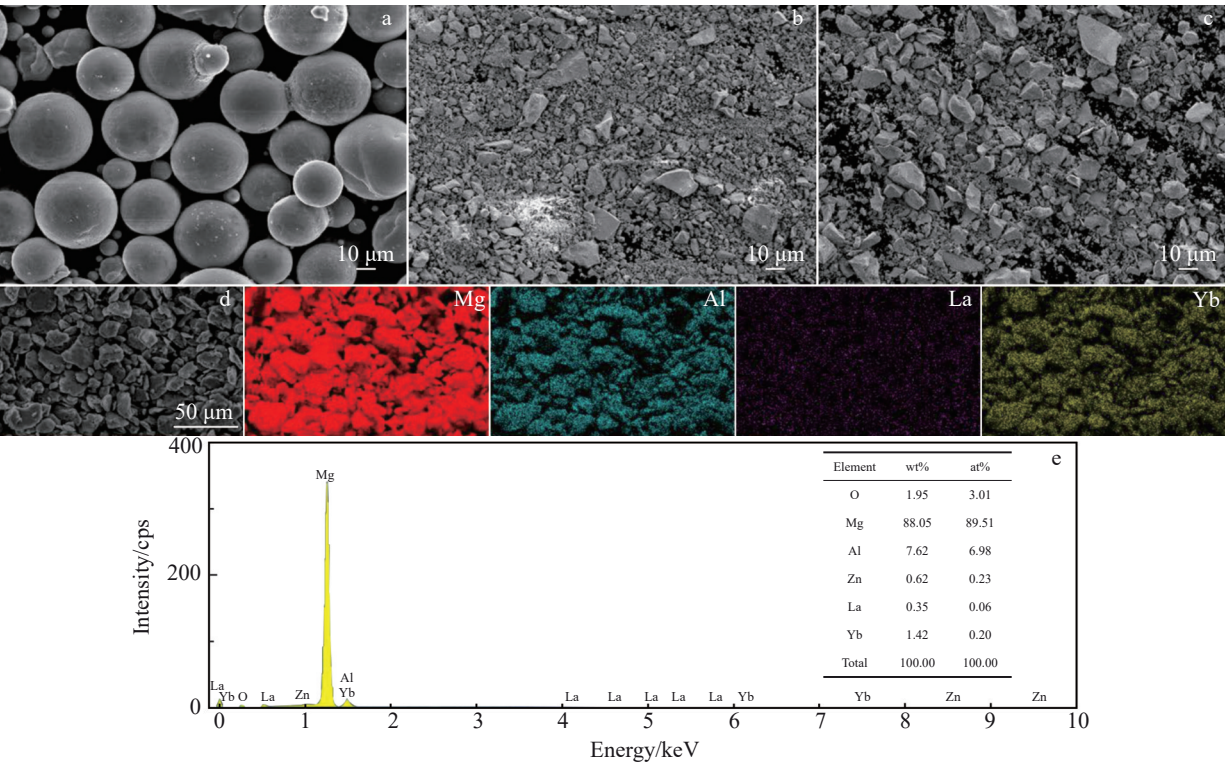


图2 球磨前AZ91、La、Yb粉末的SEM照片;经40 h球磨得到的AZ91-La-Yb粉末的SEM照片、EDS元素面分布及EDS能谱分析
Fig.2 SEM images of the AZ91 (a), La (b), and Yb (c) powders before ball milling; SEM image, corresponding EDS element mappings (d), and EDS analysis results (e) of AZ91-La-Yb powder obtained after ball milling for 40 h

现象,且由图2e的EDS能谱分析结果可知,稀土La、Yb含量几乎等同于初始掺杂含量,经过40 h的机械合金化,稀土元素已实现均匀分布。

图3为2种合金块材在金相显微镜下的微观组织。由图3a可见,AZ91合金由许多等轴晶组成,晶粒尺寸大小不一。AZ91-La-Yb合金的OM微观组织如图3b所示,均为细小的等轴晶,还出现了许多纤细的长条状边界,这是在某些晶界上所析出的第二相组织,同时由于放电等离子烧结是一种将等离子活化、热压、电阻加热融为一体

的烧结工艺,在烧结成型时镁合金会发生塑性变形,稀土元素的加入在一定程度上对镁合金的塑性变形产生了影响,导致出现了弯曲的晶界。

图4为AZ91和AZ91-La-Yb合金的SEM-BSE照片及EDS元素面分布,2种合金中的 β -Mg₁₇Al₁₂相均分布于晶界处,且图4d所示AZ91-La-Yb合金含有更加纤细的长条状 β -Mg₁₇Al₁₂相。通过AZ91-La-Yb合金的EDS元素面分布图可进一步确认稀土元素的分布形式,稀土RE (RE=La, Yb)元素在晶界处出现了偏析,可以确认在图4d的AZ91-La-Yb合金中均匀分布在晶界处的小颗粒相为富RE相,这些颗粒状富RE相极为细小,尺寸仅为0.5~2 μm,稀土La、Yb的掺杂形成了均匀弥散分布的细小微米级富RE相,它们钉扎在晶界处,进一步细化了晶粒尺寸,增加了晶界的数目, β -Mg₁₇Al₁₂相均匀地在更多的晶界上析出,于是相比图4b中AZ91合金析出的网状 β 相,图

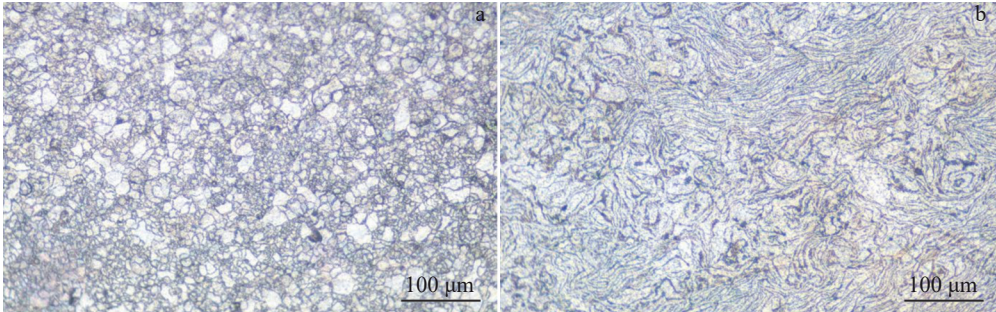


图3 AZ91及AZ91-La-Yb合金块材的OM组织
Fig.3 OM microstructures of AZ91 (a) and AZ91-La-Yb (b) alloy bulk materials

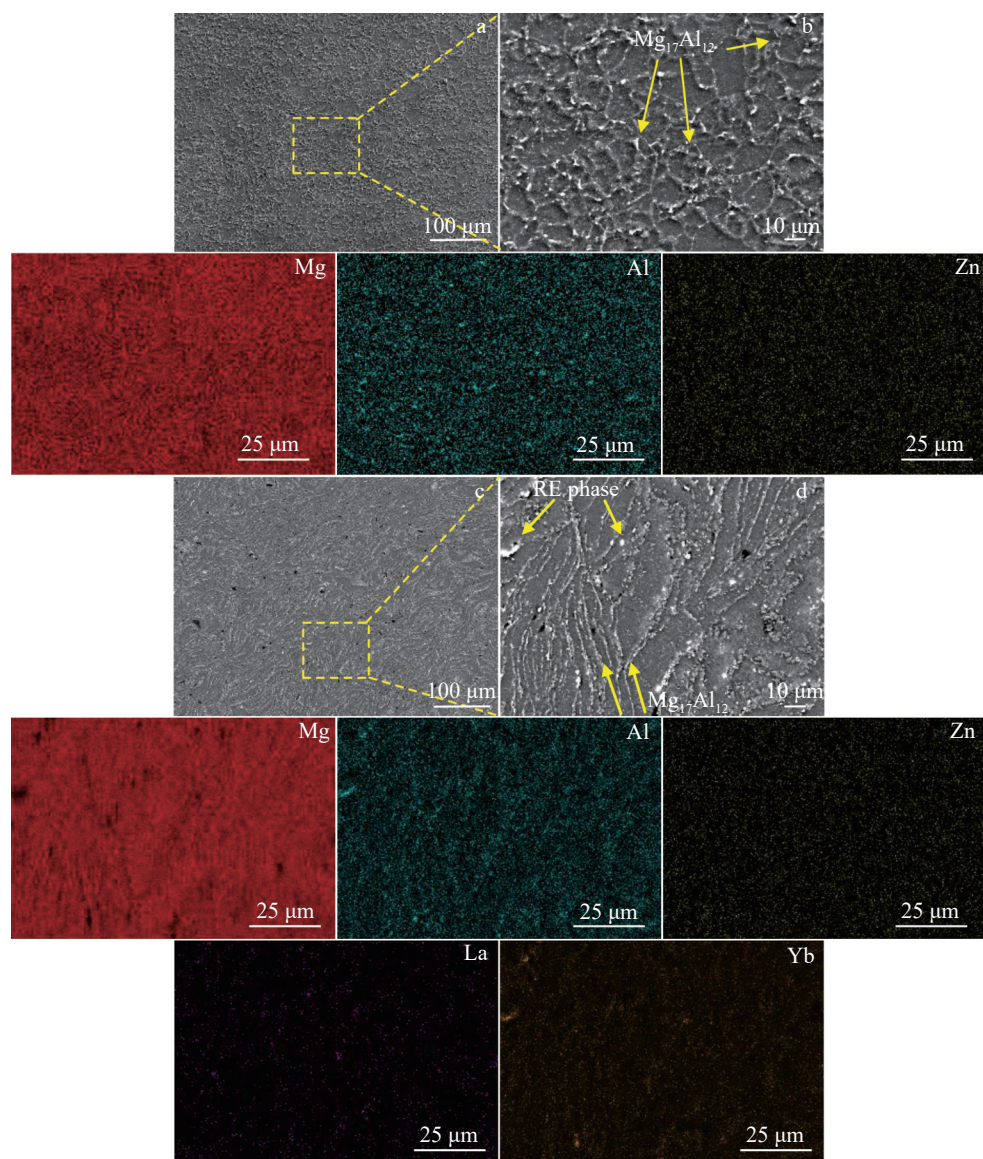


图4 AZ91及AZ91-La-Yb合金块材SEM照片及对应的元素EDS面分布

Fig.4 SEM images and corresponding EDS element mappings of AZ91 (a-b) and AZ91-La-Yb (c-d) bulk materials alloys

4d中的AZ91-La-Yb合金能够析出更加纤细的长条状 β 相。

为了进一步分析富RE相的存在形式,采用TEM进一步表征分析。图5为AZ91-La-Yb合金的TEM照片,其中图5a为TEM明场像,可见该合金由3部分组成:基体,蓝色虚线圈出的长条状相及红色箭头标注的块状颗粒相,这与SEM观测到的合金微观组织相一致。对图5a中具有不同形貌特征(即条状、小颗粒状、大颗粒状)的区域1,2,3处的物相作进一步放大分析,结果如图5b~5m。图5b所示区域1的条状相富集Mg,Al 2种元素,且图5c中对该物相的EDS点扫结果表明2种元素化学计量比接近1.416,证实了纤细的条状相为 β - $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 。图5d~5e为区域2(小颗粒相)的EDS分布图,检测到该物相的La元素含量高达90%(原子分数),其余为少量的Mg、Al、Zn、Yb元素,由图5f可见该物相的电子衍射花样为多晶

衍射环,被识别为La与Mg的晶体结构,La属于bcc结构,Mg属于hcp结构,根据两者的晶体结构关系可知,La的晶带轴[001]与Mg晶带轴[2 $\bar{1}$ 10]相互平行,说明两者能够在此晶带轴方向同时出现衍射斑,即小颗粒富RE相由La单质与Mg(La)固溶体共同组成。图5a中区域3处的大颗粒相呈现出类似包覆的形貌,颗粒外层与芯部有着明显的衬度对比,由图5g~5i中大颗粒相的EDS元素分布可知,该物相芯部富集Yb元素,但匮乏Mg元素,芯部(点D处)Yb元素含量高达90%(原子分数),这一结果与区域2的小颗粒相类似,说明芯部以Yb单质形式存在;外层(点C处)的Mg,Yb原子分数分别为45.41%,51.87%,二者原子比接近1:1,该区域还包含少量的Zn、La元素,说明在外层区域Mg与Yb之间发生了扩散,图5l,5m是外层Mg-Yb扩散区的高分辨图像及选取电子

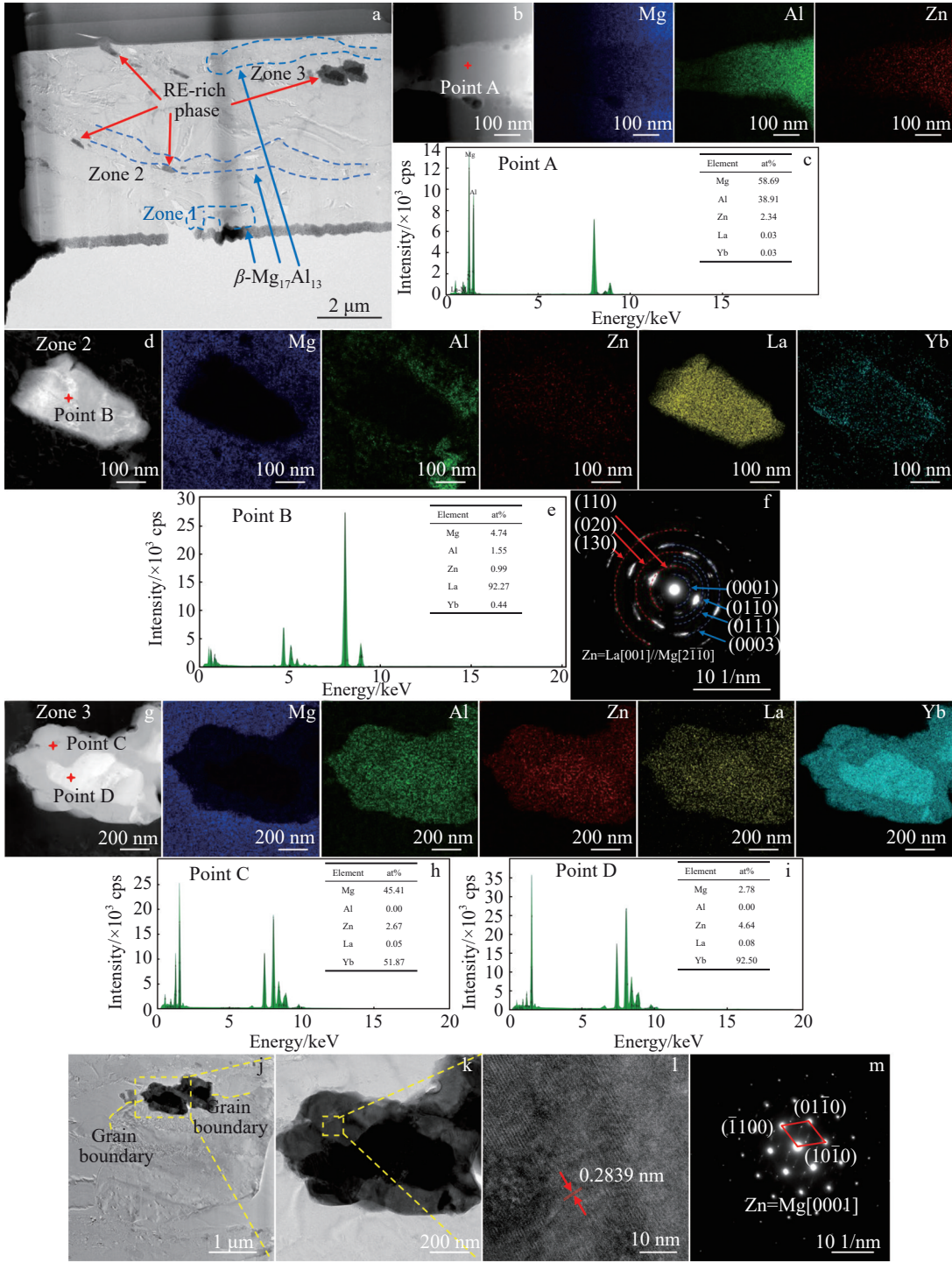


图5 AZ91-La-Yb合金块材的TEM分析

Fig.5 Bright-field image of AZ91-La-Yb alloy (a); magnified microstructure of zone 1 marked in Fig.5a and corresponding EDS element mappings (b); EDS analysis result of marked point A in Fig.5b (c); magnified microstructure of zone 2 marked in Fig.5a and corresponding EDS element mappings (d); EDS analysis result (e) and SAED pattern (f) of marked point B in Fig.5d; magnified microstructure of zone 3 marked in Fig.5a and corresponding EDS element mappings (g); EDS analysis result of point C (h) and point D (i) marked in Fig.5g; bright-field image of RE-rich phase in Fig.5a (j); bright-field image of marked zone in Fig.5j (k); high-resolution image (l) and SAED pattern (m) of RE-rich phase in Fig.5a

衍射花样,该电子衍射花样与Mg[0001]晶带轴的标准衍射花样相对应,图5l中高分辨像测得晶面间距为0.2839 nm,略大于Mg(10 $\bar{1}$ 0)的晶面间距0.2749 nm,说明

原子半径较大的Yb元素扩散进Mg基体中使其晶格发生膨胀,该扩散区形成了Mg(Yb)固溶体。而由于放电等离子烧结(SPS)工艺烧结时间较短,所以芯部还未来

得及扩散,仍以 Yb 单质的形式存在,故该相在 TEM 图像成像中由于内外层衬度不同得以呈现出包裹状效果。

3.2 电化学行为研究

2 种阳极试样的开路电位与动电位极化曲线如图 6 所示。图 6a 为 AZ91 和 AZ91-La-Yb 阳极在 3.5%(质量分数)NaCl 溶液中测试 600 s 的开路电位曲线,两者的开路电位随着时间变化无明显波动,显示出较为平稳的放电平台。开路电位(OCP)可以反映合金在没有施加电流的情况下电化学反应的动力学特征^[25],由图 6a 可见,掺杂了稀土元素 La, Yb 的 AZ91 展现出更负的电位,说明稀土元素 La, Yb 的掺杂有助于 AZ91 合金活性的提升。

AZ91 和 AZ91-La-Yb 阳极的极化曲线如图 6b 所示,在扫描电位范围内,所有样品都保持活性,没有出现明显的钝化平台。AZ91 阳极的 E_{corr} 为 -1.523 V ,而掺杂了稀土元素 La, Yb 的 AZ91-La-Yb 阳极的 E_{corr} 负移到了 -1.539 V ,通常,腐蚀电位 E_{corr} 的数值越负,表明其放电活

性越强^[38]。Song 等^[39]人证实了镁合金阳极分支不表现出塔菲尔特性,而阴极分支在大于临界点蚀电位时表现出线性塔菲尔特性,这意味着阴极反应占主导地位,故腐蚀电流密度 J_{corr} 是通过外推阴极分支到腐蚀电位来进行评估的。表 1 为极化曲线评估的电化学参数。可以看到 AZ91-La-Yb 的腐蚀电流密度为 $283.4\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$,要大于 AZ91 的 $184.6\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$,再一次证实了掺杂稀土 La-Yb 的 AZ91-La-Yb 具有更加活泼的放电趋势。

图 7 为 AZ91 和 AZ91-La-Yb 的电化学阻抗谱及等效电路图,2 种合金的 Nyquist 图谱在整个频率范围内包含 2 个电容回路及 1 个电感回路。高频处较大的环路 with 电极/电解质界面处的双电层有关,对应于电荷转移电阻 R_{ct} ^[38]。中频的电容环路与电极表面的氧化膜^[40]有关。Li^[41]认为,低频的电感回路由 Mg^+ 与 H_2O 反应诱导形成。

表 2 为图 7b 所示等效电路对 Nyquist 图的拟合结果。 R_s 为溶液电阻, R_{ct} 和 CPE_{dl} 并联用于描述双电层的电荷转

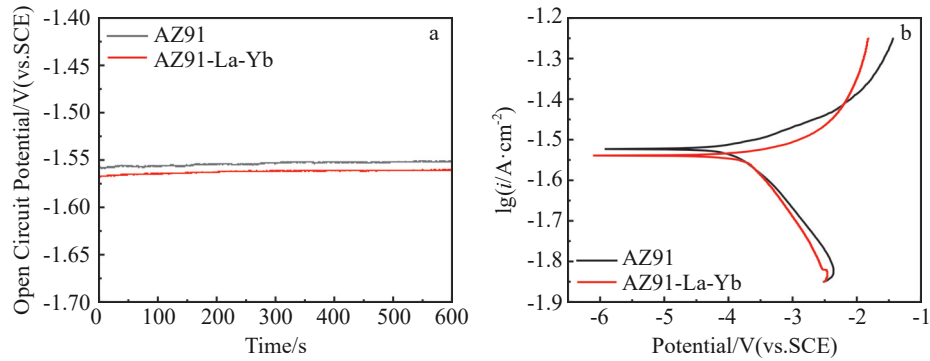


图 6 AZ91 和 AZ91-La-Yb 阳极在 3.5% NaCl 溶液中的开路电位及动电位极化曲线

Fig.6 Open circuit potential (a) and potentiodynamic polarization (b) curves of AZ91 and AZ91-La-Yb anodes in 3.5% NaCl solution

表 1 极化曲线评估的电化学参数

Table 1 Electrochemical parameters evaluated from polarization curves

Sample	$E_{\text{OCP}}/\text{V}(\text{vs.SCE})$	$E_{\text{corr}}/\text{V}(\text{vs.SCE})$	$i_{\text{corr}}/\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$	$R_p/\Omega\cdot\text{cm}^2$
AZ91	-1.557	-1.523	184.6	105.9
AZ91-La-Yb	-1.568	-1.539	283.4	63.6

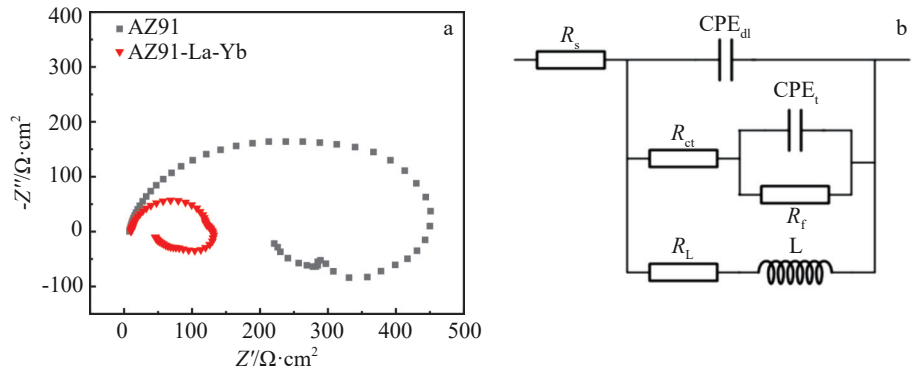


图 7 AZ91 和 AZ91-La-Yb 阳极在 3.5% NaCl 溶液中的电化学阻抗图谱(Nyquist 图谱)及等效电路图

Fig.7 Electrochemical impedance spectra (Nyquist plots) of AZ91 and AZ91-La-Yb anodes in 3.5% NaCl solution (a); equivalent circuit diagram (b)

表2 2种阳极试样相应等效电路中各元件的参数值
Table 2 Parameter values in the corresponding equivalent circuits for the two anode samples

Sample	$R_s/\Omega\cdot\text{cm}^2$	$\text{CPE}_{dl}/\times 10^{-6}$ $\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{s}^n$	n_1	$R_{ct}/\Omega\cdot\text{cm}^2$	$\text{CPE}_f/\times 10^{-6}$ $\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{s}^n$	n_2	$R_f/\Omega\cdot\text{cm}^2$	$L/H\cdot\text{cm}^2$	$R_L/\Omega\cdot\text{cm}^2$
AZ91	7.798	13.98	0.8928	326	57.46	1	106.8	105.3	490.9
AZ91-La-Yb	9.694	4.977	0.9677	17.16	2.311	0.9964	93.61	21.4	54.65

移电阻和电容,氧化膜电阻 R_f 与相应电容 CPE_f 并联反映表面氧化行为。恒相元件CPE可以代替偏离理想状态的电容器,包含2个参数, $\text{CPE}_{dl}(\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{s}^n)$ 和 n 。电感电阻 R_L 与相应的电感 L 串联,描述了 Mg^+ 与 H_2O 的反应。可以看出,AZ91-La-Yb的电荷转移电阻 R_{ct} 值较AZ91小,说明电荷转移速度较快,具有更高的放电活性,这与极化曲线中计算出的较高腐蚀电流密度,较负的腐蚀电位的结果一致。且AZ91-La-Yb具有较小的氧化膜电阻 R_f ,说明它能够产生了更多孔,更薄的放电产物膜,有利于基体和电解液接触进行持续性的放电,从而提升放电活性^[25]。

图8为AZ91和AZ91-La-Yb阳极分别在2.5与10 mA/cm²的电流密度下放电2 h的恒电流放电曲线。图9为以AZ91、AZ91-La-Yb阳极,MnO₂为催化剂的商业空气阴极组装的海水电池放电测试曲线,图9a、9b测

试所施加的电流密度分别为10、20 mA/cm²。在图8中的半电池测试中,越负的放电电位代表着更强的放电活性,而图9中的全电池放电测试中,放电活性较高的样品会表现出更高的放电电压,图8与图9均表明AZ91-La-Yb阳极有着优于AZ91的放电活性表现,不仅如此,可见图8a、8b中放电初期,AZ91-La-Yb阳极几乎没有电压滞后,电压滞后是镁阳极中常出现的一种不利现象,由于镁合金氧化在其表面产生厚重的氧化膜阻碍了电池的激活,要经过一定时间的放电后才能达到放电的平衡来提供平稳的放电电压,而AZ91-La-Yb阳极能以更短的时间来到达平稳的电压状态,La-Yb的掺杂起到了活化的优异效果。在图8a、8b中,还发现AZ91阳极随放电时间的增长,放电电压的正移与波动的现象,这表明了长时间放电的情况下,其表面放电产物聚集和自剥落之间出现了

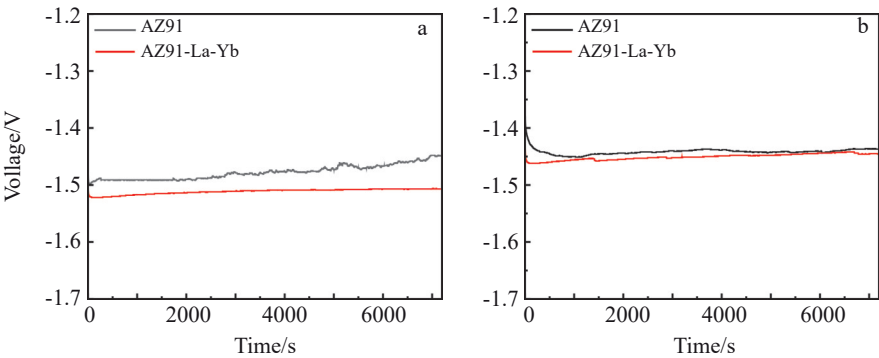


图8 AZ91和AZ91-La-Yb阳极在不同电流密度下放电2 h的恒电流放电曲线
Fig.8 Constant current discharge curves ofAZ91 and AZ91-La-Yb anodes at different current densities for 2 h: (a) 2.5 mA/cm² and (b) 10 mA/cm²

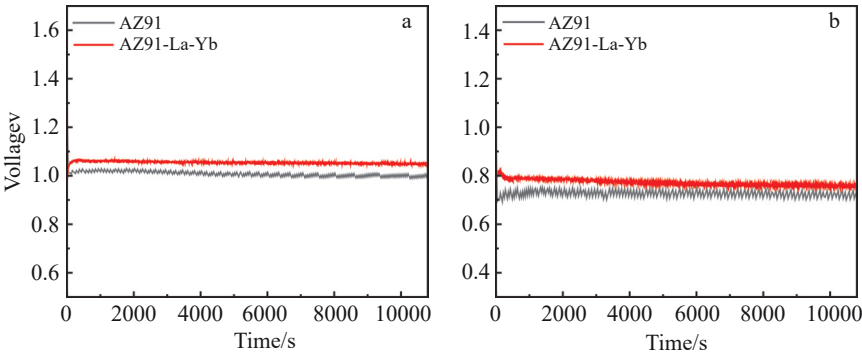


图9 以AZ91、AZ91-La-Yb为阳极,MnO₂为催化剂的商业空气阴极组装的海水电池在不同电流密度下的放电曲线
Fig.9 Discharge curves of seawater batteries with assembled AZ91, AZ91-La-Yb as anodes and air as cathode using MnO₂ as catalyst at current densities of 10 mA/cm² (a) and 20 mA/cm² (b)

不稳定的非平衡状态,聚集的放电产物 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 没有被及时剥落,导致AZ91放电活性有所下降;而经过改性的AZ91-La-Yb具有非常平稳的电压,经过长时间放电仍能维持较好的放电活性。

在图9中2种阳极的全电池放电曲线中,同样观察到AZ91阳极放电曲线的剧烈波动现象,在大电流密度 20 mA/cm^2 下尤为明显,这一现象说明AZ91表面产物膜十分不稳定,而经过改性的AZ91-La-Yb的表面产物膜可以及时被剥落,维持了稳定的电压以及持续放电的活性。表3总结了2种阳极材料的放电测试结果。可见在对放电电压,比容量及阳极利用率等电化学性能指标的评估中,AZ91-La-Yb均有着更优于AZ91阳极的综合性能表现,在 20 mA/cm^2 的电流密度下,AZ91-La-Yb比容量可达 1068 mAh/g ,阳极利用率为 50.4% 。AZ91-La-Yb电化学性能的提升与La-Yb掺杂后形成的微米级富RE相息息相关;一方面,这些细小的富RE相均匀分布在合金中,在一定程度增加了微电偶腐蚀,但由于稀土掺杂量较少,

不会对放电活性造成负面影响,反而能够促使镁合金实现均匀的溶解放电,及时将表面产生的阻碍放电的有害产物如 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 从基体表面上剥落下去,极大减轻了块状效应的发生(详细在2.3节解释),平稳了放电电压;该观点与Gu^[42],Wang^[43]等人的报道相一致,Gu等^[42]人发现Mg-Sn-Zn-Ag阳极中存在微米尺度(约 $2.5\text{ }\mu\text{m}$)的 Mg_2Sn 相,他们认为细小且分散良好的 Mg_2Sn 导致了更多裂纹的产生和放电产物的快速脱落,对应表现在放电曲线中放电活性的提升以及放电电压的平稳。另一方面,在富RE相及放电等离子烧结引起的塑性变形共同作用下,显著改善了第二相 β 相的尺寸及形貌,将其由粗大的网状转变为纤细的条状相,细小的 β 相亦能加速剥落腐蚀产物而起到提升放电活性的效果。第二相的形貌及分布对镁合金的电化学性能有着重要影响,在合金化改性镁合金的放电性能的研究中,旨在调控第二相的形貌,尺寸,数量,分布等来实现放电性能的提升^[44-47]。Wang等人^[48]分别采用Fe,Cu材质的模具熔炼出AS61阳极用

表3 AZ91和AZ91-La-Yb阳极合金在不同电流密度下的电化学性能参数

Table 3 Electrochemical parameters of AZ91 and AZ91-La-Yb anode alloys at different current densities

Sample	Current density/ $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	Discharge voltage/V	Specific capacity/ $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$	Anode utilization efficiency/%
AZ91	10	1.021	896.23	36.19
	20	0.733	952.14	49.13
AZ91-La-Yb	10	1.063	801.41	32.43
	20	0.791	1068	50.4

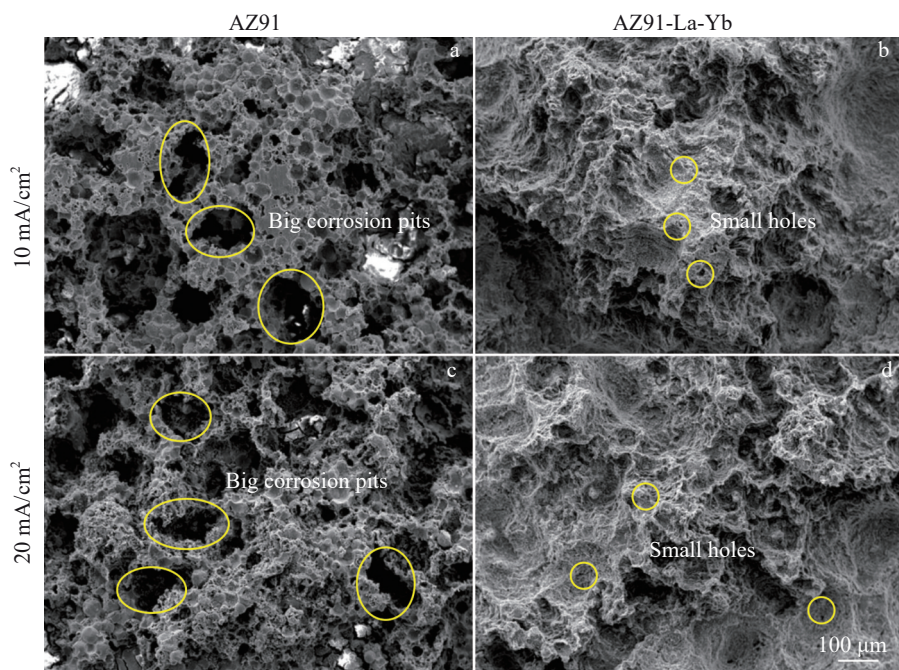


图10 在不同电流密度下放电3 h并去除腐蚀产物后合金的形貌

Fig.10 Morphologies of AZ91 (a, c) and AZ91-La-Yb (b, d) alloys after discharge at the current density of 10 mA/cm^2 (a-b) and 20 mA/cm^2 (c-d) for 3 h and removing the corrosion products

镁合金,利用模具冷却速率不同来调控 β 相的形貌及分布情况,发现存在更细小的 β 相的AS61阳极能够提供更强的放电活性,在长期放电过程中表现出更低的析氢速率从而有效提升了阳极利用率。本研究的实验结果也印证了这一观点。

3.3 放电后的腐蚀形貌

图10为AZ91和AZ91-La-Yb阳极分别在10和20 mA/cm²电流密度下放电3 h后清洗掉腐蚀产物后的形貌图。由图10a、10c发现AZ91放电后具有较多且较大的孔洞,分布十分不均匀,这属于典型的局部腐蚀现象,在镁合金被腐蚀时,有独特的点蚀特征^[49],镁合金的腐蚀会从点蚀孔洞开始并逐渐蔓延至整个基体,于是产生了图示的非均匀的局部腐蚀形貌。不仅如此,可见在10a、10c中孔洞连接着较大的块体,这是块状效应的来源,这种大块体若是还没有参与放电就从基体中被剥落出去,那么这部分块状镁来不及参与有效的溶解放电,即无法得到真正的利用,从而表现出阳极利用率下降。也正是因为这种非均匀的局部腐蚀的出现,导致镁合金无法在溶解-剥落之间达到一个良好的平衡,从而造成放电电压的不稳定,于是在图8、图9中观察到AZ91阳极放电曲线的剧烈波动。而在改性的AZ91-La-Yb中,其腐蚀形貌十分均匀,这是由于La-Yb掺杂后形成的富RE相以及由RE相促使形成的纤细长条状 β 相的综合作用结果,这些细小的新相在基体中均匀分布,促进了镁合金的均匀溶解放电,于是在图10b、10d观察到均匀的腐蚀形貌;从图10b、10d还可观察到均匀分布的细微的小孔,这是反应过程中氢气的逸出导致的,一定程度的氢气析出有利于表面腐蚀产物的脱落,促使电解液与新鲜的镁合金基体不断进行接触,从而促进放电反应的进行,进一步提升了镁阳极的放电活性以及平稳放电电压,如图8、图9所示,这与Liu等^[26]人认为氢气有利于辅助剥落腐蚀产物的观点相一致。

4 结论

1)采用机械合金化法结合放电等离子体烧结(SPS)工艺,可成功制备稀土La、Yb元素分布十分均匀的AZ91-La-Yb阳极材料。

2)通过双稀土La-Yb改性的AZ91-La-Yb阳极具有更活泼且更稳定的放电电压。这归功于改性后镁合金的微观机构:生成微米级的富RE相及由富RE相和塑性变形机制促使形成的纤细长条状 β -Mg₁₇Al₁₂相,二者通过促进镁基体均匀溶解,及时剥落腐蚀产物及减少块状效应等机制来提升镁阳极的综合放电性能。

3)通过稀土La-Yb掺杂改性后的AZ91-La-Yb阳极,在比容量、阳极利用率方面相比AZ91阳极均有提升,在20 mA/cm²的电流密度下,AZ91-La-Yb比容量可达

1068 mAh/g,阳极利用率为50.4%,表现出了优异的综合电化学性能。

参考文献 References

- [1] Aurbach D, Lu Z, Schechter A et al. *Nature*[J], 2000, 407(6805): 724
- [2] Liang W F, Lian L X, Lin Z F et al. *Electrochimica Acta*[J], 2023, 464: 10
- [3] Kulekci M K. *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*[J], 2008, 39(9-10): 851
- [4] Mordike B L, Ebert T. *Materials Science and Engineering A-Structural Materials Properties Microstructure and Processing*[J], 2001, 302(1): 37
- [5] Polmear I J. *Materials Science and Technology*[J], 1994, 10(1): 1
- [6] Rahman M A, Wang X J, Wen C E. *Journal of the Electrochemical Society*[J], 2013, 160(10): A1759
- [7] Song J F, She J, Chen D L et al. *Journal of Magnesium and Alloys*[J], 2020, 8(1): 1
- [8] Yoo H D, Shterenberg I, Gofer Y et al. *Energy & Environmental Science*[J], 2013, 6(8): 2265
- [9] Feng Y, Lei G, He Y Q et al. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2018, 28(11): 2274
- [10] Feng Y, Liu L, Wang R C et al. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2016, 26(5): 1379
- [11] Wang N G., Li W P, Huang Y X et al. *Journal of Power Sources*[J], 2019, 436: 11
- [12] Feng Yan(冯 艳), Wang Richu(王日初), Peng Chanqun(彭超群) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(6): 1010
- [13] Zhang J P, Wang R C, Feng Y et al. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2012, 22(12): 3039
- [14] Li Y X, Yang L Z, Zhang Y S et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2022, 922: 11
- [15] Ma J L, Wang G X, Li Y Q et al. *Journal of Materials Engineering and Performance*[J], 2019, 28(5): 2873
- [16] Ma J L, Wang G X, Li Y Q et al. *Ionics*[J], 2019, 25(5): 2201
- [17] Liu Q F, Yan Z, Wang E D et al. *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2017, 42(36): 23045
- [18] Zhao Yanchun(赵炎春), Huang Guangsheng(黄光胜), Zhang Cheng(张 诚) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2018, 47(4): 1064
- [19] Yu K, Xiong H Q, Wen L et al. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2015, 25(4): 1234
- [20] Jia Zheng, Yu Bing, Fu Li et al. *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2023, 52(2): 568
- [21] Liu Yuxiang(刘玉项). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2021, 50(1): 361
- [22] Chen X R, Zou Q, Shi Z M et al. *Electrochimica Acta*[J], 2022, 404: 8
- [23] Zhang Y X, Fan L L, Guo Y Y et al. *Electrochimica Acta*[J], 2023, 460: 14

- [24] Chen X R, Jia Y H, Le Q C *et al. Journal of Magnesium and Alloys*[J], 2021, 9(6): 2113
- [25] Zhang Y W X, Han L, Ren L B *et al. Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2022, 32(8): 2510
- [26] Liu X, Xue J L, Zhang P J *et al. Journal of Power Sources*[J], 2019, 414: 174
- [27] Chen X R, Liao Q Y, Le Q C *et al. Electrochimica Acta*[J], 2020, 348: 10
- [28] Ma B J, Tan C, Ouyang L Z *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2022, 918: 11
- [29] Gong Yuan, He Jinguang, Wen Jiuba *et al. Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2023, 52(2): 508
- [30] Jia Dong(贾东). *Research on High Performance Magnesium Alloy Anode Materials for Seawater Batteries*(海水电池用高性能镁合金阳极材料的研究)[D]. Tianjin: Tianjin University, 2022
- [31] Wu Y P, Wang Z F, Liu Y *et al. Journal of Materials Engineering and Performance*[J], 2019, 28(4): 2006
- [32] Suryanarayana C. *Progress in Materials Science*[J], 2001, 46(1–2): 1
- [33] Yang Yu, Chen Junyu, Ma Tongxiang *et al. Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2022, 51(9): 3182
- [34] You Guoqiang, Yao Fanjin, Li Qi *et al. Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2022, 51(9): 3497
- [35] Suryanarayana C, Al-Aqeeli N. *Progress in Materials Science*[J], 2013, 58(4): 383
- [36] Matteazzi P, LeCaer G, Mocellin A. *Ceramics International*[J], 1997, 23(1): 39
- [37] Yu H, Sun Y, Hu L X *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, 704: 537
- [38] Xie Q Y, Ma A B, Jiang J H *et al. Journal of Materials Research and Technology-JMR&T*[J], 2021, 11: 1031
- [39] Song G L, Atrens A, Wu X L *et al. Corrosion Science*[J], 1998, 40(10): 1769
- [40] Shi Y C, Peng C Q, Feng Y *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, 721: 392
- [41] Li J R, Jiang Q T, Sun H Y *et al. Corrosion Science*[J], 2016, 111: 288
- [42] Gu Xiongjie, Cheng Weili, Cheng Shiming *et al. Journal of the Electrochemical Society*[J], 2020, 167(2): 020501
- [43] Wang Naiguang, Liang Jianwen, Liu Jingjing *et al. Journal of the Electrochemical Society*[J], 2021, 168(10): 14
- [44] Deng M, Höche D, Lamaka S V *et al. Corrosion Science*[J], 2019, 153: 225
- [45] Han Z, Xu W, Liu C B *et al. Journal of Materials Research and Technology-JMR&T*[J], 2023, 25: 7024
- [46] Le T H, Mao P L, Hu W Y *et al. Journal of the Electrochemical Society*[J], 2023, 170(9): 11
- [47] Song Y F, Ma J L, Li Y Q *et al. Ionics*[J], 2019, 25(12): 5899
- [48] Wang Wan, Liu Jingjing, Chen Jinpeng *et al. Electrochimica Acta* [J], 2023, 470: 143352
- [49] Wang Naiguang(王乃光), Wang Richu(王日初), Yu Kun(余琨) *et al. Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2009, 19(1): 38

Effects of Rare Earth La-Yb Doping on Microstructure and Electrochemical Performance of Magnesium Alloys Used as Anode for Seawater Batteries

Yang Qingzhu, Lian Lixian, Liu Ying

(College of Materials Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: AZ91-La-Yb magnesium alloy as anode of seawater batteries was prepared by combining mechanical alloying with spark plasma sintering processes. The effects of rare earth La-Yb doping on the microstructure and electrochemical behavior of AZ91 anode were studied. The results show that the AZ91-La-Yb alloy prepared by mechanical alloying-spark plasma sintering processes consists of equiaxed grains. On the one hand, La-Yb doping results in the formation of micron-scale (0.5–2 μm) RE-rich phase that are uniformly distributed at grain boundaries. This phase is mainly composed of rare earth metals (RE=La, Yb) and Mg(RE) solid solution. On the other hand, the plastic deformation caused by discharge plasma sintering and the doping effect of rare earth elements La-Yb significantly improve the morphology of β -Mg₁₇Al₁₂ phase, transforming from a coarse network structure to a slender elongated shape. The combination of uniform distribution of nearly micron-scale RE-rich phase and the smaller β phase promotes the uniform dissolution of magnesium alloys and effectively alleviates localized corrosion of magnesium alloys. Compared to the AZ91 anode magnesium alloy, the AZ91-La-Yb alloy doped with rare earth La-Yb exhibits more stable discharge voltage and excellent discharge performance. At a current density of 20 mA/cm², its specific capacity can reach 1068 mAh/g, and the anode utilization efficiency is 50.4%.

Key words: mechanical alloying; spark plasma sintering; seawater batteries; rare earth doping; AZ91-La-Yb anode

Corresponding author: Lian Lixian, Ph. D., Professor, College of Materials Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, P. R. China, E-mail: scu_lianyi@126.com