

CeN₃O₉·6H₂O 对镁空气电池负极性能的影响

李慧明¹, 谢刚^{1,3}, 俞小花¹, 李荣兴¹, 侯彦青^{1,2}

(1. 昆明理工大学 冶金与能源工程学院, 云南 昆明 650000)

(2. 昆明理工大学 省部共建复杂有色金属资源清洁利用国家重点实验室, 云南 昆明 650000)

(3. 昆明冶金研究院, 云南 昆明 650000)

摘要: 通过动电位极化法和电化学阻抗谱法, 研究了在 8% NaCl 电解液中, 六水合硝酸铈 (CeN₃O₉·6H₂O) 对 AZ31 负极抗腐蚀性能的影响。结果表明: 电解液中加入 CeN₃O₉·6H₂O, 在 AZ31 镁合金表面形成 Ce(OH)₃ 保护膜, 提高镁合金的耐腐蚀性。随着 CeN₃O₉·6H₂O 浓度的增大, Ce(OH)₃ 保护膜逐渐致密, AZ 镁合金的腐蚀速率降低。当 CeN₃O₉·6H₂O 浓度达到 1.0 g/L 时, 镁合金的腐蚀速率最低, 其缓蚀率为 70.4%。然而当加入的 CeN₃O₉·6H₂O 浓度大于 1.0 g/L 时, 由于 Ce(OH)₃ 保护膜被溶解而导致镁合金的腐蚀速率增大。由浸泡 50 h AZ 合金的 SEM 图发现 CeN₃O₉·6H₂O 的添加在镁合金表面形成 Ce(OH)₃ 保护膜, 抑制阳极反应。从等效电路图得到 Mg²⁺ 电荷转移阻力增大了 69.5 Ω, 改善了镁合金的耐腐蚀性能。通过放电测试得到加入 CeN₃O₉·6H₂O 提高电池的放电性能, 放电时间延长 40 min。

关键词: 镁合金; CeN₃O₉·6H₂O; 腐蚀速率; 电化学

中图分类号: TG146.22

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)08-2549-06

随着世界能源资源的日益短缺, 以及对环境保护的要求, 急需寻找一种新能源。金属空气电池是一种半燃料电池, 并且其具有能量高、成本低、放电稳定等优点, 得到全世界越来越广泛的关注。研究的金属空气电池有锌空气电池、铝空气电池、锂空气电池和镁空气电池等, 锌空气电池的锌负极在碱性溶液中的热力学不稳定, 碱性电解液与空气中的 CO₂ 反应生成碳酸盐, 容易导致空气电极性能衰减^[1,2]; 铝空气电池在电解液循环过程中具有连液和沉淀物处理等问题^[3]; 锂空气电池的反应产物不溶于电解液, 沉积在空气电极表面, 使电池过早的失效^[4]; 镁合金具有质轻、理论比容量高、环境友好等优点而被广泛应用在电池、航空等方面, 而且镁的储量丰富、能量密度仅次于铝和锂, 是理想的电池负极材料^[5-8]。但镁空气电池的主要问题是镁合金在中性电解液中的自腐蚀和析氢现象严重, 需要通过改变镁合金元素的组成或者电解液成分来改善镁合金的抗腐蚀性能, 增强电池的储电性能。当前普遍采用的方法有 2 种, 一种方法是镁合金中添加 Al、Zn 等元素^[9-12]或者镧、铈、CaO 和稀土等元素^[13-19], 另一种方法是溶液中添加缓蚀剂, 降低镁合金的腐蚀速率。

由于镁合金合金化的工艺尚不完善, 容易引进其他的杂质元素, 影响镁合金的耐腐蚀性能^[20,21], 因此

通过在电解液中添加缓蚀剂, 抑制 Cl⁻ 对镁合金的表面腐蚀^[22-24], 增强镁合金的耐腐蚀性能。肖涛等人在电解液中添加十六烷基三甲基溴化铵、磷酸钠、席夫碱等有机无机缓蚀剂以及复合缓蚀剂^[25-28], 抑制镁合金的腐蚀速率, 提高电池的放电性能。稀土元素可以起到改善镁合金的组织性能和细化晶粒的作用, 彭家兴等人研究了铈对镁合金耐腐蚀性能的影响, 稀土铈离子能与 OH⁻ 反应生成 Ce(OH)₃ 难溶物沉淀在 AZ31 镁合金表面形成保护膜^[29-31], 覆盖了阳极的活性点, 抑制镁合金反应。上述只是对镁合金的耐腐蚀性的研究, 没有对镁空气电池放电性能测试的研究, 所以本研究通过对六水合硝酸铈在电池中的反应现象, 研究镁空气电池的电化学性能, 根据电化学阻抗谱图和动电位极化曲线分析缓蚀剂对 AZ31 的影响, 并通过组装便携式电池, 测试 CeN₃O₉·6H₂O 加入电池后对电池性能的影响。

1 实验

电化学测试: 制作 1 cm×1 cm 的 AZ31 镁合金工作电极, 样品与铜线连接, 用环氧树脂将样品密封, 保留 1 cm² 的表面作为工作电极。并将工作电极进行打磨, 先使用从粗到细的砂纸逐级打磨, 然后使用氧化铝抛光粉进行抛光, 直到电极表面没有划痕为止,

收稿日期: 2018-08-16

基金项目: 国家自然科学基金 (51374118, 21566015); 云南省自然科学基金 (2013FZ155)

作者简介: 李慧明, 女, 1989 年生, 硕士, 昆明理工大学冶金与能源工程学院, 云南 昆明 650000, E-mail: 1054381665@qq.com

再用蒸馏水洗去电极表面残留的抛光粉，放置待用。使用 Autolab 电化学工作站（瑞士产）进行线性扫描测试和电化学阻抗测试，按照一定质量比配置不同浓度的溶液（NaCl 分析纯，CeN₃O₉·6H₂O 分析纯），将样品放到溶液中浸泡 5 min，以稳定开路电位（OCP），采用三电极体系，其中 AZ31 为工作电极，甘汞电极为参比电极，铂电极为辅助电极。将 2 个新的工作电极样品在溶液中进行浸泡 50 h，将其中一个试样取出用蒸馏水清洗表面残留溶液后干燥，测其能谱图；另一个试样取出后进行酸洗去除镁合金表面的腐蚀产物，再用蒸馏水清洗后干燥，用扫描电子显微镜观察其表面形貌。

电池测试：将 AZ31 极板负极、空气电极正极和 8.0%NaCl 电解液组装成电池，使用蓝电电池测试系统（武汉产）进行恒流放电测试，测试在电解液中加入 CeN₃O₉·6H₂O 对电池的放电性能和放电时间的影响。通过式(1)可计算极化曲线的缓蚀率：

$$\eta = \frac{i_{\text{corr}}^0 - i_{\text{corr}}}{i_{\text{corr}}^0} \times 100\% \quad (1)$$

其中： i_{corr}^0 为不加缓蚀剂的自腐蚀电流密度，A·cm⁻²； i_{corr} 为添加缓蚀剂的自腐蚀电流密度，A·cm⁻²。

通过式（2）可以计算阻抗的缓蚀率：

$$IE = \frac{R_{\text{ct}} - R_{\text{ct}}^0}{R_{\text{ct}}} \times 100\% \quad (2)$$

其中： R_{ct}^0 是无缓蚀剂的 8.0% NaCl 溶液的电阻， R_{ct} 是含有缓蚀剂溶液的电阻。

2 结果与讨论

2.1 CeN₃O₉·6H₂O 浓度对 AZ31 负极伏安特性曲线的影响

从图 1 和图 2 中可以得到，AZ31 镁合金的极化曲线走势基本一致，当加入 0.5 g/L 缓蚀剂六水合硝酸铈后，较不加入缓蚀剂（腐蚀电位 -1.5775 V），在相同电位下 AZ31 电流密度有所增加，自腐蚀电位正移，达到 -1.5585 V。随着缓蚀剂浓度的增大，当加入 1.0 g/L CeN₃O₉·6H₂O 时，自腐蚀电位进一步正移，达到 -1.5418 V。这是因为当加入六水合硝酸铈时，在镁合金表面形成保护膜 Ce(OH)₃，抑制了 Cl⁻ 对负极的腐蚀作用，阻碍了合金中 Mg 与水的反应，增强了极板的耐腐蚀能力。随着缓蚀剂 CeN₃O₉·6H₂O 浓度的增加，保护膜 Ce(OH)₃ 逐渐致密，耐腐蚀能力增强，其腐蚀电位正移。然而当缓蚀剂 CeN₃O₉·6H₂O 浓度过高时，会在表面形成铈盐的沉积，不利于保护膜的形，造成腐蚀加快。导致当 CeN₃O₉·6H₂O 浓度大于 1.0 g/L（即 1.5 和 2.0 g/L）时，腐蚀电位随着缓蚀剂浓度的增大而负

移，见图 2。

表 1 中显示根据式（1）计算所得的缓蚀率 η 也最大，当六水合硝酸铈浓度为 1.0 g/L 时，缓蚀率达到 70.4%，说明 CeN₃O₉·6H₂O 可以抑制镁合金的腐蚀。随着六水合硝酸铈浓度的增加，线性扫描极化曲线变

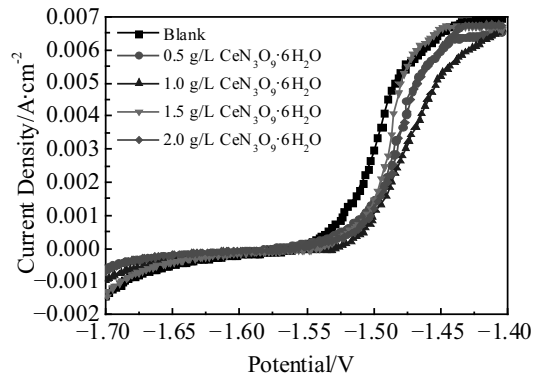


图 1 AZ31 电极在含不同浓度 CeN₃O₉·6H₂O 的 8.0% NaCl 溶液中的极化曲线

Fig.1 Polarization curves of AZ31 electrodes alloy in 8.0% NaCl solution with different concentrations of CeN₃O₉·6H₂O

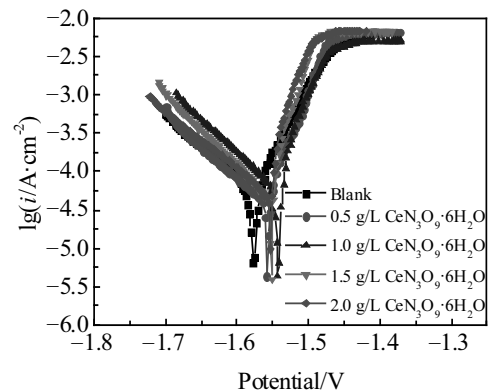


图 2 AZ31 电极在含不同浓度 CeN₃O₉·6H₂O 的 8.0% NaCl 溶液中的塔菲尔曲线

Fig.2 Tafel polarization curves of AZ31 electrodes in 8.0% NaCl solution with different concentrations of CeN₃O₉·6H₂O

表 1 AZ31 负极在含不同浓度 CeN₃O₉·6H₂O 的 8.0%NaCl 溶液中腐蚀的 Tafel 曲线拟合数据

Table 1 Potentiodynamic polarization parameters for the corrosion of AZ31 electrodes in 8.0% NaCl solution with different concentrations of CeN₃O₉·6H₂O

Concentration/g·L ⁻¹	$i_{\text{corr}}/\times 10^{-5} \text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$	E_{corr}/V	$\eta/\%$
0.0	14.1546	-1.5775	-
0.5	7.777	-1.5585	45.34
1.0	4.1904	-1.5418	70.4
1.5	5.9212	-1.5502	58.17
2.0	6.6153	-1.5534	53.26

为平滑, 缓蚀率增大, 其放电过程相对平稳; 开始活化后曲线的斜率增大, 即极化程度减小, 增加了 AZ31 耐腐蚀性。当六水合硝酸铈浓度增大到 1.0 g/L 时, 在相同电位下, 阳极电流密度大大提高, 耐腐蚀性最好, 镁合金电极的活性达到最佳, 说明六水合硝酸铈对镁合金具有缓蚀效果。从图 2 中可知, 六水合硝酸铈浓度的变化对阴极极化曲线的影响不大, 而阳极极化曲线的斜率增大, 说明六水合硝酸铈对阳极腐蚀反应的抑制明显, 对阴极腐蚀没有抑制作用, 由此可知六水合硝酸铈为阳极型缓蚀剂。

2.2 $CeN_3O_9 \cdot 6H_2O$ 浓度对负极电化学阻抗特性的影响

从图 3 可以看出, 添加 0.5 g/L 六水合硝酸铈时, 阻抗半径较无缓蚀剂时变大, 即电荷转移电阻增大; 添加 1.0 g/L 的六水合硝酸铈时, 阻抗半径越来越大, 电阻增大, 镁合金的耐腐蚀性提高, 说明镁合金腐蚀得到抑制。而继续增大 $CeN_3O_9 \cdot 6H_2O$ 浓度 (1.5 和 2.0 g/L), 溶液的电导率也增大, 加快了阴阳离子的扩散速度, AZ31 镁合金的溶解反应加快, 电荷转移电阻降低, 镁合金的耐腐蚀性降低。在图 3 和表 2 发现, 阻抗谱图的分析结果与腐蚀速率相一致, 即高频容抗半圆的直径越大其腐蚀速率越小, 添加 0.5 g/L 六水合硝酸铈时, 阻抗值为 105 Ω , 当 $CeN_3O_9 \cdot 6H_2O$ 浓度达到 1.0 g/L 时, 耐腐蚀速率 IE 最大, 为 53.88%。但当浓度超过 1.0 g/L (即 1.5 和 2.0 g/L) 时, 缓蚀率和电荷传递电阻反而下降, 这是由于溶液的电导率随着 Ce^+ 浓度的增大而增大, 加快了离子的扩散作用, 使镁的溶解加快, 缓蚀率降低。

从图 4a 可以看出, 随着六水合硝酸铈浓度的增加, 最低频率阻抗模值增大, 当 $CeN_3O_9 \cdot 6H_2O$ 浓度增加到 1.0 g/L 时, 最低频率的阻抗模值增大了 0.27605 $\Omega \cdot cm^2$, 即电荷转移电阻增大了, 进一步说明 $CeN_3O_9 \cdot 6H_2O$ 加入

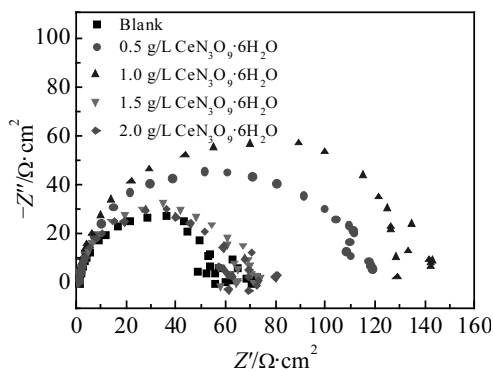


图 3 AZ31 负极在含不同浓度 $CeN_3O_9 \cdot 6H_2O$ 的 8.0% NaCl 溶液中的 Nyquist 图

Fig.3 Nyquist diagrams of AZ31 electrodes in 8.0% NaCl solution with different concentrations of $CeN_3O_9 \cdot 6H_2O$

表 2 AZ31 负极在不同浓度 $CeN_3O_9 \cdot 6H_2O$ 的 8.0% NaCl 溶液中的交流阻抗拟合数据
Table 2 Fitting data of AC impedance of AZ31 electrodes in 8.0% NaCl solution with different concentrations of $CeN_3O_9 \cdot 6H_2O$

Concentration/ g·L ⁻¹	R_s / $\Omega \cdot cm^2$	CPE-T/ $\mu F \cdot cm^{-2}$	CPE-P	R_{ct} / $\Omega \cdot cm^2$	IE/%
0	0.812	11.9	0.6734	59.5	-
0.5	0.781	35.1	0.7638	105	43.33
1.0	0.818	33.3	0.8915	129	53.88
1.5	0.869	11.9	0.6572	66.3	10.26
2.0	0.825	13.1	0.6149	66.2	10.12

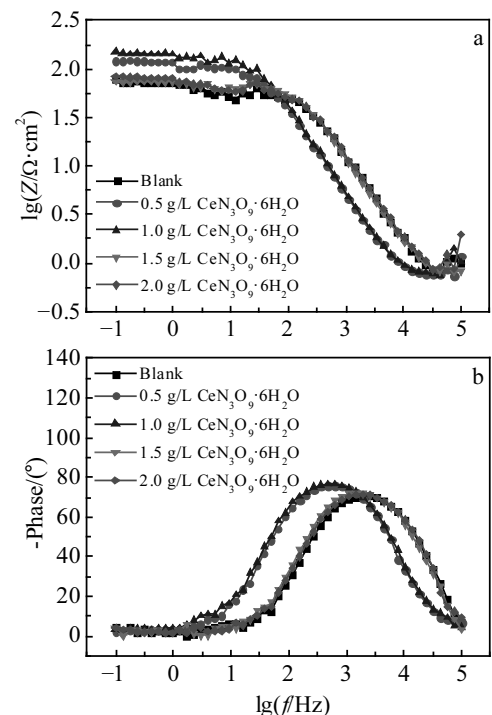


图 4 AZ31 电极在含不同浓度 $CeN_3O_9 \cdot 6H_2O$ 的 8.0% NaCl 溶液中的 Bode 图

Fig.4 Bode diagrams of AZ31 electrodes in 8.0% NaCl solution with different concentrations of $CeN_3O_9 \cdot 6H_2O$: (a) modulus value plots and (b) phase value plots

可以增大镁合金电极的电荷传递电阻, 则其耐腐蚀性能提高; 图 4b 中加入 1.0 g/L $CeN_3O_9 \cdot 6H_2O$ 后, 相同频率下的相位角增大, 相位角的峰向低频区移动, 说明六水合硝酸铈的加入增强了 AZ31 的耐腐蚀性。

图 5 为 AZ31 镁合金的等效模拟电路图, 表 2 为根据图 5 拟合的阻抗谱图数据。从表 2 可以看出, 随着六水合硝酸铈浓度的增加, 电荷传递电阻 R_{ct} 逐渐增大。表 2 显示当六水合硝酸铈浓度达到 1.0 g/L 时, R_{ct} 达到最大, 缓蚀率也达到最大, 说明 $CeN_3O_9 \cdot 6H_2O$ 在电极表面形成了较致密的保护膜, 其对 AZ31 镁合金具有具有很好的

保护作用，可以更好地抑制 AZ31 镁合金的腐蚀。

2.3 CeN₃O₉·6H₂O 对负极表面形貌的影响

图 6 是新 AZ31 镁合金电极样品浸泡 50 h 结束后利

用扫描电镜显示的表面形貌图。从图中可以看出，在溶液中浸泡的 AZ31 镁合金，表面出现了深浅不一的裂纹，在无添加剂的 NaCl 电解液中镁合金的腐蚀严重，极板

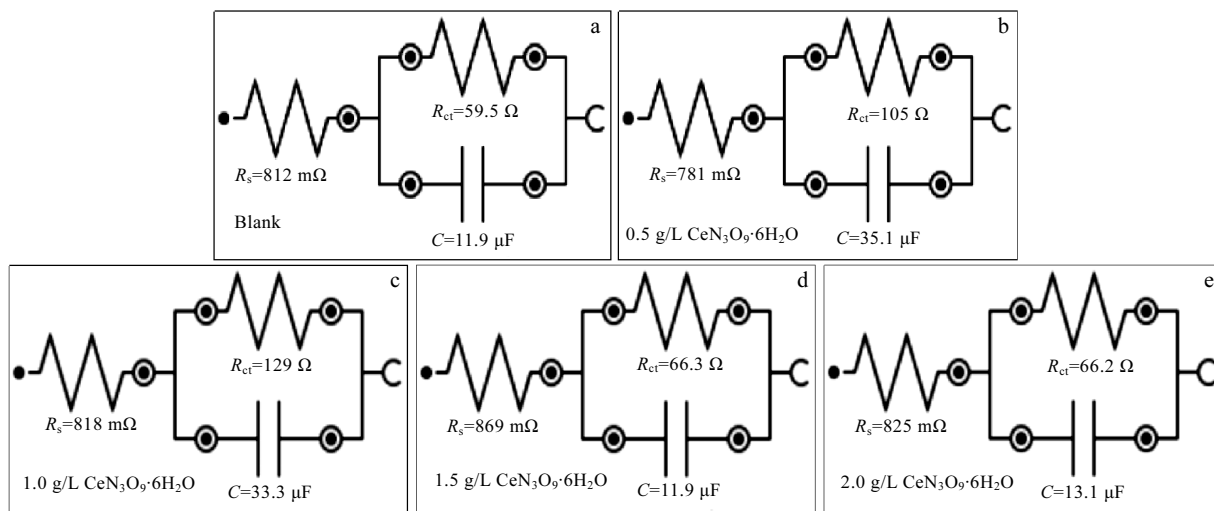


图 5 AZ31 电极在含不同浓度 CeN₃O₉·6H₂O 的 8.0% NaCl 溶液中的等效模拟电路

Fig.5 Equivalent simulation circuit of AZ31 electrodes in 8.0% NaCl solution with different concentrations of CeN₃O₉·6H₂O: (a) blank, (b) 0.5 g/L, (c) 1.0 g/L, (d) 1.5 g/L, and (e) 2.0 g/L

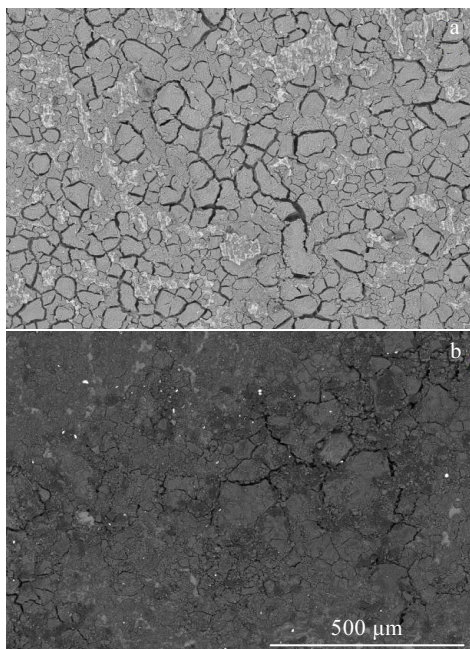


图 6 AZ31 负极在含不同浓度 CeN₃O₉·6H₂O 的溶液中浸泡后的 SEM 照片

Fig.6 SEM images of AZ31 electrodes after immersing in the solution with different concentrations of CeN₃O₉·6H₂O: (a) blank and (b) 1.0 g/L

上的裂纹较多；添加 1.0 g/L 六水合硝酸铈的 AZ31 合金极板的腐蚀程度降低，表面裂纹较少。由于镁合金的腐蚀取决于表面保护膜，其膜具有对镁合金基体保护的性，但 Cl⁻的吸附和扩散导致 Cl⁻的渗入破坏了保护膜，容易在电极表面引发点腐蚀，而且在浸泡过程中会有大量气泡产生。然而加入 CeN₃O₉·6H₂O 后气泡明显减少，说明缓蚀剂在镁合金表面形成保护膜 Ce(OH)₃（见图 7），很好地抑制了 Cl⁻对负极的腐蚀作用，有效保护镁合金表面。

2.4 CeN₃O₉·6H₂O 对镁空气电池放电性能的影响

由图 8 可以得到，在电池中加入 1.0 g/L 六水合硝酸铈后，放电电压波动减小。由于电池反应初期发生析氢现象，保护膜形成较快，开路电位逐渐上升，最后成膜与溶膜过程达到动态平衡，放电电压变得平稳。并且当形成稳定的保护膜 Ce(OH)₃ 时，抑制了 Cl⁻对负极的腐蚀作用，阻碍了合金中 Mg 与水的反应，增强了极板的耐腐蚀能力，从而使得电池的放电时间延长，见图 8。

从实验现象中看出，在 8.0% NaCl 溶液中，电池放电产生了大量气泡，电解液逐渐变得浑浊；当电池电压降到 1 V 左右时，电解液呈粘稠状态、流动性较差、沉淀物较多。而当加入 1.0 g/L CeN₃O₉·6H₂O 时，电池冒泡的数量有所降低、溶液的浑浊程度减轻，放电效率提高，放电时间延长，而且放电结束后，电池的沉淀物减少。

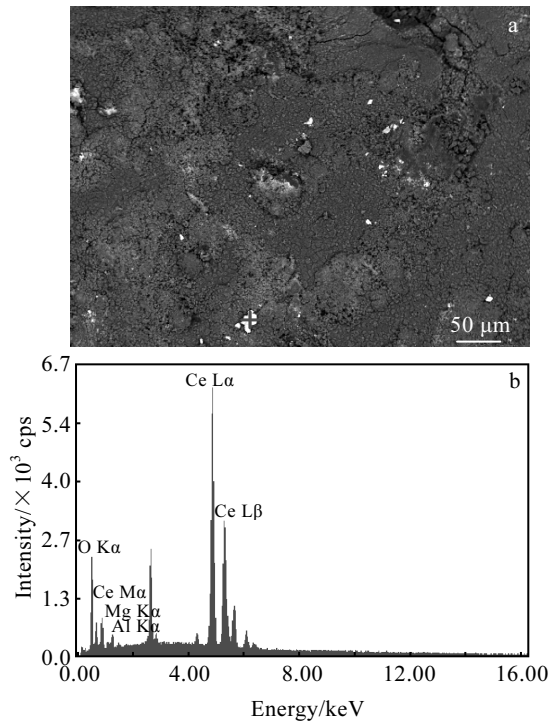


图 7 AZ31 在添加 1.0 g/L $\text{CeN}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液浸泡后的形貌及相应的 EDS 能谱

Fig.7 Morphology (a) and EDS spectrum (b) of AZ31 electrodes after immersing in the solution with 1.0 g/L $\text{CeN}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

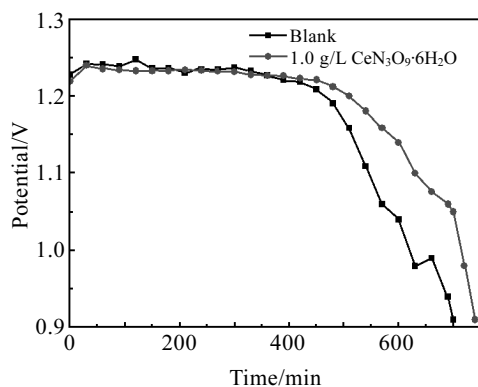


图 8 电池恒流放电曲线

Fig.8 Constant-current discharge curves of battery

综上所述, $\text{CeN}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的加入提高了镁合金电极的放电效率, 增强了电池的放电性能, 使其放电能量增加, 放电时间延长 40 min。

3 结 论

1) 在电解液中加入 $\text{CeN}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 提高 AZ31 镁合金的耐腐蚀性能, 随着 $\text{CeN}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 浓度的增大, $\text{Ce}(\text{OH})_3$ 保护膜逐渐致密, AZ 镁合金的腐蚀速率降低, 当

$\text{CeN}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 浓度达到 1.0 g/L 时, 耐腐蚀性最强, 缓蚀率达到 70.4%。继续增加 $\text{CeN}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 浓度, 溶液的电导率也继续增大, 加快了阴阳离子的扩散速度, 保护膜遭到破坏, AZ31 镁合金的溶解反应反而加快, 其耐腐蚀性减弱, 缓蚀率降低。

2) 稀土铈离子与 OH 反应生成难溶物 $\text{Ce}(\text{OH})_3$ 沉积在镁合金表面, 阻碍了 Mg 与水的继续反应, 增大了电荷转移电阻, R_{ct} 为 129 Ω , 有效减弱了 Cl 对 AZ31 镁合金的腐蚀作用, 说明 $\text{CeN}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的加入可以增强 AZ31 极板的耐腐蚀性能。

3) 在电池放电测试中, 无缓蚀剂电池的放电电压稍有波动, 放电时间较短, 在电池中加入 1.0 g/L 的 $\text{CeN}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 电池的放电电压平稳, 放电时间延长 40 min, 说明 $\text{CeN}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 能增强 AZ31 极板的耐腐蚀性能, 提高电池的放电性能。

参考文献 References

- [1] Hong Weicheng(洪为臣), Ma Hongyun(马洪运), Zhao Hongbo(赵宏博) *et al. Chemical Industry and Engineering Progress(化工进展)*[J], 2016, 35(6): 1713
- [2] Pei P C, Wang K L, Ma Z. *Applied Energy*[J], 2014, 128: 315
- [3] Wang Cheng(王 诚), Qiu Pingda(邱平达), Cai Kedi(蔡克迪) *et al. Chemical Industry and Engineering Progress(化工进展)*[J], 2016, 35(5): 1396
- [4] Huang Yang(黄 洋), Luo Zhongkuan(罗仲宽), Wang Fang(王芳) *et al. Materials Review(材料导报)*[J], 2015, 29(5): 8
- [5] Mu Weiyi(慕伟意), Li Zhengxian(李争显), Du Jihong(杜继红) *et al. Materials Review(材料导报)*[J], 2011, 25(13): 35
- [6] Yao Yufen(尧玉芬), Chen Changguo(陈昌国), Liu Yuping(刘渝萍) *et al. Materials Review(材料导报)*[J], 2009, 23(19): 119
- [7] Song Xiaojie(宋晓杰), Li Quanan(李全安), Liu Wenjian(刘文健) *et al. Materials Review(材料导报)*[J], 2013, 27(9): 100
- [8] Wu Chaoyun(吴超云), Zhang Jin(张 津). *The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报)*[J], 2011, 21(4): 892
- [9] Qiao Yingjie, Li Wenpeng, Wang Guixiang *et al. Journal of Rare Earths*[J], 2015, 33(6): 647
- [10] Jiang Z T, Jiang B, Zhang J Y *et al. Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2016, 26(5): 1284
- [11] Liu Yang(刘 洋), Liu Zili(刘子利), Liu Xiqin(刘希琴) *et al. Journal of Materials Engineering(材料工程)*[J], 2016, 44(2): 17
- [12] Kawamura T, Sunada S, Notoya H *et al. Journal of the Japan Institute of Metals*[J], 2008, 72(3): 216
- [13] Cai Huisheng, Guo Feng, Ren Xiushan *et al. Journal of Rare*

- Earths*[J], 2016, 34(7): 736
- [14] Bajargan G, Singh G, Ramamurty U. *Materials Science & Engineering A*[J], 2016, 662: 492
- [15] Yang Miao, Liu Yaohui, Liu Jiaan *et al. Journal of Rare Earths*[J], 2014, 32(6): 558
- [16] Chen Xiaoya(陈晓亚), Li Quan'an(李全安), Chen Jun(陈君) *et al. Corrosion Science and Protection Technology*(腐蚀科学与防护技术)[J], 2016, 28(1): 68
- [17] Zhang Xin, Li Yongjun, Zhang Kui *et al. Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2013, 23(5): 1226
- [18] Zhang Dingfei, Qi Fugang, Lan Wei *et al. Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2011, 21(4): 703
- [19] Chen G, Peng X D, Fan P G *et al. Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2011, 21(4): 725
- [20] Wang Fuhui(王福会), Du Keqin(杜克勤), Zhang Wei(张伟). *Materials China*(中国材料进展)[J], 2011, 30(2): 29
- [21] Li Lingjie(李凌杰), Li Fangjun(李芳君), Lei Jinglei(雷惊雷) *et al. Materials Review*(材料导报)[J], 2011, 25(10): 110
- [22] Guo Huixia, Ma Ying, Wang Jingsong *et al. Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2012, 22(7): 1786
- [23] Wang L, Zhang B P, Shinohara T. *Materials & Design*[J], 2010, 31(2): 857
- [24] Wu Fengjing, Liu Xiaojuan, Xiao Xin *et al. Materials Performance*[J], 2016, 55(5): 42
- [25] Xiao Tao(肖涛), Dang Ning(党宁), Hou Lifeng(侯利锋) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2016, 45(6): 1600
- [26] Zhou Na(周娜), Hou Lifeng(侯利锋), Wei Yinghui(卫英慧) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2015, 44(9): 2260
- [27] Liang Ping(梁平), Zhang Yunxia(张云霞). *Corrosion Science and Protection Technology*(腐蚀科学与防护技术)[J], 2012, 24(1): 65
- [28] Dindodi N, Shetty A N. *Arabian Journal of Chemistry*[J], 2014, 56: 1
- [29] Peng Jiaying(彭家兴). *Thesis for Master*(硕士论文)[D]. Chongqing: Chongqing University, 2009
- [30] Bai Wei(白玮), Ken Shengye(肯生叶), Li Lei(李蕾) *et al. Corrosion & Protection*(腐蚀与防护)[J], 2010, 31(10): 749
- [31] Aballe A, Bethencourt M, Botana F J *et al. Journal of Alloys & Compounds*[J], 2001, 323-324: 855

Effect of $\text{CeN}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ on the Performance of Magnesium Air Battery Anode

Li Huiming¹, Xie Gang^{1,3}, Yu Xiaohua¹, Li Rongxing¹, Hou Yanqing^{1,2}

(1. Faculty of Metallurgical and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650000, China)

(2. State Key Laboratory of Complex Nonferrous Metal Resources Clean Utilization, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650000, China)

(3. Kunming Metallurgy Research Institute, Kunming 650000, China)

Abstract: The effect of six hydrated cerium ($\text{CeN}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) on the corrosion resistance of AZ31 anode was investigated by a dynamic potential polarization method and electrochemical impedance spectroscopy (NaCl). The results show that the addition of $\text{CeN}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ into the electrolyte, which may form $\text{Ce}(\text{OH})_3$ protective film on the surface of AZ31 magnesium alloy, can improve the corrosion resistance of the magnesium alloy. With the increase of the concentration of $\text{CeN}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, the $\text{Ce}(\text{OH})_3$ protective film becomes denser, and the corrosion rate of AZ magnesium alloy decreases. When the concentration of $\text{CeN}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ reaches 1.0 g/L, the corrosion rate of the magnesium alloy is the lowest with the corrosion inhibition rate of 70.4%. However, the corrosion rate of magnesium alloy increases due to the dissolution of $\text{Ce}(\text{OH})_3$ protective film when the concentration of $\text{CeN}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ is greater than 1.0 g/L. From the magnesium alloy with the addition of $\text{CeN}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ after immersion for 50 h, $\text{Ce}(\text{HO})_3$ protective film can be formed on its surface, which can be confirmed by the SEM image of AZ alloy. The Mg^{2+} charge transfer resistance increases by 69.5 Ω from the equivalent circuit diagram, which improves the corrosion resistance of the magnesium alloy. The discharge performance of $\text{CeN}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ is improved as revealed by the discharge test, and the discharge time is prolonged by 40 min.

Key words: AZ31 magnesium alloy; $\text{CeN}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; corrosion rate; electrochemical

Corresponding author: Hou Yanqing, Associate Professor, State Key Laboratory of Complex Nonferrous Metal Resources Clean Utilization, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650000, P. R. China, E-mail: hhouyanqing@163.com