引用格式：王晨阳，翟传田，王彤，等．镁空气电池负极用Mg-1.5In-0.2Ca-xZn合金耐蚀及放电性能[J]．材料工程，2026，54(6)：168-180.
WANG Chenyang, ZHAI Chuantian, WANG Tong, et al. Corrosion resistance and discharge performance of Mg-1.5In-0.2Ca-xZn alloys as anode for magnesium-air battery[J].Journal of Materials Engineering, 2026, 54(6): 168-180.

镁空气电池负极用Mg-1.5In-0.2Ca-xZn合金耐蚀及放电性能

王晨阳[1]，翟传田[1]，王 彤[2]，赵晨辰[1]，梁红星[1]，李淑波[1]，杜文博[1*]
（1 北京工业大学 材料科学与工程学院，北京 100124；2 兰溪镁材料研究院，浙江 金华 321100）

摘要：以Mg-1.5In-0.2Ca-xZn合金为研究对象，通过重力铸造制备不同质量分数Zn(0.25%、0.5%、1.0%、1.5%、2.0%)的铸态合金，研究了Zn质量分数对合金的微观组织、耐腐蚀性能及放电性能的影响规律。在筛选出最优Zn含量的合金基础上，研究375、400、425 ℃挤压温度对其性能的调控机制。结果表明：当Zn质量分数为0.5%时，铸态合金的第二相面积分数最低，放电活性最强，在10 mA·cm^{-2}电流密度下其能量密度达1948.14 Wh·kg^{-1}；该合金经400 ℃挤压处理，发生完全动态再结晶，晶粒细化至8.5 μm，形成均匀微观组织，在10 mA·cm^{-2}电流密度下，其能量密度提升至2193.37 Wh·kg^{-1}，阳极利用率达69.46%。

关键词：镁空气电池；Mg-In-Ca-Zn系合金；热挤压；耐腐蚀性能；放电性能
doi：10.11868/j.issn.1001-4381.2025.000495 **CSTR**：32421.14.j.issn.1001-4381.2025.000495
中图分类号：TG146.2 **文献标识码**：A **文章编号**：1001-4381(2026)06-0168-13

Corrosion resistance and discharge performance of Mg-1.5In-0.2Ca-xZn alloys as anode for magnesium-air battery

WANG Chenyang[1], ZHAI Chuantian[1], WANG Tong[2], ZHAO Chenchen[1], LIANG Hongxing[1], LI Shubo[1], DU Wenbo[1*]
(1 College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China; 2 Magnesium Materials Research Institute of Lanxi, Jinhua 321100, Zhenjiang, China)

Abstract: This study focuses on Mg-1.5In-0.2Ca-xZn alloys. As-cast alloys with different mass fractions of Zn (0.25%, 0.5%, 1.0%, 1.5%, and 2.0%) are prepared by gravity casting. The influence of Zn mass fractions on the microstructure, corrosion resistance, and discharge performance of the alloys is investigated. Based on the alloy with the optimal Zn mass fraction screened out, the regulation mechanism of extrusion temperatures (375, 400, 425 ℃) on its performance is studied. The results show that when the Zn mass fraction is 0.5%, the as-cast alloy has the lowest area fraction of secondary phases and the strongest discharge activity. Its energy density reaches 1948.14 Wh·kg^{-1} at current density of 10 mA·cm^{-2}. After extrusion at 400 ℃, the alloy undergoes complete dynamic recrystallization. The grain size is refined to 8.5 μm, forming a uniform microstructure. At current density of 10 mA·cm^{-2}, its energy density increases to 2193.37 Wh·kg^{-1} and the anodic efficiency reaches 69.46%.

Key words: magnesium-air battery; Mg-In-Ca-Zn series alloy; hot extrusion; corrosion resistance; discharge performance

镁空电池、钠空电池、锌空电池等金属空气电池由于可再生且不对环境造成污染，已成为人们关注的热点[1-4]，尤其是镁空气电池，优势更为突出：其原材料镁在地壳中储量丰富且分布广泛，开采与加工成本较低，能为大规模应用提供充足原料保障，同时镁及相关产物环境友好，不会造成二次污染。相比于其他空

气电池，具有较高理论电压与理论能量密度[5-9]，使其在应急设备供电领域具备极强的应用潜力。正是因为镁空气电池在资源、环保与性能上的这些独特优势，能有效弥补传统应急电源在续航、成本与环保性上的短板，对解决应急场景下的电力供应问题具有重要意义，因此深入研究镁空气电池极具价值。然而，镁空气电池实际应用中仍面临明显瓶颈：实际放电电压远低于理论值，无法充分发挥性能优势，且负极镁在电解液中自腐蚀速率大，同时腐蚀产物堆积引发的块状效应还会阻碍反应进行[10-12]，严重限制了其推广应用。

合金化是改善镁空气电池负极（Mg负极）材料微观组织并提高电池放电性能的关键策略之一，最常用的合金化元素有Ca、Al、Y、In、Zn、La、Gd等[5,13-18]。Deng团队[5]研究了添加不同含量的Ca元素对Mg负极的影响规律，发现当Ca含量为0.1%（质量分数，下同）时，在0.5 mA·cm^{-2}电流密度下，Mg负极的放电电压高达1.6 V，且在10 mA·cm^{-2}下，能量密度达到了1800 Wh·kg^{-1}，超过了同比的其他负极材料。Li团队[15]针对Mg-9Al-xIn合金展开研究，发现In元素可促进β-$Mg_{17}Al_{12}$相析出并细化晶粒，其中Mg-9Al-0.5In合金表现出最佳的放电性能，其阳极效率达78.2%、最大功率密度达76.8 mW·cm^{-2}。Chen团队[18]研究了Mg-Zn-Y合金中的准晶相（Ⅰ相）对其放电性能的影响规律，发现含有Ⅰ相的负极具有更负的电化学活性和更高的开路电位，且腐蚀速率较低，在40 mA·cm^{-2}时实现了最佳的放电容量和阳极利用率，分别达到了1162 mAh·g^{-1}和55.14%，比不含Ⅰ相的ZK60负极分别高出22.38%和23.14%。上述研究表明In、Zn、Ca元素能有效提高镁空气电池负极的放电性能和降低腐蚀速率。

除合金化外，微观组织特征如晶粒尺寸、第二相种类及分布、缺陷和取向等对镁空气电池负极材料的放电性能也有重要影响，尤其是Mg负极成分和微观组织的均匀性对其放电性能将产生重要影响[19]。塑性变形是改善Mg负极微观组织均匀性、提高负极放电和耐腐蚀性的有效方法[20-23]。Liu团队[20]采用热挤压工艺制备了Mg-1.5%Ca合金阳极，结果表明挤压态合金因细小的动态再结晶晶粒（（15±2）μm）和弥散在晶界处的Mg_2Ca颗粒，在20 mA·cm^{-2}电流密度下展现了1413 Wh·kg^{-1}的能量密度和1296 mAh·g^{-1}的比容量。Wang团队[23]研究了热挤压对Mg-6.15%Al-5.28%Pb-0.58%Mn合金的放电性能影响，发现挤压态合金相对较低的位错密度使其具有更高的电化学活性和稳定的电位，在180 mA·cm^{-2}下的平均放电电位达到－1.701 V（*vs.* SCE）。

为进一步探究In、Zn、Ca元素等合金元素和挤压变形对镁空气电池负极材料的放电性能影响规律，本工作以Mg-1.5In-0.2Ca-xZn合金为研究对象，研究Zn含量对合金的微观组织、耐腐蚀性能及放电性能的影响规律；在筛选出最佳Zn含量合金后，对其进行不同温度下的挤压变形，制备出成分均匀、晶粒组织细小的Mg负极材料，表征合金的微观组织，研究合金的耐腐蚀性能和放电行为，并讨论分析其机制，通过优化成分与工艺参数，实现了镁空气电池负极性能的显著提升，为开发高性能的镁空气电池负极材料提供技术支撑。

1　实验材料与方法

1.1　实验材料

纯镁（99.9%，质量分数，下同）、纯锌（99.9%）、纯铟（99.9%）、Mg-20%Ca，均购自湖南稀土产业集团有限公司；镍网，W1S1009，购自CeTech有限公司。

1.2　制备方法

采用重力铸造法制备Mg-1.5In-0.2Ca-xZn合金（x=0.25%，0.5%，1.0%，1.5%，2.0%），先将纯Mg放入井式电阻炉加热，并通入99%N_2和1%SF_6混合保护气体，当炉温升至720 ℃后加入Mg-20Ca中间合金、纯Zn和纯In，并保温3～5 min，随后升温至730 ℃保温15 min后将熔体浇铸到140 mm×140 mm×50 mm的方形模具中，空气中冷却至室温。Mg-1.5In-0.2Ca-0.5Zn合金通过线切割加工成Φ35 mm的圆柱体，分别在375、400、425 ℃进行挤压，挤压比16，挤压速度0.5 mm/s。

1.3　显微组织观察

采用配备能量色散光谱仪（EDS）的扫描电子显微镜（Gemini 300型）、电子探针显微分析（EPMA 8050G型）及透射电子显微镜（JEM-2100型）对铸态和挤压态样品进行显微组织观察和结构表征。采用X射线衍射仪（D8 Advance型）分析合金物相组成（Cu Kα辐射源，范围10°～90°，扫描速率1（°）/min，步长0.02°）。利用激光共聚焦显微镜（OLYMPUS-LEXT-OLS4000型）观察样品的三维表面形貌。

1.4　电化学测试

电化学实验采用Autolab电化学工作站（PARSTAT 2273）进行。三电极体系包括工作电极为铸态或挤压态合金、以铂板为对电极、KCl饱和甘汞电极（SCE）为参比电极，3.5%NaCl溶液为电解质。实验前先用亚克力粉密封合金，保留10 mm×10 mm

有效表面积，测量前将样品浸入电解液直至开路电位（OCP）稳定。极化曲线测试在－2.5～－1.1 V（*vs.* SCE）电位区间内，扫描速率0.5 mV/s，利用Origin软件筛选，|过电位|＞50 mV的阳极、阴极Tafel区数据并分别线性拟合，将两条拟合直线外推至交点，其对应电流、电压即分别为腐蚀电流密度（I_{corr}）和腐蚀电位（E_{corr}）。电化学阻抗谱（EIS）采用10 mV正弦激励电压，在100 kHz～0.1 Hz频率范围内采集数据。

1.5 放电性能测试

采用LAND电池测试系统（CT2001 A）进行放电性能测试。以3.5%NaCl为电解液。以商用C/MnO_2（＜120 mA，MITBJ）、碳布、镍网为空气阴极。放电测试分别在1、10、20、50 mA·cm^{-2}的电流密度下进行。放电后样品经烘干后用200 g·L^{-1}铬酸溶液超声清洗以去除放电产物。阳极利用率（η，%）、比容量（C，mAh·g^{-1}）及能量密度（E，Wh·kg^{-1}）的计算如式（1）～（4）所示[24-26]：

$$W_{theo}=\frac{It}{F\sum(x_in_i/m_i)} \tag{1}$$

$$\eta=\frac{W_{theo}}{W_i-W_f}\times 100\% \tag{2}$$

$$C=\frac{It}{W_i-W_f}\times 100\% \tag{3}$$

$$E=\frac{It}{W_i-W_f}\times U \tag{4}$$

式中：W_{theo}为理论损失质量，g；W_i和W_f分别为放电测试前后的样品质量，g；F为法拉第常数，96485 C·mol^{-1}；x_i、n_i、m_i分别为合金元素的质量分数、离子化合价、原子量；I为放电电流，mA；t为放电时间，h；U为放电电压，V。

2 结果与分析

2.1 铸态Mg-1.5In-0.2Ca-xZn合金微观组织、耐腐蚀性能和放电性能

图1（a）～（e）为Mg-1.5In-0.2Ca-xZn（x=0.25%，0.5%，1.0%，1.5%，2.0%）合金微观组织的SEM图。在Mg-1.5In-0.2Ca-0.25Zn合金晶界处发现点状相存在。随着Zn含量的增加，观察到晶界处还存在半连续状第二相。图1（f）为第二相面积与晶粒尺寸统计图。显示随Zn含量增加，合金第二相面积分数先减小后增大，即Zn含量为0.5%时第二相面积分数最小为0.64%，Zn含量为2.0%时最高为2.29%。通过线性截距法测得的平均晶粒尺寸则先增加后降低，即Zn含量为0.5%时晶粒尺寸最大，为80.94 μm；Zn含量为2.0%时晶粒尺寸最小，为27.44 μm。

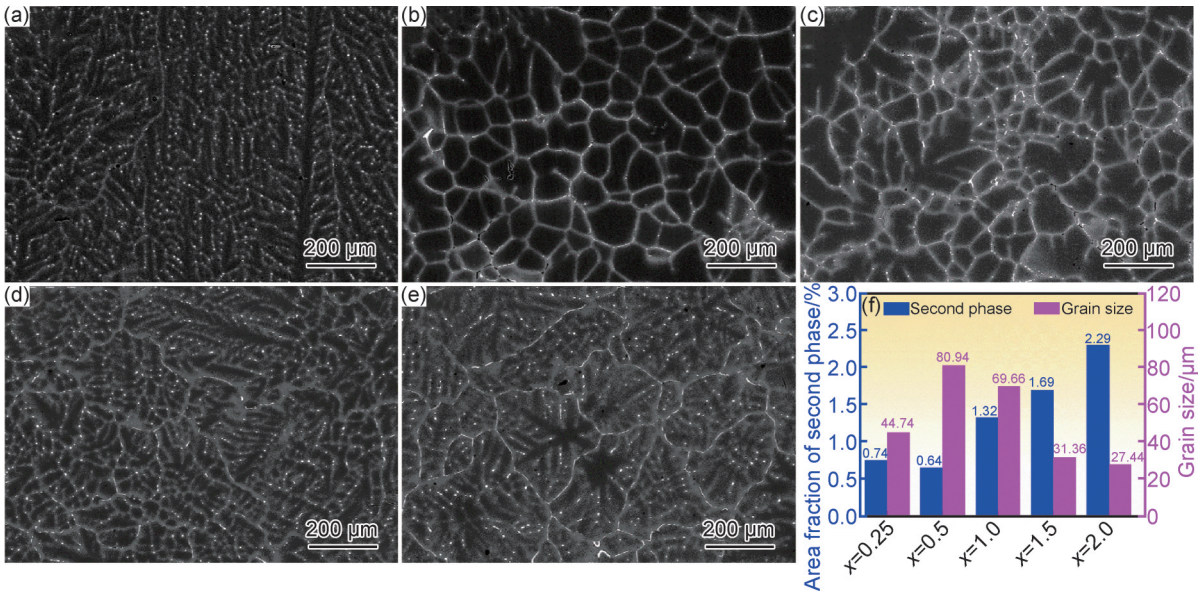


图1 铸态Mg-1.5In-0.2Ca-xZn（x=0.25%，0.5%，1.0%，1.5%，2.0%）合金的微观组织图（a）～（e）及其第二相面积分数和晶粒尺寸柱状图（f）

Fig.1 SEM images of as-cast Mg-1.5In-0.2Ca-xZn（x=0.25%，0.5%，1.0%，1.5%，2.0%）alloys（a）-（e），and bar chart of second phase area fraction and grain size（f）

图2（a）为铸态Mg-1.5In-0.2Ca-xZn合金的XRD图。观察到5种合金中均存在$Ca_2Mg_6Zn_3$相和Mg_2Ca相。图2（b）证实了$Ca_2Mg_6Zn_3$相的存在（A点）。虽然XRD分析显示存在Mg_2Ca的特征衍射峰，而TEM结

合SAED以及EDS结果表明，该类析出相实际为$(Mg,In)_2Ca$相（图2(c)，B点），表1中的EDS数据证实了In元素的存在，并且SAED衍射花样也与Mg_2Ca的晶体结构匹配，这表明In原子取代了Mg_2Ca中部分Mg原子的晶格位置，形成了Mg-In-Ca三元相[27-28]。

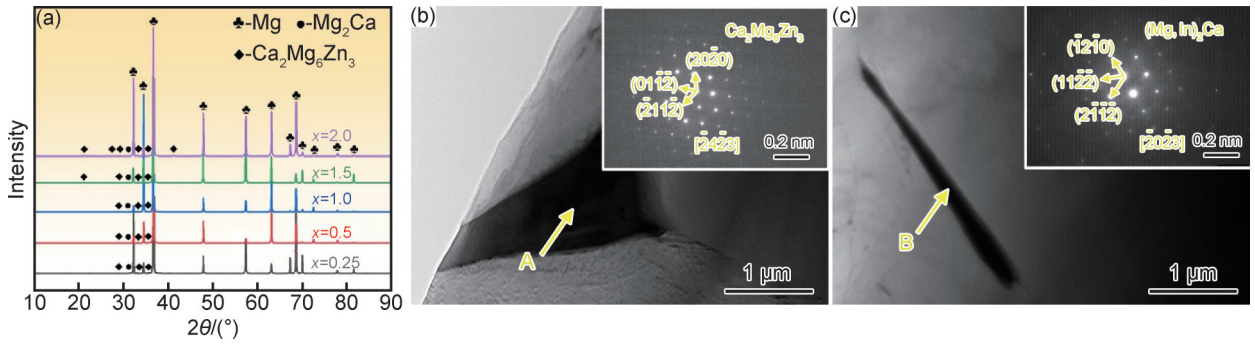


图2　铸态Mg-1.5In-0.2Ca-xZn合金的XRD图(a)及铸态Mg-1.5In-0.2Ca-0.5Zn合金的TEM图，右上角为对应点的SAED图(b)，(c)

Fig.2　XRD patterns of as-cast Mg-1.5In-0.2Ca-xZn alloys(a), and TEM images of as-cast Mg-1.5In-0.2Ca-0.5Zn alloy, the SAED pattern of the corresponding spot is shown in the upper right corner(b), (c)

表1　图2中各点的元素含量(原子分数/%)

Table 1　Elements contents of each spot in Fig.2 (atom fraction/%)

Point	Mg	Ca	Zn	In
A	37.35	17.06	44.81	0.78
B	44.27	33.98	2.58	19.17

图3(a)～(e)为铸态Mg-1.5In-0.2Ca-xZn合金的EDS面扫图。在Mg-1.5In-0.2Ca-0.25Zn中，观察到图中点状第二相处富含Ca和In元素，结合上述分析，说明此时存在$(Mg,In)_2Ca$相。在Mg-1.5In-0.2Ca-0.5Zn中，晶界处半连续状第二相中Ca和In元素富集明显，在重叠的部分区域中还存在Zn的富集，此时第二相为$(Mg,In)_2Ca$和$Ca_2Mg_6Zn_3$共存状态。当Zn含量大于0.5%时半连续状第二相处In元素富集明显减少，Ca和Zn元素的富集明显增加，说明此时半连续状第二相主要为$Ca_2Mg_6Zn_3$相。

图4(a)为铸态Mg-1.5In-0.2Ca-xZn合金在3.5%NaCl溶液中的开路电位曲线。结果显示在浸泡的初始阶段，合金电极电位均随时间的增加而增加。当时间延长至5000 s左右时，所有合金的电极电位趋于稳定，稳定电位越负的合金依次为Mg-1.5In-0.2Ca-0.5Zn＞Mg-1.5In-0.2Ca-0.25Zn＞Mg-1.5In-0.2Ca-1.5Zn＞Mg-1.5In-0.2Ca-2.0Zn＞Mg-1.5In-0.2Ca-1.0Zn。一般来说，镁合金开路电位越负，表明其氧化反应更容易，即合金的放电活性越强[5]。因此，Mg-1.5In-0.2Ca-0.5Zn合金在放电过程中放电活性最强，能够获得更高的放电电压。

图4(b)为铸态Mg-1.5In-0.2Ca-xZn合金在3.5%NaCl溶液中的极化曲线。图4(c)为利用Tafel外推法计算得出的自腐蚀电压E_{corr}和自腐蚀电流I_{corr}。结果表明Mg-1.5In-0.2Ca-0.5Zn合金的自腐蚀电压最负，为－1.8852 V；另一方面，自腐蚀电流的大小反映了合金耐腐蚀性能的强弱，自腐蚀电流越低，合金的耐腐蚀性能越强[29]。图4(c)显示，随着Zn含量的增加，Mg-1.5In-0.2Ca-xZn合金自腐蚀电流增大，抗腐蚀能力减弱。

图4(d)为铸态Mg-1.5In-0.2Ca-xZn合金的阻抗拟合曲线图。5种合金的阻抗拟合曲线都由1个半径较大的高频容抗弧和1个半径较小的中频容抗弧组成，说明它们的反应机理相似。使用Zview软件对EIS的结果进行拟合，拟合过程中使用的等效电路图如图4(e)，其中R_s代表溶液电阻，R_{ct}代表电荷转移电阻，R_f代表薄膜电阻，CPE代表双电层电容[30-32]。拟合得到的阻抗参数R_{ct}和R_f如图4(f)所示，可见随Zn含量的增加，R_{ct}和R_f的数值依次降低。结合图4和表2所示的结果判断，Mg-1.5In-0.2Ca-0.5Zn具有最负的自腐蚀电压和较低的自腐蚀电流，显示出最佳的电化学性能。

图5(a)～(d)为铸态Mg-1.5In-0.2Ca-xZn合金负极在3.5%NaCl溶液中不同电流密度(1、10、20、50 mA·cm^{-2})下放电时间-电压曲线。结果表明5种合金负极的放电电压均随电流密度的增加而下降。由于Mg合金负极表面在空气中极易产生一层氧化膜，在不同电流密度下，放电初期，电池电压都迅速下降。在1 mA·cm^{-2}电流密度下，放电产物的沉积和脱落达到了平衡，电池电压很快趋于平稳；而在10、20 mA·cm^{-2}电流密度下，随着电流密度的增加，放电曲线出现了不同程度的下降和回升，这是由于合金在

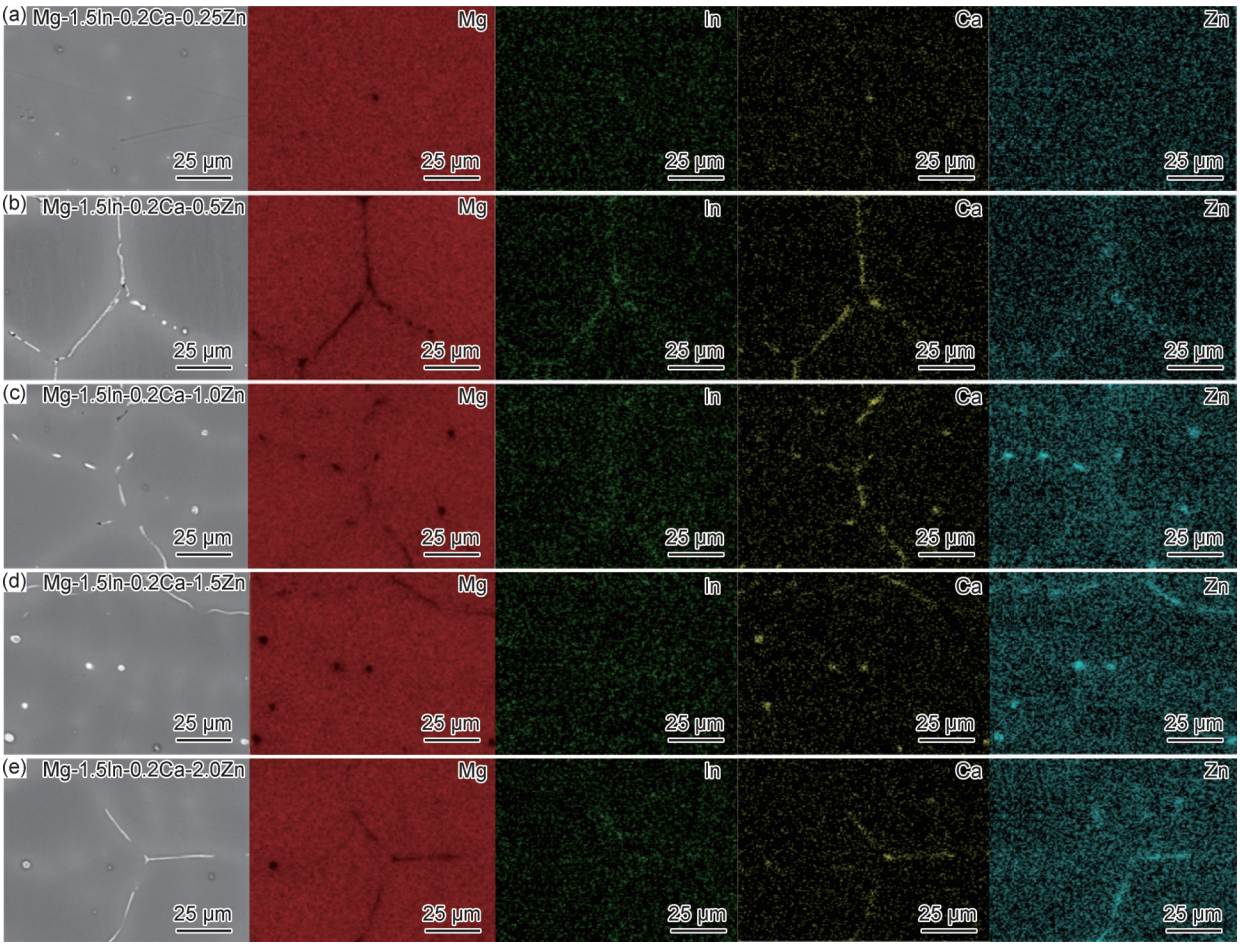


图3 铸态Mg-1.5In-0.2Ca-xZn(x=0.25,0.5,1.0,1.5,2.0%)合金EDS面扫图(a)~(e)

Fig.3 EDS mapping images of as-cast Mg-1.5In-0.2Ca-xZn (x=0.25,0.5,1.0,1.5,2.0%)(a)-(e)

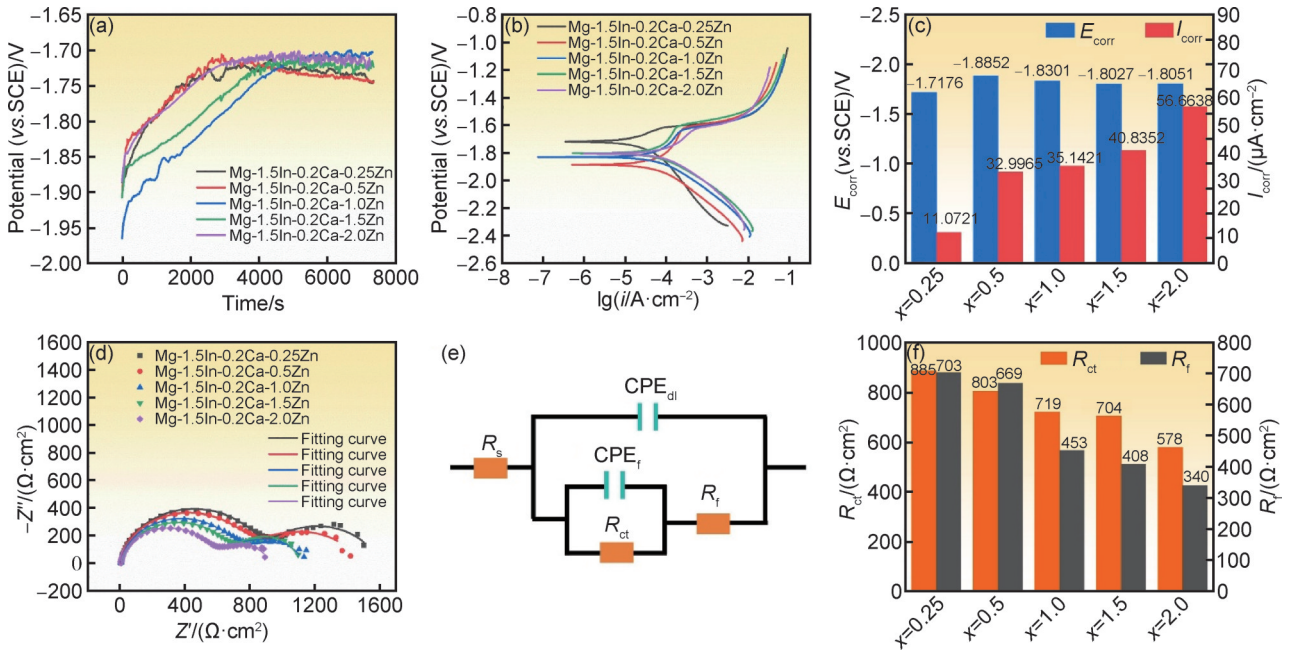


图4 铸态Mg-1.5In-0.2Ca-xZn合金的电化学性能

(a)开路曲线;(b)极化曲线;(c)自腐蚀电位E_{corr}和电流I_{corr}柱状图;(d)阻抗拟合曲线;(e)等效电路图;(f)电荷转移电阻R_{ct}和薄膜电阻R_f柱状图

Fig.4 Electrochemical properties of as-cast Mg-1.5In-0.2Ca-xZn alloys

(a)open circuit curves;(b)polarization curves;(c)bar charts of corrosion potential E_{corr} and current I_{corr};

(d)impedance fitting curves;(e)equivalent circuit diagram;(f)bar charts of charge transfer resistance R_{ct} and film resistance R_f

表 2　铸态 Mg-1.5In-0.2Ca-xZn 合金的阻抗拟合结果

Table 2　Fitted EIS data of as-cast Mg-1.5In-0.2Ca-xZn alloys

Alloy	R_s/(Ω·cm^2)	R_{ct}/(Ω·cm^2)	CPE_{dl}		R_f/(Ω·cm^2)	CPE_f	
			Y_1/(Ω·cm^2·s^n)	n_1		Y_2/(Ω·cm^2·s^n)	n_2
Mg-1.5In-0.2Ca-0.25Zn	6.551	885	5.7037×10^{-6}	0.9194	703	2.9644×10^{-4}	0.7877
Mg-1.5In-0.2Ca-0.5Zn	7.965	803	5.5828×10^{-6}	0.9289	669	7.8293×10^{-5}	0.7060
Mg-1.5In-0.2Ca-1.0Zn	7.428	719	5.4112×10^{-6}	0.9200	453	1.0518×10^{-4}	0.7204
Mg-1.5In-0.2Ca-1.5Zn	9.775	704	4.4253×10^{-6}	0.8874	408	7.8665×10^{-4}	0.9116
Mg-1.5In-0.2Ca-2.0Zn	7.949	578	5.6613×10^{-6}	0.9189	340	3.0766×10^{-4}	0.8028

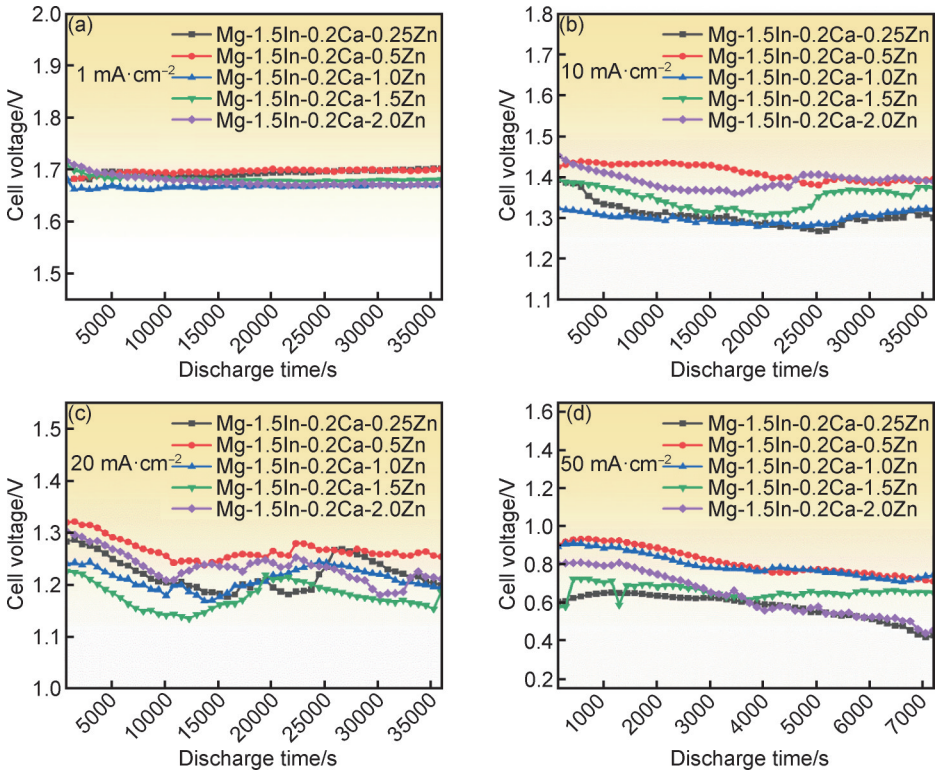


图 5　铸态 Mg-1.5In-0.2Ca-xZn 合金负极在 3.5%NaCl 中不同电流密度下的放电曲线图

(a)1 mA·cm^{-2};(b)10 mA·cm^{-2};(c)20 mA·cm^{-2};(d)50 mA·cm^{-2}

Fig.5　Discharge curves of as-cast Mg-1.5In-0.2Ca-xZn alloy anodes in 3.5%NaCl solution at different current densities

(a)1 mA·cm^{-2};(b)10 mA·cm^{-2};(c)20 mA·cm^{-2};(d)50 mA·cm^{-2}

放电的过程中产生了块状效应,影响到负极与正极之间的离子交换,使电池电压下降,但随着放电过程中氢气的析出,腐蚀产物脱落,离子交换恢复正常,电池电压又恢复平稳。在 50 mA·cm^{-2}电流密度下,由于放电的时间为 2 h,相较于其他电流密度下的放电时间较短,此时的电压曲线波动较小,但衰减失效现象明显。综合判断,Mg-1.5In-0.2Ca-0.5Zn 在不同电流密度下均表现出较为平滑的放电曲线和更高的放电电压。

图 6(a)为铸态 Mg-1.5In-0.2Ca-xZn 合金平均放电电压柱状图。可见在 1 mA·cm^{-2}的电流密度下,5 种合金放电电压均无太大的差别,其中 Mg-1.5In-0.2Ca-0.5Zn 合金放电电压最高,达到 1.70 V。随着电流密度的增加,Mg-1.5In-0.2Ca-0.5Zn 合金与其他 4 种合金相比,都显示最高的放电电压。图 6(b)~(c)为 5 种合金的平均阳极利用率和平均比容量柱状图。在同一电流密度下,随着 Zn 含量逐步增加,阳极利用率和比容量均表现出相似的规律。在测试的电流密度下,Mg-1.5In-0.2Ca-0.5Zn 合金始终保持较高的阳极利用率和比容量。能量密度包含了放电电压和阳极利用率,其大小体现合金负极的综合放电性能。图 6(d)为 5 种合金的平均能量密度柱状图,可见 Mg-1.5In-0.2Ca-0.5Zn 合金在 10 mA·cm^{-2}的电流密度下,获得了最高的能量密度 1948.14 Wh·kg^{-1}。为进一步研究挤压温度对合金的耐腐蚀和放电性能的影响规律,选择能量密度最高的铸态 Mg-1.5In-0.2Ca-0.5Zn 合金进行热挤压变形。

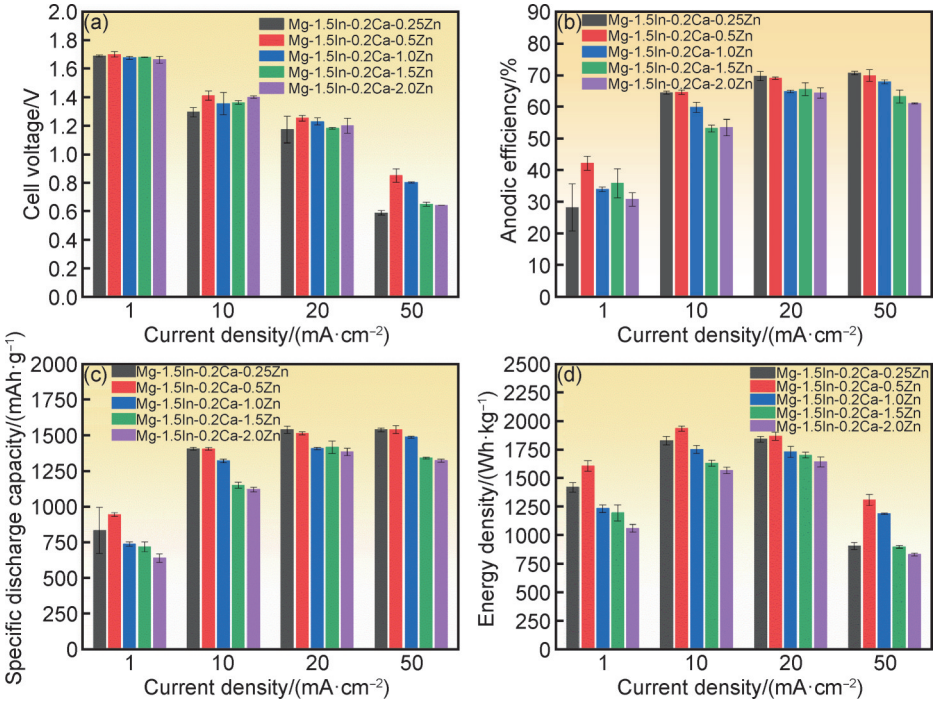


图 6 铸态 Mg-1.5In-0.2Ca-xZn 合金负极在 3.5%NaCl 中不同电流密度下的放电性能

(a)平均放电电压;(b)平均阳极利用率;(c)平均比容量;(d)平均能量密度

Fig.6 Discharge performance of as-cast Mg-1.5In-0.2Ca-xZn alloy anodes in 3.5%NaCl solution at different current densities

(a)average cell voltage;(b)average anodic efficiency;(c)average specific discharge capacity;(d)average energy density

2.2 挤压态 Mg-1.5In-0.2Ca-0.5Zn 合金微观组织、耐腐蚀性能和放电性能

图 7(a-1)～(c-1)为不同挤压温度下 Mg-1.5In-0.2Ca-0.5Zn 合金的反极图(IPF)。可见经 375 ℃和 425 ℃挤压,该结构中包含了大量由于塑性变形过程中通过位错的运动和积累而形成的位错单元;经 400 ℃挤压,晶粒边界清晰,晶粒整体更均匀。图 7(a-2)～(c-2)为不同挤压温度下 Mg-1.5In-0.2Ca-0.5Zn 合金的平均晶粒尺寸图,随挤压温度升高,合金平均晶粒尺寸从 375 ℃时的 7.0 μm 增至 425 ℃时的 9.1 μm。图 7(a-3)～(c-3)为不同挤压温度下 Mg-1.5In-0.2Ca-0.5Zn合金的动态再结晶分布图,可见 375 ℃挤压,因热激活弱,动态再结晶不充分,仅占 4.4%;400 ℃挤压,动态再结晶晶粒占比 53.6%,动态再结晶比例最高、形成更均匀稳定的微观组织;425 ℃挤压,因晶粒粗化导致动态再结晶受抑,占比减少到 2.85%。图 7(a-4)～(c-4)为不同挤压温度下 Mg-1.5In-0.2Ca-0.5Zn 合金的极图,经 400 ℃挤压,亮区分散、织构强度最低,为 13.22,进一步印证了该温度下合金因动态再结晶充分,形成了更随机的晶体取向和更均匀的微观组织。

图 8(a)为 400 ℃挤压下 Mg-1.5In-0.2Ca-0.5Zn 合金的背散射电子图。可见合金表面存在沿特定方向分布的条带状明亮条纹,并伴随零星分布的白色亮点。图 8(b)～(e)分别为 Mg、In、Ca、Zn 元素分布图(其中蓝色为低含量区,红色为高含量区)。可见 Mg 元素均匀分布,Ca、In、Zn 元素聚集处为第二相(白色亮点位置处),发现第二相细小且弥散分布。

2.2.2 电化学性能

图 9(a)为不同温度挤压下 Mg-1.5In-0.2Ca-0.5Zn 合金在 3.5%NaCl 溶液中的开路电位曲线。随着静置时间延长至 8000 s,合金的开路曲线均趋于平稳,稳定电压由负到正的挤压温度分别为 375 ℃<400 ℃<425 ℃。

图 9(b)为不同温度挤压下 Mg-1.5In-0.2Ca-0.5Zn 合金在 3.5%NaCl 溶液中的极化曲线图。自腐蚀电压由负到正依次 400 ℃<375 ℃<425 ℃,同时由 Tafel 外推法拟合出来的腐蚀电流大小依次为 21.6350 mA·cm^{-2}(400 ℃)<27.7332 mA·cm^{-2}(375 ℃)<84.3335 mA·cm^{-2}(425 ℃)。自腐蚀电流越低,负极能够表现出更好的耐腐蚀性能[29]。因此,400 ℃挤压态合金理论上具有更强的耐腐蚀性能。

图 9(c)为不同温度挤压下 Mg-1.5In-0.2Ca-0.5Zn 合金在 3.5%NaCl 溶液中的阻抗拟合曲线图。采用图 4(e)的等效电路图对 3 种合金进行 EIS 数据拟合,具体数值见表 3。其中,400 ℃挤压态合金的 R_{ct}(1102 Ω·cm^2)和 R_f(765 Ω·cm^2)均高于其他挤压态合金的 R_{ct}(766、776 Ω·cm^2)和 R_f(650、507 Ω·cm^2)。因此,400 ℃挤压态的合金溶解速率较低,腐蚀产物具有更高的保护作用,有效提高了合金的耐腐蚀性能。

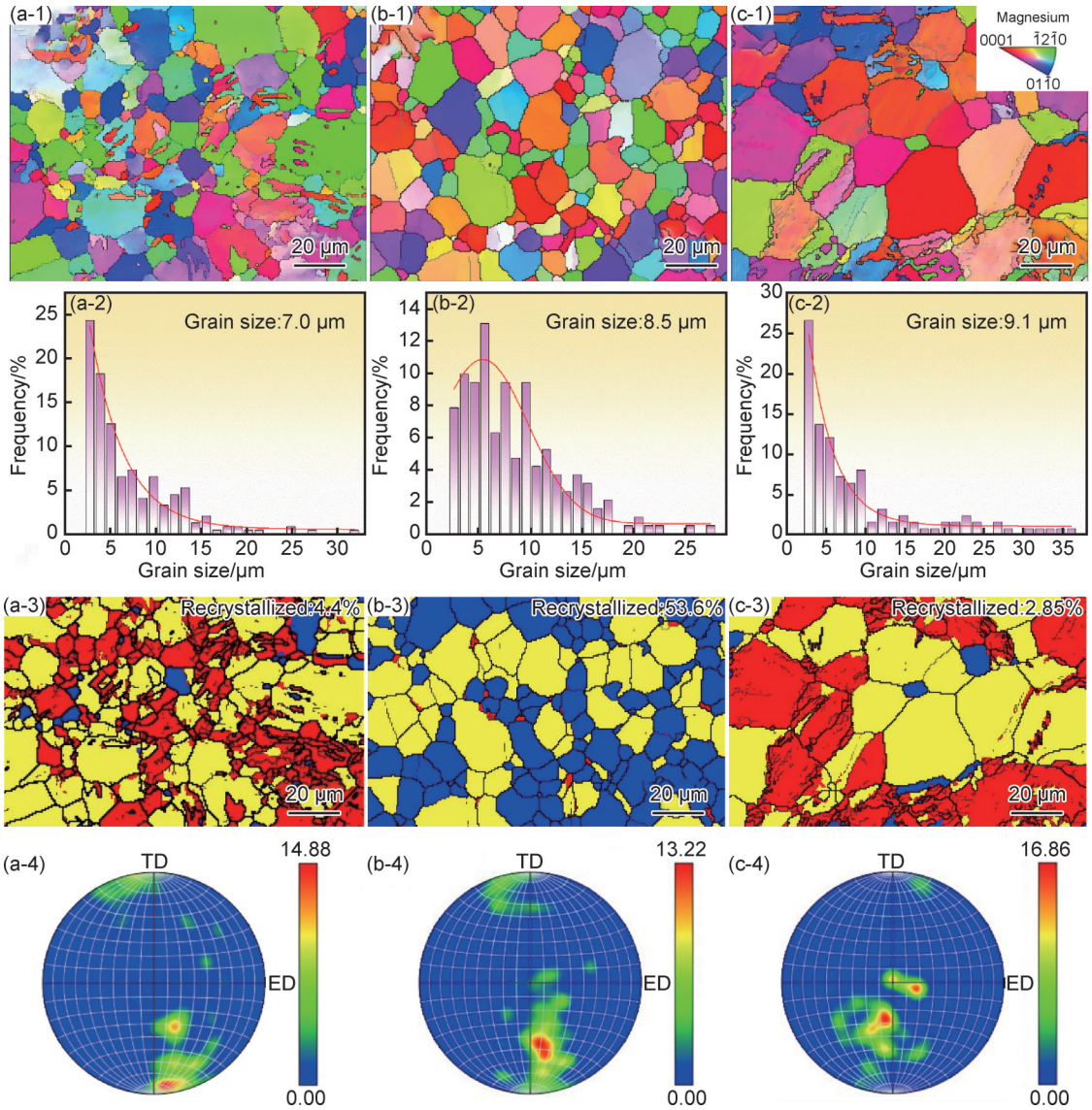


图7　不同挤压温度下Mg-1.5In-0.2Ca-0.5Zn合金的反极图(1)、晶粒尺寸分布图(2)、动态再结晶图(3)、极图(4)

(a)375 ℃;(b)400 ℃;(c)425 ℃

Fig.7　Inverse pole figures(1),grain size diagrams(2),dynamic recrystallization diagrams(3),and pole figures(4) of Mg-1.5In-0.2Ca-0.5Zn alloy at different extrusion temperatures　(a)375 ℃;(b)400 ℃;(c)425 ℃

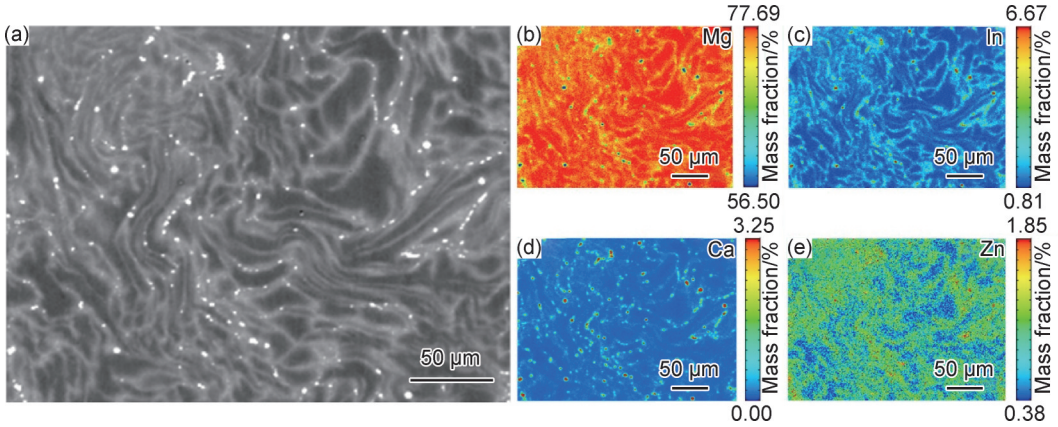


图8　经400 ℃挤压,Mg-1.5In-0.2Ca-0.5Zn合金的微观组织

(a)合金表面的背散射电子图;(b)~(e)分别为Mg、In、Ca、Zn元素分布图

Fig.8　Microstructure of the Mg-1.5In-0.2Ca-0.5Zn alloy extruded at 400 ℃

(a)backscattered electron image of the alloy surface;(b)-(e)correspond to the elemental mapping images of Mg,In,Ca,and Zn,respectively

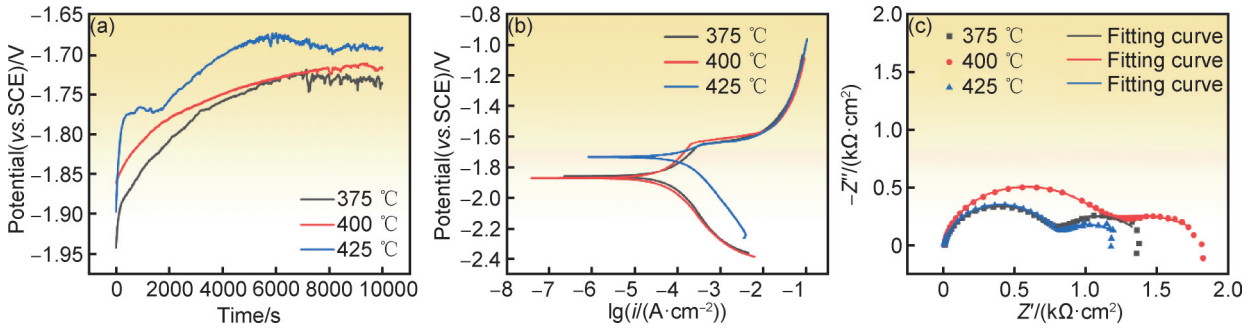


图 9　挤压态 Mg-1.5In-0.2Ca-0.5Zn 合金的电化学曲线图

(a)开路曲线;(b)极化曲线;(c)阻抗拟合曲线

Fig.9　Electrochemical curves of extruded Mg-1.5In-0.2Ca-0.5Zn alloy

(a)open-circuit curve;(b)polarization curve;(c)impedance fitting curve

表 3　挤压态 Mg-1.5In-0.2Ca-0.5Zn 合金阻抗拟合结果

Table 3　Fitted EIS data of extruded Mg-1.5In-0.2Ca-0.5Zn alloy

Extrusion temperature/℃	R_s/(Ω·cm²)	R_{ct}/(Ω·cm²)	CPE_{dl}		R_f/(Ω·cm²)	CPE_f	
			Y_1/(Ω·cm²·sⁿ)	n_1		Y_2/(Ω·cm²·sⁿ)	n_2
375	10.64	766	1.3748×10^{-5}	0.9225	650	1.5367×10^{-3}	0.8027
400	7.465	1102	1.2037×10^{-5}	0.9321	765	1.0888×10^{-3}	0.6570
425	7.105	776	1.2573×10^{-5}	0.9320	507	2.1302×10^{-3}	0.7360

2.2.3　放电性能

图 10(a)～(d)分别为不同温度挤压下 Mg-1.5In-0.2Ca-0.5Zn 合金负极在 3.5%NaCl 溶液中以不同的电流密度(1、10、20、50 mA·cm⁻²)下放电时间-电压曲线。在 1 mA·cm⁻²电流密度下,刚开始放电曲线均出现了波动,慢慢趋于平稳,除了 425 ℃挤压态合金负

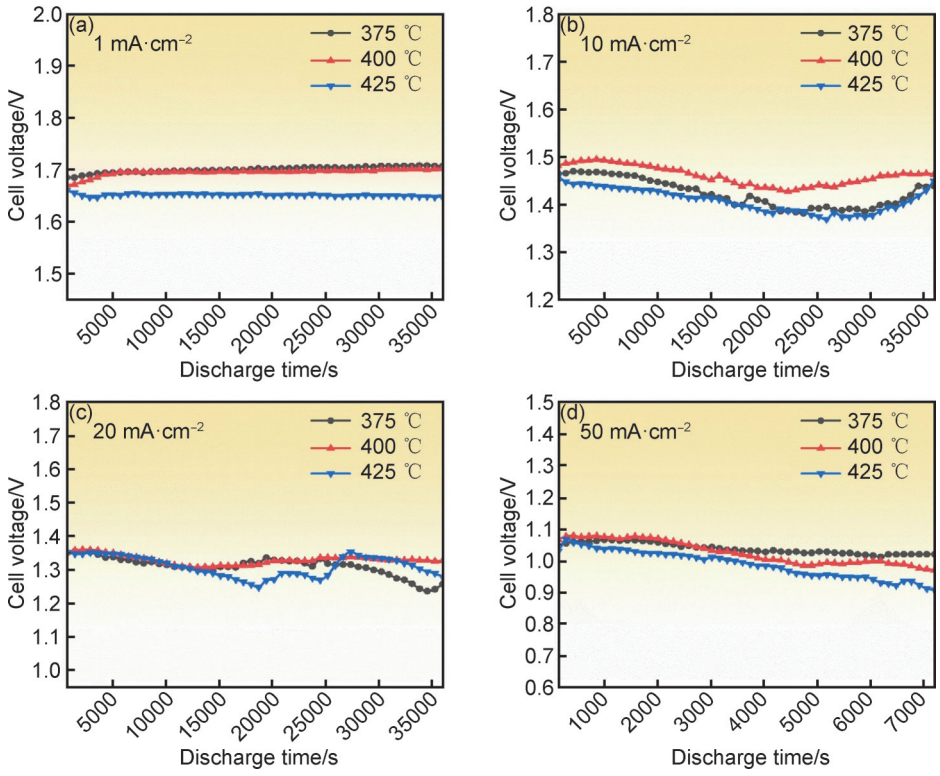


图 10　挤压态 Mg-1.5In-0.2Ca-0.5Zn 合金在 3.5%NaCl 中不同电流密度下的放电曲线图

(a)1 mA·cm⁻²;(b)10 mA·cm⁻²;(c)20 mA·cm⁻²;(d)50 mA·cm⁻²

Fig.10　Discharge curves of extruded Mg-1.5In-0.2Ca-0.5Zn alloy in 3.5%NaCl solution at different current densities

(a)1 mA·cm⁻²;(b)10 mA·cm⁻²;(c)20 mA·cm⁻²;(d)50 mA·cm⁻²

极，其他合金负极放电电压曲线相差不大。在10、20 mA·cm^{-2}电流密度下，400 ℃挤压态合金负极均表现出最佳的放电曲线，这意味着400 ℃挤压态合金更容易实现放电产物形成与剥离的动态平衡。在50 mA·cm^{-2}的电流密度下，375 ℃挤压态合金负极的放电曲线相对平稳，由于施加的电流密度过大，400 ℃和425 ℃挤压态合金负极的放电曲线均呈现衰退趋势。

图11为不同温度挤压下Mg-1.5In-0.2Ca-0.5Zn合金在不同电流密度下(1、10、20、50 mA·cm^{-2})的放电性能。图11(a)为负极的平均放电电压。在测试电流密度下，挤压态合金的放电电压并无太大差距。图11(b)，(c)为负极的平均阳极利用率和平均比容量。在10 mA·cm^{-2}电流密度下，400 ℃挤压下合金负极的阳极利用率达到最高(69.46%)，比容量为1510.07 mAh·g^{-1}。图11(d)显示了负极的平均能量密度。在10 mA·cm^{-2}的电流密度下，400 ℃挤压态合金负极能量密度达到最高值，为2193.37 Wh·kg^{-1}，较铸态合金提升了12.6%，放电电压为1.45 V。

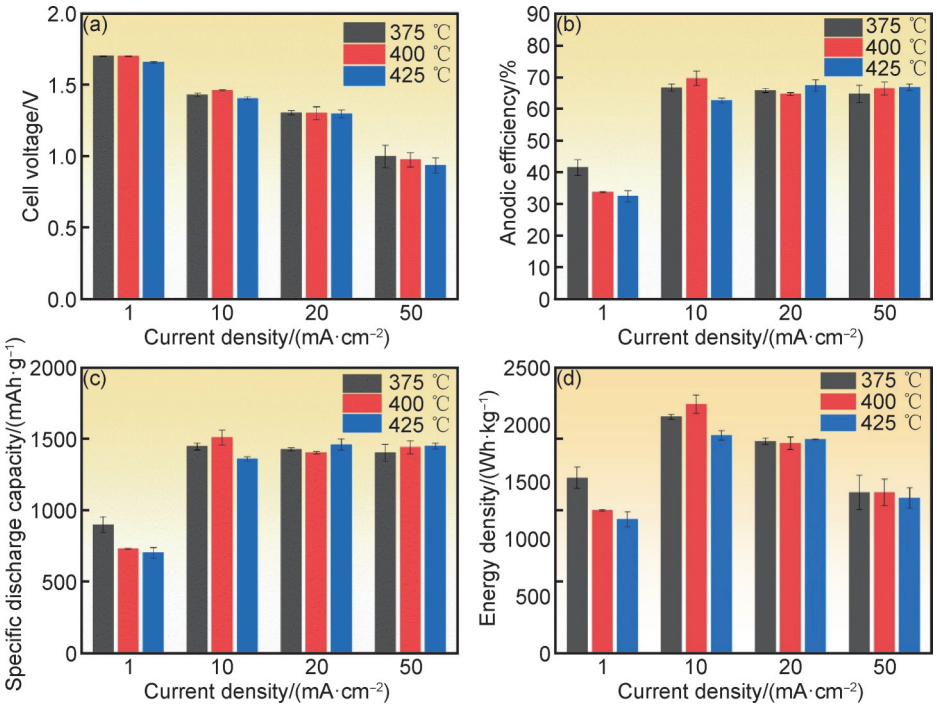


图11　挤压态Mg-1.5In-0.2Ca-0.5Zn合金负极在3.5%NaCl中不同电流密度下的放电性能图

(a)平均放电电压；(b)平均阳极利用率；(c)平均比容量；(d)平均能量密度

Fig.11　Discharge performance diagrams of extruded Mg-1.5In-0.2Ca-0.5Zn alloy anode at different current densities in 3.5%NaCl solution

(a)average cell voltage; (b)average anodic efficiency; (c)average specific discharge capacity; (d)average energy density

图12为近年来报道的各种镁空气电池负极的放电性能与本工作研究的铸态和400 ℃挤压的Mg-1.5In-0.2Ca-0.5Zn合金的对比情况[18,27-28,33-40]。电池放电电压、阳极利用率和能量密度的三维比较分别用不同的颜色标出。从图中可以发现，本工作研究的合金负极相比其他负极具有更高的放电性能。此外，对比铸态Mg-1.5In-0.2Ca-0.5Zn合金，400 ℃挤压态合金无论在放电电压、阳极利用率还是在能量密度方面都要优于铸态合金。这表明热挤压工艺可以在减少铸态缺陷，改善微观组织，提高镁空气电池性能方面有显著的作用。

2.2.4　放电后表面形貌

图13(a-1)～(c-1)分别为不同温度挤压下Mg-1.5In-0.2Ca-0.5Zn合金负极在10 mA·cm^{-2}下放电60 min后未去除腐蚀产物的表面形貌。在375 ℃挤压下，局部有腐蚀层偏聚的现象，导致腐蚀产物防护层失效，使得合金负极电压波幅较大。400 ℃挤压下，由于此时动态再结晶更加充分，放电时合金表面形成了一层更加均匀的腐蚀产物薄膜，抑制了局部腐蚀的发生，同时腐蚀产物的均匀覆盖，有效阻隔大面积的电解液渗透，使阳极利用率提高并稳定放电电压。挤压温度升高至425 ℃，腐蚀产物层厚度进一步增加，且局部团块状聚集，破坏表面膜的均匀性，耐蚀性能下降。

图13(a-2)～(c-2)分别为不同温度挤压下Mg-1.5In-0.2Ca-0.5Zn合金负极在10 mA·cm^{-2}下放电180 min后未去除腐蚀产物的表面形貌。在375 ℃和425 ℃挤压下，合金表面发生剧烈腐蚀，腐蚀产物层

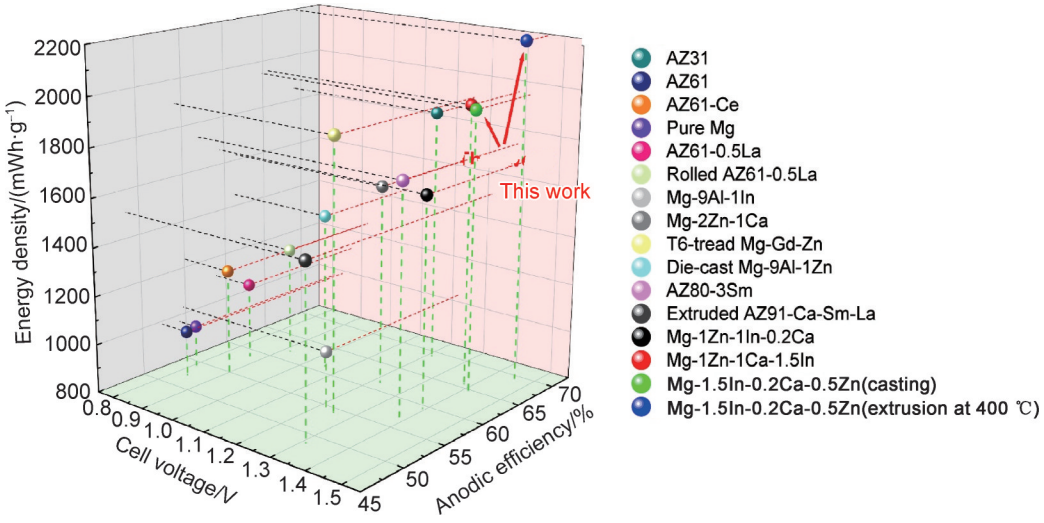


图 12　镁空气电池各负极材料在 10 mA·cm^{-2}、3.5%NaCl 下的电池电压、阳极利用率和能量密度的对比图[18,27-28,33-40]

Fig.12　Comparison diagram of cell voltage, anodic efficiency, and energy density of various anode materials for magnesium-air battery at 10 mA·cm^{-2} in 3.5%NaCl solution[18,27-28,33-40]

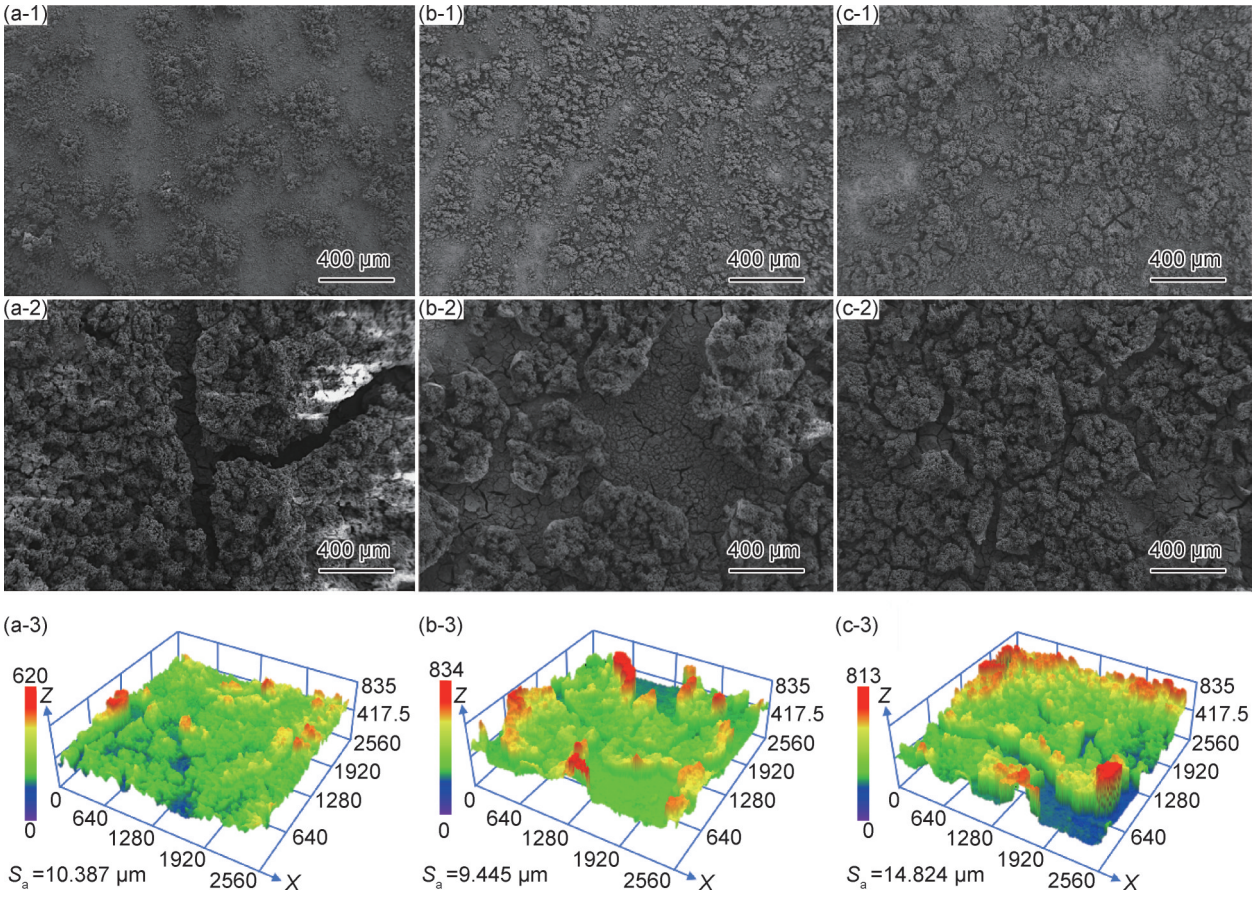


图 13　不同挤压温度下 Mg-1.5In-0.2Ca-0.5Zn 合金在 10 mA·cm^{-2}电流密度下分别放电 60 min(1)、180 min(2)后未去除放电产物的 SEM 形貌和放电 180 min 后未去除放电产物的三维共聚焦形貌图(3)　(a)375 ℃;(b)400 ℃;(c)425 ℃(a)375 ℃

Fig.13　SEM morphologies of extruded Mg-1.5In-0.2Ca-0.5Zn alloy after discharge at current density of 10 mA·cm^{-2} for 60 min(1) and 180 min(2) without removing discharge products, and three-dimensional confocal morphologies without removing discharge products after discharge for 180 min(3)　(a)375 ℃;(b)400 ℃;(c)425 ℃

持续生长而增厚,并伴有少量裂纹,少量电解液能通过裂纹直达基体,进一步加剧了放电过程中的电压衰减。400 ℃挤压态合金表面腐蚀产物层仍相对疏松,同时局部出现微小剥落,剥落区域快速形成新的薄产

物层，实现了溶解与保护的动态平衡，并维持了稳定放电电压。

图13(a-3)～(c-3)的表面粗糙度分析显示，400 ℃挤压态合金的表面粗糙度(S_a=9.445 μm)显著低于375 ℃(S_a=10.387 μm)和425 ℃(S_a=14.824 μm)。较低的粗糙度表明腐蚀更均匀，减少了因表面凹凸导致的电流分布不均，使阳极利用率提升。因此，400 ℃挤压处理使合金在放电过程中形成均匀的腐蚀形貌与保护性适中的产物层，平衡了放电活性与耐腐蚀性能，这是其能量密度与稳定性优于其他温度的关键原因。

3　结论

(1) 系统研究了Zn含量以及热挤压工艺对Mg-1.5In-0.2Ca-xZn合金微观结构、耐腐蚀性能及放电性能的影响，随着Zn含量的增加，晶粒先增大后减小，Mg-1.5In-0.2Ca-xZn合金的第二相由(Mg, In)$_2$Ca+$Ca_2Mg_6Zn_3$构成。合金的第二相主要分布于晶界且第二相体积分数随着Zn的添加先降低后增加。

(2) 铸态Mg-1.5In-0.2Ca-0.5Zn合金，第二相面积分数最小(0.64%)，晶粒尺寸最大(80.94 μm)。在10 mA·cm^{-2}下展现最高的放电电压和能量密度，分别为1.70 V和1948.14 Wh·kg^{-1}，为最优Zn含量。

(3) 400 ℃挤压促使合金发生动态再结晶充分，晶粒细化均匀。此状态下，合金在10 mA·cm^{-2}电流密度下，阳极利用率高达69.46%，平均放电电压1.45 V，能量密度提升至2193.37 Wh·kg^{-1}，明显优于铸态合金。

参考文献

[1] HE Y T, WU L, XIANG J P, et al. Effect of trace Ca and Y on the corrosion behavior and discharge performance of MgIn anodes for Mg-air battery[J]. Journal of Energy Storage, 2025, 114: 115828.

[2] HU W Y, LE T H, CHEN S H, et al. Influence of La alloying on the electrochemical corrosion and discharge performance of Mg-0.5Sn-1Ca-0.3Mn alloy as Mg-air battery anodes[J]. Materials Today Communications, 2025, 46: 112586.

[3] 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.

[4] ZHANG W C, LI X Z, GUO S H, et al. Long-range electronic modulation of Fe atomic sites *via* third coordination layer selenium anchoring for enhanced oxygen reduction reaction in Zn-air and Mg-air batteries [J]. Chemical Engineering Journal, 2025, 521: 167173.

[5] DENG M, 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.

[6] ZHANG H D, HE Y Y, ZHANG J H, et al. Developing high anti-corrosion dilute Mg-La-Ca-Ge alloy as promising anode for primary Mg-air batteries[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2024, 978: 173473.

[7] XIE Q Y, MA P Y, GU Y X, et al. Effect of trace in on the discharge behavior of Mg-0.1Ge-*X*In anode for Mg-air battery [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2025, 1039: 183141.

[8] SONG S S, SUN H, WANG L. Electrochemical performance and discharge mechanism of MgSr binary alloys as anodes for Mg-air batteries[J]. Journal of Energy Storage, 2025, 130: 117455.

[9] LIN G H, ZHOU Y Q, CHEN C, et al. Insights into corrosion behaviour and discharge performance improvement in Mg-Air batteries using sodium acetate [J]. Applied Surface Science, 2025, 711: 163968.

[10] LI S B, LI X N, ZHAO C C, et al. Recent progress of electrolytes for Mg-air batteries: a review [J]. Journal of Magnesium and Alloys, 2024, 12(11): 4395-4421.

[11] DENG M, WANG L Q, VAGHEFINAZARI B, et al. High-energy and durable aqueous magnesium batteries: recent advances and perspectives[J]. Energy Storage Materials, 2021, 43: 238-247.

[12] ZHAO C C, WANG S, ZHANG W, et al. Dendritic microstructure-driven discharge behavior of micro-alloyed Mg-Sn binary alloys for Mg-air batteries [J]. Journal of Energy Storage, 2025, 131: 117462.

[13] CHEN X R, ZOU Q, LE Q C, et al. Influence of heat treatment on the discharge performance of Mg-Al and Mg-Zn alloys as anodes for the Mg-air battery [J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 433: 133797.

[14] YANG H B, WU L, JIANG B, et al. Effects of grain size on the corrosion and discharge behaviors of Mg-Y binary alloys for Mg-air batteries [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2020, 167 (13): 130515.

[15] LI Z Y, WANG H X, LI J J, et al. Synergistic effect of second phase and grain size on electrochemical discharge performance of extruded Mg-9Al-XIn alloys as anodes for Mg-air battery [J]. Advanced Engineering Materials, 2020, 22(3): 1901332.

[16] MA J L, WANG G X, LI Y Q, et al. Electrochemical performance of Mg-air batteries based on AZ series magnesium alloys [J]. Ionics, 2019, 25(5): 2201-2209.

[17] CHEN X R, JIA Y H, LE Q C, et al. Discharge properties and electrochemical behaviors of AZ80-La-Gd magnesium anode for Mg-air battery[J]. Journal of Magnesium and Alloys, 2021, 9(6): 2113-2121.

[18] CHEN X R, ZOU Q, LE Q C, et al. The quasicrystal of Mg-Zn-Y on discharge and electrochemical behaviors as the anode for Mg-air battery[J]. Journal of Power Sources, 2020, 451: 227807.

[19] 刘夏琳，安士忠，王博，等. 镁空气电池阳极材料的研究进展[J]. 材料热处理学报，2023，44(9)：1-14.
LIU X L, AN S Z, WANG B, et al. Research progress of anode materials for magnesium-air batteries [J]. Transactions of Materi-

als and Heat Treatment,2023,44(9):1-14.
[20] LIU X,XUE J L,ZHANG D.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.
[21] XIONG H Q,LI L,ZHANG Y,et al.Microstructure and discharge behavior of Mg-Al-Sn-In anode alloys[J].Journal of the Electrochemical Society,2017,164(7):A1745-A1754.
[22] HUANG W Y,JIANG Z,WU P F,et al.Tailoring the electrochemical behavior and discharge performance of Mg-Al-Ca-Mn anodes for Mg-air batteries by different extrusion ratios[J].Journal of Materials Research and Technology,2024,28:3494-3506.
[23] WANG N G,WANG R C,PENG C Q,et al.Enhancement of the discharge performance of AP65 magnesium alloy anodes by hot extrusion[J].Corrosion Science,2014,81:85-95.
[24] SONG Y F,MA J L,LI Y Q,et al.Effects of second phases in anode materials on discharge performance of Mg-air batteries[J].Ionics,2019,25(12):5899-5906.
[25] YUASA M,HUANG X S,SUZUKI K,et al.Discharge properties of Mg-Al-Mn-Ca and Mg-Al-Mn alloys as anode materials for primary magnesium-air batteries[J].Journal of Power Sources,2015,297:449-456.
[26] LIN M C,TSAI C Y,UAN J Y.Electrochemical behaviour and corrosion performance of Mg-Li-Al-Zn anodes with high Al composition[J].Corrosion Science,2009,51(10):2463-2472.
[27] ZHAI C T,LIANG H X,ZHAO C C,et al.Discharge properties of Mg-Zn-Ca-In alloys as anodes for primary Mg-air batteries[J].Journal of Electroanalytical Chemistry,2025,995:119330.
[28] 黄朝阳,翟传田,张玉林,等.镁空气电池负极Mg-1Zn-1In-xCa微观组织及电池性能[J].中国有色金属学报,2025,35(6):1993-2004.
HUANG C Y,ZHAI C T,ZHANG Y L,et al.Microstructure and battery performance of Mg-1Zn-1In-xCa anode for magnesium-air battery[J].The Chinese Journal of Nonferrous Metals,2025,35(6):1993-2004.
[29] KUBÁSEK J,VOJTĚCH D,LIPOV J,et al.Structure,mechanical properties,corrosion behavior and cytotoxicity of biodegradable Mg-X (X=Sn,Ga,In) alloys[J].Materials Science and Engineering:C,2013,33(4):2421-2432.
[30] LI S B,LI X N,ZHAO C C,et al.Boosting the performance of primary Mg-air battery by regulating the second phase in the Mg-2Zn-0.2Ca anode[J].Journal of Energy Storage,2024,94:112332.
[31] LIANG H X,WU L,ZHAO C C,et al.Evading efficiency-voltage trade-off in magnesium-air batteries through solute atoms and second phases synergy[J].Journal of Magnesium and Alloys,2025,13(2):719-730.
[32] CHEN Y H,CHENG W L,GU X J,et al.Discharge performance of extruded Mg-Bi binary alloys as anodes for primary Mg-air batteries[J].Journal of Alloys and Compounds,2021,886:161271.
[33] GAO J X,LI X T,LIU Q F,et al.A chloride-free electrolyte to suppress the anodic hydrogen evolution corrosion of magnesium anode in aqueous magnesium air batteries[J].Chemical Engineering Journal,2023,464:142655.
[34] WANG N G,HUANG Y X,LIU J J,et al.AZ31 magnesium alloy with ultrafine grains as the anode for Mg-air battery[J].Electrochimica Acta,2021,378:138135.
[35] ZHU H L,LIU H,FANG H J,et al.Electrochemical performance of Mg-Al-Zn and Mg-Al-Zn-Ce alloys as anodes for Mg-air battery[J].International Journal of Electrochemical Science,2018,13(11):11180-11192.
[36] WU Y P,WANG Z F,LIU Y,et al.AZ61 and AZ61-La alloys as anodes for Mg-air battery[J].Journal of Materials Engineering and Performance,2019,28(4):2006-2016.
[37] LI X D,LU H M,YUAN S Q,et al.Performance of Mg-9Al-1In alloy as anodes for Mg-air batteries in 3.5 wt% NaCl solutions[J].Journal of the Electrochemical Society,2017,164(13):A3131-A3137.
[38] GONG C W,HE X Z,FANG D Q,et al.Effect of second phases on discharge properties and corrosion behaviors of the Mg-Ca-Zn anodes for primary Mg-air batteries[J].Journal of Alloys and Compounds,2021,861:158493.
[39] CHEN X R,WANG H N,ZOU Q,et al.The influence of heat treatment on discharge and electrochemical properties of Mg-Gd-Zn magnesium anode with long period stacking ordered structure for Mg-air battery[J].Electrochimica Acta,2021,367:137518.
[40] CHEN X R,LIAO Q Y,LE Q C,et al.The influence of samarium (S_m) on the discharge and electrochemical behaviors of the magnesium alloy AZ80 as an anode for the Mg-air battery[J].Electrochimica Acta,2020,348:136315.

收稿日期:2025-09-02;**录用日期**:2025-09-25

通讯作者:杜文博(1964—),男,教授,博士,研究方向为镁合金,联系地址:北京市朝阳区平乐园100号北京工业大学材料科学与工程学院(100124),E-mail:duwb@bjut.edu.cn

(本文责编:齐　新)