

水溶液中电沉积制备 LaMg₂Ni₉ 储氢合金

于 锦¹, 周 静¹, 陈庆阳²

(1. 沈阳工业大学, 辽宁 沈阳 110870)

(2. 沈阳师范大学, 辽宁 沈阳 110034)

摘 要: 利用水溶液电沉积法制备 LaMg₂Ni₉ 储氢合金膜, 通过测定合金膜的循环伏安曲线(CV)、交流阻抗(EIS)、Tafel 极化曲线等研究其电化学性能, 采用扫描电镜(SEM)、X 射线衍射(XRD)、能谱(EDS)对合金膜表面形貌、结构及组成进行研究。结果表明: 电沉积电流密度为 40 A/dm² 时, LaMg₂Ni₉ 合金膜的表面粗糙并伴有裂纹, 析氢电流密度为 5.37 A/dm², 表观活化自由能 ΔG^{\ddagger} 最低为 47.26 kJ/mol, 证明合金膜良好的析氢性能; 吸附值 Q 达到最大值为 0.091 $\mu\text{F cm}^{-2}$, 表明合金膜具有较高的储氢性能。

关键词: LaMg₂Ni₉; 析氢; 储氢; 电沉积

中图分类号: TB34

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)10-2647-06

氢能作为无污染、零排放、燃烧效率高的新型能源, 必须解决的关键技术问题之一是安全、轻质、结构紧凑氢储材料的制备。典型的 AB₅ 型金属间化合物储氢合金如 LaNi₅^[1], 容量可达 310~330 mAh/g, 几乎接近 372 mAh/g 理论放电容量的极限值^[2]。储氢合金的制备主要采用机械合金化法, 烧结法和气相沉积法。Iwakuraa 等^[3]经试验发现, 由于熔融制备储氢合金时, 在冷却过程中稀土元素 La 在合金的晶界及表面析出, 形成氢氧化物, 从而导致 LaNi₅ 储氢合金的寿命非常低。2000 年 Kohno 等^[4]利用电化学充放电方法研究发现 La_{0.75}Mg_{0.25}Ni_{3.0}Co_{0.5} 合金的放电容量可达 410 mAh/g, 且具有良好的循环稳定性^[5]。雍辉等人^[6]采用真空中频感应电炉以 La_{0.75}Mg_{0.25}Ni_{3.0}Co_{0.2} 为基础合金添加微量 Si 元素熔炼制得铸态 La-Mg-Ni 系合金, 并研究了其电化学与动力学性能; 曾书平等^[7]真空感应熔炼和热处理制备了 La_{0.64}Gd_{0.2}Mg_{0.16}Ni_{3.1}Co_{0.3}Al_{0.1} 合金, 李凯等研究者采用真空电弧炉熔炼制得 Zr_{1-x}Sc_xMn_{0.6}V_{0.2}Ni_{1.2}Co_{0.1}、La_{1-x}Y_xNi_{4.8}Mn_{0.2} 及 La_{1-x}Sc_xNi_{2.6}Co_{0.3}Mn_{0.5}Al_{0.1}(x=0~0.5)型储氢合金^[8-10], 并对结构与合金吸放氢等性能的关系进行了研究。刘静等^[11]通过磁场辅助烧结法制备并研究了 La_{0.67}Mg_{0.33}Ni₃ 储氢合金相关性能, 发现在降低温度并缩短合成时间的情况下, 在较宽的温度范围材料仍能保持析氢。王庆红^[12]等通过机械球磨法在 MgNi 合金中添加 ZrB 从而大大提高了 MgNi 合金的电化学性能。因此通过改进制备

方法和改变替代元素来提高储氢材料的综合性能成为近年来研究的热点。本研究工作采用水溶液中恒电流电沉积法制备 La-Mg-Ni 储氢合金膜, 研究不同电流条件下制得的合金膜的电化学性能、表面形貌、结构及组成。

1 实 验

电解液的组成: 以 C₆H₄SO₂NNaCO 2H₂O(0.5 g/L)、C₆H₈O₇ H₂O(30.0 g/L)、NH₄Cl(11.0 g/L)、H₃BO₃(44.0 g/L) 和 NaH₂PO₂(13.5 g/L) 为基础电解液, LaCl₃ 7H₂O (3.0 g/L)、MgCl₂ 6H₂O(10.5 g/L) 及 NiCl₂ 6H₂O(30.0 g/L) 为主盐、pH 为 3、温度为 293.15 K、沉积时间为 20 min, 恒电流密度分别为 30, 35, 40, 45, 50 A/dm²; 其中, NH₄Cl 为配位体兼具提高电解液的导电性能的导电盐, NaH₂PO₂ 及 C₆H₈O₇ H₂O 为配位剂, 促使金属析出电极电位正移; H₃BO₃ 为稳定剂, 调节 pH。以纯度为 99.9% 铜板为阴极基材。具体流程为: (1) 试样打磨抛光; (2) 丙酮除油; (3) 在由 30 g/L NaOH、50 g/L Na₂CO₃ 和 5 mL/L OP-10 组成的溶液中化学除油; (4) 在 1:1:1 的浓硝酸、浓硫酸和水的酸溶液中除去铜基材的氧化膜; (5) 于 40 mL/L HCl 的溶液中弱腐蚀; (6) 电沉积法制备 LaMg₂Ni₉ 储氢合金膜。应注意在流程的每一步骤完成后都需用去离子水进行清洗。

采用 S-3400N 型扫描电子显微镜对 LaMg₂Ni₉ 合

收稿日期: 2015-09-30

基金项目: 辽宁省教育厅科学研究项目计划 (L2010396)

作者简介: 于 锦, 女, 1964 年生, 博士, 教授, 沈阳工业大学理学院, 辽宁 沈阳 110870, 电话: 024-25496502, E-mail: keyanzuyu@163.com

金膜进行形貌分析，样品物象和结构分析采用 D/MAX-Ultim 型 X 射线衍射仪，Cu K α 辐射，波长为 0.154056 nm。应用 CHI604C 电化学分析仪，采用三电极体系，以电沉积 La-Mg-Ni 储氢合金膜作为研究电极、2 cm \times 2 cm 铂片为辅助电极、饱和甘汞电极为参比进行电化学分析。

2 结果与讨论

2.1 La、Mg、Ni 在 Cu 电极上的循环伏安(CV)曲线

以 Cu 为工作电极在 293.15 K 下，以 50 mV/s 的扫描速度在 -1.6~1.2 V 的电位范围内测定循环伏安曲线。分别在基础电解液中加入不同的主盐成分并测定循环伏安曲线，结果见图 1。利用 2.1 所述的电解液，改变扫描速度测定循环伏安曲线（如图 2 所示）。

从图 1 可看出 7 条曲线在 0.03 V 附近均开始有还原电流，但在基础液中 Mg 和 La 盐单独存在时的还原电位比较负，在电化学窗口内，由于氢在水溶液中的析出电位比较正，氢易于发生还原过程，因而在铜电极上有还原电流，但是没有明显的 Mg 和 La 的还原峰，意味着 Mg 和 La 未发生还原^[13]。由图 1 的 d、e、f 和 g 曲线中最早由 d 在 -1.05 V 开始出现明显的镍还原峰，与 d 相比，e、f 和 g 的 CV 曲线的第二个峰整体在起峰位置处发生不同程度的负向偏移，说明电极上的还原反应有所改变，经能谱分析，沉积层中含有 La、Mg 和 Ni（见图 3），证明是 La、Mg 与 Ni 发生了诱导共沉积所致^[14]。

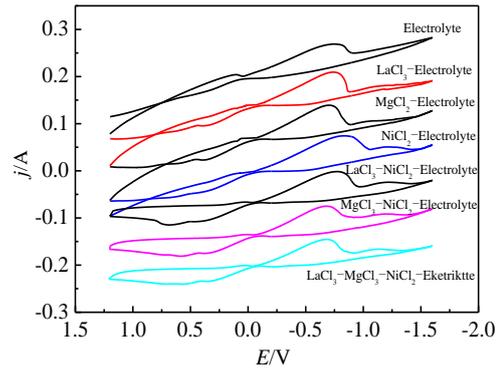


图 1 Cu 电极在不同组分电解液中的 CV 曲线

Fig.1 CV curves of Cu electrode in different set divides of baths

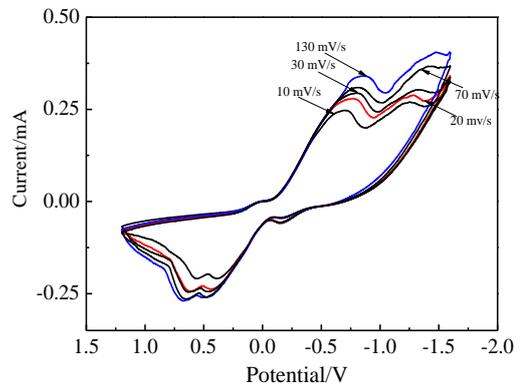


图 2 不同扫描速度下铜电极在基础电解液中的 CV 曲线

Fig.2 CV curves of Cu electrode in electrolyte at different sweep rates

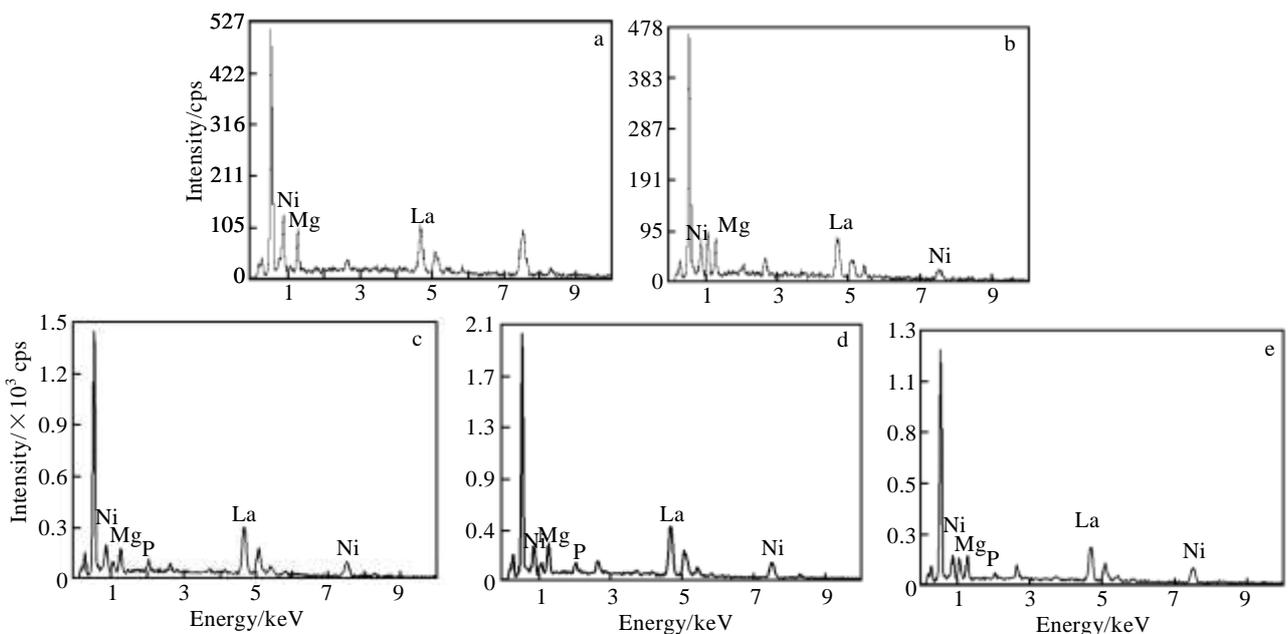


图 3 合金膜的 EDS 曲线

Fig.3 EDS spectra of the alloy film obtained at different current densities: (a) 30 A/dm², (b) 35 A/dm², (c) 40 A/dm², (d) 45 A/dm², and (e) 50 A/dm²

由图 2 中得到的峰电位及扫描速度做 $E_p - \ln v$ 趋势图可得一条直线 (见图 4), 说明该还原反应为完全不可逆反应^[15]。

2.2 不同沉积电流密度所获合金膜的表面形貌及结构

图 5 为不同沉积电流密度下获得合金膜的 SEM 照片。从图 5 中可以看出, 不同沉积电流密度下获得的合金膜表面均呈现层状状态, 且有不同程度的裂纹, 这可能是由于电沉积过程中的析氢反应导致的。当沉积电流密度为 30 A/dm² 时, 合金膜呈灰白色且裂纹较小, 随着沉积电流密度的增加, 合金膜的裂纹也随之越来越大。当沉积电流密度达到 40 A/dm² 时, 得到了裂纹较宽、表面较为平整的灰绿色层状合金膜。这是由于沉积电流较大时阴极表面析氢现象会随之加重, 不仅降低了阴极的电流效率, 同时使合金膜表面产生大量的微裂纹和气孔。当电沉积电流继续增大时, 严重的析氢反应使沉积层结合力很差, 并且沉积层表面由灰白色向灰绿色最终呈黑色转变; 与此同时合金膜

中 Mg 和 La 的含量随电沉积电流密度的增大而增大, Ni 的含量随电沉积电流的增大而减小 (见表 1), 说明在 2.1 所述电解液中增大电沉积电流密度有利于 Mg 和 La 的优先沉积。

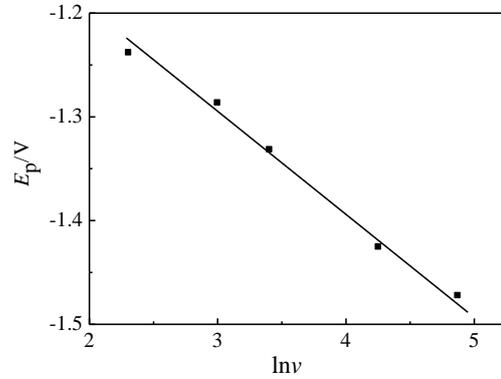


图 4 $E_p \sim \ln v$ 趋势图

Fig.4 $E_p \sim \ln v$ trend

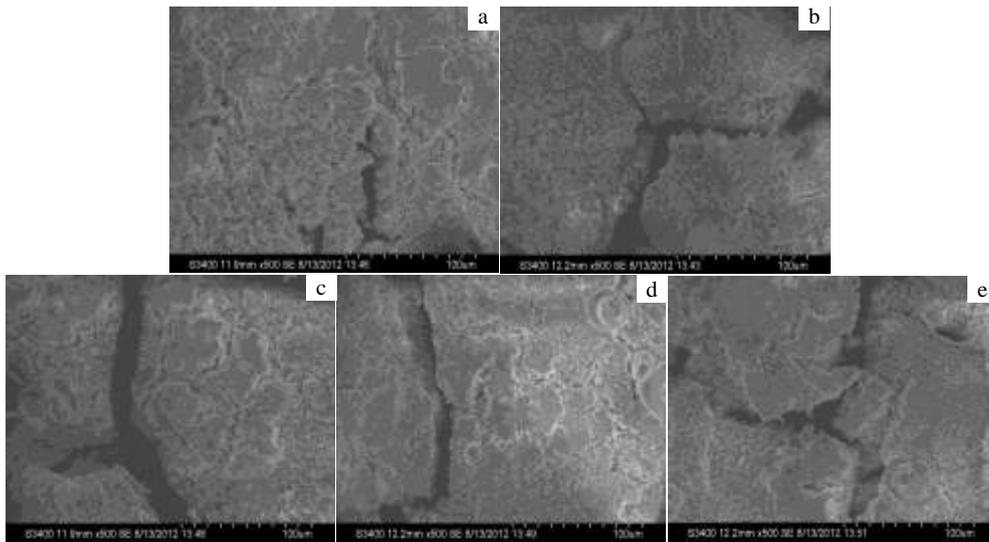


图 5 合金膜的 SEM 照片

Fig.5 SEM images of the alloy film obtained at different current densities: (a) 30 A/dm², (b) 35 A/dm², (c) 40 A/dm², (d) 45 A/dm², and (e) 50 A/dm²

表 1 合金膜的元素含量

Table 1 Element content of the alloy film obtained at different current densities ($\omega/\%$)

Element	30 A dm ⁻²	35 A dm ⁻²	40 A dm ⁻²	45 A dm ⁻²	50 A dm ⁻²
Ni	49.45	44.41	40.98	37.84	35.40
La	38.01	41.87	44.27	46.42	48.46
Mg	12.54	13.72	14.75	15.74	16.14

图 6 为 293.15 K 时不同沉积电流下获得的合金膜 XRD 图谱。由图 6 可见在 2θ 为 25.65°, 43.18°, 50.53°, 77.46° 处出现与 LaMg₂Ni₉ 相符特征衍射峰, 属于六方晶系, 空间点群为 R3m 系。在 2θ 为 44.50°, 51.84° 处的特征峰表明合金膜上有 Ni 单质析出, 但随沉积电流密度的增大主衍射峰由 Ni 变为 LaMg₂Ni₉, 相比 LaMg₂Ni₉ 的 (200) 晶面与 Ni 的 (111) 晶面及 LaMg₂Ni₉ 的 (206) 晶面与 Ni 的 (200) 晶面, 随沉积电流密度的增加由择优取向 Ni 的 (111) 晶面和 (200) 晶面逐

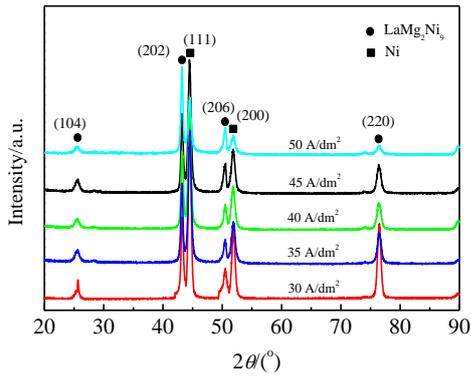


图 6 合金膜的 XRD 图谱

Fig.6 XRD patterns of the alloy film

渐向 LaMg₂Ni₉ 的 (200) 晶面和 (206) 晶面转移; 结合表 1 可知, 由于随着增大电流密度有利于电极电位较负的 La, Mg 易于沉积, 从而使合金膜中 Ni 单质含量随着电流密度的增大而减少, LaMg₂Ni₉ 含量随着电流密度的增大而增多。

2.3 不同沉积电流密度所获合金膜的电化学性能

2.3.1 合金膜的 Tafel 极化曲线

图 7 为不同沉积电流密度所制备的合金膜在 1 mol/L NaOH 电解质溶液中的 Tafel 极化曲线。由该 Tafel 极化曲线可以得出相应的电化学参数 (见表 2), 随着沉积电流密度的增加, 析氢电位先正移后负移, 合金膜的析氢电流值在沉积电流密度为 40 A/dm² 时达到最大, 随后又开始减小。

通过 $B-V$ 方程, 即电极的交换电流密度与表观活化自由能及温度之间关系求得的析氢动力学参数 (结果见表 2), 具体关系如下^[16,17]:

$$j^0 = (FKc) \exp[-G^\ddagger / (2.3RT)] \quad (1)$$

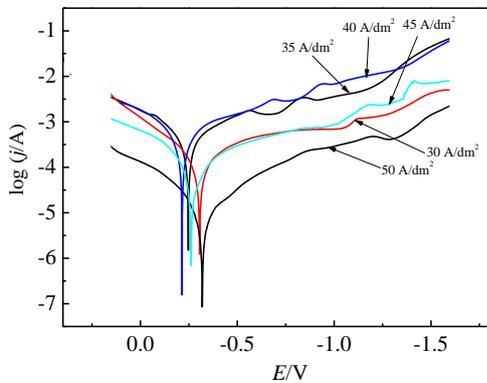


图 7 合金膜在 1 mol/L NaOH 电解质溶液中的 Tafel 极化曲线

Fig.7 Tafel curves of the alloy film in 1 mol/L NaOH electrolyte

solution

其中, j^0 为析氢电流密度, G 为表观活化自由能, T 为温度, F 为法拉第常数, R 为气体常数, c 为反应物浓度, K 为常数。

从表 2 可以看出, 在 293.15 K 下析氢电流密度 j^0 的范围是 0.078~5.37 A/dm², Tafel 直线斜率 b_c 范围为 2.98~3.64 V⁻¹, b_c 值均大于 0.118 V⁻¹; 表明电极上氢的析出为控制步骤, 产生这种现象的原因是由于 LaMg₂Ni₉ 中 Ni 的 d 轨道电子给 O-H 提供电子使其断裂, 由 La 和 Mg 提供半空轨道, 从而对氢产生强烈吸附, 进而使电极表面氢的脱附滞后而引起的^[18]。随着沉积电流密度的增加, j^0 逐渐增大, 并在沉积电流密度为 40 A/dm² 时所得合金膜的 j^0 达到极大值, 此时合金膜具有较高的析氢活性, 其表观活化自由能 ΔG^\ddagger 最低, 为 47.26 kJ/mol。

2.3.2 合金膜的交流阻抗 (EIS)

图 8 和图 9 分别为不同沉积电流密度下得到的合金膜在 1 mol/L NaOH 溶液中的 Nyquist 图谱、Bode 模图和相图。由图 8 可以看出电极的阻抗主要表现为电化学阻抗。当沉积电流密度为 30 和 50 A/dm², 合金膜表现出扩散控制趋势, 说明此时阴极伴随着浓差极化出现。当电流密度为 40 A/dm² 时的阻抗图谱的半径最小, 证明其析氢电化学阻抗最小。

表 2 合金膜析氢反应的电化学参数

Table 2 Electrochemical parameters of the hydrogen evolution reaction of the alloy film

Deposition current density /A dm ⁻²	Tafel slope, b_c/V^{-1}	Hydrogen evolution current density, $j^0/A\ dm^{-2}$	Hydrogen evolution potential /V	Apparent activation energy, $\Delta G^\ddagger /kJ\ mol^{-1}$
30	3.58	0.871	-0.31	57.47
35	2.98	3.31	-0.25	50.35
40	3.14	5.37	-0.21	47.26
45	3.46	0.629	-0.26	59.30
50	3.64	0.078	-0.32	71.02

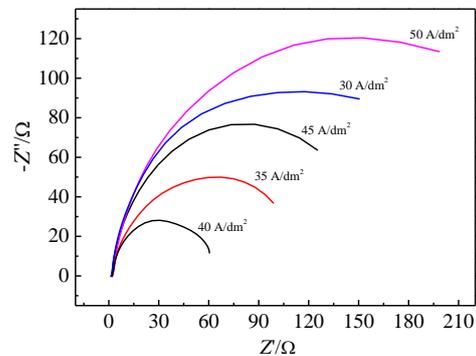


图 8 合金膜在 1 mol/L NaOH 电解质溶液中的交流阻抗

Nyquist 曲线

Fig.8 EIS(Nyquist) of the alloy film in 1 mol/L NaOH electrolyte solution

由图 9 的 Bode 模图中可以看出, 在高频区, 35 和 40 A/dm² 条件下电沉积得到的合金膜对应的 Z 值最小, 即此时沉积膜的析氢反应的电化学阻抗最小。在图 9 的 Bode 相图中可以看出, 中频区仅有 1 个峰, 表明合金膜只发生了析氢反应, 由于高频区溶液电阻增大而致在高频区相角逐渐趋于 0^[19]。

根据图 8 的交流阻抗图谱并结合等效电路采用 ZSimpWin 软件进行拟合, 得到受到电极表面粗糙度以及 La、Mg 和 Ni 含量的共同影响的吸附导致的常相位角元件 Q, 结合 SEM 照片 (图 5) 和能谱 (表 1) 发现当沉积电流密度达到 40 A/dm² 时, 得到的合金膜裂纹较宽、表面较为平整, 对应的 Q 值最大为 0.091 μF/cm²; 说明其具有较好的储氢性能^[18]。

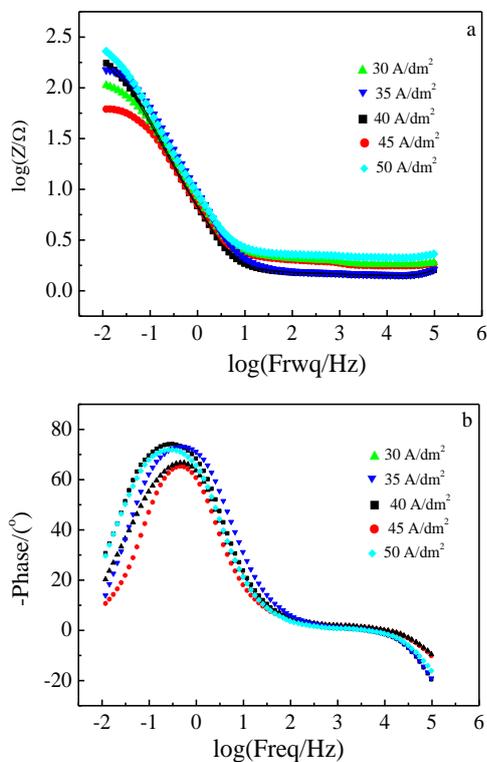


图 9 合金膜在 1 mol/L NaOH 电解质溶液中的交流阻抗 Bode 图

Fig.9 EIS (Bode) of the alloy film in 1 mol/L NaOH electrolyte solution: (a) bode modulus representation and (b) bode phase representation

3 结 论

1) 在水溶液体系中, 采用恒电流法可制备出 LaMg₂Ni₉ 储氢合金膜。

2) 合金膜随着沉积电流密度的增大 La、Mg 含量随之增大。

3) 当电沉积电流密度为 40 A/dm² 时, 合金膜的表面粗糙并伴有裂纹且析氢电流为 5.37 A/dm², 表观活化自由能 ΔG^\ddagger 最低为 47.26 kJ/mol, 证明合金膜良好的析氢性能; 吸附值 Q 为 0.091 μF·cm⁻² 达到最大值, 表明合金膜具有较高的储氢性能。

参考文献 References

- [1] Zhou Zenglin(周增林), Hui Zhilin(惠志林), Cui Shun(崔 舜) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(7): 1306
- [2] Zhou Zenglin(周增林), Lin Chenguang(林晨光), Hui Zhilin(惠志林) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(8): 1500
- [3] Iwakura C, Inoue H, Nohara S *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2002, 330-332: 636
- [4] Kohno T, Yoshida H, Kawashima F *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2000, 311(2): L5
- [5] Guo Daoyuan(郭道远), Liu Chunjing(刘春静), Huang Hao(黄昊) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(11): 1950
- [6] Yong Hui(雍 辉), Hu Feng(胡 峰), Zhang Yanghuan(张羊换) *et al. Journal of Functional Materials*(功能材料)[J], 2011, 42(6): 1104
- [7] Zeng Shuping(曾书平), Luo Yongchun(罗永春), LI Xinyu(李新宇) *et al. Journal of the Chinese Rare Earths Society*(中国稀土学报)[J], 2014, 33(6): 701
- [8] Li Kai(李 凯), Luo Yongchun(罗永春), Wang Wen(王 稳) *et al. Journal of the Chinese Rare Earths Society*(中国稀土学报)[J], 2013, 31(4): 442
- [9] Chen We(陈 伟), Yang Xiaojun(杨小军), Wang Pei(王 培) *et al. Chinese Journal of Materials Research*(材料研究学报)[J], 2013, 27(1): 1
- [10] Mei Xingzhi(梅兴志), Luo Yongchun(罗永春), Zhang Guoqing(张国庆) *et al. Journal of Inorganic Materials*(无机材料学报)[J], 2015, 30(10): 1049
- [11] Liu Jing(刘 静), Li Qian(李 谦), Zhou Guozhi(周国治). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(2): 393
- [12] Wang Qinghong(王庆红), Zhu Yuxuan(朱俞宣), Lai Chao(赖超). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2014, 43(11): 2643
- [13] Song M Y, Park H R. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 1998, 270(1-2): 164

- [14] Liu Chunhua(刘春华). *First-Principles Studies of Mg₂Ni and Its Complex Hydrides*(储氢材料Mg₂Ni及其氢化物的第一性原理研究)[D]. Nanchang: Jiangxi Normal University, 2011
- [15] Pan Hongge, Liu Yongfeng, Gao Mingxia *et al.* *Journal of the Electrochem Society*[J], 2003, 15(10): 56
- [16] Peng Jun(彭 军), Wang Lingling(王玲玲), Tang Liming(唐黎明) *et al.* *Chinese Journal of Rare Metals*(稀有金属)[J], 2004, 28(1): 242
- [17] Liu Yongfeng(刘永锋), Pan Hongge(潘洪革), Gao Mingxia(高明霞) *et al.* *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2003, 39(6): 666
- [18] Wu Gang(武 刚), Li Ning(李 宁), Zhou Derui(周德瑞) *et al.* *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*(无机化学学报)[J], 2003, 7(7): 739
- [19] Kratajic N V, Popovic M, Grgur B *et al.* *Journal of Electroanalytical Chemistry*[J], 2001, 51(2): 14

Electrodeposition of LaMg₂Ni₉ Hydrogen Storage Alloys in Aqueous Bath

Yu Jin¹, Zhou Jing¹, Chen Qingyang²

(1. Shenyang University of Technology, Shenyang 110870, China)

(2. Shenyang Normal University, Shenyang 110034, China)

Abstract: The LaMg₂Ni₉ hydrogen storage alloy film was prepared in aqueous solution. The electrochemical performance of the film was studied by cyclic voltammetry (CV), electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and Tafel polarization curve. Scanning electronic microscope (SEM), X-ray diffractometer (XRD) and energy distribution spectrum (EDS) were used to research the surface morphology, phase structure, component and composition. The results show that the LaMg₂Ni₉ film is rough with cracks, when the electrodeposition current density is 40 A/dm²; at the same time, ΔG^\ddagger reaches to 47.26 kJ/mol and the hydrogen evolution current density j^0 is 5.37 A/cm², indicating higher hydrogen evolution activity. The electrode adsorption degree Q is 0.091 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$, showing better hydrogen storage function.

Key words: LaMg₂Ni₉; hydrogen evolution; hydrogen storage; electrodeposition

Corresponding author: Yu Jin, Ph. D., Professor, College of Science, Shenyang University of Technology, Shenyang 110870, P. R. China, Tel: 0086-24-25496502, E-mail: keyanzuzy@163.com