

文章编号: 1001-3849(2006)06-0001-04

水溶液中电沉积镁基储氢合金的研究^①

张晓燕, 刘卫红, 单秀萍
(上海大学 化学系, 上海 200444)

摘要: 采用恒电流沉积法, 选用适宜的添加剂和络合剂, 成功地从水溶液中沉积出有金属光泽、致密、附着力好的镁基储氢合金膜, 探讨了温度及镀液成分对合金储氢性能的影响。X-射线衍射分析显示沉积层中含有非晶态 Mg-Ni 合金相和微晶态 Mg 相。原子吸收光谱分析表明沉积合金中 Mg 的质量分数达到 8.57%, 合金的放电容量最高为 75.547 m Ah/g

关键词: 镁基储氢合金; 电沉积; 水溶液

中图分类号: TQ153.2 **文献标识码:** A

Study on Electrodeposition of Mg-based Hydrogen Storage Alloy from Aqueous Solution

ZHANG Xiao-yan, LIU Wei-hong, SHAN Xiu-ping

(Chemistry Department, Shanghai University New Campus, Shanghai 200444, China)

Abstract Smooth, adhesive, uniform and metallic luster Mg-based hydrogen storage alloy films were electrodeposited from aqueous solution with optimal complexing agent and addition agent at constant current density. The influence of bath composition and temperature on the hydrogen storage property of the alloys was described. XRD shows that there is amorphous Mg-Ni phase and microcrystalline Mg phase in the electrodeposites. AAS analysis indicates that the mass percent of Mg is up to 8.57%, and the maximum discharge capacity of the deposit is up to 75.547 m Ah/g.

Keywords Mg-based hydrogen storage alloy; electrodeposition; aqueous solution

引言

近年来由于环境污染愈加严重,石油、煤炭等不可再生性资源储存量的不断减少而引起的能源危机,使得太阳能、核能、风能、地热、氢能等新能源的利用越来越受到人们的重视。氢能是最清洁且储量丰富的能源,储氢材料的发展及应用对环境保护和能源开发有着重要的意义。

镁基储氢合金是目前最具吸引力的储氢合金之

一。以机械合金化方式合成的镁基合金,由于其具有储氢容量高和价格低廉的优点,成为最具吸引力的氢化物电极材料,但由于其中的镁极易氧化,其循环稳定性不佳。与机械合金化相比,电沉积制备合金设备要求低,操作简单,通过控制镀液组成及工艺条件,可得到任意组分的镀层。

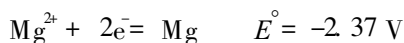
目前已有许多关于从有机溶剂中制备镁-镍合金的研究^[1,2]。但是以电化学方式从水溶液中制备镁-镍合金却鲜有报导。这主要是因为室温的水溶

① 收稿日期: 2006-04-30

基金项目: 上海市教育委员会、上海市教育发展基金会“曙光计划”资助项目(99SG39)

作者简介: 张晓燕(1982-),女,江西宜春人,上海大学化学系硕士研究生。

液体系中镁的标准电位较负:



要从水溶液中析出镁必然会受到氢气析出的严重干扰;另一方面,在室温下的水溶液中: $\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Ni}$, $E^\circ = -0.25 \text{ V}$ 。镁、镍的沉积电位相差太大,难以共沉积出来。但天津大学成功地从水溶液中沉积出镧-镍合金^[3],而 $E^\circ_{\text{La}^{3+}/\text{La}} = -2.52 \text{ V}$,比镁的沉积电位还负,镧、镍之间的沉积电位较之镁、镍还要大,武汉大学也成功地从水溶液中沉积出 Ni-La-P合金^[4]。这属于典型的诱导共沉积现象,其沉积的主要原理是加入适当的络合剂使得稀土沉积电位正移,而使镍、铁等过渡族金属的沉积电位负移,这样使得稀土与过渡金属族金属的沉积电位靠近,实现了这两种电位相差很大的金属共沉积。

本文通过选用适宜的添加剂和络合剂,控制实验条件实现了从水溶液中电沉积制备镁基储氢合金。

1 实验方法

本实验采用的试剂均为分析纯。电沉积在一常规三电极体系中进行。阴极和阳极采用 99.5% 的铜片。单面用 KD-504A 胶封住,参比电极为饱和甘汞电极。电镀电源用 ZF-8 恒电位仪(上海正方电器有限公司)。用恒温水浴控制温度,进行恒电流电解。

电镀工艺流程为:磨光→水洗→除油→水洗→活化→水洗→烘干→浸入镀液→电沉积→水洗→烘干。

电池充电/放电性能的检测在 LAND 电池测试系统(武汉兰电电子有限公司)上进行。检测合金放电容量时所用的负极为沉积合金,正极为氢氧化镍电极。电解液为 6 mol/L KOH 溶液,参比电极为氧化汞电极,充放电电流密度都为 50 mA/g,充放电循环为:充电 9 h 后静止 5 min,再放电到 -0.6 V(vs Hg|HgO, 6 mol/L KOH),循环 10 次,电池恒温在 $(30 \pm 0.1)^\circ\text{C}$ 。

电分析实验在 CHI660A 型电化学工作站上进行,温度保持在 $(31.3 \pm 5)^\circ\text{C}$ 。

沉积层结构分析在 D/Max-2C 型 X 射线衍射仪(日本理学)上用铜靶辐射进行。沉积合金的表面形貌用(JSM-6700F,日本)扫描电镜进行检测。沉积合金层的分析在 3200 型原子吸收光谱仪(上海分析

仪器厂)上进行。

2 实验结果与讨论

2.1 镀液组成的确定

经过优化筛选实验,选用的镀液组成及工艺条件如下:

| | |
|---|-----------------------|
| $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ | 33 g/L |
| $\text{NiCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ | 33 g/L |
| $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ | 99 g/L |
| $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 165 g/L |
| H_3BO_3 | 9.9~39.6 g/L |
| 二苯胺磺酸钠 | 0~16.5 g/L |
| 1,4-丁炔二醇 | 6.6 g/L |
| 琼脂 | 1.65 g/L |
| 聚乙烯醇 | 3.3 g/L |
| 添加剂 1 | 6.6 g/L |
| 络合剂 1 | 33.3 g/L |
| 络合剂 2 | 9.9 g/L |
| θ | 50°C |
| pH | 2.0 |
| J_K | 80 mA/cm ² |

* 添加剂 1 为一种电镀表面活性剂,络合剂 1 为一常见的无机盐,络合剂 2 为一种有机羧酸类化合物。

2.2 镀液成分对合金电极充放电性能的影响

2.2.1 硼酸对合金电极充放电性能的影响

每种电解液在一定条件下的 pH 只有维持在一定的范围内,才能使电镀过程顺利进行。硼酸就是起稳定 pH 作用的缓冲剂。在电镀过程中电解液 H⁺ 放电,会使电解液的 pH 上升,此时,硼酸水解,以保证 pH 维持在工艺范围内。

对于在较低 pH 下使用的镀液,其缓冲作用特别重要。由于在 pH 较低的情况下,镀液中 H⁺ 的活度较高, H⁺ 的放电会引起阴极区中 pH 升高,以致生成氢氧化镍、氢氧化镁等杂质一起沉积夹杂在合金镀层中^[5]。由于所添加的硼酸量的不同,电沉积所得的合金电极的放电比容量和循环稳定性也有很大不同,如图 1 所示。

由图 1 可以看出,当 H_3BO_3 的质量浓度从 9.9 g/L 增加到 16.5 g/L 时沉积合金电极的放电比容量增加,循环稳定性降低。当 H_3BO_3 含量继续增加时,沉积合金电极的放电比容量又减小,但循环稳定性

又得到改善

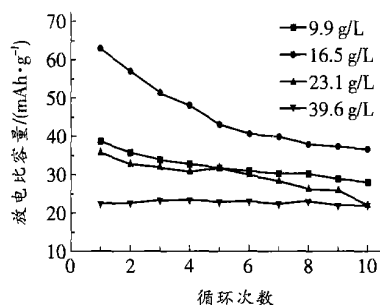


图1 H_3BO_3 对放电比容量及循环稳定性的影响

原因可能是硼酸的增加使得合金的沉积电位正向移动,同时析出氢气的过电位负向移动,因而,伴随硼酸的增加,电沉积的效率提高。同时硼酸的增加还使得硼酸分子间发生聚合现象,改变溶液的pH,导致沉积相中镁的析出先随硼酸的增加而增大,一定程度后随硼酸的增加而减少,中间出现最大值。

2.2.2 二苯胺磺酸钠的影响

二苯胺磺酸钠在化学分析中被广泛地用作指示剂,据报道,它能与镍离子和镁离子形成配位离子。使氢气析出电位负移,阻碍氢气析出,同时还能降低合金的电沉积速率^[6]。以上可定性解释为:当溶液中添加二苯胺磺酸钠后,阴极电极上吸附有机物,由于有机物的憎水性以及它较低的介电常数,前者直接阻氢,后者会引起电沉积的平衡和速率常数的变化。本实验将二苯胺磺酸钠作为添加剂加入到镀液中,研究其对合金的共沉积及沉积合金的电化学性能的影响。其含量对合金膜放电性能的影响见图2。

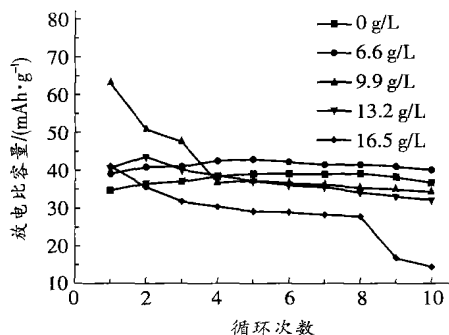


图2 二苯胺磺酸钠对合金电极放电比容量及循环稳定性的影响

从图2可见,当二苯胺磺酸钠的质量浓度从0增加到9.9 g/L时,沉积合金电极的最高放电比容量增加,活性增加,循环稳定性明显降低。而当其质

量浓度从9.9 g/L增加到16.5 g/L,放电比容量减少,循环稳定性有所改善。

2.2.3 络合剂的影响

镀液中加入络合剂的主要目的有三点^[7]: 其一是使电解液稳定;其二是在镀液中加入合适的络合剂,形成金属络合离子。使电位较正金属的平衡电位负移,与另一种离子的析出电位接近而实现共沉积,其三是为提高氢的过电位,有利于镁离子的析出。

共沉积效果好的合金,电化学储氢性能好。我们分别在镀液中加入络合剂1、络合剂2两种络合剂,比较了它们对镁-镍合金共沉积及其电化学性能的影响,从而确定出对镁-镍合金沉积最有利及对合金电化学性能最有利的络合剂。通过实验发现采用混合络合剂比用单一络合剂效果好。有利于合金储氢性能的提高。

2.2.4 其它成分的作用

1,4-丁炔二醇对镀层起整平和光亮作用。琼脂、聚乙烯醇作为有机添加剂加入镀液中,主要是利用有机物的特性吸附来阻化或加速金属离子的阴极还原反应,影响镀层的质量,从而影响合金膜的储氢性能。

2.3 温度对合金充放电性能的影响

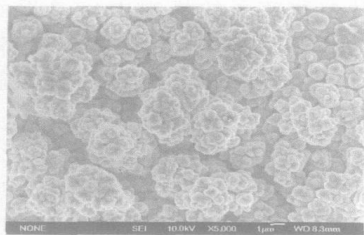
温度对合金组分的影响是通过它对阴极极化、金属离子在扩散层中的浓度以及金属在阴极沉积时的电流效率等综合影响的结果。提高温度会降低阴极极化,导致镀层结晶变粗。这是因为放电金属离子在镀液温度高时,具有更大的活化能,而降低电化学极化;另外温度提高增大了由于热运动而产生的离子扩散速度,降低了浓差极化。其综合结果就降低电沉积时的阴极极化^[8]。实际上升高温度通常也能提高电流密度的上限。同时由于盐类的溶解度增大,允许使用更高浓度的镀液,这样可使用更大的电流密度。而增大电流密度又可提高阴极极化,有利于形成细晶镀层,所以只要配合恰当,升高镀液温度会有利于形成良好镀层。另外,升高温度还有提高镀液的导电性,促进阳极溶解,减少镀层针孔,降低镀层内应力等优点。因此,在操作允许的温度范围内可在高的温度下进行电镀。

单秀萍等^[9]发现沉积温度从50℃增加到60℃时,沉积合金的放电容量增加,循环稳定性变化不大,活性略有降低,温度继续增加到80℃,沉积合金的放电容量减小,循环稳定性有所改善。当温度为

60℃时沉积合金的电化学储氢性能最好,达到了 75 m Ah /g

2.4 沉积合金的组成

将在最佳沉积工艺条件下得到的沉积合金从基体上剥下,用 1:4 的硝酸溶解,采用原子吸收光谱测定各金属离子含量,通过计算得到最佳工艺条件

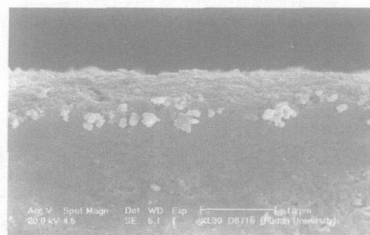


(a) Mg-Ni合金膜的平面形貌

下沉积层中镁的质量分数为 8.57%, Ni 为 44.05%, Cu 为 47.38%。

2.5 Mg-Ni合金镀层的形貌、结构分析

在上述最佳工艺条件下所获得的镀层呈黑色,表面细致光滑。其平面与截面的表面形貌如图 3 所示



(b) Mg-Ni合金膜的截面形貌

图 3 Mg-Ni合金膜的表面形貌

对该镀层的 XRD 分析发现(图 4)谱图中有宽化的 Ni、Cu 和 Mg 相峰,说明沉积层中含有微晶态镍、微晶态铜和微晶态的 Mg 相,因为峰比较宽,而且得到的合金膜在室温下具有储氢性能。说明沉积层中还含有非晶态 Mg-Ni 相。

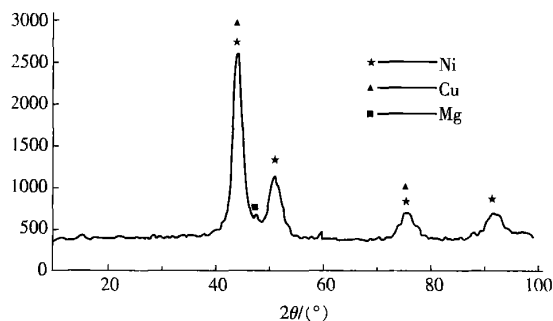


图 4 沉积合金的 X-射线衍射图

其电化学储氢性能主要是非晶态 Mg-Ni 和微晶态 Mg 相的性能表现,电解液中并没有 Cu^{2+} ,沉积相中出现 Cu 相,是因为辅助电极为铜电极,沉积合金中的铜应该是阳极铜溶解后再在阴极沉积出来。

3 结 论

通过以上分析与讨论,在水溶液中电沉积镁基合金是可行的,在综合分析各种因素对电沉积影响的基础上,确定了最佳镀液组成及工艺条件,该最佳工艺,可得到 Mg 质量分数为 8.57% 的镁基储氢合金镀层,镀层呈黑色,表面光滑。沉积合金由微晶态

Ni 相、Cu 相、Mg 相和非晶态 Mg-Ni 相组成,其电化学储氢性能主要是非晶态 Mg-Ni 和微晶态 Mg 相的性能表现,所得合金膜的最大电化学储氢比容量可达 75.457 m Ah /g

参考文献:

- [1] 陈玉安,周上祺,丁培道. 镁基储氢合金制备方法的研究进展 [J]. 材料导报, 2003, 17(10): 20.
- [2] 王建朝,何风荣,刘冠昆,等. 二甲基甲酰胺中 Y-Mg-Co 合金膜的电化学制备 [J]. 物理化学学报, 2002, 18(8): 732-736.
- [3] 刘淑兰,覃奇贤,成旦红,等. 镧与镍共沉积的研究 [J]. 物理化学学报, 1995, 11(12): 1110-1113.
- [4] 吴俊,黄清安,陈永言,等. 水溶液中 Ni-La-P 合金的电沉积行为 [J]. 应用化学, 1999, 16(6): 65-67.
- [5] 安茂忠. 电镀理论与技术 [M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2004. 123.
- [6] Longbiao Liao, Weihong Liu. The influence of sodium diphenylamine sulfonate on the electrodeposition of Mg-Ni alloy and its electrochemical characteristics [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2004, 566: 341-350.
- [7] 谷历文,刘冠昆,杨绮琴,等. 非水溶剂中电沉积制备稀土合金膜 [J]. 稀土, 1998, 19(3): 49-56.
- [8] 朱立群. 功能膜层的电沉积理论与技术 [M]. 北京: 北京航空航天大学出版社, 2005. 39.
- [9] 单秀萍,刘卫红. 电沉积工艺对 Mg-Ni 储氢合金的电化学性能的影响 [J]. 化学研究, 2005, 16(1): 55-58.