

2005-02-28

Corrosion Behavior of $\text{Mg}_{(2-x)}\text{La}_x\text{Ni}$ and $\text{Mg}_{(2-x)}\text{Ce}_x\text{Ni}$ Hydrogen Storage Alloy

Hai-chang ZHANG

Hua-bin YANG

Jun-hong WANG

Zuo-xiang ZHOU

Recommended Citation

Hai-chang ZHANG, Hua-bin YANG, Jun-hong WANG, Zuo-xiang ZHOU. Corrosion Behavior of $\text{Mg}_{(2-x)}\text{La}_x\text{Ni}$ and $\text{Mg}_{(2-x)}\text{Ce}_x\text{Ni}$ Hydrogen Storage Alloy[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2005 , 11(1): 12-15.

DOI: 10.61558/2993-074X.1606

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol11/iss1/3>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

文章编号: 1006-3471 (2005) 01-0012-05

Mg_{1-x}La_xNi 及 Mg_{1-x}Ce_xNi 合金的腐蚀性能研究

张海昌, 杨化滨*, 王军红, 周作祥

(南开大学新能源材料化学研究所, 天津 300071)

摘要: 应用电化学方法研究了 Mg_{1-x}La_xNi 及 Mg_{1-x}Ce_xNi 储氢合金的腐蚀性能. 恒电位极化和交流阻抗测试表明, 经 Ce 或 La 取代后的合金, 其前者腐蚀电流及电化学极化电阻均随 Ce 取代量增加而降低, 而后的腐蚀电流却随 La 取代量的增加而增加, 但极化电阻则呈先降后升趋势. 合金极化后 SEM 测试显示, 经 Ce 取代后合金表面较平整, 而用 La 取代的则明显有裂纹. 作者认为这主要与 La、Ce 的氧化物的结构有关.

关键词: 镁基储氢合金; 恒电位极化曲线; 交流阻抗

中图分类号: TM911

文献标识码: A

镁基合金作为负极材料在碱性电解液中的放电容量和循环寿命一直是人们所关注的问题. 曾有文献报道镁基合金具有较高的放电容量, 其放电的终止电位 (相对于 Hg/HgO 参比电极) 均在 -0.7 V 左右或更正, 有的甚至达到 -0.5 V. 在 KOH 溶液中, 镁本身就是热力学不稳定的, 再加上动力学方面的原因, 于这样正的终止电位下, 合金早已被氧化, 这也许就是各文献中报道镁基储氢合金的电化学储氢的比容量相差较大的原因. 一些研究结果^[1-4]表明, 用其它元素部分取代 Mg₂Ni 中的 Mg 能有效地提高合金的抗腐蚀性. 作者曾用固相扩散法合成了三元镁基合金体系 Mg_{1-x}Ni_{0.75}M_{0.25} (M 为第 4 周期过渡元素), 并就此体系合金做了深入的研究^[5]. 从气固吸放氢实验结果来看, 出现如下 3 种情况: 1) 以 Cr、Mn、Co 的取代, 效果是降低了镁基合金的放电平台压力; 2) 以 Ti 和 Cu 取代, 平台压力反而明显升高; 3) Fe 和 Zn 的取代效果不明显. 可见 Mg_{1-x}Ni_{0.75}M_{0.25} 体系合金电极在碱液中的电化学性能仍然不理想, 况且容量衰减也非常快. 此外, 作者还用富铈混合稀土 Mm 部分取代 Mg₂Ni 中的 Mg, 如 Mg_{0.85}Mm_{0.15}Ni^[6], 实验表明: 用富铈混合稀土部分取代后的合金, 其抗腐蚀性能有一定程度的改善, 并且合金的组成出现了 CeNi₃、LaNi₃ 和 La-Ni₃ 相, 这些复相的出现, 在一定程度上改善了合金

体系的结构, 成为体相快速吸放氢的通道, 因而其气固吸放氢性能明显提高, 取代后的合金只需活化 2~3 周即可达到最大吸氢量. J. Chen^[7]等人的研究表明, 用 Ce 部分取代 Mg₂Ni 中的 Mg 后, 提高了合金的放电容量和循环寿命, 并指出这是由于部分取代的 Ce 在合金表面形成了致密的 CeO₂ 膜, 而这层膜能有效地阻止碱液腐蚀体相中的 Mg 腐蚀, 但该文未给出有关腐蚀的数据.

本文的研究扩充了作者此前的工作^[6], 目的在于观察 La、Ce 取代 Mg₂Ni 中的 Mg 之后, 其对合金抗腐蚀作用的机理.

1 实验

1.1 测试电极的制备

按 Mg_{1-x}La_xNi 和 Mg_{1-x}Ce_xNi 的化学式计量比, 分别将 Mg₂La₂Ni 或 Mg₂Ce₂Ni 粉末状金属于氩气保护的球磨罐中混匀后, 以 30 MPa 的压力制成圆饼, 放在含高纯氩气保护的高温炉中, 520 °C 下扩散合成上述合金^[8]. 为避免生成不能发生氢化反应的 MgNi₂, 实验前镁粉配料需过量 2% (by mass). 将合金敲开, 选取一块较规则断面, 用砂纸打磨作为测试面. 其余的非测试面涂上环氧树脂, 并于其中一面焊上极耳 (镍带), 备作实验用工作电极, 并称之为铸态电极.

1 2 仪器及装置

合金样品的物相分析采用 Rigaku D/max-2500 型 X 射线衍射仪 (日本理学公司), $\text{CuK}\alpha$ 靶, 石墨单色器, 功率 50 kV $\times$ 200 mA, 工作电压 50 kV, 工作电流 200 mA, 扫描速率 $8^\circ/\text{min}$, 扫描范围 $5 \sim 80^\circ$.

极化曲线测试用 1287 型恒电位仪 (英国 Solarton 公司) 联机电化学测试系统, 三电极电解池, 参比电极为 HgO/Hg 电极, 辅助电极为铂黑电极, 电解液为 5 mol/L KOH 溶液, 测试温度为 25 (水浴控温), 扫速: 0.2 mV/s, 扫描范围为: $-1.2 \sim -0.2 \text{ V (vs HgO/Hg)}$. 电极测试前, 先恒电位 (-1.2 V) 极化 180 s, 以除去表面氧化物. 交流阻抗采用 1287 型恒电位仪和 1250 频谱响应分析仪联机测试, 频率范围: 10 k $\sim$ 10 MHz, 振幅: 5 mV, 测试前先将电极极化 300 s 使电极稳定, 实验数据采用 ZV IEW^[9] 软件作非线性拟合.

使用 X-650 型扫描电镜仪 (日本日立公司) 观察样品表面形貌. 工作电压 20 kV. 用光电子能谱 (XPS) 测试考察样品表面元素组成及价态. 仪器为 PHI-5300 ESCA 能谱仪 (美国 PHI 公司). 工作真空度小于 10^{-9} torr

2 结果和讨论

图 1 和图 2 分别为经 Ce 和 La 部分取代后的 $\text{Mg}_{2-x}\text{La}_x\text{Ni}$ 和 $\text{Mg}_{2-x}\text{Ce}_x\text{Ni}$ 合金的极化曲线及交流阻抗图谱, 表 1 列出根据阻抗测试拟合的参数, 图 3 为相应的等效电路图, 其中 R_2 、 R_3 分别为扩散反应电阻及电化学反应电阻. 从图 1 和图 2 中即可看出, 用 Ce 取代的 $\text{Mg}_{2-x}\text{Ce}_x\text{Ni}$ 合金, 其腐蚀电流密度、扩散电阻及反应电阻均随 Ce 取代量增加而降低, 而对 $\text{Mg}_{2-x}\text{La}_x\text{Ni}$, 则腐蚀电流密度随 La 取代量的增加而增加, 但扩散电阻和反应电阻却呈先降后增趋势. 本文认为, 这可能与稀土氧化物及 La、Ce 与 Ni 生成的合金结构有关.

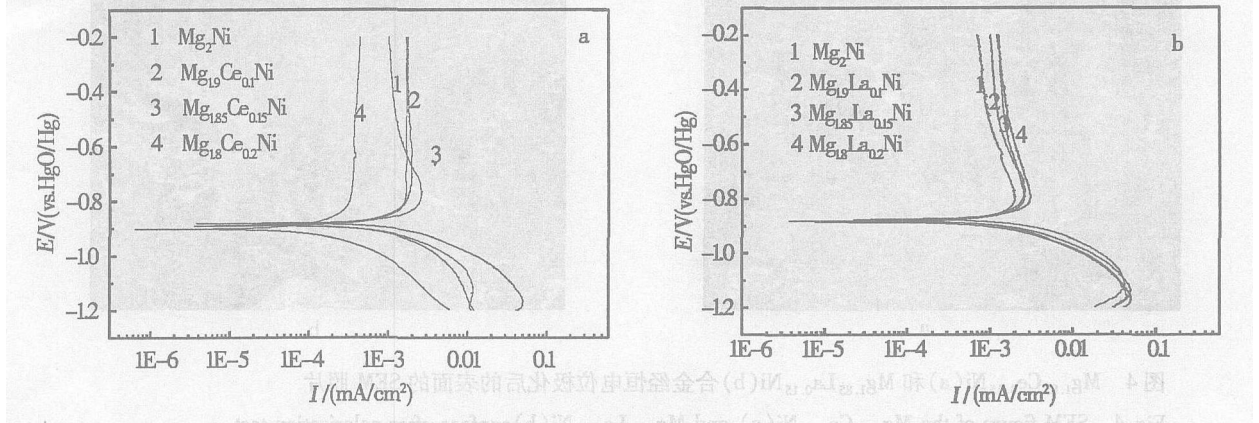


图 1 $\text{Mg}_{2-x}\text{Ce}_x\text{Ni}$ (a)和 $\text{Mg}_{2-x}\text{La}_x\text{Ni}$ (b)合金电极的恒电位极化曲线, 25
Fig 1 Polarization curves of the as-cast ternary $\text{Mg}_{2-x}\text{Ce}_x\text{Ni}$ (a) and $\text{Mg}_{2-x}\text{La}_x\text{Ni}$ (b) alloy electrodes at 25

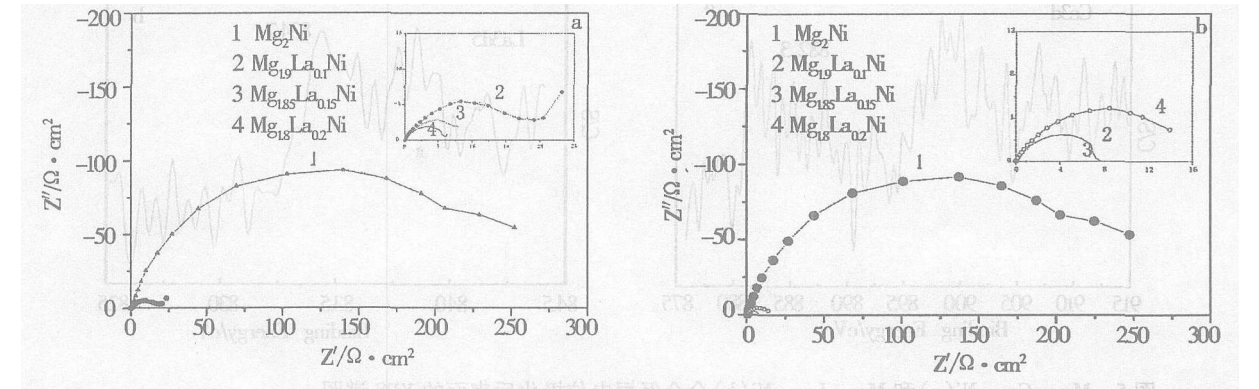


图 2 $\text{Mg}_{2-x}\text{Ce}_x\text{Ni}$ (a)及 $\text{Mg}_{2-x}\text{La}_x\text{Ni}$ (b)合金电极的交流阻抗谱 (25)
Fig 2 Polarization curves of the as-cast ternary $\text{Mg}_{2-x}\text{Ce}_x\text{Ni}$ (a) and $\text{Mg}_{2-x}\text{La}_x\text{Ni}$ (b) alloy electrodes at 25

表 1 $\text{Mg}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Ni}$ 和 $\text{Mg}_{1-x}\text{La}_x\text{Ni}$ 合金电极交流阻抗测试的电化学参数 (室温)Tab 1 Tafel fitting data of the as-cast ternary $\text{Mg}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Ni}$ and $\text{Mg}_{1-x}\text{La}_x\text{Ni}$ alloys electrode (R. T)

x		0	0.10	0.15	0.20
$\text{Mg}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Ni}$	$R_2 / \Omega \cdot \text{cm}^2$	191.35	8.42	3.39	2.92
	$R_3 / \Omega \cdot \text{cm}^2$	93.41	19.37	10.66	6.98
$\text{Mg}_{1-x}\text{La}_x\text{Ni}$	$R_2 / \Omega \cdot \text{cm}^2$	191.35	1.39	3.76	4.99
	$R_3 / \Omega \cdot \text{cm}^2$	93.41	10.01	8.14	16.55

图 4 为 $\text{Mg}_{0.85}\text{La}_{0.15}\text{Ni}$ 及 $\text{Mg}_{0.85}\text{Ce}_{0.15}\text{Ni}$ 经恒电流极化后表面的 SEM 照片. 如图可见, 用 Ce 取代的合金样品, 其极化后的测试面比较光滑, 也没有裂纹; 而由 La 取代的合金, 则出现明显的裂纹和断层, 这可能是由于七配位六方结构 La_2O_3 的堆积密度小于面心立方结构的 CeO_2 . 所以, 后者的结构较为致密, 从而起到保护膜的作用, 而疏松的 La_2O_3

难免随着阳极极化反应的进行而从合金表面脱落.

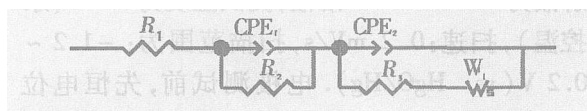


图 3 合金电极的等效电路图

Fig 3 Equivalent circuit for the as-cast alloy electrodes

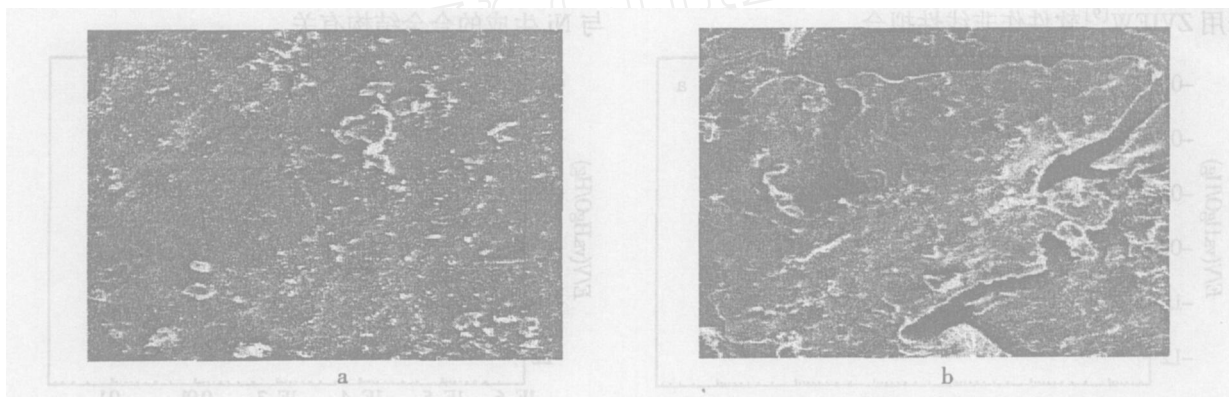
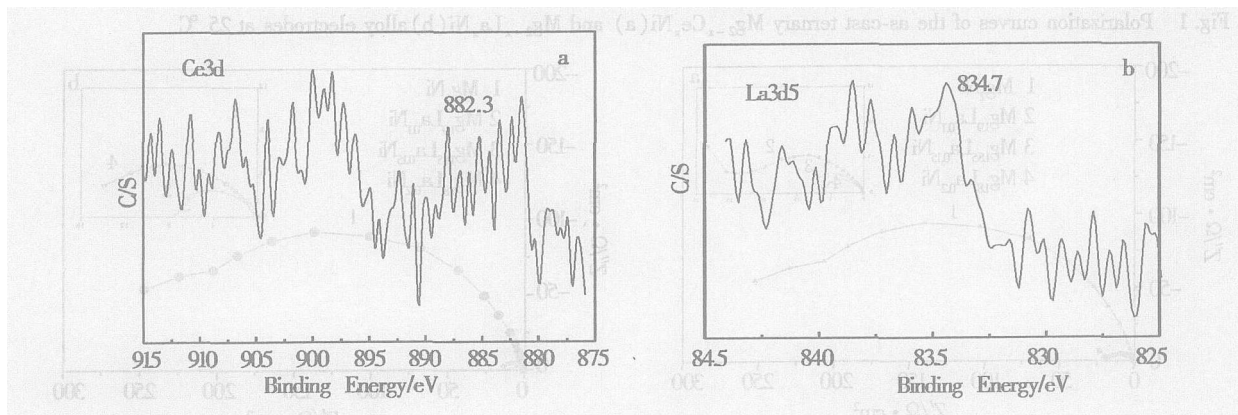
图 4 $\text{Mg}_{0.85}\text{Ce}_{0.15}\text{Ni}$ (a) 和 $\text{Mg}_{0.85}\text{La}_{0.15}\text{Ni}$ (b) 合金经恒电位极化后的表面的 SEM 照片Fig 4 SEM figure of the $\text{Mg}_{0.85}\text{Ce}_{0.15}\text{Ni}$ (a) and $\text{Mg}_{0.85}\text{La}_{0.15}\text{Ni}$ (b) surface after polarization test图 5 $\text{Mg}_{0.85}\text{Ce}_{0.15}\text{Ni}$ (a) 和 $\text{Mg}_{0.85}\text{La}_{0.15}\text{Ni}$ (b) 合金经恒电位极化后表面的 XPS 谱图Fig 5 XPS images of the $\text{Mg}_{0.85}\text{Ce}_{0.15}\text{Ni}$ (a) and $\text{Mg}_{0.85}\text{La}_{0.15}\text{Ni}$ (b) alloys after polarization test

图 5 为 $\text{Mg}_{0.85}\text{La}_{0.15}\text{Ni}$ 和 $\text{Mg}_{0.85}\text{Ce}_{0.15}\text{Ni}$ 合金表面的 XPS 图谱. 据图分析可知, 前者表面, La 因氧化而生成 La_2O_3 ; 而后者表面, Ce 则氧化为 CeO_2 . 上述两种合金表面的 Mg 含量分别为: 23.95% 和 17.81%. 对比之下, 抗腐蚀性能的提高主要是 Ce 起作用, 这可能与阳极氧化时 La、Ce 氧化生成的氧化物结构不同有关.

3 结 论

Mg_2Ni 经 Ce 取代后形成的 $\text{Mg}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Ni}$ 合金能提高其抗腐蚀性, 这是由于该合金表面形成了致密的 CeO_2 膜, 但由 La 取代而形成的 $\text{Mg}_{1-x}\text{La}_x\text{Ni}$ 却降低了合金的抗腐蚀性能, 二者抗腐蚀性能差别的原因可能是由于阳极氧化时 La、Ce 生成的氧化物结构的不同所致.

参考文献 (References):

- [1] Cui N, Luo J L. AC impedance studies of the discharge process of a Mg_2Ni -type hydrogen storage alloy electrode in 6M KOH solution [J]. J. Alloys and Compds, 1998, 265: 305.
- [2] Nohara S, Hamasaki K, Zhang S G, et al. Electrochemical characteristics of an amorphous $\text{Mg}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{Ni}$ alloy prepared by mechanical alloying [J]. J. Alloys and Compds, 1998, 280: 104.
- [3] Hong T W, Kim Y J. Synthesis and hydrogenation behavior of Mg-Ti-Ni-H systems by hydrogen-induced mechanical alloying [J]. J. Alloys and Compds, 1998, 330 ~ 332: 584.
- [4] Liu Y N, Zhang X J. Effect of lanthanum additions on electrode properties of Mg_2Ni [J]. J. Alloys and Compds, 1998, 267: 231.
- [5] Yang H B, Yuan H T, Ji J T, et al. Characteristics of $\text{Mg}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{M}_x$ ($M = \text{Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu}$ and Zn) alloys after surface treatment [J]. J. Alloys and Compds, 2002, 330 ~ 332: 640.
- [6] Yang H B, Sun H, Yang E D, et al. The corrosion behavior of ternary $\text{Mg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Ni}$ alloys [J]. J. Electrochem. Soc., 2002, 149: A 543.
- [7] Chen J, Yao P, Bradhurst D H, et al. Mg_2Ni -based hydrogen storage alloys for metal hydride electrodes [J]. J. Alloys and Compds, 1999, 293 ~ 295: 675.
- [8] Zhang Y S, Yang H B, Yuan H T, et al. Dehydrogenation properties of ternary $\text{Mg}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Ni}$ hydrides synthesized by ball milling and annealing [J]. J. Alloys and Compd., 1998, 269: 278.
- [9] Johnson D. ZVI EW for Windows, Ver 2.3 [Z] 1990 ~ 2000, Scribner Associates Inc.

Corrosion Behavior of $\text{Mg}_{1-x}\text{La}_x\text{Ni}$ and $\text{Mg}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Ni}$ Hydrogen Storage Alloy

ZHANG Hai-chang, YANG Hua-bin*, WANG Jun-hong, ZHOU Zuo-xiang

(College of Chemistry Institute of New Energy Material Chemistry,
Nankai University, Tianjin 300071, China)

Abstract: The corrosion behavior of Mg-base hydrogen storage alloys has been investigated by potentiodynamic polarization and EIS. The results showed that the corrosion current density (i_{corr}) and the electrochemical polarized resistance of $\text{Mg}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Ni}$ alloys decreased with x increase, while i_{corr} of $\text{Mg}_{1-x}\text{La}_x\text{Ni}$ alloys increased and the electrochemical polarized resistance of $\text{Mg}_{1-x}\text{La}_x\text{Ni}$ alloys increased first, then decreased with x increase. SEM results showed that the surface of $\text{Mg}_{0.85}\text{Ce}_{0.15}\text{Ni}$ alloy was relatively even while the surface of $\text{Mg}_{1-x}\text{La}_x\text{Ni}$ alloy had remarkably cracks. The different behavior between Ce and La may be relevant to the structure of Ce, La oxides.

Key words: Mg-based hydrogen storage alloy, Potentiodynamic polarization, EIS