

2019-10-28

Investigations in Electrochemical Thermodynamic and Kinetic Properties of As-Cast and As-Quenched CeMg₁₀Ni₂ Hydrogen Storage Alloys

Feng HU

Department of Functional Material Research, Central Iron and Steel Research Institute, Beijing 100081, China; The School of Materials and Metallurgy, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, Inner Mongolia, China; hufengnhm_001@163.com

Li-rong LUO

Yong-zhi LI

Ting-ting ZHAI

Xin ZHAO

Yang-huan ZHANG

Recommended Citation

Feng HU, Li-rong LUO, Yong-zhi LI, Ting-ting ZHAI, Xin ZHAO, Yang-huan ZHANG. Investigations in Electrochemical Thermodynamic and Kinetic Properties of As-Cast and As-Quenched CeMg₁₀Ni₂ Hydrogen Storage Alloys[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2019 , 25(5): 631-638.

DOI: 10.13208/j.electrochem.180529

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol25/iss5/10>

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.

DOI: 10.13208/j.electrochem.180529

Artical ID:1006-3471(2019)05-0631-08

Cite this: *J. Electrochem.* 2019, 25(5): 631-638

Http://electrochem.xmu.edu.cn

铸态及快淬态 $\text{CeMg}_{10}\text{Ni}_2$ 合金电化学 储氢热力学及动力学性能研究

胡 锋^{1,2*}, 罗丽容², 李永治², 翟亭亭², 赵 鑫², 张羊换^{1,2}

(1. 钢铁研究总院功能材料研究所, 北京 100081; 2. 内蒙古科技大学材料与冶金学院, 内蒙古自治区 包头 014010)

摘要: 为了改善 $\text{CeMg}_{10}\text{Ni}_2$ 合金的电化学储氢性能, 快淬技术被用来制备具有非晶纳米晶结构的 $\text{CeMg}_{10}\text{Ni}_2$ 合金. 运用 X 射线衍射及高分辨透射电镜对合金的微观结构及其相组成进行分析. 通过恒电流充放电、高倍率放电、交流阻抗以及动电位极化测试对合金的电化学性能进行了详细研究. 研究表明, 铸态合金由多相结构组成, 经过快速凝固处理的合金内部含有大量的非晶纳米晶结构, 而且增加的凝固速度可以增强合金内部的非晶纳米晶形成能力. 快速凝固处理减小了合金的热力学参数 (ΔH 和 ΔS), 降低了合金氢化物的热稳定性, 改善了电化学放电容量. 另外, 快速凝固处理显著改善了合金的电化学动力学性能, 合金的表现活化能变化进一步解释了这一结论.

关键词: 快速凝固; 非晶纳米晶; 放电容量; 电化学动力学; 活化能

中图分类号: O646.5; TG139

文献标识码: A

Mg 及 Mg 基储氢合金由于具有理论储氢量高、生产成本低以及可逆吸放氢性能卓越而成为最有吸引力的固态储氢材料之一^[1-2]. 然而, 该类合金氢化物较强的热稳定性以及较差的吸放氢动力学性能成为制约其实际应用的瓶颈. 通过大量的文献调研发现改善 Mg 基储氢材料储氢性能的途径包括以下三个途径: 首先是通过改变工艺过程显著降低合金颗粒; 其次是通过添加稀土元素形成 RE-Mg 系储氢材料; 第三是在制备 Mg 基储氢合金的过程中添加催化剂.

研究发现, 当降低 Mg 基储氢合金颗粒降低到微米级范围, 其吸放氢动力学得到显著改善^[3-4]. Kumar 与 Cheung 分别研究了 Mg_2Ni 与 MgH_2 合金颗粒的大小对其吸放氢性能的影响后得出结论, 当合金颗粒被减小到纳米尺度时合金的吸放氢温度明显降低, 动力学性能得到显著改善^[5-6]. 通过在 Mg 中添稀土元素可以形成 RE-Mg 系 Mg 基储氢材料, 虽然其吸氢容量减少, 但其吸放氢动力学性能得到改善. 然而, RE-Mg 系 Mg 基储氢合金

氢化物热稳定性与动力学性能仍然不能满足实际需要. 关于该系列合金的前期研究表明致使其内部性能非晶纳米晶结构可以显著降低其氢化物热稳定性改善合金吸放氢动力学性能. 机械球磨法与快速冷凝法是制备具有非晶纳米晶结构 Mg 基储氢合金的有效方法, 最近的关于 RE-Mg 系 Mg 基储氢合金研究的文献报道主要集中在运用机械球磨与添加过渡金属的办法制备非晶纳米晶复合储氢材料以改善其吸放氢性能^[7-10]. 尽管球磨技术及添加过渡金属的办法可以促使 RE-Mg 合金内部形成大量的非晶纳米晶结构进而有效地改善合金的吸放氢及动力学性能, 但合金容易发生团聚现象, 不易形成均匀的非晶纳米晶相, 而且形成的亚稳相不够稳定容易在吸放氢过程中消失, 从而影响合金的循环吸放氢性能.

二十世纪六十年代提出的快速凝固技术可以使合金内部产生大量均匀的非晶纳米晶结构, 这对于改善 Mg 基储氢合金的吸放氢及其动力学性能是非常有利的, 而且合金内部的非晶及亚稳结

收稿日期: 2018-06-27, 修订日期: 2018-07-17 * 通讯作者, Tel: (86-472)5288671, E-mail: hufengnhm_001@163.com

国家自然科学基金(No. 51761032 和 51871125)、内蒙古自然科学基金(No.2017BS0507 和 No. 2018LH05010)、内蒙古科技成果转化项目(No.CGZH2018152)及内蒙古科技大学创新基金项目(No.2014QDL015)

构能够在吸放氢过程中保持较好的稳定性. 目前, 科研工作主要用该种工艺改善 Mg-Ni 系 Mg 储氢合金的储氢性能. Huang 等人运用速凝技术合成 $(\text{Mg}_{70.6}\text{Ni}_{29.4})_{100-x}\text{La}_x$ ($x=2, 5, 8, 10, 15$) 镁基储氢合金, 认为合金内部含有大量的非晶结构, 在很大程度上改善了合金的电化学放电容量和循环稳定性^[11]. Hu 和 Zhang 等研究了快速冷凝速度对 $\text{Mg}_{20-x}\text{La}_x\text{Ni}_{10}$ ($x=0, 2, 4, 6$) 合金微观结构及电化学性能的影响后得出结论, 增加冷凝速度和用稀土部分取代 Mg 元素都可以显著增强合金的非晶纳米晶形成能力以及细化合金颗粒, 这显著改善了合金的电化学放电容量和循环稳定性^[12]. Wu 等报道了快淬 Mg-20Ni-8Mm 合金内部拥有大量的非晶结构和更加细化的合金颗粒, 这显著地改善了合金的吸放氢性能^[13]. Lin 研究认为快速冷凝状态下的 $\text{Mg}_3\text{LaNi}_{0.1}$ 合金比铸态合金拥有更好的储氢性能, 这归因于合金在吸放氢过程中形成的纳米晶 Mg_2Ni 以及稀土氢化物的催化作用^[14]. 关于运用快速凝固技术改善 RE-Mg 系储氢合金性能的研究只有少数报道, 而且研究结果认为这样的制备技术可以使合金内部形成大量非晶结构, 成分更加均匀, 晶粒更加细化, 这些因素有效地改善了合金的吸放氢容量及循环稳定性^[15-17].

可见, 快速凝固技术对于改善合金吸放氢性能是有利的. 因此, 在本研究中首先用 Ni 部分取代 CeMg_{12} 合金中的 Mg 元素制备 $\text{CeMg}_{10}\text{Ni}_2$ 铸态合金. 随后, 对铸态合金进行快速凝固处理以制备快淬态合金, 并系统研究了快速冷凝速度对合金微观结构、电化学充放电性能、热力学及动力学性能的影响.

1 实验

1.1 试剂与仪器

Ce、Mg、Ni 金属纯度控制在 99.99%, 由北京航宇金汇科技有限公司提供. 在配制电解液过程中所需的 KOH 原料为国药集团化学试剂有限公司提供(99.99%, 分析纯).

X 射线衍射分析由德国布鲁克公司生产的型号为 D8 ADVANCE 的 X 射线衍射分析仪完成. 合金晶态结构测试由日本电子株式会社生产的 JEM-2100F 型高分辨透射电镜(HRTEM)完成. 在测试合金材料电化学放电性能时所用的仪器为武汉蓝电设备有限公司生产的 CT2001A 型的程控电池测试仪. 测试电化学动力学性能所用仪器为由美国

普林斯顿应用技术公司生产的 PARSTAT2273 型电化学工作站.

1.2 实验方法

首先, 运用感应熔炼法制备 $\text{CeMg}_{10}\text{Ni}_2$ 铸态合金, 在熔炼过程中用 0.04 MPa 的氦气作为保护气体以防止 Mg 的挥发. 部分 $\text{CeMg}_{10}\text{Ni}_2$ 铸态合金被二次重熔并经过快速凝固处理以获得快淬态合金, 其中合金的冷却速度通过铜棍旋转时的表面线速度来衡量, 本实验中铜棍旋转线速度为分别为 $20 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 和 $25 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$.

铸态和快淬态合金的相结构及组成通过 X 射线衍射(XRD)进行表征, 实验参数中电流为 160 mA、电压为 40 kV 以及扫描速度为 $10^\circ\cdot\text{min}^{-1}$. 运用高分辨透射电镜(HRTEM)技术分析合金的微观形貌特征及晶态结构(电镜型号为 JEM-2100F, 加速电压为 200 kV).

铸态和快淬态合金被破碎至 200 目以下, 并与碳基镍粉以 1:4 的比例混合在 25 MPa 下压制成直径为 15 mm 总质量为 1 g 的电极片. 电极片氢氧化钾溶液中浸泡 24 h 后三电极体系中进行电化学放电性能及动力学性能测试. 开口三电极体系有参比电极 Hg/HgO, 辅助电极 $\text{NiOOH}/\text{Ni}(\text{OH})_2$ 以及作为负极的金属氢化物电极组成. 三电极体系首先在 $40 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度下充电充 20 h, 静止 10 min 后在同样的电流密度下放电到截止电压 0.5 V. 充放电过程中作为电解液的氢氧化钾溶液浓度为 $6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 充放电温度保持在 30°C .

描述合金电极的动力学性能的高倍率放(HRD)电分别在 $40 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $80 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $120 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $160 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $200 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 不同的放电电流密度下进行. 高倍率放电性能可以通过下式计算:

$$\text{HRD} = C_d/C_{40} \times 100\% \quad (1)$$

这里, C_d 代表放电电流密度为 $40 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $80 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $120 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $160 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $200 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 时的最大放电容量; C_{40} 代表电流密度为 $40 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 时的最大放电容量.

经过充放电活化的合金电极, 运用 PARSTAT2273 电化学工作站测试其电化学动力学性能, 包括交流阻抗谱测试和动电位极化测试. 交流阻抗测试分别在 303 K、331 K、323 K 温度下测试, 测试扫描频率在 5 mHz ~ 10 kHz 之间, 而且扫描时的振幅电位为 5 mV. 动电位极化测试的电位扫描范围在 $-1.2 \text{ V} \sim 1.0 \text{ V}$ 之间, 扫描速率为 $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

2 结果与讨论

2.1 微观结构

图 1 所示为铸态及快淬态 CeMg₁₀Ni₂ 储氢合金的 XRD 图谱. 由图可知, 铸态 CeMg₁₀Ni₂ 合金由 Mg、Ni、Ce、MgNi₂、Ce₂Ni₇、Mg₂Ni 以及 Ce₅Mg₄₁ 多相结构组成, 尖锐的衍射峰表明其具有典型的晶体结构. 经过熔体快淬法制备的 CeMg₁₀Ni₂ 储氢合金, 衍射峰随着冷凝速度的增加不断宽化, 说明快淬工艺有助于合金内部形成非晶纳米晶结构.

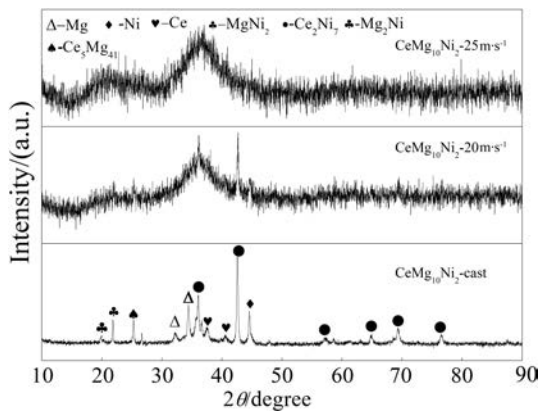


图 1 铸态及快淬态 CeMg₁₀Ni₂ 储氢合金 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of as-cast and as-quenched CeMg₁₀Ni₂ hydrogen storage alloys

图 2 所示为铸态及快淬态 CeMg₁₀Ni₂ 储氢合金的 HRTEM 照片. 可见铸态 CeMg₁₀Ni₂ 合金完全是晶态结构, 其电子选取衍射图谱有明亮的多晶衍射环组成进一步证明晶态结构的存在. 快淬态 CeMg₁₀Ni₂ 合金内部由晶态和非晶态组成, 而且随着冷却速度的增加合金内部非晶区域的比例逐渐

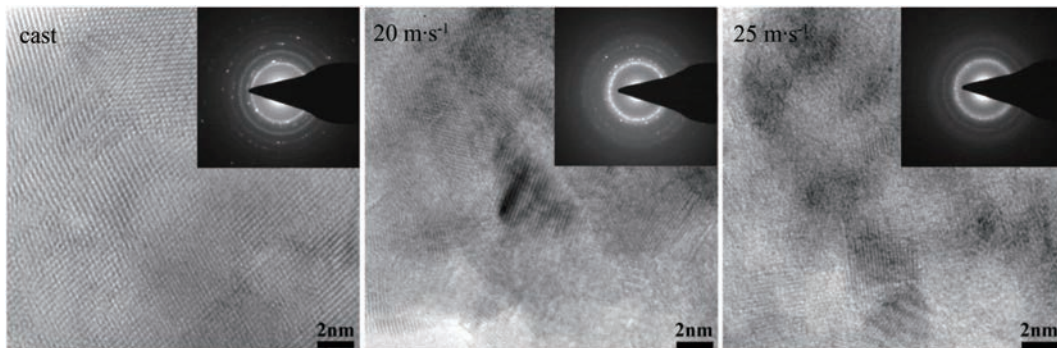


图 2 铸态及快淬态 CeMg₁₀Ni₂ 储氢合金 HRTEM 照片
Fig. 2 HRTEM micrographs of as-cast and as-quenched CeMg₁₀Ni₂ hydrogen storage alloys

增加, 其电子衍射图谱进一步证明了这一结论. 因此, HRTEM 分析表明快淬工艺可以促使合金内部形成非晶和纳米晶结构, 而且冷却速度越大非晶及纳米晶化程度越大.

2.2 电化学放电性能

1) 放电容量及循环稳定性分析

图 3 所示为铸态及快淬态 CeMg₁₀Ni₂ 储氢合金放电容量与循环次数的关系图谱. 图谱分析显示 CeMg₁₀Ni₂ 合金的活化性能良好, 经过 2~3 次充放电循环后均能达到最大放电容量. 快淬 CeMg₁₀Ni₂ 合金的活化性能优于铸态 CeMg₁₀Ni₂ 合金, 经过快淬处理的合金放电容量得到显著改善. 图 3 中插图 of 电化学循环稳定性与冷却速度之间的关系曲线, 分析可见熔体快淬制备的 CeMg₁₀Ni₂ 合金的循环稳定性比铸态的好, 且凝固速度越快的循环稳定性就越好. 这是由于快淬使合金内部形成非晶纳米晶结构, 特别是非晶结构的形成增强合金的抗粉化、抗腐蚀、抗氧化能力从而改善循环稳定性^[18-19].

图 4 所示为铸态及快淬态 CeMg₁₀Ni₂ 储氢合金在不同温度下电化学放电 PCT 曲线及范德霍夫关系. 铸态及快淬态合金的电化学 PCT 曲线显示随着温度的增加合金的放氢量增加, 同时可以看到 PCT 曲线的平台压不断提高, 这说明随着温度的增加合金氢化物的稳定性逐渐降低有利于放氢过程进行从而增加电化学放电容量. 通过 $\ln P_{H_2}$ 与 $1/T$ 的关系曲线结合下式的范德霍夫方程(式 2)计算可知:

$$\ln P_{H_2} = \frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R} \quad (2)$$

铸态及快淬态 CeMg₁₀Ni₂ 储氢合金的分解焓

值分别为 $-111 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (对于铸态合金), $-65.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (对于冷却速度为 $20 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 快淬态合金), $-46.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (对于冷却速度为 $25 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 快淬态合金). 可见, 随着冷却速率的增加 $\text{CeMg}_{10}\text{Ni}_2$ 储氢合金氢化物的生成热的绝对值逐渐减小, 这说明形成合金氢化物需要释放的热量 (或者氢化物释氢需要吸收的热量) 减小. 储氢合金氢化形成热越小, 合金氢化物越不稳定. 因此, 增加冷却速度降低了合金氢化物的热稳定性从而增加了合金的放电容量, 这与图 3 中合金放电容量的变化趋势相一致. 除此之外, 铸态合金氢化物具有较大的生成焓值, 这说明铸态合金氢化物具有较高的热稳定性, 究其原因可能与铸态合金形成氢化物尺度远远大于快淬态合金形成的氢化物有关. 相关文献报道, 当 Mg-MgH_2 合金的平均颗粒半径减小 5 nm 时, 氢化物的形成焓降低 10% ^[20].

2) 高倍率放电能力分析

图 5 所示为铸态及快淬态 $\text{CeMg}_{10}\text{Ni}_2$ 储氢合

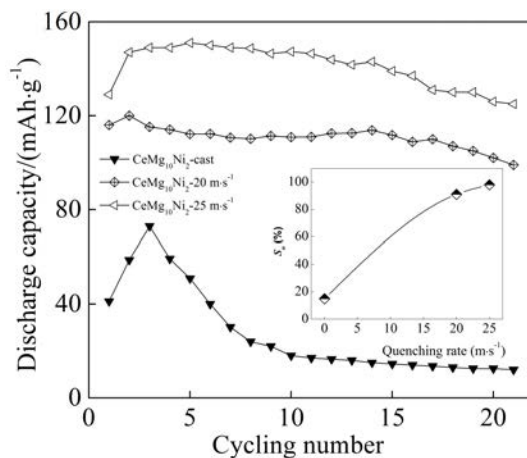


图 3 铸态及快淬态 $\text{CeMg}_{10}\text{Ni}_2$ 储氢合金放电容量与循环次数的关系图谱

Fig. 3 Relationship between discharge capacity and cycle number for as-cast and as-quenched $\text{CeMg}_{10}\text{Ni}_2$ hydrogen storage alloys

金的高倍率放电能力(HRD)关系曲线, 由图可见

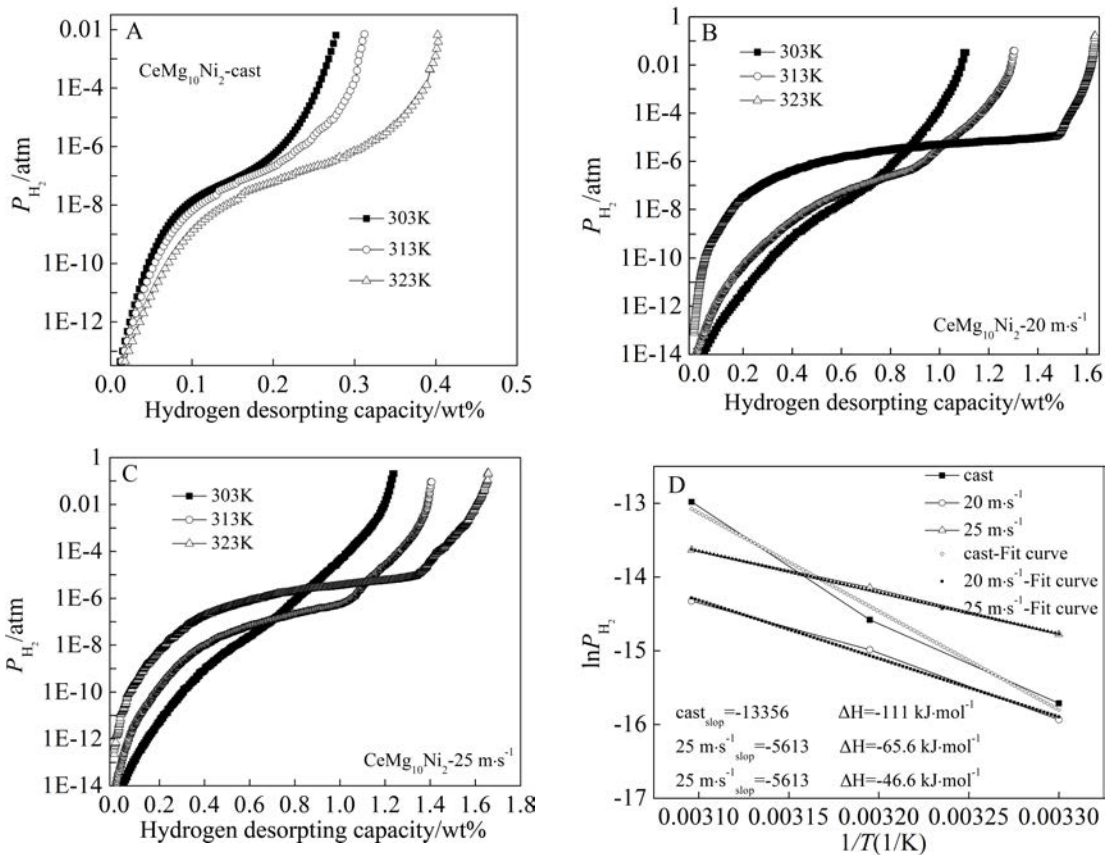


图 4 铸态及快淬态 $\text{CeMg}_{10}\text{Ni}_2$ 储氢合金不同温度下电化学放电 PCT 曲线及范德霍夫关系曲线

Fig. 4 Electrochemical PCT curves under different temperatures and Van't Hoff relationship of as-cast and as-quenched $\text{CeMg}_{10}\text{Ni}_2$ hydrogen storage alloys

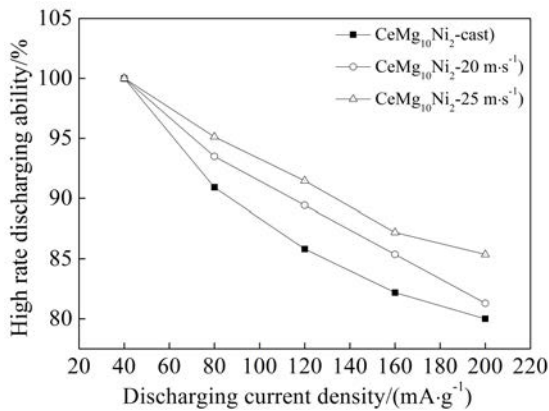


图 5 铸态及快淬态 $\text{CeMg}_{10}\text{Ni}_2$ 储氢合金高倍率放电曲线
Fig. 5 High rate discharge curves of as-cast and as-quenched $\text{CeMg}_{10}\text{Ni}_2$ hydrogen storage alloys

所有曲线的高倍率放电能力随电流密度的增加而降低. 放电电流密度越大,HRD 越差, 这是由于电

流密度越大 $\text{CeMg}_{10}\text{Ni}_2$ 合金内部氢扩散速度越大, 然而合金表面的电化学反应速率与氢扩散速率不一致, 从而使得多余氢原子复合形成氢气溢出, 导致高倍率放电能力随电流密度的增加而降低. 由图 5 分析可知, 铸态 $\text{CeMg}_{10}\text{Ni}_2$ 合金高倍率放电能力最差, 增加凝固速度可以改善 $\text{CeMg}_{10}\text{Ni}_2$ 储氢合金的高倍率放电能力(HRD), 这是由于凝固速度越大快淬合金的晶粒径越小, 晶界越多, 氢扩散的通道越多, 氢扩散速度就越快. 同时由于快淬态合金内部形成大量的非晶结构, 这为合金表面的电化学反应提供电催化作用.

3)交流阻抗分析

如图 6 中的(A)-(C)为铸态及快淬态 $\text{CeMg}_{10}\text{Ni}_2$ 储氢合金在 303 K、313 K、323 K 温度下的交流阻抗图谱, 每个图谱都由高频区和中频区的容抗弧以及高频区的直线部分组成. 高频区的容抗弧与合金颗粒之间以及合金颗粒与导电集流体之间的

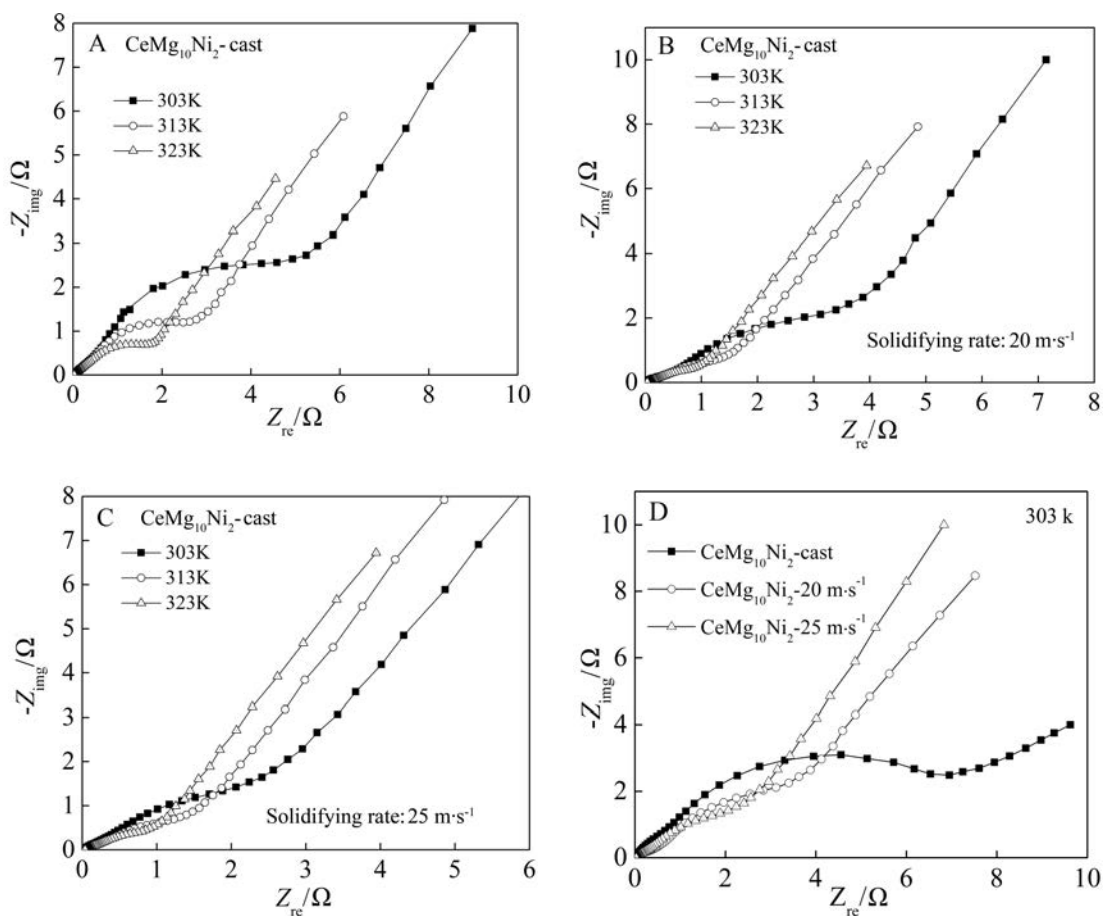


图 6 铸态及快淬态 $\text{CeMg}_{10}\text{Ni}_2$ 储氢合金在不同温度和凝固速度下的交流阻抗数据图

Fig. 6 Electrochemical impedance spectroscopy data of as-cast and as-quenched $\text{CeMg}_{10}\text{Ni}_2$ hydrogen storage alloys under different conditions

接触阻抗有关(这与电极的制作工艺有关),中频区的容抗弧与合金颗粒的表面电荷传递阻抗有关,低频区的直线部分与氢在合金内部的扩散有关.可以看出高频区的小半圆没有随冷却速度的增加而发生变化,这是由于在制作电极过程中的电极材料配比以及压制电极片的时间和压力相同所致;中频区的大半圆随温度的增加而减小,说明增加温度有利于降低合金表面的电荷传递电阻增加电荷传递反应.

图 6 (D) 所示为 303 K 下铸态与快淬态 CeMg₁₀Ni₂ 合金交流阻抗谱的比较,可以看出随着凝固速度的增加中频区和低频区的变化非常的明显.铸态 CeMg₁₀Ni₂ 合金在中频区的半圆最大,即此合金电极表面的电化学反应阻抗最大.随着凝固速度增加中频区的半圆弧度减小,即合金电极表面的电化学反应阻抗减小.低频区 CeMg₁₀Ni₂ 合金的直线部分的斜率随冷却速度的增加而增大,说明快淬工艺增强了氢在合金内部的扩散能力.

运用 Zview 软件对铸态及快淬态 CeMg₁₀Ni₂ 储氢合金在不同温度下的交流阻抗进行拟合可以得到合金颗粒表面的电荷传递电阻 R_{ct} 值,并分别列于表 1(Tab. 1)中.为了进一步解释合金颗粒表面的电化学反应活性,图 7 建立了 $\lg(T/R_{ct})$ 与 $1/T$ 的关系曲线,通过线性拟合确定斜率的基础上结合(式 3)^[21]计算合金表面活化能并列与表 1(Tab. 1)中:

$$\lg\left(\frac{T}{R_{ct}}\right) = -\frac{\Delta E}{2.303RT} + A \quad (3)$$

这里, R_{ct} 、 R 、 T 、 A 分别代表电荷传递电阻、气体常数、绝对温度以及常数.

表 1 数据显示,随着冷却速度的增加合金颗粒表面的活化能逐渐降低,表明快淬工艺有助于改善合金表面的电化学反应活性,降低电荷传递反应阻力,加速电荷传递反应的进行,这与图 6 中

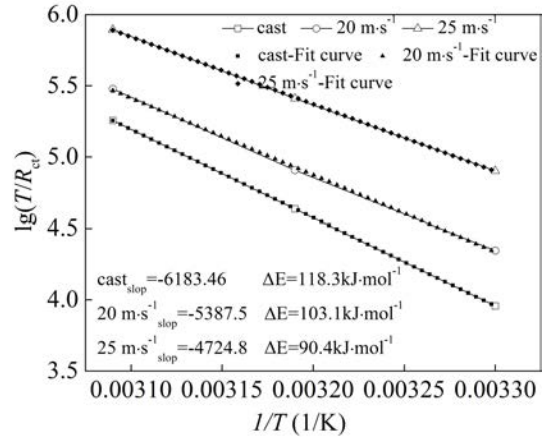


图 7 铸态及快淬态 CeMg₁₀Ni₂ 储氢合金的 $\lg(T/R_{ct})$ 与 $1/T$ 的关系曲线

Fig. 7 $\lg(T/R_{ct})$ vs. $1/T$ plot of as-cast and as-quenched CeMg₁₀Ni₂ hydrogen storage alloys

的电化学阻抗谱中频区容抗弧的变化趋势相一致.

4) 动电位极化曲线分析

图 8 所示为铸态及快淬态 CeMg₁₀Ni₂ 储氢合金的动电位极化曲线.可以看出动电位极化曲线是由两部分组成,下半部分是正极即阴极,上半部分是负极储氢合金电极即阳极.从上半部分可以看出随着过电位逐渐增加电流密度逐渐增大,但过电位增加到一定程度电流密度达到极限值(称极限电流密度).此时继续增加过电位电流密度会减小,由于此时电极表面形成钝化层使得参与电极表面的电化学反应的氢原子数目减少而以氢分子的形式溢出.极限电流密度的大小可以反应出合金内部的氢扩散快慢.随着凝固速度的增加, CeMg₁₀Ni₂ 储氢合金的极限电流密度也增加,即氢扩散能力增加.根据 XRD 和 HRTEM 的分析结果可知,由于快淬使合金结构非晶和纳米晶化,晶界增多,增加氢扩散的渠道,且非晶结构在合金表面

表 1 铸态及快淬速率为 20 m·s⁻¹ 和 25 m·s⁻¹ 的快淬态合金在不同温度下的交流阻抗参数

Tab. 1 Electrochemical impedance parameters of cast, 20 m·s⁻¹, 25 m·s⁻¹ alloys at different temperatures

Sample	R_{ct}/Ω						$\Delta E/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
	303 K	% error	313 K	% error	323 K	% error	
Cast	5.793	6.5	3.038	5.5	1.863	5.8	118.3
20 m·s ⁻¹	4.801	5.6	1.767	4.8	1.222	5.2	103.1
25 m·s ⁻¹	2.253	6.2	1.399	6.3	0.890	6.5	90.4

Note: R_{ct} is charge-transfer resistance

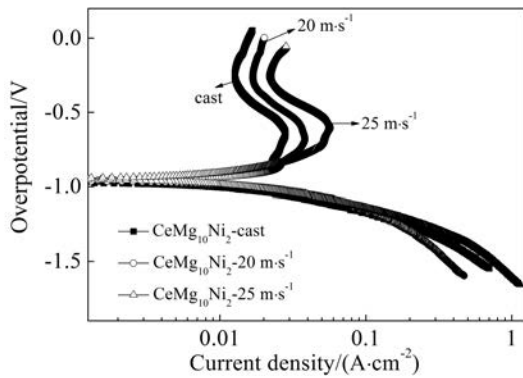


图 8 铸态及快淬态 $\text{CeMg}_{10}\text{Ni}_2$ 储氢合金动电位极化曲线
Fig. 8 Potentiodynamic polarization curves of as-cast and as-quenched $\text{CeMg}_{10}\text{Ni}_2$ hydrogen storage alloys

电化学反应及合金内部氢扩散过程中提供强有力的催化作用。

3 结论

铸态 $\text{CeMg}_{10}\text{Ni}_2$ 储氢合金由多相结构组成。快淬工艺可以促进 $\text{CeMg}_{10}\text{Ni}_2$ 储氢合金内部形成大量的非晶纳米晶结构。快淬工艺可以显著改善 $\text{CeMg}_{10}\text{Ni}_2$ 储氢合金的活化性能、放电容量以及电学循环稳定性。快淬工艺可以减小 $\text{CeMg}_{10}\text{Ni}_2$ 储氢合金氢化物释氢焓值，即降低氢化物的热稳定性，进而改善其电化学放电性能。快淬工艺还可以降低合金表面的活化能，增强电荷传递反应。同时，该工艺也增强合金内部的氢原子扩散能力。这两点共同作用使得快淬态合金拥有较强的电化学反应动力学性能。

参考文献(References):

[1] Jain I P, Lal C, Jain A. Hydrogen storage in Mg: a most promising material[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2010, 35(10): 5133-5144.
[2] Ouyang L Z, Tang J J, Zhao Y J, et al. Express penetration of hydrogen on Mg(10 $\bar{1}$ 13) along the close-packed-planes [J]. Scientific Reports, 2015, 5(1): 10776-10782.
[3] Kalinichenka S, Röntzsch L, Riedl T, et al. Hydrogen storage properties and microstructure of melt-spun $\text{Mg}_{90}\text{Ni}_8\text{RE}_2$ (RE = Y, Nd, Gd)[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2011, 36(17): 10808-10815.
[4] Sadhasivam T, Hudson M S L, Pandey S K, et al. Effects of nano size mischmetal and its oxide on improving the hydrogen sorption behaviour of MgH_2 [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2013, 38(18): 7353-7362.

[5] Kumar L H, Viswanathan B, Murthy S S. Hydrogen absorption by Mg_2Ni prepared by polyol reduction[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2008, 461(1/2): 72-76.
[6] Cheung S, Deng W Q, Duin A C T, et al. ReaxFF_{MgH} reactive force field for magnesium hydride systems[J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2005, 109(5): 851-859.
[7] Wang L, Wang X H, Chen L X, et al. Electrode properties of $\text{La}_2\text{Mg}_{17}$ alloy ball-milled with x wt.% cobalt powder ($x = 50, 100, 150$ and 200)[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2006, 414(1/2): 248-252.
[8] Chen R G, Wang X H, Ge H W, et al. Effects of surface coating on the electrochemical properties of amorphous CeMg_{12} composite[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2009, 38(2): 0198-0202
[9] Zhang Y H, Wang H T, Zhai T T. Hydrogen storage performances of $\text{LaMg}_{11}\text{Ni} + x\text{wt}\% \text{Ni}$ ($x=100, 200$) alloys prepared by mechanical milling[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 645(1): S438-S445.
[10] Hu F, Zhang Y H, Zhang Y, et al. Microstructure and electrochemical hydrogen storage characteristics of $\text{CeMg}_{12} + 100\text{wt}\% \text{Ni} + Y\text{wt}\% \text{TiF}_3$ ($Y=0, 3, 5$) alloys prepared by ball milling[J]. Journal of Inorganic Materials, 2013, 28(2): 217-223.
[11] Huang L J, Wang Y X, Tang J G, et al. The study of microstructure and electrochemical properties of Melt-spun Mg-Ni-La alloys[J]. International Journal of Electrochemical Science, 2011, 6(12):6200-6208.
[12] Hu F, Zhang Y, Cai Y, et al. Electrochemical and kinetic study of as-cast and as-quench Mg_2Ni -type hydrogen storage alloys [J]. Journal of Materials Research, 2013, 28(1): 2701-2708.
[13] Wu Y, Lototsky M V, Solberg J K, et al. Effect of microstructure on the phase composition and hydrogen absorption-desorption behaviour of melt-spun Mg-20Ni-8Mm alloys[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2012, 37(2): 1495-1508.
[14] Lin H J, Ouyang L Z, Wang H, et al. Phase transition and hydrogen storage properties of melt-spun $\text{Mg}_3\text{LaNi}_{0.1}$ alloy [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2012, 37(2): 1145-1150.
[15] Li Y, Li P, Wan Qi, et al. A study of metal hydride as novel thermal energy storage material by using rapid solidification[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 689(1): 641-647.
[16] Cheng H H, Yang H G, Li S L, et al. Yang. Effect of hydrogen absorption/desorption cycling on hydrogen storage performance of $\text{LaNi}_{4.25}\text{Al}_{0.75}$ [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2008, 453(1/2): 448-452.

- [17] Lin H, Ouyang L, Wang H, et al. Hydrogen storage properties of Mg-Ce-Ni nanocomposite induced from amorphous precursor with the highest Mg content [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37(19): 14329-14335.
- [18] Zhang Y H, Li B W, Ren H P, et al. Hydrogen storage behaviours of nanocrystalline and amorphous $Mg_{20-x}La_xNi_{10}$ ($x=0-6$) hydrogen storage alloys[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2010, 39(8): 1317-1322.
- [19] Zhang Y H, Zhang W, Gao J L, et al. A comparison study of hydrogen storage thermodynamics and kinetics of $YMg_{11}Ni$ alloy prepared by melt spinning and ball milling [J]. *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, 2017, 30(11): 1040-1048.
- [20] Sakintuna B, Lamari-Darkim F, Hirscher M. Metal hydride materials for solid hydrogen storage: a review[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2007, 32(9): 1121-1140.
- [21] Nishina T, Ura H, Uchida S. Determination of chemical diffusion coefficients in metal hydride particulates with a microelectrode technique[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 1997, 144(4): 1273-1278.

Investigations in Electrochemical Thermodynamic and Kinetic Properties of As-Cast and As-Quenched $CeMg_{10}Ni_2$ Hydrogen Storage Alloys

HU Feng^{1,2*}, LUO Li-rong², LI Yong-zhi², ZHAI Ting-ting²,
ZHAO Xin², ZHANG Yang-huan^{1,2}

(1. *Department of Functional Material Research, Central Iron and Steel Research Institute, Beijing 100081, China*; 2. *The School of Materials and Metallurgy, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, Inner Mongolia, China*)

Abstract: In order to improve the electrochemical hydrogen storage properties of $CeMg_{10}Ni_2$ alloy, the rapid quenching technology was used to prepare $CeMg_{10}Ni_2$ alloys with nano-crystalline and amorphous structure. The microstructures of as-cast and as-spinning sample were characterized by X-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscopy (TEM). The electrochemical hydrogen storage properties were investigated by an automatic galvanostatic charging/discharging, high rate discharging (HRD), electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and potentiodynamic polarization techniques. The results revealed that the as-cast alloy was composed of multiphase structures. The as-quenched alloys were made up of nano-crystalline and/or amorphous structures, and the rapid solidification technology enhanced the glass forming ability of alloys. The rapid spinning technology brought on a reduction in thermodynamic parameters (ΔH and ΔS), which lowered the stability of hydride and ameliorated the discharging capacity of alloy sample. Besides, the as-quenched alloys held better electrochemical kinetics, which may be interpreted by the variation of activation energy.

Key words: rapid solidification; nano-crystalline and/or amorphous; discharging capacity; electrochemistry kinetics; activation energy