

doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.2016.02.003

# 石墨烯对 $\text{La}_{0.94}\text{Mg}_{0.06}\text{Ni}_{3.49}\text{Co}_{0.73}\text{Mn}_{0.12}\text{Al}_{0.20}$ 储氢合金电化学性能的影响<sup>\*</sup>

李国辉, 黄红霞, 王新颖, 谢文强

(桂林理工大学 广西矿冶与环境科学实验中心, 广西 桂林 541004)

**摘 要:** 为了提高  $\text{La}_{0.94}\text{Mg}_{0.06}\text{Ni}_{3.49}\text{Co}_{0.73}\text{Mn}_{0.12}\text{Al}_{0.20}$  储氢合金的电化学性能, 利用石墨烯与储氢合金研磨混合来对其进行表面改性处理。采用 X 射线粉末衍射仪(XRD)和扫描电子显微镜(SEM)分析合金的相结构和表面形貌。结果表明: 添加石墨烯后合金的相结构并没有发生改变, 石墨烯包覆在了合金的表面, 增大了合金的比表面积, 提高了合金的电化学性能。当添加质量分数为 5% 的石墨烯时, 电极的最大放电容量可达到 380.6 mAh/g, 容量保持率  $S_{50}$  从 69.5% 提高到 71.1%。添加石墨烯后, 交换电流密度、极限电流密度和腐蚀电位均变大、电化学反应阻抗降低, 说明电极的动力学性能得到改善。

**关键词:** 储氢合金; 石墨烯; 表面处理; 电化学性能

中图分类号: TG178; TG139.7

文献标志码: A

文章编号: 1007-9289(2016)02-0018-06

## Effects of Graphene on Electrochemical Properties for $\text{La}_{0.94}\text{Mg}_{0.06}\text{Ni}_{3.49}\text{Co}_{0.73}\text{Mn}_{0.12}\text{Al}_{0.20}$ Hydrogen Storage Alloy

LI Guo-hui, HUANG Hong-xia, WANG Xin-ying, XIE Wen-qiang

(Guangxi Scientific Experiment Center of Mining, Metallurgy and Environment, Guilin University of Technology, Guilin 541004, Guangxi)

**Abstract:**  $\text{La}_{0.94}\text{Mg}_{0.06}\text{Ni}_{3.49}\text{Co}_{0.73}\text{Mn}_{0.12}\text{Al}_{0.20}$  hydrogen storage alloy was modified by grinding graphene and hydrogen storage alloy to improve its electrical chemical properties. The results obtained by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscope (SEM) show that the phase structure of the alloy does not change after adding graphene. Graphene coated on the surface of the alloy increases the surface area of the alloy from SEM, and the electrical chemical performance of alloy were improved. When adding a mass fraction of 5% of graphene, the maximum discharge capacity of the electrode increases to 380.6 mAh/g, and the alloy capacity retention rate increases from 69.5% to 71.1% after 50 charge/discharge cycles. Furthermore, the exchange current density, limiting current density, corrosion potential are improved, and electrochemical reaction impedance is reduced after adding graphene, which indicate that the kinetic property of alloy electrode is enhanced.

**Keywords:** hydrogen storage alloy; graphene; surface modification; electrochemical properties

收稿日期: 2015-12-21; 修回日期: 2016-03-10; 基金项目: \* 国家自然科学基金(NSFC11364013); 广西矿冶与环境科学实验中心项目(KH2012YB002)

通讯作者: 黄红霞(1975—), 女(土家), 副教授, 博士; 研究方向: 新能源材料的开发及精细化学品; Tel: (0773) 5896 453; E-mail: hhxhunan@126.com

网络出版日期: 2016-04-13 11:33; 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.tg.20160413.1133.010.html>

引文格式: 李国辉, 黄红霞, 王新颖, 等. 石墨烯对  $\text{La}_{0.94}\text{Mg}_{0.06}\text{Ni}_{3.49}\text{Co}_{0.73}\text{Mn}_{0.12}\text{Al}_{0.20}$  储氢合金电化学性能的影响[J]. 中国表面工程, 2016, 29(2): 18-23. LI G H, HUANG H X, WANG X Y, et al. Effects of graphene on electrochemical properties for  $\text{La}_{0.94}\text{Mg}_{0.06}\text{Ni}_{3.49}\text{Co}_{0.73}\text{Mn}_{0.12}\text{Al}_{0.20}$  hydrogen storage alloy[J]. China Surface Engineering, 2016, 29(2): 18-23.

## 0 引言

镍氢电池由于其良好的性能和环保无污染性已被广泛地应用到电子器件、电动工具和电动汽车上。然而,由于传统的  $\text{AB}_5$  型储氢合金的最大放电容量不能得到更大的提高,使得镍氢电池的进一步发展受到了限制。近些年的一些研究表明, $\text{AB}_5$  型  $\text{La-Mg-Ni}$  基储氢合金由于其相对较高的放电容量很有可能成为镍氢电池的负极材料。

目前的研究发现,一些添加物能提高镍氢电池的充放电性能,如碳基材料、氟化物、金属氧化物、导电聚合物等<sup>[1]</sup>。对于提高镍氢电池的电化学性能而言,碳基材料是一种十分有效的添加物。Wu 等<sup>[2]</sup>研究发现,添加碳纳米管后电池的放电容量得到提高,循环稳定性得到改善。李等<sup>[3]</sup>运用水热法将镍引入到活性炭中并与  $\text{AB}_5$  型储氢合金混合,与未改性合金相比,在 3 倍率条件下的放电容量增加了 59%,十分适合大功率的镍氢电池。

将碳基材料和储氢合金组合成在常温常压条件下具有更好吸氢活性的复合材料是十分可行的。李等<sup>[4]</sup>研究指出,将普通的石墨用镍粉简单球磨处理后加入到  $\text{AB}_5$  型储氢合金中,制备出石墨/ $\text{AB}_5$  复合合金;在大电流密度放电条件下,复合合金具有较高的电化学吸放氢活性。

文中采用另一种碳基材料——石墨烯,将不同质量分数的石墨烯加入到  $\text{AB}_5$  型储氢合金中,并系统地研究了合金的电化学性能。

## 1 材料与方法

### 1.1 样品的制备

$\text{La}_{0.94}\text{Mg}_{0.06}\text{Ni}_{3.49}\text{Co}_{0.73}\text{Mn}_{0.12}\text{Al}_{0.20}$  储氢合金 ( $\text{AB}_5$ ) 采用真空悬浮熔炼技术制备。先采用磁悬浮熔炼法制备中间合金,即选用纯度大于 99.9% 以上的金属单质原料,将除 Mg 外的金属单质按照成分设计中的配比置于磁悬浮炉中的铜模中熔炼得到中间合金,再与金属 Mg 混合,在感应熔炼炉中熔铸,最后通过机械粉碎得到  $74\ \mu\text{m}$  (200 目) 合金粉末,并记为  $\text{AB}_5$  合金。

氧化石墨制备<sup>[5-6]</sup>: 将 10 g 石墨缓慢加入到 250 mL 95%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  中,混合后在冰浴条件下磁力搅拌 0.5 h; 然后加入 40 g 高锰酸钾,继续在冰浴条件下搅拌 1 h,将溶液转至 40 °C 水浴中,继

续反应 0.5 h 后,加入蒸馏水将混合液稀释至 900 mL (控制温度在 100 °C 以下),加入 50 mL 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$  使混合液变成棕黄色的溶液,趁热过滤,用 5% 的稀 HCl 和去离子水反复洗涤数次,使混合液中的  $\text{SO}_4^{2-}$  尽可能减少,在 50 °C 下真空干燥,最终得到氧化石墨样品。

石墨烯制备<sup>[7]</sup>: 称取氧化石墨 0.5 g 放入烧杯中,加入 200 mL 蒸馏水,使用 150 W 超声仪功率选择 90% 超声 2 h,得到棕黄色透明溶液,即是氧化石墨烯胶体溶液。把上述溶液置于 80 °C 的水浴中,向溶液中加入硼氢化钠 5 g 还原 2 h,得到黑色絮状沉淀,静置一段时间后,去除上层清液,并用去离子水和无水乙醇洗涤数次,过滤、干燥 5 h,得到样品石墨烯块,用研钵将石墨烯块研磨成粉末,密封保存,待用。

将  $\text{AB}_5$  合金与已制备的石墨烯按质量分数 1%、2% 和 5% 混合,并在玛瑙研钵中研磨均匀,即得到改性合金,并分别记作 1% 石墨烯、2% 石墨烯和 5% 石墨烯。

### 1.2 测试方法

合金的相结构采用日本理学的 Rigaku D/max-2500 型 X 射线粉末衍射仪进行分析,条件为: Cu  $\text{K}\alpha$  射线,靶电压 40 kV,靶电流 250 mA,  $\lambda=0.154\ 056\ \text{nm}$ ,步宽  $0.02^\circ$ ,扫描范围  $10^\circ\sim 80^\circ$ 。

电池的充放电性能测试采用开口式两电极体系,工作电极为储氢合金,辅助电极为高容量烧结式  $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$ ,测试所用的电解液为 6 mol/L 的 KOH 溶液。测试前先对工作电极进行润湿处理,让其在 KOH 溶液中浸泡 2 h。测试时恒流充电 5 h,静止 5 min,然后放电到截止电位 1.0 V,充电电流密度为 100 mA/g,放电电流密度为 50 mA/g。

动力学性能测试在上海辰华 CHI660E 电化学工作站上进行,采用开口三电极体系: 研究电极为待测储氢合金电极,辅助电极为  $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$ ,参比电极为  $\text{Hg}/\text{HgO}$ 。线性极化扫描速度为 0.1 mV/s,扫描范围为  $-5\sim 5\ \text{mV}$  (相对于开路电位),放电深度 (DOD) 为 50%。阳极极化扫描速度为 0.5 mV/s,扫描范围为  $0\sim 600\ \text{mV}$  (相对于开路电位),放电深度 50%。动电位极化曲线测试扫描速度为 5 mV/s,扫描范围为  $-1.0\sim -0.2\ \text{V}$  (相对于  $\text{Hg}/\text{HgO}$ )。交流阻抗测试振幅为 5 mV,频率范围为 0.01~1 000 Hz。

## 2 结果与讨论

### 2.1 相结构

图1是 $\text{La}_{0.94}\text{Mg}_{0.06}\text{Ni}_{3.49}\text{Co}_{0.73}\text{Mn}_{0.12}\text{Al}_{0.20}$ 合金添加石墨烯前后的XRD图谱。可以看出,未改性合金由 $\text{LaNi}_5$ 和 $\text{La}_2\text{Ni}_7$ 相组成,加石墨烯后合金相组成没有发生改变,仍由 $\text{LaNi}_5$ 和 $\text{La}_2\text{Ni}_7$ 相组成。

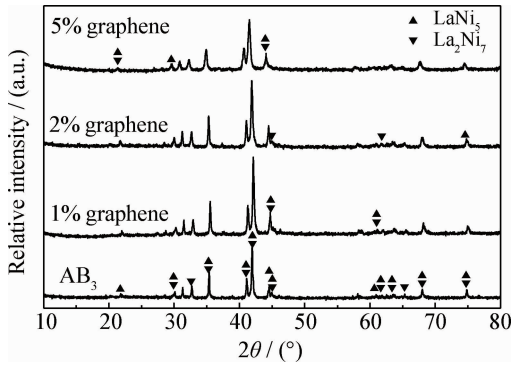
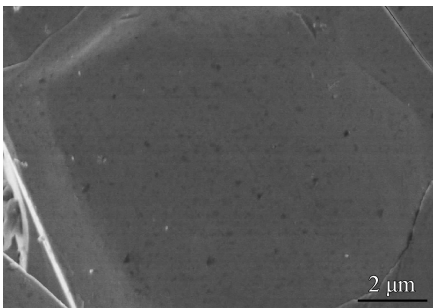


图1 合金处理前后的XRD图谱

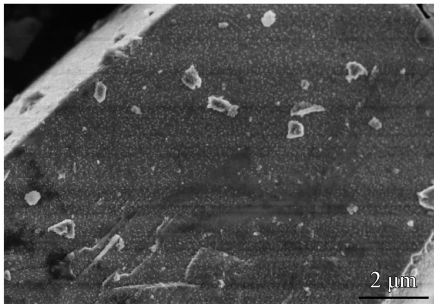
Fig. 1 XRD patterns of the original and treated alloys

### 2.2 表面形貌

图2为 $\text{La}_{0.94}\text{Mg}_{0.06}\text{Ni}_{3.49}\text{Co}_{0.73}\text{Mn}_{0.12}\text{Al}_{0.20}$ 合金添加石墨烯前后的SEM形貌。从图中可以看出,未改性合金的表面是光滑的,改性合金表面



(a)  $\text{AB}_3$



(b) 2% graphene

图2 合金处理前后的SEM形貌

Fig. 2 SEM morphologies of the original and treated alloys

存在许多细小的颗粒,颗粒的存在虽然覆盖了合金的一部分面积,但由于颗粒自身的面积远大于覆盖的面积,因此,这些颗粒的存在会增大合金的比表面积。

### 2.3 放电容量和循环稳定性

图3是 $\text{La}_{0.94}\text{Mg}_{0.06}\text{Ni}_{3.49}\text{Co}_{0.73}\text{Mn}_{0.12}\text{Al}_{0.20}$ 合金电极经石墨烯处理后的循环充放电容量,表1给出了电极的最大放电容量和50个循环后的容量保持率数据。添加石墨烯后合金电极的最大放电容量提高到380.6 mAh/g,合金的循环稳定性也得到改善。这是由于石墨烯具有优良的导电性,能促使合金表面电子迅速地进入到合金内部,从而提高合金的最大放电容量。石墨烯在合金表面形成保护层,减缓了合金的腐蚀,进而改善合金的循环性能。

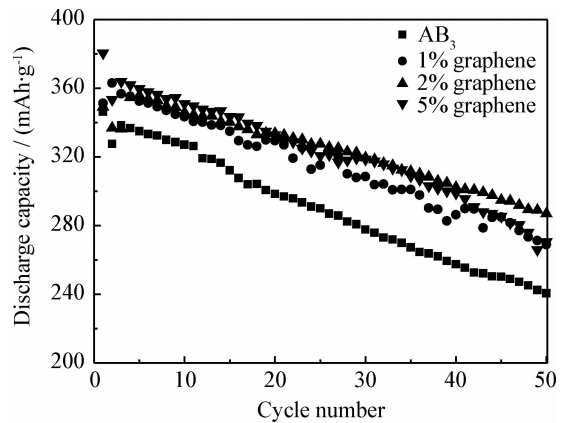


图3 合金处理前后的循环充放电容量

Fig. 3 Charge-discharge capacity of the original and treated alloys

### 2.4 线性极化分析

图4是 $\text{La}_{0.94}\text{Mg}_{0.06}\text{Ni}_{3.49}\text{Co}_{0.73}\text{Mn}_{0.12}\text{Al}_{0.20}$ 合金添加石墨烯前后的线性极化曲线。 $I_0$ 是平衡态时的氢化/脱氢率,通常被用来判断合金电极表面电荷转移反应的电催化活性,它可以由线性极化曲线来确定<sup>[8-9]</sup>, $I_0$ 值通过式(1)计算<sup>[10]</sup>:

$$I_0 = \frac{RTI_d}{F\eta} \quad (1)$$

式中: $R$ 是摩尔气体常数, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ;  $T$ 是热力学温度, $\text{K}$ ;  $F$ 是法拉第常数, $\text{C/mol}$ ;  $I_d$ 是电流密度, $\text{A}$ ;  $\eta$ 是过电位, $\text{V}$ ;  $I_0$ 的计算结果列于表1中。由表1可知,经石墨烯改性后, $I_0$ 值增大,变化情况如下:未改性 $<$ 2%石墨烯 $<$ 1%石

表 1 合金电极的电化学性能

Table 1 Electrochemical properties of the alloy electrodes

Samples	$C_{\max}/(\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1})$	$C_{50}/(\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1})$	$S_{50}/\%$	$I_0/(\text{mA} \cdot \text{g}^{-1})$	$I_L/(\text{mA} \cdot \text{g}^{-1})$	$E_{\text{corr}}/\text{V}$	$I_{\text{corr}}/\text{mA}$
$\text{AB}_3$	346.4	240.6	69.5	122.3	891.7	-0.895	30.02
1% graphene	363.0	268.9	74.1	197.4	1218.6	-0.849	3.32
2% graphene	355.9	286.9	80.6	170.0	1152.3	-0.824	2.481
5% graphene	380.6	265.9	71.1	220.4	1295.4	-0.877	4.567

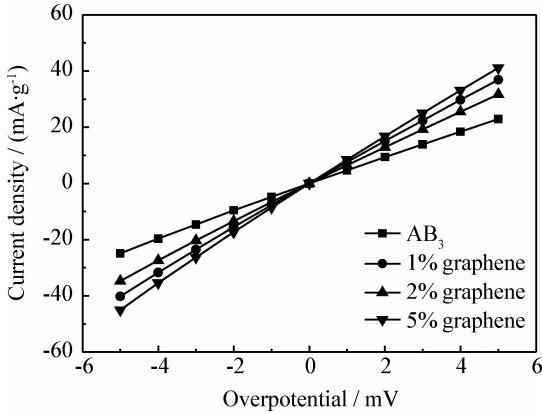


图 4 合金处理前后的线性极化曲线

Fig. 4 Linear polarization curves of the original and treated alloys

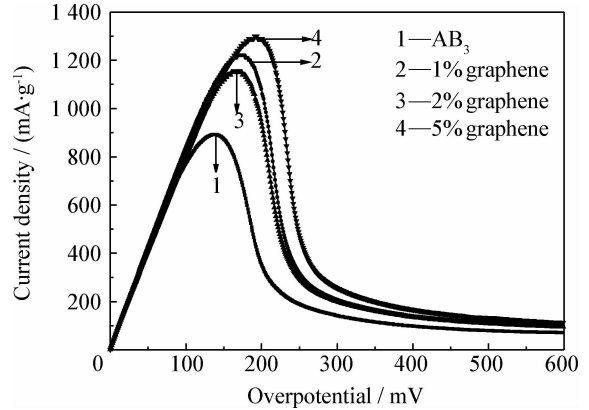


图 5 合金处理前后的阳极极化曲线

Fig. 5 Anodic polarization curves of the original and treated alloys

石墨烯<5%石墨烯。这可能是由于合金表面的石墨烯起了电催化的作用,从而提高了电荷转移速度;而之所以出现如此的变化规律,则可能是由于添加2%石墨烯的合金表面的石墨烯分散不均匀,产生致密的石墨烯,使石墨烯没有充分发挥电催化的作用。

## 2.5 阳极极化分析

图 5 是  $\text{La}_{0.94}\text{Mg}_{0.06}\text{Ni}_{3.49}\text{Co}_{0.73}\text{Mn}_{0.12}\text{Al}_{0.20}$  合金电极的阳极极化曲线。从图中可以看出,每条极化曲线都有一个峰电流密度,该峰电流密度称为极限电流密度  $I_L$ 。 $I_L$  值反映着氢在合金体内扩散速度的大小<sup>[11]</sup>, $I_L$  值越大,说明氢在合金体内的扩散速度越快,反之,越慢。

从表 1 看出,添加石墨烯后, $I_L$  值变大,并按如下规律变化:未改性 < 2%石墨烯 < 1%石墨烯 < 5%石墨烯,这与合金的最大放电容量和交换电流密度的变化情况一致,此规律的原因与极限电流的类似,由于石墨烯没有充分发挥电催化的作用,这也就使得合金表面吸收的氢原子量较少,进而导致在合金体内的扩散速度变慢。

## 2.6 动电位极化分析

图 6 为  $\text{La}_{0.94}\text{Mg}_{0.06}\text{Ni}_{3.49}\text{Co}_{0.73}\text{Mn}_{0.12}\text{Al}_{0.20}$  合金电极的动电位极化曲线。通过对图进行拟合,得到的腐蚀电位( $E_{\text{corr}}$ )和腐蚀电流( $I_{\text{corr}}$ )值亦列于表 1 中。合金电极抗腐蚀能力的大小可以通过  $E_{\text{corr}}$  和  $I_{\text{corr}}$  的大小来判断, $E_{\text{corr}}$  越大, $I_{\text{corr}}$  越小,合金在强碱溶液中的抗腐蚀能力就越强。由表 1

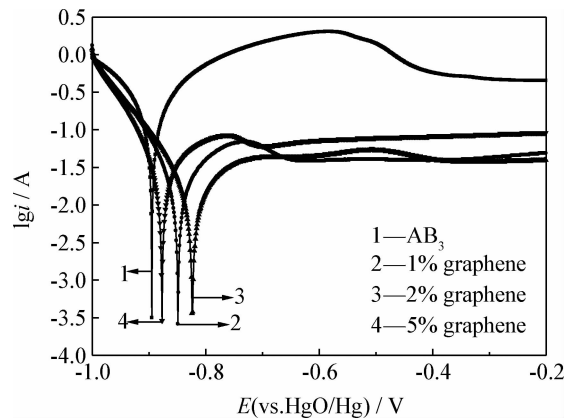


图 6 合金处理前后的动电位极化曲线

Fig. 6 Potentiodynamic polarization curves of the original and treated alloys

中数据分析可知,添加石墨烯后,电极的抗腐蚀能力增强,当添加2%石墨烯时,合金电极的抗腐蚀能力最强,这主要是由于 $I_0$ 和 $I_L$ 的值较小,氢原子扩散较慢,减小了粉化。合金表面的石墨烯可以减弱合金的腐蚀与氧化,进而增强合金的抗腐蚀能力。

## 2.7 交流阻抗分析

图7为 $\text{La}_{0.94}\text{Mg}_{0.06}\text{Ni}_{3.49}\text{Co}_{0.73}\text{Mn}_{0.12}\text{Al}_{0.20}$ 合金电极的交流阻抗。从图中可以看出,每条曲线都由高频区的小圆弧、低频区的大圆弧和一条直线组成,这与文献<sup>[12-13]</sup>描述一致。添加石墨烯后,高频区的小圆弧与斜线的斜率几乎没有发生变化,低频区的大圆弧的半径都有所减小,变化趋势如下:未改性 > 2%石墨烯 > 1%石墨烯 > 5%石墨烯。低频区的大圆弧反映着合金表面的电化学反应速率,圆弧半径越小,阻抗越小,电化学反应速率越快。

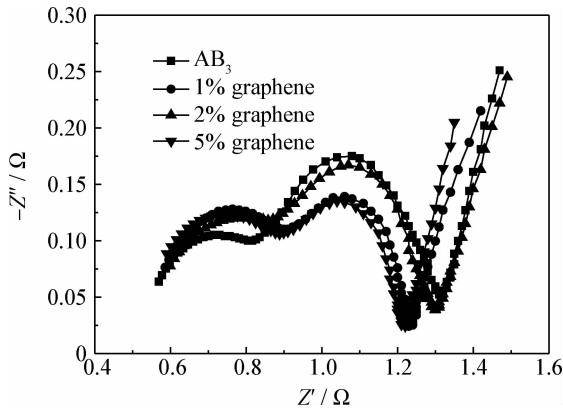


图7 合金处理前后的交流阻抗

Fig. 7 Electrochemical impedance spectra of the original and treated alloys

图8为合金电极的等效电路,按照图8的等效电路进行拟合得到 $R_1$ 和 $R_4$ 的拟合数据列于表2。其中, $R_1$ 为溶液阻抗, $R_2$ 和 $R_3$ 为接触阻抗, $R_4$ 为电荷转移阻抗。从表2可以看出,与未改性相比,添加石墨烯后合金电极的电荷转移阻抗 $R_4$ 明显减小,并且由于添加2%石墨烯的合金表面的石墨烯分散不均匀,产生致密的石墨烯,使石墨烯没有充分发挥电催化的作用,从而导致阻抗比1%石墨烯大,即圆弧半径比较大。这与合金的最大放电容量的变化趋势一致,说明石墨烯的添加减小了合金表面的电化学反应阻抗,加速了电化学反应。

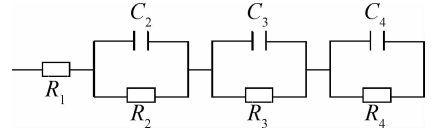


图8 合金电极的等效电路

Fig. 8 Equivalent circuit of the alloy electrode

表2 合金电极的EIS模拟的电化学参数

Table 2 EIS simulated electrochemical parameters of the alloy electrodes

Sample	$R_1/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$R_4/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$
$\text{AB}_3$	0.588 0	0.451 1
1% graphene	0.598 4	0.343 4
2% graphene	0.610 6	0.384 8
5% graphene	0.595 5	0.341 6

## 3 结论

(1) 与未改性合金相比,添加石墨烯后合金的相结构并没有发生改变,但合金的电化学性能得到了改善,并且当添加的石墨烯质量分数为5%时,合金电极的最大放电容量达到380.6 mAh/g,且50个循环后的容量保持率 $S_{50}$ 达到71.1%。

(2) 经过石墨烯改性后,合金电极的吸放氢能力增强,加速了合金表面的电化学反应速率,同时也提高了合金电极的抗腐蚀能力。

## 参考文献

- [1] LI Y, HAN S M, ZHU X L, et al. Effect of CuO addition on electrochemical properties of  $\text{AB}_3$ -type alloy electrodes for nickel/metal hydride batteries[J]. Journal of Power Sources, 2010, 195(1): 380-383.
- [2] WU J B, TU J P, YU Z, et al. Electrochemical investigation of carbon nanotubes as additives in positive electrodes of Ni/MH batteries[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2006, 153(10): A1847-A1851.
- [3] LI X F, XIA T C, DONG H C, et al. Preparation of nickel modified activated carbon/ $\text{AB}_3$  alloy composite and its electrochemical hydrogen absorbing properties[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2013, 38(21): 8903-8908.
- [4] LI X, WANG L, DONG H, et al. Electrochemical hydrogen absorbing properties of graphite/ $\text{AB}_3$  alloy composite electrode[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2012, 510(1): 114-118.
- [5] 杨勇辉, 孙红娟, 彭同江. 石墨烯的氧化还原法制备及结构表征[J]. 无机化学学报, 2010, 26(11): 2083-2090.

- YANG Y H, SUN H J, Peng T J. Synthesis and structural characterization of graphene by oxidation reduction [J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2010, 26(11): 2083-2090 (in Chinese).
- [6] 叶飞, 余林, 曹小荣, 等. 不同还原方法对氧化还原法制备的功能化石墨烯的影响[J]. 化工新型材料, 2012, 40(6): 63-65.
- YE F, YU L, CAO X R, et al. Effect of different reduction methods on functional graphene prepared by redox method[J]. New Chemical Materials, 2012, 40(6): 63-65 (in Chinese).
- [7] 杨常玲, 刘云芸, 孙彦平. 石墨烯的制备及其电化学性能[J]. 电源技术, 2010, 34(2): 177-180.
- YANG C L, LIU Y Y, SUN Y P. Preparation of graphene and its electrochemical performance[J]. Chinese Journal of Power Sources, 2010, 134(2): 177-180 (in Chinese).
- [8] PENG X Y, LIU B Z, FAN Y P, et al. Microstructures and electrochemical characteristics of  $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{Ni}_{1.2}\text{Mn}_{0.9-x}\text{Cu}_{0.37}\text{-(V}_{0.81}\text{Fe}_{0.19})_x$  hydrogen storage alloys[J]. Electrochimica Acta, 2013, 93(4): 207-212.
- [9] FAN Y P, LIU B Z, ZHANG B Q, et al. Microstructures and electrochemical properties of  $\text{LaNi}_{3.55}\text{Co}_{0.2-x}\text{Mn}_{0.35}\text{Al}_{0.15}\text{Cu}_{0.75}\text{(Fe}_{0.43}\text{B}_{0.57})_x$  ( $x = 0-0.20$ ) hydrogen storage alloys [J]. Material Chemistry and Physics, 1998, 138(S2/S3): 803-809.
- [10] NOTTEN P H L, HOKKELING P. Double-phase hydride forming compounds: A new class of highly electrocatalytic materials[J]. Journal of Electrochemical Society, 1991, 138(7): 1877-1885.
- [11] RATNAKUMART B V, WITBAM C, BOWMAN R C, et al. Electrochemical studies on  $\text{LaNi}_{5-x}\text{Sn}_x$  metal hydride alloys[J]. Journal of Electrochemical Society, 1996, 143(8): 2578-2584.
- [12] KURIYAMA N, SAKAI T, MIYAMURA H, et al. Electrochemical impedance spectra and deterioration mechanism of metal hydride electrodes[J]. Journal of Electrochemical Society, 1992, 139(7): L72-L73.
- [13] KURIYAMA N, SAKAI T, MIYAMURA H, et al. Electrochemical impedance and deterioration behavior of metal hydride electrodes[J]. Journal of Alloys and Compounds, 1993, 202(1/2): 183-197.

(责任编辑: 常青)