

氢气在贮氢合金电极上析出反应机理的研究

卢世刚* 李群

(北京有色金属研究总院 北京 100088)

刘庆国 路春 党兵

(北京科技大学应用科学院 北京 100083)

杨汉西

(武汉大学化学系 武汉 430072)

摘要 贮氢合金电极上氢气的析出反应分为水分子的放电和吸附氢原子复合脱附两个步骤,即反应按 Volmer-Tafel 机理进行.反应的超电势可以区分为 η_1 和 η_2 两个组成部分 ($\eta = \eta_1 + \eta_2$),反映了 Volmer 和 Tafel 反应的极化特征.析氢反应的速度由二者混合控制,在高超电势区,主要则由 Volmer 反应所控制.反应的法拉第阻抗也同样取决于界面放电 Volmer 反应.交换电流密度为 $\sim 10^{-6} \text{ A cm}^{-2}$,说明贮氢电极在氢反应中的催化活性与金属镍电极相当.

关键词 贮氢合金电极,氢气析出反应,超电势,法拉第阻抗

贮氢合金是一种新型功能材料.在与氢气的反应中,它能吸收大量的氢气,形成金属氢化物,具备很高的反应活性,可以用作贮氢和析氢电极.与传统贵金属铂、金属镍电极相比较,以贮氢合金为阴极电解水溶液,表现行为和金属钯类似.水分子在电极表面放电生成氢原子,后续步骤可以区分为氢的溶解和氢气析出两种机理.在电解初期,大部分氢原子进入合金晶格而溶解,极少部分氢原子可从表面脱附,析出氢气;当氢的溶解达到饱和(全部生成 α -相金属氢化物)时,氢原子从电极表面脱附,氢气大量析出.研究溶解氢的行为多数采用充放电曲线法.

一般地,在碱性水溶液中,氢在金属电极上析出,水分子的放电反应称之为 Volmer 反应;氢原子的脱附有两种机理:Heyrovsky 电化学脱附和 Tafel 复合脱附^[1].其反应式为:



在金属钯^[2]和贮氢电极^[3,4]上,氢原子的脱附遵循 Tafel 反应.

与氢的溶解过程相比较,氢气析出反应发生在电极表面,体现了贮氢合金吸附氢原子(或

本文 1997-9-15 收到,1998-01-16 收到修改稿; 国家自然科学基金和国家教委留学回国人员基金资助项目

* 通讯联系人

表层溶解氢)的特征,也反映了贮氢合金的催化活性.研究贮氢电极上氢气析出反应,有助于全面理解贮氢合金与氢的作用机理,进一步开发贮氢合金在电解水、有机电合成、燃料电池等领域的应用.

本文采用断电流法和交流阻抗法研究氢从混合稀土贮氢合金电极上析出反应,分析反应的超电势和法拉第阻抗.

1 实 验

实验用贮氢材料为富镧混合稀土 $MmNi_{5-x}Co_xMn_yAl_z$ 合金粉(北京有色研究总院生产).将贮氢合金粉、乙炔黑、聚四氟乙烯按 92:3:5(wt.%)比例混匀压膜,复压到发泡镍的两面,制成粘接式贮氢电极(电极膜重 0.2 g,尺寸 10 mm × 10 mm × 0.3 mm).

使用前,对贮氢电极活化.以大面积烧结镍电极(容量 600 mAh)为对电极,在 1 mol/L KOH 溶液中,用 0.4 C 率电流对贮氢电极恒流充电放电 20 次,使电极的贮氢容量(280 mAh/g)和放电电压(1.2V)达到稳定.活化之后,恒电流(0.4 C)充电 150% 的容量,饱和吸氢后的贮氢电极用作工作电极.电极的真实比表面根据交流阻抗测定出的双电层电容估算,大约为 $\sim 10^4 \text{ cm}^2$ (假设双电层电容为 $18 \mu\text{F cm}^{-2}$).采用断电流法和交流阻抗分析析氢反应机理.

在断电流法中,采用开口式三电极磨口玻璃电解池,用 Nafion117 膜分隔阴阳极室,对电极为大面积铂片.测量电极电位以市售饱和甘汞电极作参比,与工作电极之间用带有双通活塞的盐桥联接,盐桥的一端为鲁金丝毛细管,装有作为支持电解质的 1 mol/L KOH 溶液;另一端为饱和 KCl 溶液.测量开始时,恒电流阴极极化贮氢电极(使用 EG&G PAR173 恒电位仪),当电极电位基本稳态之后(3~5 min),切断电流,跟踪电极电位随时间变化恢复到平衡电位的过程(实验用 HP35665 动态信号分析仪).测量不同电流从 0.1~2 A·g⁻¹ 范围内贮氢电极断电流后电极电位的暂态变化,研究析氢反应的超电势行为.测量过程中,通入 Ar 气搅拌溶液,消除扩散过程的影响.

测量贮氢电极的交流阻抗以普通玻璃烧杯(50 ml)为电解池.辅助电极为大面积烧结镍电极(40 × 70 mm),沿玻璃烧杯内壁放置;工作电极放在中心;饱和甘汞电极为参比电极,用带有毛细管尖端的盐桥与电解池连接.测量用 EG&G PAR173 恒电位仪与 Solartron 1172 频谱分析仪组合.所用交流电振幅为 10 mV,频率在 1 000~0.05 Hz 内从高到低变小.测量结果以 Nyquist 图表示.

2 结果与讨论

恒电流阴极极化饱和吸氢后的贮氢合金,电极表面氢气析出,切断电流,电极电位回落逐渐恢复平衡电位.图 1 表示这种典型的衰减过程,纵轴为阴极超电势.活化后的贮氢合金过充电 150% 的容量,电极饱和吸氢之后放置 30 min,电极电位为 -1.06 V(相对于饱和甘汞电极,以下同),作为计算超电势的平衡电位.

由图 1,切断电流后的瞬间,超电势经历一个突变,对应于电解质溶液的欧姆降 IR .随后的衰减,电极电位恢复平衡电位(超电势不大于 5 mV)的过程,比使用一般金属电极(Pt, Ni)^[5,6]需要的时间长得多,达 4~6 s(有时可长达 >50 s 以上),类似于钽电极的行为^[2].由于贮氢合金能溶解大量的氢,它与电极表面吸附(或表层)氢之间的平衡,对吸附氢的变化能起到

“缓冲”作用. 在外部极化条件改变时, 切断电流, 氢的脱附迟缓, 阴极超电势的衰减也因此缓慢.

事实上, 贮氢电极上析氢反应的超电势在断电流之后首先经历了比较快的衰减(0.2 ~ 0.3 s), 此后, 衰减迟缓(图 1). 文献[3, 4, 7]依据这种特征, 将贮氢电极超电势 分解成 η_1 和 η_2 两部分, η_1 对应于快速衰减, 而 η_2 则反映了后续的变化. 一般讲, 金属电极上氢气析出反应中止后, 电极去极化的暂态过程包括双电层的“松弛”和吸附氢原子的脱附两个步骤(忽略扩散过程的影响). 双电层的变化由时间常数 RC 决定, 一般比较快(根据交流阻抗的测定结果, 双电层时间常数为 0.18 ~ 0.3 s, 参见后面讨论); 而氢原子脱附速度取决于极化条件、电极特征等因素. 所以, 可以认为^[2, 3, 4, 7] η_2 反映了氢原子从电极表面脱附 Tafel 反应的超电势; 由于双电层界面之间的电荷转移依赖于水分子放电步骤, η_1 可以看成为 Volmer 反应的超电势.

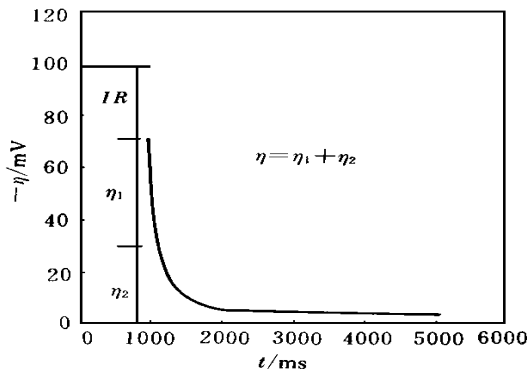


图 1 贮氢合金电极析氢反应超电势的衰减

Fig. 1 Typical overpotential-decay curve for the hydrogen evolution reaction on the hydrogen storage alloy electrode in 1 mol/L KOH solution ($i = 0.25 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$)

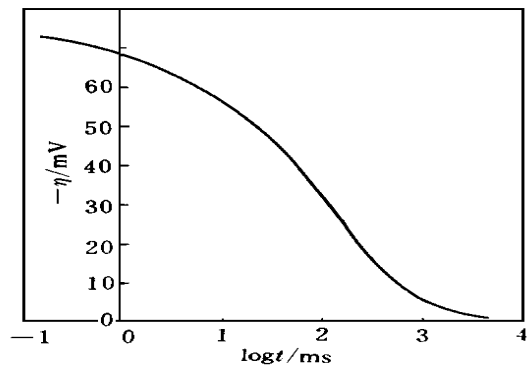


图 2 贮氢合金电极析氢反应超电势的衰减

Fig. 2 The overpotential-decay curve for HER on the hydrogen storage alloy electrode in 1 mol/L KOH solution ($i = 0.25 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$)

图 2 为衰减过程的超电势与时间的半对数图. 与图 1 所见情形相似, 在断电流后 0.2 ~ 0.3 s 处, 曲线有一明显的拐点而区别于其它金属如 Ni 电极^[6, 8]上的超电势衰减. 根据文献[9], 在衰减初期, 受 Volmer 逆反应的影响, 超电势的变化不大, 紧接着迅速降低, 这一阶段反映了双电层的“松弛”过程, 和水分子的放电步骤相联系 (η_1). 拐点之后是 Tafel 反应的极化超电势 (η_2).

处理析氢反应超电势衰减 $-\eta$ 曲线的基本方程为^[2, 9]

$$-C_{dl}(d\eta/dt) = i_v \tag{1}$$

$$q(d\eta/dt) = i_v - 2i_T \tag{2}$$

式中 C_{dl} 为双电层电容, q 表示电极表面氢原子的单层吸附量, θ 为氢原子的覆盖率, i_v 和 i_T 代表 Volmer 和 Tafel 反应的速度. 合并这两个方程可以得出^[5, 6]

$$-C(d\eta/dt) = 2i_T = i \tag{3}$$

式中的 $C = -C_{dl} + C$, 其中 $C = q(d/dt)/(d/dt) = q(d/d)$ 称之“吸附假电容”, i 表示电极界面去极化的暂态电流, 一般假设它与超电位的的关系符合稳态极化时的规律. i_T 前面的系数 2 表示氢气析出速度(i_T)是氢原子消耗速度的 1/2. 由图 1 可计算出 d/dt 值, 根据上式求得 C . 图 3 表示了它与超电势之间的关系曲线. 附带说明, 其他处理超电势衰减 $-t$ 曲线以区分 α_1 和 α_2 的方法, 还可参见文献[3, 4, 10]以及相关的引用文献.

在低超电势区 (< 60 mV), 氢从电极表面脱附, 覆盖度随时间变化, “吸附假电容” C 增大, C 值随超电势的降低而增大; 在高超电势范围内, 双电层的“松弛”涉及电子转移, 氢的覆盖度基本不变, C 趋近于零, C 值反映了双电层电容的变化. 对平面电极, 双电层电容随电极电位的变化一般不大, C 值随超电势的变化沿图 3 虚线所示^[5, 9]. 在图 3 的曲线上, C 值仅反映一个平台, 之后, 随超电势的增大而减小. 双电层电容在暂态测量中的这种表现可能和电极的多孔结构有关系, 在切断电流之后, 电极的去极化在电极表面不均匀地进行. 在后面的交流阻抗实验中, 我们将还会提到电极的多孔特征. 由图 3 的平台估算, 双电层电容为 0.21 F.

图 4 示出贮氢合金电极上析氢反应的极化曲线. 当极化电流增大时, η 与 $\log i$ 成直线关系, Tafel 斜率为 $150 \sim 160$ mV dec^{-1} ; 由外推法计算得出交换电流密度 $i_{0, \text{total}} = 50 \text{ mA g}^{-1}$ (相当于 $1.02 \times 10^{-6} \text{ A cm}^{-2}$).

同样能观察到 α_1 和 α_2 与阴极极化电流之间的 Tafel 直线关系, 斜率分别为 120 和 36 mV dec^{-1} . 由于 α_1 反映了电极界面 H_2O 的放电步骤 (Volmer 反应), 理论上其 Tafel 斜率 $RT/F = 120$ mV dec^{-1} ($\alpha = 0.5$), 与实验值相吻合; 从 α_2 随电流变化的 Tafel 斜率分析, 可以假定氢原子的脱附按 Tafel 反应进行 (理论值为 $36 \sim 40$ mV dec^{-1} ^[2], 这与文献[3, 4]中的结论相一致. 用外推法计算, 相应的 Volmer 和 Tafel 反应的交换电流分别为 $i_{ov} = 70 \text{ mA g}^{-1}$ ($\sim 1.4 \times 10^{-6} \text{ A cm}^{-2}$) 和 $i_{0T} = 10 \text{ mA g}^{-1}$ ($\sim 0.3 \times 10^{-6} \text{ A cm}^{-2}$). 由此可见, 贮氢合金上析氢反应的交换电流密度与金属镍电极处在同一数量级^[7].

贮氢合金电极上析氢反应的化学计量数^[2, 3, 4]可由 Volmer 和 Tafel 反应步骤的交换电流计算, 即: $n = (m_0 + 2)/(m_0 + 1)$, 其中 $m_0 = i_{ov}/i_{0T}$, 得 $n = 1.12$. 在以单个步骤控制总反应速度的情况下, 例如, 由反应 Volmer 步骤控制, 其化学计量数为 2, 即 Volmer 反应进行 2 次, 总反应只进行 1 次; 而

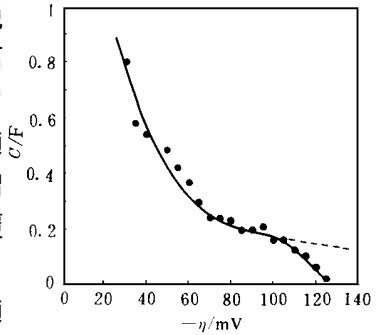


图 3 贮氢合金电极上析氢反应 C 值与超电势之间的关系

Fig. 3 Capacitance C vs. overpotential for the HER on the hydrogen-storage alloy electrode

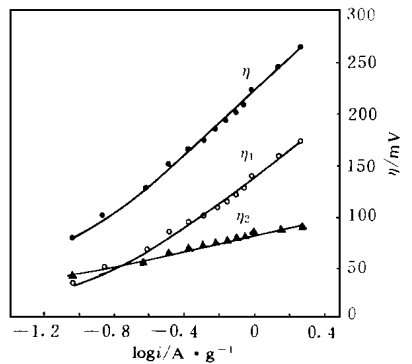


图 4 1 mol/L KOH 溶液中贮氢合金电极析氢反应的极化曲线

Fig. 4 Cathodic polarization for the HER on the hydrogen-storage alloy electrode in 1 mol/L KOH solution

当反应为 Tafel 步骤控制时,化学计量数为 1. 实际值介于二者之间,说明总反应不是由单个步骤所控制,而是一种混合控制机理。

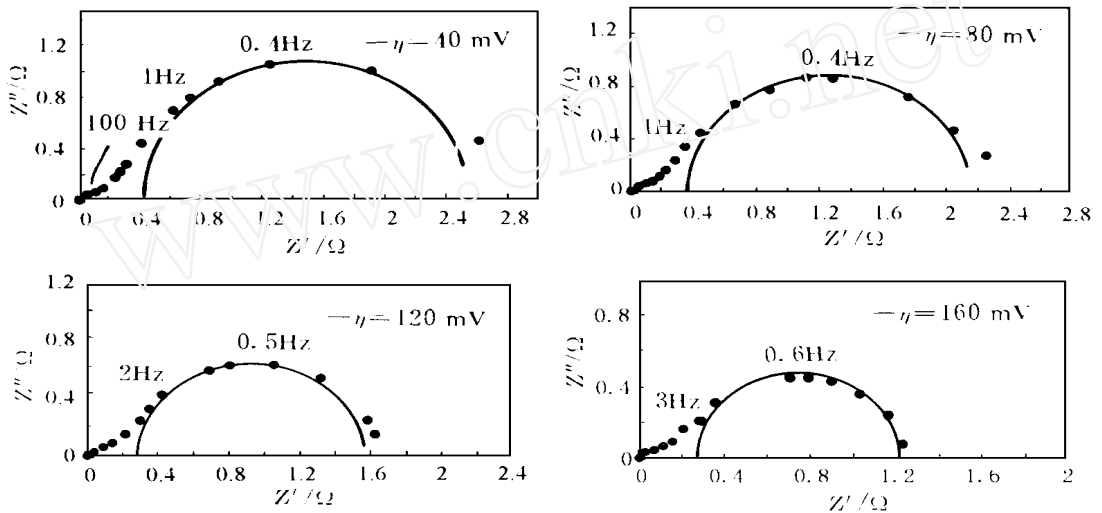


图 5 不同电位下贮氢合金电极上析氢反应的阻抗图

Fig. 5 The Nyquist plots for the HER on the hydrogen storage alloy electrode in the 1 mol/L KOH solution at different overpotentials(\bullet : experimental , - : simulated)

图 5 为贮氢电极的交流阻抗 Nyquist 图(已校正溶液电阻). 在不同的电极电位下测定交流阻抗随频率的变化. 如图,各电位下的基本变化规律是一致的,在高频区($f > 100$ Hz)阻抗的实部和虚部基本相等;至中频区经过一段直线上升之后,于低频区($f < 1$ Hz)呈现不规则的半圆. 可以看到电极电位对阻抗的影响只反映在低频区,即随电极电位增大,半圆的直径减小;而在高频区阻抗不随电极电位改变.

对金属电极析氢反应,文献中采用了多种等效电路模拟分析交流阻抗测定结果^[11~13]. 我们已就图 3 指出了贮氢合金电极的双电层电容与电极的多孔结构有关,而从图 5 的特征看,多孔电极理论适于描述阻抗在整个频率范围内的变化^[13~15]. 在高频区,受电极结构如孔径大小、孔率分布等因素的影响,电极的极化不均匀,其交流阻抗反映了层内固相和液相电阻及双电层电容随频率的变化规律;在低频区,多孔电极可以按平面电极处理,根据图 5 所示的半圆特征,电极的阻抗与界面的电子传递反应相关. 在贮氢电极充放电过程中^[16,17],交流阻抗的 Nyquist 图表现为两个不规整的半圆,高频区电极的阻抗反映了集流体与活性物质、活性物质之间的接触电阻与电容,而低频特征由电极的表面放电过程与双电层电容所决定,这与我们的看法相似. 完整分析贮氢电极的 Nyquist 图,需要知道电极结构的相关数据. 在这里,我们仅仅对低频区与界面电子传递反应相关的半圆进行简单分析. 根据 Harrington 和 Conway 提出的法拉第阻抗概念^[11]. 金属电极上析氢反应的法拉第阻抗 Z_f (Y_f) 可表示为

$$Y_f = 1/Z_f = A + B/(j + C)$$

式中 $A = 1/R_{ct} = -F(\partial r_0/\partial \eta)$, 其中 $r_0 = v_1 + v_2$, v_1 和 v_2 代表 Volmer 和 Heyrosoky 反应的速度, R_{ct} 为电极界面电子转移的反应阻抗; $B = - (F^2/q) (\partial r_0/\partial \eta) (\partial r_1/\partial \eta)$, 其中 $r_1 = v_1 - v_2 - 2v_3$, v_3 表示 Tafel 反应的速度; $C = - (F/q) (\partial r_1/\partial \eta)$. 反应的等效电路为法拉第阻抗 Z_f 与双电层电容并联^[12], (对于固体电极,为了解释阻抗半圆的不规则,文献中引入 CPE—constant phase element 的概念进行修正^[13],由于涉及较为复杂的复数运算,这里我们作简化处理):其中 R_s 为溶液电阻. 根据这个模型,反应交流阻抗的 Nyquist 图由两个半圆组成. 当 $A \gg B/(j + C)$ 时,只能观察到一个半圆^[18]. 本文的实验结果符合一种特殊情况.

我们已经讨论过,贮氢电极上析氢反应是由 Volmer 和 Tafel 反应步骤混合控制. 在这种情况下,由单个反应的交换电流密度能计算总反应的交换电流密度: $1/i_0 = 1/i_{0V} + 1/i_{0T}$. 根据断电流法中测定的 i_{0V} 和 i_{0T} , 计算得出 $i_0 = 8.3 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$. 这和由极化曲线求得 $i_{0, \text{total}} = 50 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 相差甚大,说明在高超电势时,总反应的速度主要有单一基元反应—Volmer 反应步骤控制. 这与上述交流阻抗的测定结果是一致的,低频区的半圆反映了 H_2O 分子放电 (Volmer 反应) 特征. 这样,贮氢电极上析氢反应的法拉第阻抗可以简化为: $Z_f = 1/A = R_{ct}$.

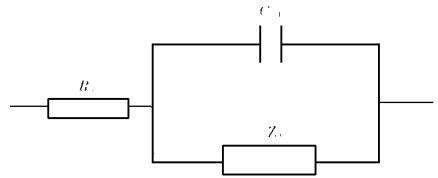


图 6 贮氢电极上析氢反应的等效电路

Fig. 6 The equivalent circuit for the HER on the hydrogen-storage alloy electrode

R_s : solution resistance; C_{dl} : double layer capacity; Z_f : Faradaic impedance

表 1 贮氢合金电极析氢反应的交流阻抗 Nyquist 图拟合参数值

Tab. 1 The parameters of the Nyquist plots simulation for the HER on the hydrogen-storage alloy electrode

η (mV)	R_{ct} (Ω)	R_p (Ω)	C_p (F)	C_{dl} (F)
40	2.1	0.05	11	0.18
80	1.8	0.03	28	0.19
120	1.3	0.02	38	0.15
160	1.0	0.01	52	0.16

为了得出 R_{ct} 和 C_{dl} , 我们采用文献[12]推导出的阻抗实部和虚部的解析式. 调整 R_{ct} 、 C_{dl} 和另外两个参数 R_p 、 C_p , 使计算的实部和虚部与测定的结果相符 (由于高频区不反映法拉第阻抗特征,对实部作必要的校正). 表 1 列出对图 5 阻抗模拟所得结果. 从表 1 的结果看, R_p 小、 C_{dl} 大, 不考虑它们对阻抗的影响 (根据以上分析,反应的等效电路简化为电化学阻抗 R_{ct} 和双电层电容 C_{dl} 的关联). 电化学阻抗随超电势的增大而减小. 根据 R_{ct} 估算出的交换电流密度与断电流法的测定值具有相同数量级 ($\sim 10^{-6} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$). 双电层电容 C_{dl} 随电极电位的变化不大,从 0.15 ~ 0.19 F, 和断电流法中得到的结果相差 20% 左右. 这一结果首先归结于贮氢电极

的多孔结构,在充放电过程中合金颗粒开裂粉化电极比表面增大,文献[19]报道镍氢电池中电极界面电容可以高达2 kF. 根据文献[12],在酸性溶液中,铂电极上析氢反应涉及表层溶解氢和表面吸附氢,导致界面双电层电容较高.

通过以上讨论,我们认为,贮氢电极上的析氢反应为 Volmer-Tafel 反应机理. 在断电流法中,超电势 在时间坐标上区分为 η_1 和 η_2 ,反映了 Volmer 和 Tafel 反应的极化特征. 析氢反应的速度由二者混合控制,在高超电势区,主要则由 Volmer 反应所控制. 反应的法拉第阻抗也同样取决于水分子在界面放电 Volmer 反应. 求得的交换电流密度 $i_{0V} = \sim 10^{-6} \text{ A cm}^{-2}$,说明贮氢电极在析氢反应中的活性与镍电极相当.

The Hydrogen Evolution Reaction on the Hydrogen-Storage Alloy Electrode

Lu Shigang* Li Qun Liu Qingguo Lu Chun Dang Bing

(Department of Physical Chemistry, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083)

Yang Hanxi

(Department of Chemistry, Wuhan University, Wuhan 430072)

Abstract The hydrogen evolution reaction was studied in 1 mol/L KOH solution on the hydrogen-storage alloy $\text{Mm}(\text{NiCoMnAl})_5$ electrode using open-circuit potential decay and ac impedance technique. The reaction was found to proceed by the Volmer (discharge) - Tafel (recombination) mechanism. The measured overpotential can be subdivided into two components η_1 and η_2 corresponding to the elementary Volmer and Tafel reaction. The Faradaic impedance was analyzed and characterized by the Volmer reaction. Then the exchange current density was evaluated. It was founded that the activity of hydrogen-storage alloy electrode for the hydrogen evolution reaction was similar to that of Ni electrode.

Key words Hydrogen-storage alloy electrode, Hydrogen evolution reaction, Overpotential, Faradaic impedance

References

- 1 查全性. 电极过程动力学导论(第二版). 北京:科学出版社,1985
- 2 Enyo M. Hydrogen electrode reaction on electrocatalytically active metals. The Comprehensive Treatise of Electrochemistry, Vol. 7. Conway B E. Editor, New York Plenum Press, 1983:241~300
- 3 Iwakura C, Matsuoka M, Kohno T, Mixing effect of metal oxides on negative electrode reaction in the nickel

- hydride battery. *J. Electrochem. Soc.*, 1994, 141:2 306
- 4 Inoue H, Yamataka K, Fukumoto Y et al. Kinetics of the hydrogen evolution reaction at various Zr-based laves-phase hydrogen-storage alloy electrodes. *J. Electrochem. Soc.*, 1996, 143:2 527
 - 5 Conway B E, Bai L. Determination of adsorption of OPD H species in the cathodic hydrogen evolution reaction at Pt in relation to electrocatalysis. *J. Electroanal. Chem.*, 1986, 198:149~175
 - 6 Conway B E, Bai L. Determination of the adsorption behavior of overpotential-deposited hydrogen-atom species in the cathodic hydrogen evolution by analysis of potential-relaxation transients. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, 1985, 81:1 841~1 862
 - 7 Machida K, Enyo M, Adachi G et al. The hydrogen electrode reaction characteristics of thin film electrodes of Ni-Based hydrogen storage alloys. *Electrochim. Acta*, 1984, 29:807~815
 - 8 Lasia A, Rami A. Kinetics of hydrogen evolution on nickel electrode. *J. Electroanal. Chem.*, 1990, 294:123~141
 - 9 Harrington D A, Conway B E. Kinetics theory of the open-circuit potential decay method for evolution of behavior of adsorbed intermediates—Analysis for the case of H₂ evolution reaction. *J. Electroanal. Chem.*, 1987, 221:1~21
 - 10 Maoka T, Enyo M. Hydrogen absorption by palladium electrode polarized in sulfuric acid solution containing surface active substances——. The cathodic region. *Electrochim. Acta*, 1981, 26(5):607~614
 - 11 Harrington D A, Conway B E. ac Impedance of Faradaic reactions involving electroadsorbed intermediates——. Kinetic theory. *Electrochim. Acta*, 1987, 32:1 703~1 712
 - 12 Bai L, Harrington D A, Conway B E. Behavior of overpotential-deposited species in Faradaic reaction——. ac impedance measurements on H₂ evolution kinetics at activated and unactivated Pt cathodes electrode. *Electrochim. Acta*, 1987, 32:1 713~1 731
 - 13 Cheong A K, Lasia A, Lessard J. Hydrogen evolution reaction at composite-coated Raney nickel electrodes in aqueous and aqueous-methanolic solutions. *J. Electrochem. Soc.*, 1993, 140:2 721~2 725
 - 14 Levie R D. On porous electrode in electrolyte solution. *Electrochim. Acta*, 1964, 9:1 231~1 245
 - 15 Candy J P, Fouilloux P, Keddah M et al. The pore texture of Raney-nickel determined by impedance measurements. *Electrochim. Acta*, 1982, 27:1 585~1 593
 - 16 Nobuhiro Kuriyama, Tetsuo Sakai et al. Characterization of metal hydride electrodes by means of electrochemical impedance spectroscopy, *J. of Alloys and Compounds*, 1993, 192:161~163
 - 17 Nobuhiro Kuriyama, Tetsuo Sakai et al. Electrochemical impedance spectra and deterioration mechanism of metal hydride electrode, *J. Electrochem. Soc.*, 1992, 139(7):L 72~L73
 - 18 Fournier J, Brossard L et al. Hydrogen evolution reaction in alkaline solution. *J. Electrochem. Soc.*, 1996, 143:919~926
 - 19 Kumar V. Ganesh, Munichandraiah N, Shukla A K. Electrode impedance parameters and internal resistance of a sealed nickel/ metal hydride cell, *J. Power Sources*, 1996, 63:203~208