

文章编号: 1006-3471(2004)02-0235-05

微包覆钴贮氢合金电极电化性能的研究

夏同驰*, 张胜利, 王树新, 黄 鯤, 田文增

(郑州轻工业学院材料与化工学院, 河南 郑州 450002)

摘要: 以化学镀钴方法微包覆处理贮氢合金, 用交流阻抗、循环伏安以及模拟电池充放电实验研究了该贮氢合金电极的电化学性能。结果表明, 贮氢合金经包覆钴后, 即可减小电极表面的电化学反应阻抗, 提高其催化活性, 并降低充放电过程的极化, 从而增大了电极的放电容量和充电效率。相关的电极过程为扩散控制。

关键词: 贮氢合金; 化学镀钴; 交流阻抗; 循环伏安

中图分类号: TM911

文献标识码: A

金属/氢化物镍电池以其性能价格比高、与环境友好等特点而受到世界各国的普遍重视。目前, 日本等世界发达国家及我国都已实现了产业化生产, 而且有着非常广阔的发展前景^[1]。但随着氢镍电池向高比容量、高比功率发展的同时, 电池的综合性能有待于进一步的提高^[1, 2]。而作为负极材料的贮氢合金电极, 则是影响电池综合性能的一个非常重要的因素。为提高贮氢合金电极的性能, 国内外电池工作者开展了大量的研究工作^[3], 其中对合金表面进行微包覆处理乃为改善电极性能的一种有效的手段^[4, 5]。目前, 有关贮氢合金微包覆的研究主要集中在微包覆铜和微包覆镍方面^[2]。大量研究表明, 钴元素对贮氢合金性能的改善有着明显的作用, 但至今使用钴元素一般都是以合金组分形式掺杂^[2]。Bala 等^[2]曾提出贮氢合金化学镀钴方法, 其结果表明, 微包覆钴后明显提高贮氢合金电极的容量和循环寿命。但该方法需于镀前用 PbCl_2 及 SnCl_2 对合金作活化和敏化处理, 以致难免成本高, 且对环境有污染。本文建立一种仅经稀酸预处理就可将贮氢合金施行化学镀钴的方法, 并对镀后合金的电化学性能进行了研究。

1 实验部分

1.1 贮氢合金粉末表面化学镀钴

采用 AB_5 型贮氢合金粉(上海产), 镀前先用 $0.7 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$ 对该合金粉表面进行活化处理 10 min, 然后用蒸馏水反复冲洗。将活化好的贮氢合金粉放入化学镀钴溶液($\text{pH} = 9$)中于 90 °C 下施镀 1 h 之后, 自然干燥备用。

收稿日期: 2003-10-19, 修订日期: 2004-01-17

* 通讯联系人, Tel: (86-371) 3556333, 3556194, E-mail: xiatongchi@sina.com

河南省科技攻关项目(0224380001)资助

1.2 充放电性能测试

将包覆钴与未包覆钴的贮氢合金粉末分别与镍粉按一定比例混合均匀,加入适量的 PTFE 乳液调成膏状,均匀地涂在发泡镍基体上,干燥后压制成型.以氧化镍电极作正极,该正极容量大于负极容量,将两片正极包在负极两侧夹紧,放入开口玻璃电解池中,组成模拟电池.

电解液为 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KOH} + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ LiOH}$ 水溶液,参比电极为同溶液的 Hg/HgO 电极,以 0.2C 恒流充电 7.5 h , 0.2C 恒流放电至 -0.4 V (vs. Hg/HgO 电极).

1.3 贮氢合金电极交流阻抗及循环伏安测试

实验体系为三电极体系,辅助电极为铂电极,参比电极为 Hg/HgO 电极,电解液为 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KOH}$ 溶液.测试仪器为 CHI660A 电化学工作站.循环伏安扫描电位范围为 $-0.2 \sim -1.2 \text{ V}$ (vs. Hg/HgO 电极),测试前先以 $100 \text{ mV}/\text{s}$ 的扫速将包覆钴或未包覆钴贮氢合金电极活化 20 次.交流阻抗实验测试频率范围为 $0.5 \sim 1000\text{Hz}$. 电位置于该电极稳定电位附近 $\pm 5 \text{ mV}$.

2 结果与讨论

2.1 交流阻抗图谱

图 1 为贮氢合金经过 0.2C 恒流充放电 10 次活化后,再放电调整至放电深度为 50% 电极的交流阻抗图谱.图中的半圆对应于贮氢合金电极表面的电化学反应^[5],半圆直径为该电极表面电化学反应的阻抗 R_r .用非线性最小二乘法拟合实验数据得出:包覆钴和未包覆钴的贮氢合金电极的电化学反应阻抗分别为 $R_r = 0.495$ 和 $R_r = 1.876$.显然,贮氢合金经表面包覆钴后,电极表面的电化学反应阻抗随之减小,从而提高了电极表面的催化活性,加快了电化学反应速率,这就有利于充放电过程中减小电极的极化,提高容量.

2.2 循环伏安特性

图 2 示出贮氢合金电极的循环伏安曲线.如图所示,CV 曲线的阳极分支出现了氢的氧化

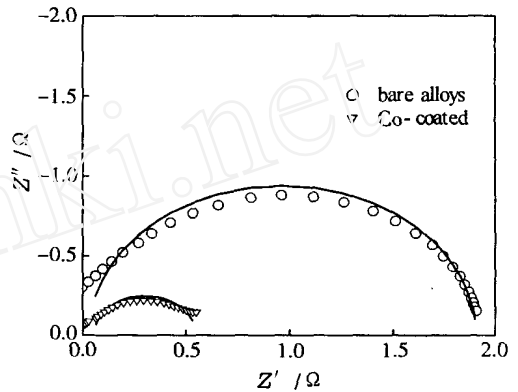


图 1 MH 电极在放电深度为 50% 时的电化学阻抗图谱

Fig. 1 The EIS of hydrogen storage alloys at 50% discharge state
point: experimental data, curve: stimulated data

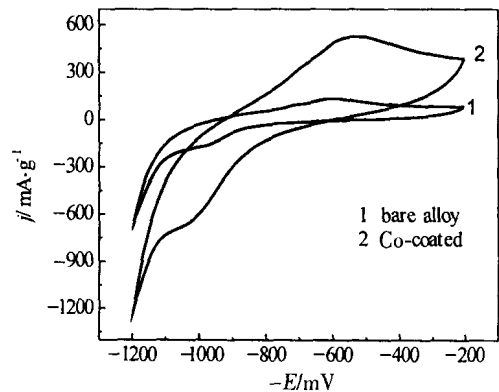


图 2 MH 电极在 $6 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KOH}$ 溶液中的 CV 曲线

Fig. 2 Cyclic voltammogram of MH electrode in $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KOH}$ solution, sweep rate $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

峰,这对应于电极的放电过程.而且对包覆钴的贮氢合金电极,其氧化峰面积和峰值电流都远远大于未包覆的贮氢合金电极.

贮氢合金电极的放电过程即氢的氧化过程,通常认为应包括两个连续步骤,一是氢从合金内部向电极表面扩散,二是氢在电极表面的电化学反应.

图 3 分别示出包覆钴(a)与未包覆(b)的贮氢合金电极于不同扫速下的循环伏安曲线.由图可见,该阳极峰电流 I_p 及峰电量随扫速而变,峰电量 Q 表示氢的氧化电量. Q 与扫速 v 的关系可表示为:

$$Q = \int_{t_1}^{t_2} i dt = \int_{v_1}^{v_2} \frac{i}{v} dv$$

依图 3(a,b) 数据计算,结果如表 1 所列:

表 1 贮氢合金电极循环伏安特性

Tab.1 Cyclic voltammerty characteristic of MH electrodes

Scan. rate	Co-coated		Bare alloys	
	Q/C	I_p/mA	Q/C	I_p/mA
10	9.17	238.61		
20	6.89	325.72	2.84	82.52
50	4.44	528.45	1.90	133.75
100	3.84	837.30	1.44	204.10
200	2.46	1127.24	1.01	315.73

从表 1 看出,随扫速的加快,阳极峰电量 Q 减小,峰电流 I_p 增大.这是因为反应速率随扫速增加而加快,但由于氢从合金内部扩散到电极表面的滞后,导致峰电量减小.如以表 1 峰电量 Q 对扫速 v 作图(见图 4),再经非线性最小二乘法拟合,可得 $Q \sim v$ 关系式如下:

包覆钴电极 $Q = 26.7 v^{-0.45}$ (1)

未包覆电极 $Q = 7.4 v^{-0.34}$ (2)

若电极过程为扩散控制,则峰电量 Q 应与扫速 v 的 0.5 次方成反比^[6].而按式(1)和式(2),则对未包覆的贮氢合金电极并不具备完全由扩散控制的特征.这从图 4 也可看到,其峰电量 Q 随扫速 v 的变化也较缓慢,因此可以认为电极过程很可能由电子转移和扩散过程混合控制.而对于包覆钴的贮氢合金电极,峰电量 Q 随扫速 v 的加快而迅速降低(如图 4),式(1)的方次接近于 -0.5.因此,该电极过程当以扩散控制为主.这也进一步说明了包覆钴后的贮氢合金明显地加快了电极表面的电子转移步骤,从而使扩散过程成为控制步骤.

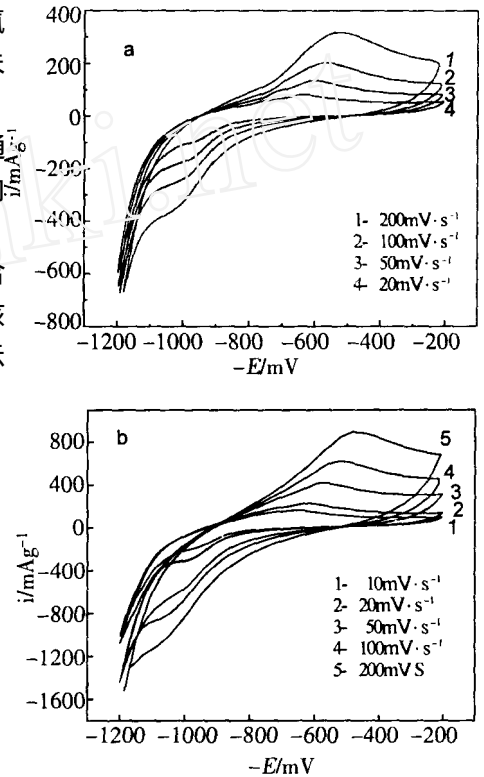


图 3 MH 电极在 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KOH}$ 溶液中不同扫速下的循环伏安曲线

Fig.3 Cyclic voltamogram of MH electrode in $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KOH}$ solution at different sweep rate

a) bare alloys, b) Co-coatede

2.3 充放电性能

图 5 为贮氢合金电极的充放电曲线. 由图可知, 包覆钴的贮氢合金电极较之未包覆, 其放电平台电压明显上升, 放电的时间也相对延长, 而充电平台电压则明显下降, 这就提高了该电极的比容量, 比能量以及输出效率. 此结果可从以上的原因分析得到解释.

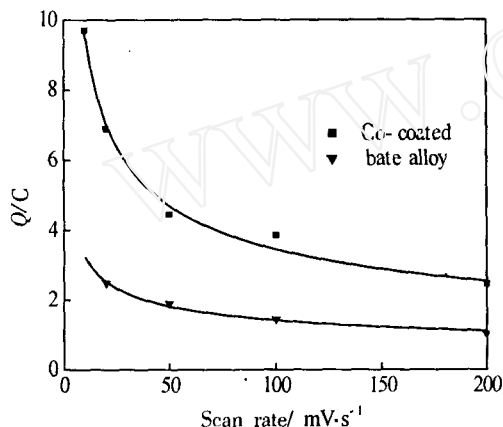


图 4 MH 电极循环伏安曲线阳极峰电量 (Q) 随扫速变化的关系

Fig. 4 variance of the peak charge capacity (Q) with scan rate for MH anode

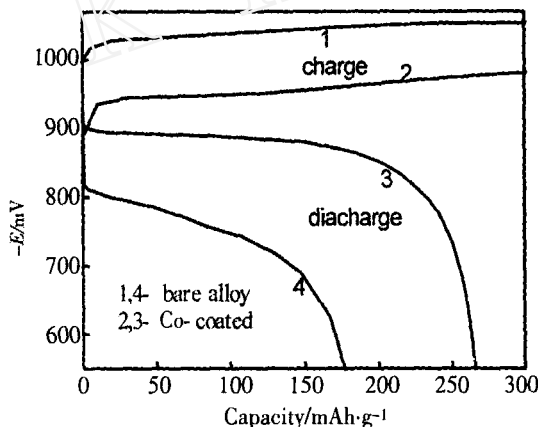


图 5 贮氢合金电极 0.2C 充放电曲线

Fig. 5 The charge/ discharge curves of hydrogen storage alloys at 0.2C

3 结论

化学覆钴贮氢合金可明显加快该电极表面的电子转移步骤, 提高电极的电化学反应活性; 这对改善贮氢合金电极的充放电性能, 包括提高电极的比能量, 比容量和输出效率有着明显的作用. 并且, 该化学镀钴方法不使用贵金属, 降低了成本, 有很好的应用前景.

Study on Electrochemical Performance of Electroless Cobalt Coating for Microencapsulation of Hydrogen Storage Alloys

XIA Tong-chi^{*}, ZHANG Sheng-li, WANG Shu-xin, HUANG Kun, TIAN Wen-zeng
(Material and chemical engineering college, Zhengzhou University of Light Industry,
Zhengzhou 450002, China)

Abstract : The chemical cobalt plating method is used to treat on the hydrogen storage alloys. Effect of the surface treatment on the electrochemical performance of MH eletrodes was investigated by carrying out experimental methods of CV, AC and charge/ discharge cycle tests. The re-

sults showed that after microencapsulation with cobalt , the impedance of electrochemical reaction on the surface and polarization during charge/ discharge process was markedly decreased ; and the electrocatalytic activity on the surface , discharge capacity ,charge efficiency was improved. It was also indicated that the anode reaction of MH electrode treated was controlled by diffusion process.

Key words : Hydrogen storage alloys , Chemical cobalt microencapsulating , Electrochemical impedance spectra , Cyclic voltammetry

References :

- [1] Yu Cheng-zhou ,Lai Wei-hua. Current situation and development direction of MH/ Ni battery [J]. Battery , 2001 ,31(2) :58.
- [2] Bals S. Haran ,Branko N P , Ralph E W. Studies on electroless cobalt coatings for microencapsulation of hydrogen storage alloys[J]. J. Electrochem. Soc. 1998 ,145(9) :3 000.
- [3] Xia Xi. The fifty years of chemical power sources in China () [J]. Battery Bimonthly , 2000. 30(5) : 192.
- [4] Chen Wei-xiang , Chen Yun , Pan Hong-ge etal. Surface treatments of hydrogen storage alloy charge-discharge performances of Ni/ MH battery[J]. Acta Physico-chimica Sinica , 1998. 14(8) : 742.
- [5] Sun chun-men , Guo He-tong , Tang Zhi-yuan. Surface treatment of hydrogen storage alloys [J]. Chinese Rare Earths , 1999 ,20(8) : 57.
- [6] Chen Wei-xiang. Study on cyclic voltammetry and electrochemical impedance of hydrogen storage alloy electrode[J]. Chinese Journal of Power Sources ,2000 ,24(4) : 200.