

文章编号:1006-3471(2001)04-0445-07

恒电位阶跃法研究贮氢合金 $\text{MnNi}_{3.75}\text{Co}_{0.65}\text{Mn}_{0.4}\text{Al}_{0.2}$ 中氢的扩散行为

原鲜霞*,徐乃欣

(中国科学院上海冶金研究所,上海 200050)

摘要: 本文用恒电位阶跃法研究了不同放电深度(DOD)和不同温度下贮氢合金 $\text{MnNi}_{3.75}\text{Co}_{0.65}\text{Mn}_{0.4}\text{Al}_{0.2}$ 中氢的扩散行为. 结果表明:室温下该合金中氢的扩散系数随 DOD 的增大而增大,在 50%DOD 的该合金中,氢的扩散系数随温度的升高而增大,扩散活化能为 19.87 kJ/mol.

关键词: 贮氢合金;氢的扩散系数;恒电位阶跃法

中图分类号: O 646

文献标识码: A

MH/Ni 电池由于具有高比能量、可高倍率充放电、耐过充放电能力强、循环寿命长以及无记忆效应、无污染、免维护、使用安全等特点而引起了人们的极大兴趣. 国内外学者在有关方面已经做了大量的研究工作,普遍认为, MH/Ni 电池中贮氢合金电极的性能不仅与电极/溶液界面电化学动力学有关,而且在很大程度上受贮氢合金中氢扩散行为的影响^[1]. 表征扩散行为的一个重要参数是扩散系数^[2],要深入研究贮氢合金电极以及 MH/Ni 电池免不了研究贮氢合金中氢的扩散系数.

本文应用恒电位阶跃法研究了贮氢合金 $\text{MnNi}_{3.75}\text{Co}_{0.65}\text{Mn}_{0.4}\text{Al}_{0.2}$ 中氢的扩散系数随其放电深度及环境温度的变化,并用测得的数据估算了在 50%DOD 的该合金中,氢扩散的活化能.

1 实验

$\text{MnNi}_{3.75}\text{Co}_{0.65}\text{Mn}_{0.4}\text{Al}_{0.2}$ 贮氢合金用纯度不低于 99.9% 的富镧混合稀土和 Ni、Co、Mn、Al 等金属按比例混合后于中频真空感应炉中熔炼制得. 为了保证合金的均匀性,熔炼过程中翻身重熔 5 次. 铸锭经机械破碎后用目数相近的两个筛子筛分,所得贮氢合金粉末,用英国 Malvern 公司的激光粒度仪 Mastersizer2000 测得其平均粒径(直径)为 125.2 μm . 取上述合金粉 0.3 g 与纯镍粉(T255,加拿大 INCO 公司)1.2 g 混匀后在 1.8×10^8 Pa 下压到泡沫镍的两侧,制得直径 15 mm、厚 1.68 mm 的贮氢合金电极.

电化学实验在三电极电解池中进行. 其中, $\text{MnNi}_{3.75}\text{Co}_{0.65}\text{Mn}_{0.4}\text{Al}_{0.2}$ 贮氢合金电极为工作

收稿日期:2000-12-25, 修订日期:2001-03-30

* 通讯联系人 Tel:021-62511070-8803, Fax:021-62254273, E-mail:yuanxx@itsvr.sim.ac.cn

电极,辅助电极为容量远大于贮氢合金电极的烧结镍电极,Hg/HgO(6 mol/L KOH)电极作参比电极,6 mol/L KOH溶液作电解液.实验所用仪器为美国 EG&G公司的 M273A 恒电位/恒电流仪,所用软件为该公司的 M270.

经过活化的贮氢合金电极在室温(~ 25)下以 60 mA/g 的电流充电 7.5 h,搁置 10 min 后以相同的电流放电,经一定的时间达到相应的放电深度 DOD(定义见式(1)),稳定 2 h 后再将电位阶跃一定的幅值并记录阶跃后的响应电流随时间的变化.或者,活化后的贮氢合金电极先在室温下以 60 mA/g 的电流充放电并达到 50%DOD,然后再转移到相应的测试温度,待其电位稳定后再阶跃一定的幅值并记录响应电流随时间的变化.

$$\text{DOD} = \frac{i_d t_d}{Q} \times 100\% \quad (1)$$

式(1)中, Q 为贮氢合金电极活化后达到的稳定容量(C), i_d 和 t_d 分别为放电电流(A)和放电时间(s).

2 结果与讨论

2.1 电位阶跃幅值的选择

文献中用于测定贮氢合金中氢扩散系数的恒电位阶跃法,其电位阶跃的幅值选择各不相同^[2~7],Yang-Li 等^[8]特别强调了阶跃幅值选择的重要性.他们认为,在保证电极表面的电化学反应足够快以至于扩散成为整个电极过程的控制步骤前提下,较小的电位阶跃幅值有利于扩散系数的准确求解,过大的阶跃幅值不仅使被测系统的状态发生较大的偏移而且有可能导致副反应发生,但如果阶跃幅值过小则可能使响应电流很快降低到噪音水平.所有这些都会导致实验结果不准确性.为此,本文首先比较了不同的电位阶跃幅值对放电态(100%DOD)贮氢合金电极响应电流的影响.

图 1 分别示出,放电态贮氢合金电极的电位分别阶跃 +10 mV、+20 mV、+50 mV、+80 mV 和 +100 mV 后的电流-时间响应曲线.可以看出,当阶跃幅值为 +10 mV 或 +20 mV 时,阶跃后的响应电流很快降低到噪音的水平;当阶跃幅值为 +80 mV 或 +100 mV 时,响应电流几乎相等,说明此时扩散到电极表面的氢全部被氧化,且电极表面氢的浓度为 0;阶跃幅值为 +50 mV,响应电流比较适中,此际,从电极内部扩散过来的氢虽在电极表面全被氧化,但

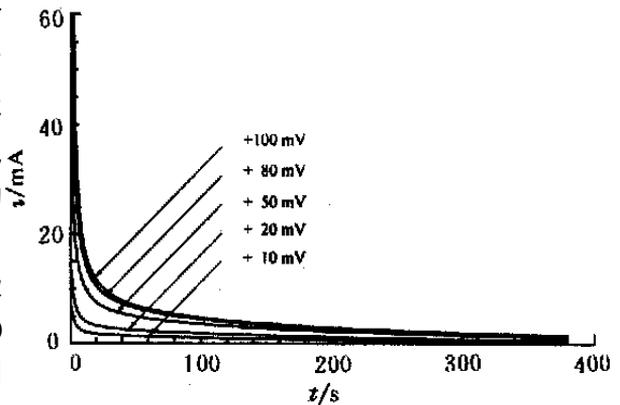


图 1 100%DOD 的 $\text{MnNi}_{3.75}\text{Co}_{0.65}\text{Mn}_{0.4}\text{Al}_{0.2}$ 贮氢合金电极在电位阶跃不同幅值后的电流-时间响应曲线

Fig. 1 Current-time responses of $\text{MnNi}_{3.75}\text{Co}_{0.65}\text{Mn}_{0.4}\text{Al}_{0.2}$ hydrogen storage alloy electrode with 100%DOD after application of potential step with various amplitudes

电极表面氢的浓度并不为 0. 本文研究即以 +50 mV 作为电位阶跃幅值.

2.2 扩散系数计算公式的比较

假设贮氢合金颗粒为大小均一的圆球, 则其电极在恒电位阶跃初期和阶跃后期的响应电流可以分别表示为^[2]:

$$\text{阶跃初期: } i = -nFS D (C_o - C_s) \times \left[\frac{1}{\sqrt{Dt}} + \frac{1}{r} \right] \quad (2)$$

$$\text{阶跃后期: } \log i = \log \left[\pm \frac{6FD}{dr^2} (C_o - C_s) \right] - \frac{2D}{2.303r^2} t \quad (3)$$

式(2)、(3)中, i 为响应电流 (A), n 为反应过程中的电子转移数, F 为法拉第常数 (96 485 C/mol), S 为电化学活性表面积 (cm^2), D 为氢的扩散系数 (cm^2/s), C_o 和 C_s 分别为电极中氢的初始浓度和电位阶跃后恒电位下电极表面氢的浓度 (mol/cm^3), 可由库仑滴定曲线 (开路电位随氢含量的变化关系曲线) 测得, r 为合金颗粒的半径 (cm), d 为扩散层厚度 (cm), t 为时间 (s), \pm 号中 + 号表示放电, - 号表示充电.

式(2)给出, 响应电流在阶跃初期与时间平方根的倒数成线性关系, 在合金颗粒粒径已知的情况下, 由该直线的斜率和截距即可求出扩散系数 D ; 式(3)表明, 阶跃后期响应电流对数随时间成直线变化, 在合金颗粒半径已知情况下, 由直线斜率即可求出扩散系数 D .

据图 1 所给数据重新绘制 $i \sim t^{1/2}$ 及 $\log i \sim t$ 变化曲线, 如图 2 和图 3 所示, 可以看出, 放电态的贮氢合金电极在电位阶跃初期和后期其响应电流随时间的变化基本上分别符合式(2)和式(3)所描述的线性关系. 由

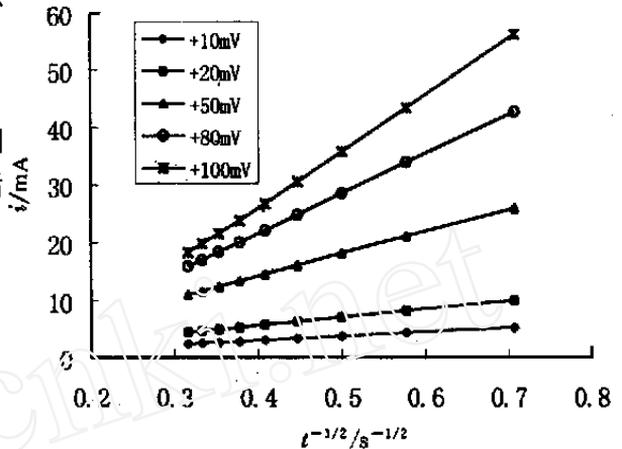


图 2 100 % DOD 的 $\text{MnNi}_{3.75}\text{Co}_{0.65}\text{Mn}_{0.4}\text{Al}_{0.2}$ 贮氢合金电极在恒电位阶跃初期的电流-时间响应线

Fig. 2 Short-time plot of current-time response of $\text{MnNi}_{3.75}\text{Co}_{0.65}\text{Mn}_{0.4}\text{Al}_{0.2}$ hydrogen storage alloy electrode with 100 % DOD after application of potential step with various amplitudes

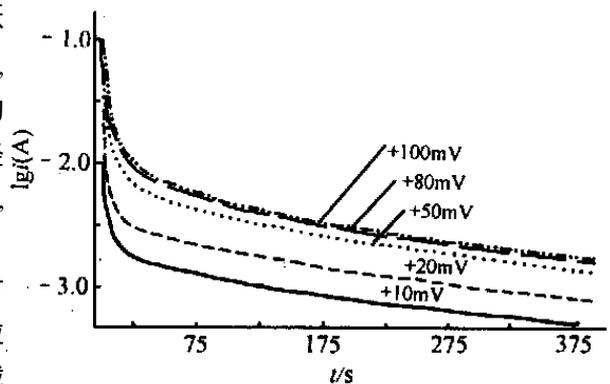


图 3 100 %DOD 的 $\text{MnNi}_{3.75}\text{Co}_{0.65}\text{Mn}_{0.4}\text{Al}_{0.2}$ 贮氢合金电极在恒电位阶跃后期的电流-时间响应曲线

Fig. 3 Long-time plot of the current-time response of $\text{MnNi}_{3.75}\text{Co}_{0.65}\text{Mn}_{0.4}\text{Al}_{0.2}$ hydrogen storage alloy electrode with 100 % DOD after application of potential step with various amplitudes

此求得的氢的扩散系数列于表 1.

表 1 100 %DOD 的贮氢合金 $\text{MnNi}_{3.75}\text{Co}_{0.65}\text{Mn}_{0.4}\text{Al}_{0.2}$ 中氢的扩散系数

Tab. 1 Hydrogen diffusion coefficient in hydrogen storage alloy $\text{MnNi}_{3.75}\text{Co}_{0.65}\text{Mn}_{0.4}\text{Al}_{0.2}$ with 100 %DOD

Potential step amplitude/ mV	$D/\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	
	By equation(2)	By equation(3)
+ 10	6.80×10^{-11}	1.16×10^{-8}
+ 20	3.63×10^{-10}	1.19×10^{-8}
+ 50	1.05×10^{-8}	1.28×10^{-8}
+ 80	9.30×10^{-8}	1.30×10^{-8}
+ 100	2.16×10^{-7}	1.36×10^{-8}

从表 1 可以看出,当用阶跃初期的响应电流公式(式(2))求解 D 时,阶跃幅值的大小对测试结果影响很大,如幅值为 + 100 mV 时的测试值比幅值为 + 10 mV 时的大 4 个数量级;而当利用阶跃后期的式(3)求解时,则阶跃幅值对测试结果的影响甚小,如表所见,各不同阶跃幅值下所测得的 D 大体接近,况且,跃幅值为 + 50 mV 时,由以上 2 个公式求得的结果相差不大;阶跃幅值小于或大于 + 50 mV 时,两者相差分别达到 2 ~ 3 个数量级和 7 ~ 15 倍. Tatau Nishina 等^[2,7]在用恒电位阶跃法研究 Pd 和 LaNi_5 颗粒中氢的扩散行为时,也得到过类似结果,并认为在阶跃初期较短的时间内氢的扩散层主要建立在合金颗粒的表面,由于表面粗糙程度的影响,实测的响应电流远大于光滑表面电极的响应电流,而且阶跃幅值越大这种影响越大. 而在阶跃后期,氢的扩散层已经扩展到合金颗粒的内部,响应电流受合金表面粗糙程度的影响减小. Mingming Geng 等^[4]曾讨论了用恒电位阶跃法研究贮氢合金中氢的扩散系数时,其阶跃初期和阶跃后期响应电流两个关系式的适用性. 指出阶跃初期的响应电流主要是界面双层电容的充电电流,阶跃后期的响应电流才是扩散过程的体现. 但是,以上两种说法都只能解释阶跃幅值大于 + 50 mV 时,应用式(2)产生较大的偏差,而不能解释阶跃幅值小于 + 50 mV 时,应用式(3)出现结果偏大的现象. 这种差别的真正原因还有待

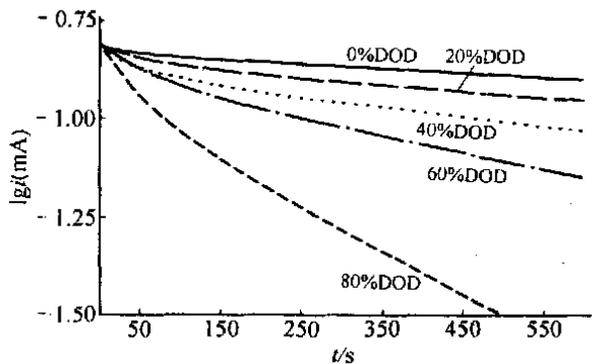


图 4 室温下不同放电深度的 $\text{MnNi}_{3.75}\text{Co}_{0.65}\text{Mn}_{0.4}\text{Al}_{0.2}$ 贮氢合金电极在电位阶跃 + 50 mV 后的电流-时间响应曲线

Fig. 4 Current-time responses of $\text{MnNi}_{3.75}\text{Co}_{0.65}\text{Mn}_{0.4}\text{Al}_{0.2}$ hydrogen storage alloy electrode with various DOD after application of a potential step of + 50 mV at room temperature

而且阶跃幅值越大这种影响越大. 而在阶跃后期,氢的扩散层已经扩展到合金颗粒的内部,响应电流受合金表面粗糙程度的影响减小. Mingming Geng 等^[4]曾讨论了用恒电位阶跃法研究贮氢合金中氢的扩散系数时,其阶跃初期和阶跃后期响应电流两个关系式的适用性. 指出阶跃初期的响应电流主要是界面双层电容的充电电流,阶跃后期的响应电流才是扩散过程的体现. 但是,以上两种说法都只能解释阶跃幅值大于 + 50 mV 时,应用式(2)产生较大的偏差,而不能解释阶跃幅值小于 + 50 mV 时,应用式(3)出现结果偏大的现象. 这种差别的真正原因还有待

于进一步探讨. 考虑到特定状态下贮氢合金中氢的扩散速度应该是大体一定的, 扩散系数的测试结果不应随阶跃幅值的变化而有数量级的变化, 我们认为利用阶跃后期的式 (3) 求贮氢合金中氢的扩散系数较为合理.

2.3 贮氢合金 $\text{MnNi}_{3.75}\text{Co}_{0.65}\text{Mn}_{0.4}\text{Al}_{0.2}$ 中氢扩散系数的测定

图 4 示出室温下不同放电深度的贮氢合金电极在电位阶跃 + 50 mV 后的电流-时间响应曲线. 如图可见, 当时间大于 250 s 时, 响应电流对数随时间的变化成一直线. 由该直线的斜率求得的贮氢合金中氢的扩散系数与其放电深度的关系见图 5, 可以看出, $\text{MnNi}_{3.75}\text{Co}_{0.65}\text{Mn}_{0.4}\text{Al}_{0.2}$ 中氢的扩散系数随着 DOD 的增大而增大. 这是因为放电深度较低时, 电极中氢的浓度较大, 而且多数以金属氢化物的形式存在, 氢在扩散前必须从吸收态转变为吸附态 (即电极中的活性物质从相的金属氢化物转变为相的固溶体). 此外, 合金中要有足够多的可存放氢的金属原子间空位以保证氢在其中顺利扩散. 但当放电深度较低时, 电极中较高的氢浓度却使得可存放氢的空位相对减少, 此时, 氢的扩散一方面受到相变过程的影响, 另一方面还受到较少的可存氢的空位的制约. 当放电深度较高时, 电极中氢的浓度很小, 其中可存放氢的空位很多, 而且此时电极中的氢主要以固溶体的形式存在, 氢不必经历相变就可以顺利扩散, 所以合金中氢的扩散受上述两个因素的影响很小甚至根本不受其影响, 从而扩散系数也就较大.

50 %DOD 的贮氢合金电极于各个温度下恒电位阶跃 + 50 mV 后的电流-时间响应曲线

即如图 6 所示. 如图, 当 $t > 250$ s 时, $\log i$ 与 t 成直线关系. 由该直线的斜率求得的氢的扩散系数与温度的关系见图 7. 可以看出, 该合金中氢的扩散系数 D 随温度的升高而增大, 而且 D 的自然对数与温度的倒数基本上也成直线关系. 根据 Arrhenius 公式求得, 该贮氢合金中氢扩散

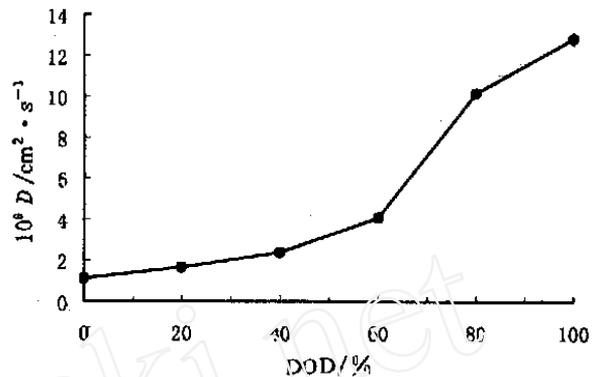


图 5 室温下贮氢合金 $\text{MnNi}_{3.75}\text{Co}_{0.65}\text{Mn}_{0.4}\text{Al}_{0.2}$ 中氢的扩散系数与其放电深度的关系

Fig. 5 DOD dependence of hydrogen diffusion coefficient in hydrogen storage alloy $\text{MnNi}_{3.75}\text{Co}_{0.65}\text{Mn}_{0.4}\text{Al}_{0.2}$ at room temperature

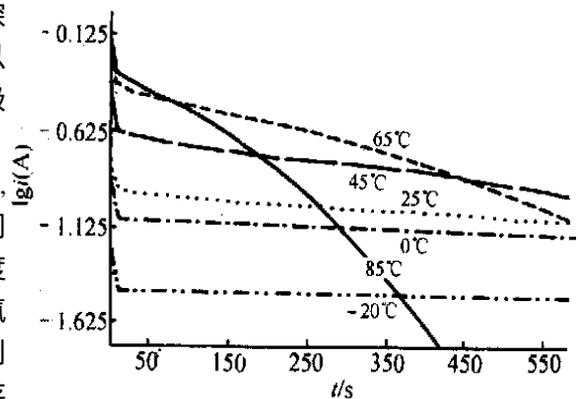


图 6 50 %DOD $\text{MnNi}_{3.75}\text{Co}_{0.65}\text{Mn}_{0.4}\text{Al}_{0.2}$ 贮氢合金电极于各不同温度下电位阶跃 + 50 mV 后的电流-时间响应曲线

Fig. 6 Current-time responses of $\text{MnNi}_{3.75}\text{Co}_{0.65}\text{Mn}_{0.4}\text{Al}_{0.2}$ hydrogen storage alloy electrode with 50 %DOD after application of a potential step of 50 mV at various temperatures

的活化能为 19.87 kJ/mol.

上述结果与 Chiaki Iwakura^[6]所测得的 $MmNi_{4.2}Al_{0.5}M_{0.3}$ ($M = Cr, Mn, Fe, Co, Ni$)合金中氢的扩散系数随氢含量的增加而减小及氢的扩散活化能为 19.9 kJ/mol 相当吻合.

3 结 论

(1) 恒电位阶跃法求贮氢合金中氢的扩散系数时,宜采用阶跃后期的 $\log i \sim t$ 变化公式.

(2) 室温下,贮氢合金 $MINi_{3.75}Co_{0.65}Mn_{0.4}Al_{0.2}$ 中氢的扩散系数随其放电深度的增大而增大.

(3) 50 %DOD 的贮氢合金 $MINi_{3.75}Co_{0.65}Mn_{0.4}Al_{0.2}$ 中氢的扩散系数随温度的升高而增大,其中氢扩散的活化能为 19.87 kJ/mol.

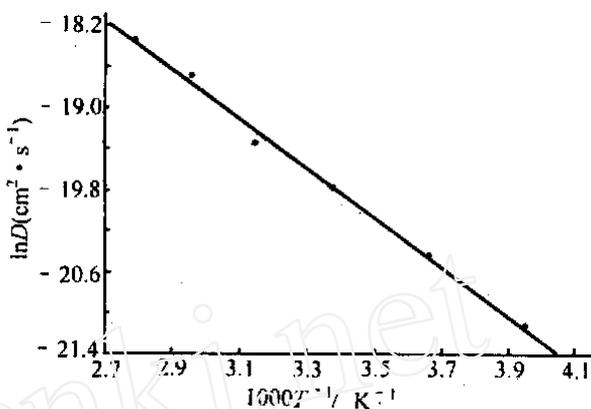


图 7 50 %DOD $MINi_{3.75}Co_{0.65}Mn_{0.4}Al_{0.2}$ 的贮氢合金中氢的扩散系数与温度的关系

Fig. 7 Temperature dependence of hydrogen diffusion coefficient in hydrogen storage alloy $MINi_{3.75}Co_{0.65}Mn_{0.4}Al_{0.2}$ with 50 %DOD

Study of Hydrogen Diffusion Behavior in Hydrogen Storage Alloy $MINi_{3.75}Co_{0.65}Mn_{0.4}Al_{0.2}$ with Potential Step Method

YUAN Xian-xia *, XU Nai-xin

(Shanghai Institute of Metallurgy, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

Abstract : Potential step method was employed to study the hydrogen diffusion behavior in hydrogen storage alloy $MINi_{3.75}Co_{0.65}Mn_{0.4}Al_{0.2}$ with various depth of discharge (DOD) at ambient temperature and with 50 %DOD at various temperatures. It was found that hydrogen diffusion coefficient in the hydrogen storage alloy increases with the increase in DOD at ambient temperature. and for the alloy with 50 %DOD, the hydrogen diffusion coefficient increases with the increase in temperature and the activation energy for hydrogen diffusion in the alloy is 19.87 kJ/mol.

Key words : Hydrogen storage alloy, Hydrogen diffusion coefficient, Potential step method

References :

[1] Van Rijswijk M H J. Hydride for Energy Storage[M] Oxford: Pergamon Press, 1978. 261.

- [2] Tatsuo Nishina, Hironori Ura, Isamu Uchida. Determination of the chemical diffusion coefficients in metal hydride particles with a microelectrode technique[J]. J. electrochem. Soc, 1997, 144: 1 273.
- [3] Miyamura H, Kuriyama N, Sakai T, et al. Hydrogen diffusion in amorphous LaNi_2H_x thin film[J]. J. alloys and compounds, 1993, 192: 188.
- [4] Mingming Geng, Jianmen Han, Fengfeng, et al. Electrochemical measurements of a metal hydride for the Ni/MH battery[J]. Int. J. Hydrogen Energy, 1999, 25: 203.
- [5] Cai Chenxin, Zhao Dongjiang, Wang Baochen. Study of the diffusion behavior of hydrogen in hydrogen storage alloy[J]. Chinese J. Power Sources, 1993, 17(5): 9.
- [6] Chiaki Iwakura, Takafumi Oura, Hiroshi Inoue, et al. Effect of alloy composition on hydrogen diffusion in the AB_5 -type hydrogen storage alloys[J]. J. Electroanal. Chem., 1995, 398: 37.
- [7] Hironori Ura, Tasuo Nishina, Isamu Uchida. Electrochemical measurements of single particles of Pb and LaNi_5 with a microelectrode technique[J]. J. Electroanal. Chem., 1995, 396: 169.
- [8] Li Yang, Cheng Yang-Tse. Hydrogen diffusion and solubility in Palladium thin films[J]. Int. J. Hydrogen Energy, 1996, 21(4): 281.