

文章编号:1006-3471(2001)03-0321-05

# 电化学阻抗法测定金属氢化物电极 中氢的扩散系数

原鲜霞\*, 徐乃欣

(中国科学院上海冶金研究所, 上海 200050)

**摘要:** 应用电化学阻抗法测定了不同荷电状态(SOC)和不同温度下  $\text{MINi}_{3.75}\text{Co}_{0.65}\text{Mn}_{0.4}\text{Al}_{0.2}$  金属氢化物电极中氢的扩散系数. 结果表明: 室温下该电极中氢的扩散系数随其荷电量的增大而减小, SOC 为 50 % 时氢的扩散系数随温度的升高而增大, 相应的氢扩散活化能为 35 kJ/mol.

**关键词:** 金属氢化物电极; 氢的扩散系数; 电化学阻抗法

**中图分类号:** O 646

**文献标识码:** A

与铅酸电池、镉镍电池相比, 金属氢化物镍电池(MH/Ni 电池)由于具有比能量高、可高倍率充放电、循环寿命长、免维护、无污染等一系列的优点而成为国内外竞相开发的热点. MH/Ni 电池中, 金属氢化物电极的性能不仅与合金的组成、制备方法、粒度及电极本身的制备方法有关, 而且与充放电过程中电极/溶液界面的电化学过程和合金中氢的扩散有很大的关系. 一般认为, 合金中氢的扩散是整个电极过程的控制步骤. 由于氢的扩散系数越大电极性能越好. 因而, 在金属氢化物电极及 MH/Ni 电池的研究中, 氢扩散系数的测定是一个重要方面.

迄今, 国内外学者已经用各种电化学方法对金属氢化物电极中氢的扩散系数进行了大量研究, 主要包括: 恒电位/恒电流间歇滴定法、恒电位阶跃法、恒电流放电法、脉冲电流法、电化学渗氢法和电化学阻抗法. 应用电化学阻抗法测定固相体系中物种的扩散系数时可以分为两种方法, 即根据扩散阻抗的过渡区和 Warburg 阻抗或修正的 Warburg 阻抗进行解析求取. 其中, 前者曾分别被 Bala S. Haran 等<sup>[1]</sup>和 N. Cui 等<sup>[2]</sup>用于求  $\text{LaNi}_{4.27}\text{Sn}_{0.24}$  和  $\text{Mg}_2\text{Ni}$  金属氢化物电极中氢的扩散系数. 但是, 尚未见过用 Warburg 阻抗或修正的 Warburg 阻抗求金属氢化物电极中氢扩散系数的报导. 本文首先测定了不同荷电状态和不同温度下的  $\text{MINi}_{3.75}\text{Co}_{0.65}\text{Mn}_{0.4}\text{Al}_{0.2}$  金属氢化物电极的电化学阻抗谱, 然后又用修正的 Warburg 阻抗求出了其中氢的扩散系数, 并用求得的结果估算了 50 % SOC 的该电极中氢扩散的活化能.

## 1 实验

贮氢合金  $\text{MINi}_{3.75}\text{Co}_{0.65}\text{Mn}_{0.4}\text{Al}_{0.2}$  用纯度不低于 99.9 % 的富镧混合稀土与 Ni、Co、Mn、Al

收稿日期: 2000-10-23; 修订日期: 2000-12-12

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

等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. 铸锭经机械破碎筛分后得实验用的贮氢合金粉末, 并用激光粒度仪 Mastersizer2000 (英国 Malvern 公司) 测得其平均粒径 (直径) 为  $125.2 \mu\text{m}$ . 取上述合金粉  $0.3 \text{ g}$  与纯镍粉 (T255, 加拿大 InCo 公司)  $1.2 \text{ g}$  混匀后于  $1.8 \times 10^8 \text{ Pa}$  下压在泡沫镍的两侧之上, 由此制得直径  $15 \text{ mm}$ 、厚度  $1.68 \text{ mm}$  的金属氢化物电极.

电化学实验在三电极电解池中进行. 工作电极为  $\text{MlNi}_{3.75}\text{Co}_{0.65}\text{Mn}_{0.4}\text{Al}_{0.2}$  金属氢化物电极, 辅助电极为烧结镍电极 (容量远大于金属氢化物电极). 以  $\text{Hg}/\text{HgO}$  电极作参比电极,  $6 \text{ mol/L KOH}$  溶液作电解液. 实验所用仪器为美国 EG&G 公司的 M273A 恒电位/恒电流仪和 5210 锁相放大器, 所用软件为该公司 M270 和 Powersuite 软件包中的 Powersine 软件.

经活化的金属氢化物电极在室温 ( $\sim 25^\circ\text{C}$ ) 下以  $60 \text{ mA/g}$  的电流充电  $7.5 \text{ h}$ , 搁置  $10 \text{ min}$  再以与充电相同的电流放电至一定的时间使达到相应的荷电状态 SOC (其定义见式 (1))

$$\text{SOC} = (1 - i_d t_d / Q) \times 100\% \quad (1)$$

式 (1) 中,  $Q$  为活化后达到的金属氢化物电极的稳定容量 ( $C$ ),  $i_d$  和  $t_d$  分别为放电电流 ( $A$ ) 和放电时间 ( $s$ ).

上述电极稳定  $2 \text{ h}$  后测其电化学阻抗谱. 实验中, 作为扰动信号的交流电压幅值为  $\pm 5 \text{ mV}$ , 频率范围  $100 \text{ KHz} \sim 0.001 \text{ Hz}$ . 另一实验步骤为将活化后的金属氢物电极先在室温下以  $60 \text{ mA/g}$  的电流充放电并达到  $50\% \text{ SOC}$ , 待其温度和电位稳定后再测电化学阻抗谱.

## 2 结果与讨论

设金属氢化物电极中的合金颗粒为大小均一的圆球, 则电极体系的扩散方程可表示为<sup>[3]</sup>:

$$\partial C(r, t) / \partial t = D \partial^2 C(r, t) / \partial r^2 + D(2/r) (\partial C(r, t) / \partial r) \quad (2)$$

式中,  $D$  为氢的扩散系数 ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ),  $r$  为合金颗粒中某点与球心的距离 ( $\text{cm}$ ),  $t$  为时间 ( $s$ ),  $C(r, t)$  表示  $t$  时刻  $r$  处氢的浓度 ( $\text{mol}/\text{cm}^3$ ).

当对电极体系施加一个小幅值的交流电压扰动信号时, 电极表面氢的浓度梯度如式 (3) 所示<sup>[4]</sup>:

$$(\partial C(r, t) / \partial r)_{r=d} = (I_{\max} \sin \omega t) / nFD \quad (3)$$

式中,  $d$  为合金颗粒的半径,  $I_{\max}$  为响应交流电流的幅值,  $\omega$  为交流信号角频率,  $n$  为反应过程中转移电子的个数,  $F$  为法拉第常数, 其余各符号的意义同前文. 假设电极中氢的初始分布是均匀的, 那么解此扩散方程可得出体系的 Warburg 阻抗 ( $Z$ ) 表达式<sup>[5]</sup>:

$$Z = (R T / \sqrt{2} n^2 F^2 \sqrt{D C_0}) (1 - j) \quad (4)$$

$$= R T / \sqrt{2} n^2 F^2 \sqrt{D C_0} \quad (5)$$

式 (4) 中,  $j$  为  $-1$  的平方根,  $\sigma$  是 Warburg 系数. 式 (5) 中,  $R$  为气体常数 ( $8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ),  $T$  为绝对温度 ( $\text{K}$ ),  $C_0$  为电极中氢的初始浓度 ( $\text{mol}/\text{cm}^3$ ). 从式 (4) 可以看出,  $Z$  在阻抗谱的 Nyquist 图中表现为一条与实轴成  $45^\circ$  角的直线, 其实部和虚部分别与角频率平方根的倒数成线性关系, 从直线斜率即可求出 Warburg 系数, 代入式 (5) 而得  $D$ . 但由于电极表面孔隙率<sup>[6]</sup>或几何形状<sup>[7]</sup>的影响, 实测的 Warburg 阻抗常常偏离  $45^\circ$ . 针对这种情况, R. Cabanel<sup>[8]</sup>将式

## (4) 修正为

$$Z = K[\cos(\omega\tau/4) - j\sin(\omega\tau/4)] / \omega^{1/2} \quad (6)$$

其中,  $K$  为常数,  $0 < \tau < 2$ , 可据式(6)由 Nyquist 图中的 Warburg 阻抗斜率求得. 这样, 在已知合金颗粒粒径  $d$  和  $\tau$  的情况下, 扩散系数  $D$  可由下式求得:

$$D = (2 f_3 d^2) / [2\cos(\omega\tau/4)]^{2/3} \quad (7)$$

式(7)中,  $f$  为交流信号的频率(Hz),  $f_3$  为  $\log(Im/K) \sim \log f$  曲线上高低频段两条渐近线交点对应的频率.

室温下各荷电状态的金属氢化物电极的电化学阻抗谱如图1所示. 图2示出按上列方程求得的氢扩散系数与该电极荷电状态的变化关系, 电极中氢的扩散系数随荷电量的增大而减小. 这与 Chiaki Iwakura 等<sup>[9]</sup>用恒电位阶跃法测得的  $MmNi_{4.2}Al_{0.5}M_{0.3}$  ( $M = Cr, Mn, Fe, Co, Ni$ ) 合金中氢的扩散系数随其氢含量的增加而减小是一致的. 这是因为, 电极中氢的扩散系数同时受到两个方面的影响, 一是合金中可容放氢的金属原子间的空位多少, 二为氢要在电极中进行扩散必须先由吸收态转变为吸附态, 即电极中的活性物质从  $\alpha$ -相的金属氢化物转变为  $\beta$ -相的固溶体, 所以, 当电极的荷电量较大时, 其中吸收的氢浓度也较大, 但相应的原子空位则减少, 加上相变过程之制约, 致使氢的扩散系数降低. 反之, 若电极的荷电量较少时, 电极中氢的浓度也很小, 此际可存放氢的空位很多, 而且电极中的氢主要以固溶体的形式存在, 故不必经历相变就可以顺利扩散, 从而氢的扩散系数也就较大.

图3示出 50 %SOC 的金属氢化物电极于各温度下的电化学阻抗谱, 按上述方法

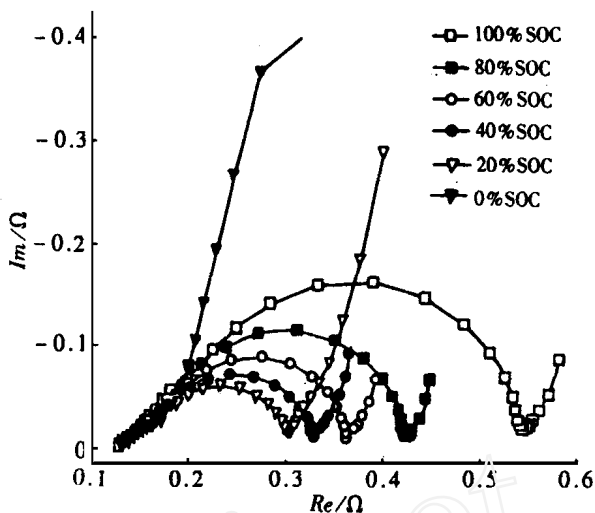


图1 室温下不同荷电状态的  $MINi_{3.75}Co_{0.65}Mn_{0.4}Al_{0.2}$  金属氢化物电极的电化学阻抗谱

Fig. 1 Electrochemical impedance spectra of  $MINi_{3.75}Co_{0.65}Mn_{0.4}Al_{0.2}$  metal hydride electrode with various SOC at room temperature

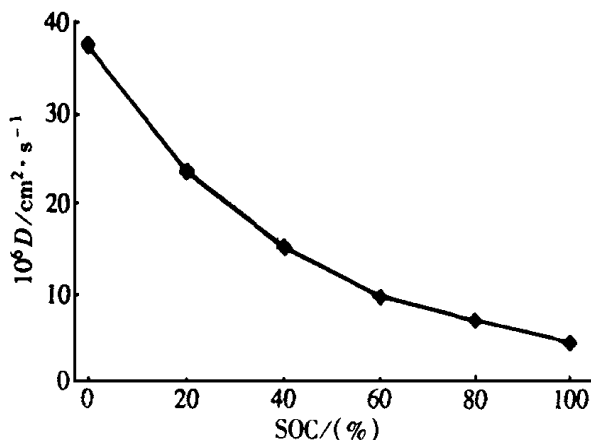


图2 室温下  $MINi_{3.75}Co_{0.65}Mn_{0.4}Al_{0.2}$  金属氢化物电极中氢的扩散系数与其荷电状态的关系

Fig. 2 SOC dependence of hydrogen diffusion coefficient in  $MINi_{3.75}Co_{0.65}Mn_{0.4}Al_{0.2}$  metal hydride electrode at room temperature

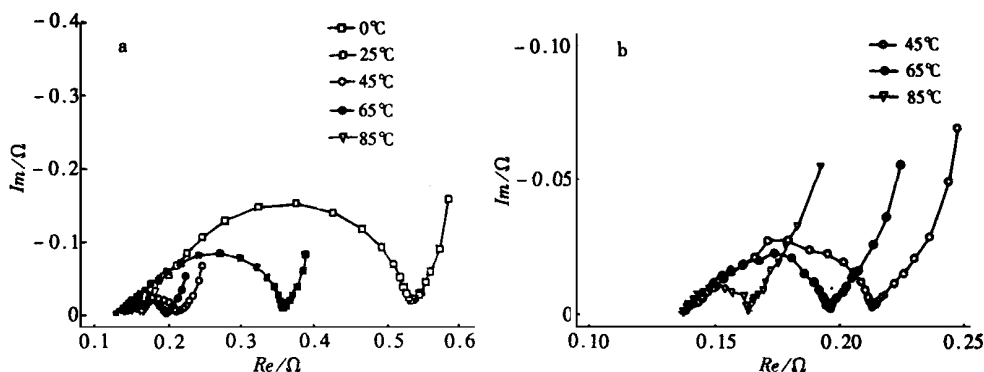


图 3 50 % SOC 的  $\text{MINi}_{3.75}\text{Co}_{0.65}\text{Mn}_{0.4}\text{Al}_{0.2}$  金属氢化物电极于各个温度下的电化学阻抗谱 (图 b 是图 a 的局部放大图)

Fig. 3 Electrochemical impedance spectra of  $\text{MINi}_{3.75}\text{Co}_{0.65}\text{Mn}_{0.4}\text{Al}_{0.2}$  metal hydride electrode with 50 % SOC at various temperatures (b is the enlarged one of a)

求得该电极中氢的扩散系数与温度的关系示于图 4. 如图可见, 该电极中氢的扩散系数  $D$  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成一条直线. 根据 Arrhenius 公式, 氢扩散的活化能为  $35 \text{ kJ/mol}$ . 此结果与 H. Zühner 等<sup>[10]</sup>用脉冲电流法求得  $\text{LaNi}_5$  中氢扩散的活化能  $35.4 \text{ kJ/mol}$  非常接近.

### 3 结 论

1) 应用修正的 Warburg 阻抗可以测量金属氢化物电极中氢的扩散系数.

2) 室温下,  $\text{MINi}_{3.75}\text{Co}_{0.65}\text{Mn}_{0.4}\text{Al}_{0.2}$  金属氢化物电极中氢的扩散系数随其荷电量的增大而减小.

3) 50 % SOC 的  $\text{MINi}_{3.75}\text{Co}_{0.65}\text{Mn}_{0.4}\text{Al}_{0.2}$  金属氢化物电极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  $35 \text{ kJ/mol}$ .

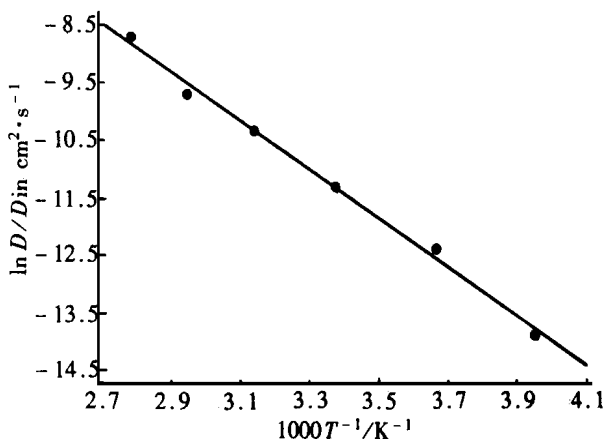


图 4 50 % SOC 的  $\text{MINi}_{3.75}\text{Co}_{0.65}\text{Mn}_{0.4}\text{Al}_{0.2}$  金属氢化物电极中氢的扩散系数与温度的关系

Fig. 4 Temperature dependence of hydrogen diffusion coefficient in  $\text{MINi}_{3.75}\text{Co}_{0.65}\text{Mn}_{0.4}\text{Al}_{0.2}$  metal hydride electrode with 50 % SOC

# Determination of Hydrogen Diffusion Coefficient in Metal Hydride Electrode with Electrochemical Impedance Spectroscopy

YUAN Xian-xia ,XU Nai-xin

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

**Abstract:** Electrochemical impedance spectroscopy was employed to determine the hydrogen diffusion coefficient in  $\text{Mn}_{0.75}\text{Co}_{0.65}\text{Mn}_{0.4}\text{Al}_{0.2}$  metal hydride electrode with various states of charge (SOC) at room temperature and with 50 % SOC at various temperatures. It was found that hydrogen diffusion coefficient in this electrode decreases with the increase in SOC at ambient temperature, and for the electrode with 50 % SOC, hydrogen diffusion coefficient increases with the increase of temperature and the activation energy for hydrogen diffusion in it is 35 kJ/mol.

**Key words:** Metal hydride electrode, Hydrogen diffusion coefficient, Electrochemical impedance spectroscopy

## References:

- [1] Bala S Haran, Branko N Popov, Ralph E White. Determination of the hydrogen diffusion coefficient in metal hydrides by impedance spectroscopy[J]. J. Power Sources. 1998, 75:56.
- [2] Cui N, Luo J L. Electrochemical study of hydrogen diffusion behavior in  $\text{Mg}_2\text{Ni}$ -type hydrogen storage alloy electrodes[J]. Int.J. Hydrogen energy 1993, 24:37.
- [3] Allen J Bard, Larry R Faulkner. Electrochemical Methods[M]. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1980. 132.
- [4] Quanxing Zha. Kinetics of electrode process, 2<sup>nd</sup> edition, Beijing: Science press, 1987. 278
- [5] Greef R, Peat R, Peter L M, et al. Instrumental Methods in Electrochemistry. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1986. 265.
- [6] Gassa L M, Vilche J R, Ebert M, et al. Electrochemical impedance spectroscopy on porous electrode[J]. J. Appl. Electrochem., 1990, 20:677.
- [7] Tamas Pajkossy, Lajos Nyikos. Diffusion to fractal surfaces: Verification of theory[J]. Electrochimica Acta, 1989, 34:171.
- [8] Cabnael R, Barral G, Diard J P, Le Gorrec B, Montella C. Determination of the diffusion coefficient of an inserted species by impedance spectroscopy: application to the  $\text{H}/\text{H}_x\text{Nb}_2\text{O}_5$  system [J]. J. Appl. Electrochem., 1993, 23:93
- [9] Chiaki Iwakura, Takafumi Oura, Hiroshi Inoue, et al. Effect of alloy composition on hydrogen diffusion in the  $\text{AB}_5$ -type hydrogen storage alloys[J]. J. Electroanal. Chem., 1995, 398:37.
- [10] Zühner H, Rauf T. Electrochemical measurements of hydrogen diffusion in the intermetallic compound  $\text{LaNi}_5$  [J]. J. Less-common metals. 1991, 172~174:611.