

# 微电极定量方法评价贮氢合金的电化学性质

胡蓉晖\* 杨汉西 刘金成 李升宪 查全性

(武汉大学化学系, 武汉 430072)

**摘要** 本文介绍了评价贮氢合金电化学性能的粉末微电极定量方法. 贮氢合金粉末微电极的电极厚度和半径仅几十微米, 材料用量约几微克, 从而降低了欧姆极化和液相浓度极化, 排除了粘结剂等电极工艺对性能的影响. 通过吸收光谱测定微电极中贮氢合金载量, 结合循环伏安和恒电流阶跃法可以简便地测量贮氢合金负极的电化学性能.

**关键词** 粉末微电极, 贮氢合金, 循环伏安, 电流阶跃

在化学电源的研究和生产中, 经常遇到的问题是如如何简便真实地评价电极活性材料的电化学性能. 以贮氢负极为例, 首先需要从不同组成的贮氢合金系列中优选出合适的电极材料. 常规的评价方法是将贮氢材料制成电极片, 组成模拟或实际电池进行充放电测试, 从电池的性能来判别材料的性能. 这种方法的缺点首先是复杂费时, 对一种样品材料的检测往往需要数月或更长时间. 其次, 受到电极或电池制作时结构和工艺因素的影响, 常常难以准确了解活性材料的性质.

粉末微电极具有电极内部极化均匀的显著特点, 对考察具有电化学和电催化活性的粉末材料极其有效<sup>[1]</sup>. 本工作利用这一优点, 采用光度法准确测量微电极中微量活性材料载量, 使之能够简便准确地用于测定贮氢合金的电化学性质.

## 1 实验

### 1.1 贮氢合金粉末微电极的制作

将铂微盘电极置于王水中煮沸 20 min, 使电极顶端腐蚀出约 30  $\mu\text{m}$  深的空腔, 然后用超声波清洗烘干备用. 将空腔微电极在铺有贮氢合金 (MH) 粉末的平面玻璃上轻轻碾磨, 使微电极顶端空腔嵌满贮氢合金粉, 即制成 MH 粉末微电极. 实验结束后, 采用超声波或浸入稀酸中溶除空腔的 MH 粉末.

### 1.2 粉末微电极中贮氢合金用量的测定

粉末微电极中微量 MH 的含量测定采用光度法.

标准溶液的配制方法为: 准确称取 1.000 g MH 粉末放入 15 ml ( $\text{HNO}_3$  :  $\text{H}_2\text{O}$  = 1 : 1) 硝酸溶液中, 水浴加热使 MH 溶解完毕再加热煮沸, 冷却后移入 1 000 ml 容量瓶中, 加水稀释成浓度为 1 mg/ml 的溶液, 将该溶液稀释制得 20  $\mu\text{g}/\text{ml}$  的标准溶液. 以 0.03 % 的 5-PADAB (2-(5-

溴-吡偶氮)-5-二乙氨基苯酚)为显示剂、 $\text{pH} = 9$  ( $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液 + 氨水) 溶液作缓冲溶液、95 % 乙醇作显色剂的溶剂. 在 25 ml 的容量瓶中依次加入显色剂 2 ml、乙醇 5 ml、缓冲溶液 5 ml, 制得背景溶液. 取 6 份背景溶液, 依次加入 4 ~ 24  $\mu\text{g}$  MH 标准溶液, 水浴加热 ( $T = 85$  ) 1 h. 冷却后在  $\lambda = 560 \text{ nm}$  处测量其吸光度, 可得标准工作曲线.

测量粉末微电极中 MH 的含量时, 将实验完毕后的微电极浸入盛有少量  $\text{HNO}_3$  溶液的试管中加热, 溶出空腔中的 MH 粉末, 再将样品溶液分装到 25 ml 的含有背景溶液的容量瓶中, 测量在  $\lambda = 560 \text{ nm}$  处的吸光度, 对照标准工作曲线确定 MH 的含量. 为保证测试精度, 样品和标准溶液的制备和测试同时同条件进行.

### 1.3 实验装置和试剂

利用恒电流阶跃进行粉末微电极充放电. 恒流源为自制的 LF356 运放器构成的负反馈电流跟随器, 通过改变输入端电压信号的极性、幅度控制恒流源输出阶跃电流.

粉末微电极的循环伏安扫描采用 PINE AFRDE4 型恒电位仪和四川仪表四厂 3086 型 X-Y 型记录仪.

光度法测 MH 含量采用岛津 UV-3100 型分光光度仪.

M1 型贮氢合金由浙江大学金属材料所提供, Mm 型贮氢合金由国家高技术贮能材料工程开发中心提供.

## 2 结果与讨论

### 2.1 微电极恒电流阶跃法测定 MH 电极的放电容量

采用常规尺寸的电极判别电极活性物质的容量和充放电速率受到两方面的影响. 一是由于电极制备工艺的不同而影响电极的输出性能, 二是受欧姆极化和浓度极化的影响. 对粉末微电极而言, MH 粉的载量最多几十微克, 工作电流为微安级, 由此而引起的液相浓度极化和欧姆极化可以忽略不计. 在此条件下, 根据多孔电极的极化理论<sup>[12]</sup>, 电极的有效反应深度一般为几十至几百微米. 实验中将 MH 粉末微电极的深度控制在三十微米左右, 可以认为电极厚度内的极化均匀, 活性材料利用率充分. 因此, 只要准确地测定粉末微电极中 MH 粉的载量, 就可通过恒电流阶跃准确计算 MH 粉的放电容量.

图 1 为不同 MH 浓度时吸光度变化的标准工作曲线. 在 30  $\mu\text{g}$  范围内吸光度变化与浓度呈良好线性关系, 因此可以利用光度法准确标定微电极中 MH 的载量. 图 2a 为 Mm( $\text{CoNiMnAl}$ )<sub>5</sub> 型合金粉末微电极的恒电流阶跃曲线. 为了验证微电极方法的可靠性, 减小实验误差, 图 2a 实验选用  $\lambda = 500 \mu\text{m}$  微电极, 采用 0.5 C 率恒电流充放电阶跃. 根据光度法测得微电极中的 MH 载量为 15.2  $\mu\text{g}$ , 从恒电流阶跃得到放电容量为 3.3  $\mu\text{Ah}$ , 由此算出所用合金粉的放电容量为 217  $\text{mAh/g}$ . 这一数值及图 2 中曲线与采用常规充放电实验结果相吻合, 说明微电极定量测定电极容量的准确性.

图 2b 是  $\lambda = 100 \mu\text{m}$  微电极以不同速率的恒电流阶跃放电曲线. 可以看出, 即使放电电流高于 1 C 率以上, MH 电极仍保持良好的输出性能, 说明采用微电极方法可以显著提高快速充放电能力. 当电流大于 3 C 率后, 放电容量明显下降. 造成这一现象的原因是贮放氢反应受氢在固相中的扩散控制.

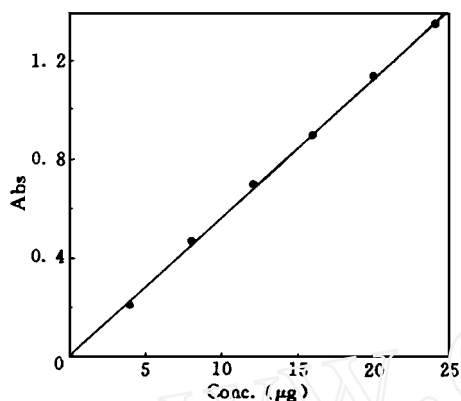


图1 光度法测量 MH 含量的标准工作曲线

Fig. 1 Calibration curve of MH content in powder microelectrode by UV absorption spectrometry

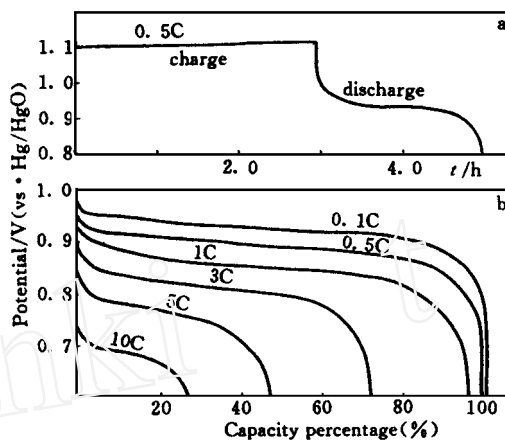


图2 Mm 型 MH 粉末微电极恒电流充放电曲线 (a). 0.5 C 率充放电 ( $i = 500 \mu$ ) (b). 不同电流放电曲线 ( $i = 100 \mu$ )

Fig. 2 The galvanostatic charge and discharge curves of Mm ( $\text{NiMnAlCo}_5$ ) powder microelectrode. a. at 0.5 C rate ( $i = 500 \mu$ ); b. the discharge curves at various rates ( $i = 100 \mu$ )

## 2.2 电位扫描速度与电化学容量的关系

电位扫描曲线阳极峰的面积反映阳极反应电量,在已知微电极中活性物质载量情况下,也可根据循环伏安法快速测量 MH 材料的放电容量.实际进行首先需要知道不同扫描速度下电极内部的极化状态和活性材料利用率.

图3为不同扫描速度下 MH 微电极的循环伏安曲线.图4是根据图3曲线阳极峰计算所得放电容量随扫描速度的变化曲线,同时也标出了相对实际容量的百分比.图4表明,对同一电极,以  $i = 0.4 \text{ mV/s}$  扫描时从氧化峰面积测得的放电容量为  $5.24 \mu\text{Ah}$ ,仅相当于实际容量(恒流阶跃测量  $7.1 \mu\text{Ah}$ )的 74%.而随着扫描速度增加,微电极的充放电效率迅速降低.从阳极峰电流  $I_p$  与扫描速度  $v^{1/2}$  成良好线性关系(图3b)分析,这种差别主要是氢在固相中传质缓慢( $D_H = \sim 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$  [3])所致.尽管循环伏安扫描不能准确对固相扩散控制的 MH 电极反应求出放电容量,但与恒电流阶跃方法相结合,可以建立定量的对应关系,从而更为快速简便地评价材料的充放速率和容量.

## 2.3 循环伏安法测量贮氢合金的循环寿命

如上所述,在较快扫描速度( $> 10 \text{ mV/s}$ )下,循环伏安法测量的充放电容量和效率较低,换言之由于固相扩散限制,合金材料的本体未能充分利用,吸放氢过程主要发生在表面区域.一般说来,电极活性材料的循环寿命主要取决于表面状态在充放电过程中的变化[4].因此,利用循环伏安法获得的放电容量随扫描次数的衰减情况来判断合金材料的循环性能又是充分可靠的.

图5a是  $\text{Ml}(\text{NiCoMnAl})_5$  粉末微电极的循环伏安曲线.在连续扫描过程中,表征 MH 放电容量的阳极峰面积在快速增加后,随着扫描次数的增加又逐渐减小,反映了合金的活化和性能

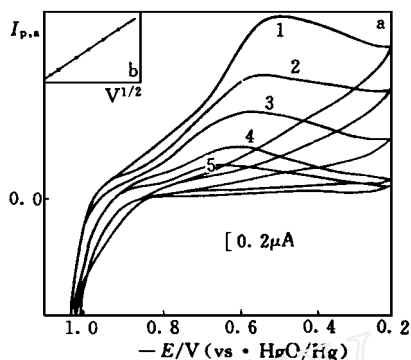


图 3 不同扫描速度的 MH 粉末微电极的 CV 曲线 (a) 及相应  $i_{p,a}$  对  $V^{1/2}$  的关系曲线 (b) 其扫描速度分别为: (1) 0.34 (2) 0.84 (3) 4.88 (4) 10 (5) 20 (mV/s)

Fig. 3 CV curves of MH powder microelectrode measured at various potential scan rates: 1) 0.34 2) 0.84 3) 4.88 4) 10 5) 20 (mV/s)

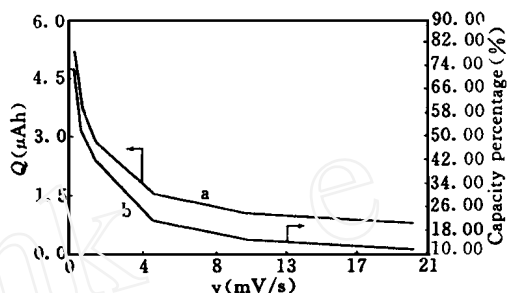


图 4 a: MH 粉末微电极 ( $r = 500 \mu$ ) 阳极峰电量随扫描速度的变化曲线  
b: 不同扫描速度下的氧化电量相对实际放电容量的百分比

Fig. 4 a: Dependence of the anodic Q of a Mm microelectrode on scan rate  
b: Relations between anodic Q of a Mm microelectrode and actual capacity at various scan rate

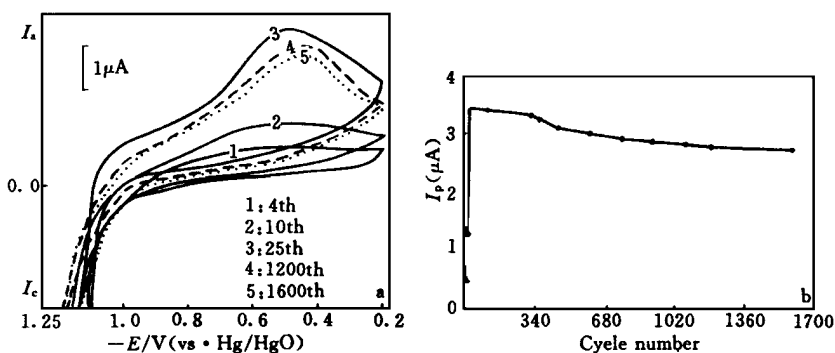


图 5 Mm(NiCoMnAl)<sub>5</sub> 粉末微电极连续扫描的 CV 曲线族 (a) 及相应  $i_p$  随循环次数的变化关系 (b) (扫描速度: 10 mV/s)

Fig. 5 Cyclic behavior of a microelectrode packed with Mm(NiCoMnAl)<sub>5</sub> (a) and the variation of  $i_{p,a}$  with cycle number (b) (scan rate: 10 mV/s)

衰减过程. 从图 5b 可以看到, 经过 25 次循环, 电极容量达到峰值, 然后开始衰减, 循环 1600 次后容量下降到最大值的 70% 左右. 为进一步检验该方法的可靠性, 我们采用 Mn 量为 12 和 4.

3(wt %) 的两种  $\text{M1}(\text{NiCoTiMn})_5$  合金 A 和 B 进行验证. 在循环 100 周时,  $I_{P,A}/I_{P,B} = 1.37$ , A 样的贮氢容量明显高于 B 样. 当  $I_p$  衰减至最大值的 70 % 时, A 样的循环次数为 900 次, 而 B 样的循环次数达 1800 次, 说明 Mn 含量高的合金较之 Mn 含量低的循环性差. 这些结果与常规尺寸电极充放电循环结果一致<sup>[5]</sup>. 然而, 对粉末微电极来说, 进行 1 周循环仅需至多几分钟, 在一天时间内即可进行近千次循环, 完成一个样品循环性能的基本评价.

## 2.4 MH 合金的抗氧化性和活化速度

MH 负极在化成时常需要适当的过放电, 而过放电容易导致 MH 氧化使贮氢性能不可逆损失, 因此需要严格控制 MH 的电位. 图 6 是  $\text{Mm}(\text{NiCoMnAl})_5$  微电极阳极扫描至不同正电位时的 CV 曲线. 可以看出, 只要电位不超过 -0.20 V, MH 负极表现出正常的放电容量和良好的循环性, 一旦电位正移至 -0.1 V, MH 电极的放电容量呈不可逆损失, 当电位正于 0 伏以后, MH 电极完全丧失贮氢能力. 通过 CV 扫描可以清楚地确定 MH 合金材料的抗氧化能力. 此外, 通过微电极 CV 法也能够简便明确地用于选择贮氢合金材料的活化方法和评价活化效果, 详细的结果已在文献[6]中报道.

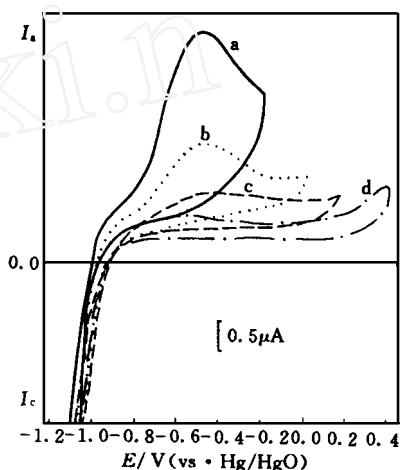


图 6  $\text{Mm}(\text{NiCoMnAl})_5$  粉末微电极截止到不同阳极电位时的 CV 曲线  
扫描速度: 10 mV/s

## 3 结 论

本工作以贮氢合金材料为例介绍了粉末微电极定量评价电极活性材料电化学性能的一些基本应用, 可以看出:

1) 这一方法具有较广泛的适用性. 在用于其他类型的电极材料时, 只需借助微量分析中的相关方法准确测定微电极中活性物质载量.

2) 粉末微电极方法能简便准确真实地反映电极活性材料的电化学性能.

Fig. 6 CV behavior of a  $\text{Mm}(\text{NiCoMnAl})_5$  microelectrode at various anodic cutoff potentials. sweep rate: 10 mV/s

# Quantitative Evaluation of Electrochemical Properties of MH alloy by powder microelectrode

Hu Ronghui\* Yang Hanxi Liu Jingcheng Li Shengxian Cha Chuanxin

(Department of Chemisry, Wuhan University, Wuhan 430072)

**Abstract** In this paper, a quantitative method by use of powder microelectrode com-

bined with cyclic voltammetry and galvanostatic step is described for studying the electrochemical performance characteristic of hydrogen storage alloy (MH). Since the powder microelectrode uses only MH powder and has its depth and diameter of several tens of micrometer, the ohmic and concentration polarization are greatly reduced and the influences of the technical factors in electrode preparation on the material performance are simply eliminated. Thus, with accurate determination of the load quantity of MH alloy in power microelectrode by absorption spectrometric technique, it is feasible to evaluate quickly and quantitatively the electrochemical properties of MH alloy as negative electrode material.

**Key words** Powder microelectrode, Hydrogen storage alloy, Cyclic voltammetry, Galvanostatic step

## References

- 1 Cha C S, Li C M, Yang H X, Liu P F. Powder microelectrodes. *J. Electroanal. Chem.*, 1994, 5:9
- 2 查全性. 电极过程动力学导论. 北京:科学出版社,1987:378
- 3 蔡称心,赵东江,王宝忱. 氢在贮氢电极中扩散行为的研究. 电源技术,1993,5:9
- 4 Chen J, Zhang Y S. Nickel/ metal hydride batteries using microencapsulated hydrogen storage alloy. *Int. J. Hydrogen Energy.*, 1995, 20:235
- 5 赵东江,王宝忱. Mn, Al, Co 等对混合稀土贮氢合金电化学性能的影响. 第六届全国电化学会议论文集, 1992, E02
- 6 胡蓉晖,杨汉西等. 贮氢合金电极的活化方法和作用机理研究. 电化学,1996,(2):2