

[文章编号] 1004-0609(2000)05-0757-06

化学镀 Ni-Co-P 合金对贮氢电极电化性能的影响^①

唐致远¹, 孙春文^{1, 2}, 郭鹤桐¹

(1. 天津大学 化工学院应用化学系, 天津 300072; 2. 中国科学院 化工冶金研究所, 北京 100080)

[摘 要] 研究了化学镀 Ni-Co-P 镀层对贮氢合金电极性能的影响。研究表明, 引入 1.74% Co 的 Ni-Co-P 合金镀层可有效地提高负极贮氢合金活性物质的利用率, MH 电极的活化性能得到明显改善, 初次放电容量即达到 208 mA·h/g、最大放电容量达 295.8 mA·h/g; 同时循环寿命亦有所提高, 化学镀 Ni-Co-P 合金的贮氢电极在进行 100 次循环充放后, 电容量的保持率为 88%, 而未镀贮氢电极容量衰减至 62%。镀 Ni-Co-P 合金电极容量的增加, 主要是由于 Co 氧化电流和微电流集流效率改善双重作用的结果。化学镀后贮氢合金的抗粉化和抗氧化能力得以改善, 使得 MH 电极在自放电性能上有较大改进, 不可逆部分的容量损失由 23.2 mA·h/g 降到了 3.6 mA·h/g。借助于 SEM 和 XRD 分析了化学镀 Ni-Co-P 合金对 MH 电极性能改善的影响机理。

[关键词] 贮氢合金; 化学镀 Ni-Co-P 合金; MH-Ni 电池

[中图分类号] TG139

[文献标识码] A

以贮氢合金作为负极活性物质的金属氢化物/镍(MH/Ni)新型二次电池, 因其具有比能量高、不存在 Cd 对环境的污染等突出优点, 现已成为国际上竞相研究开发的重要方向^[1]。同时用作氢镍电池(MH/Ni)负极活性物质的贮氢合金, 亦成为当今贮氢功能材料研究的一个热点。经广大科研工作者的努力, 在寻求电极容量高、循环寿命长、易活化、生产成本低的氢镍电池用贮氢合金方面现在已取得了很大的技术和工艺进展。然而, 贮氢合金在充、放电循环过程中所暴露的易粉化、易氧化、不耐腐蚀等问题严重影响了电池的各项性能。解决这一问题的有效途径之一是在贮氢合金粉表面进行化学镀。对于 AB₅ 型贮氢合金, 表面包覆所用的材料一般是 Cu, Ni-P, Co-P 等。铜价廉, 然而在碱液中不稳定。钴在碱性溶液中具有高的稳定性和电催化活性, 是改善循环性能的最有效的元素, 但其高成本制约了它的应用, 此外, 研究发现稀土金属易于积聚在铜、钴、铬包覆的合金表面, 从而降低合金粉的贮氢能力。因为 Ni-H 键有较高的键能, 故表面包镍贮氢合金亦有较高的催化活性, 其初容量和高倍率放电能力明显增大; 但 Matsuoka 等人^[2]研究发现, 表面化学镀 Ni-P 或 Fe 后, 合金最大放电容量并不增加。为了改善电极的活化性能、提高其放电容量、降低成本, 吸取包钴和包镍二者的优点, 我们首次尝试在贮氢合金粉颗粒表面进行了化学镀

Ni-Co-P 合金, 作者着重研究了化学镀 Ni-Co-P 镀层对 AB₅ 型贮氢合金电极性能的影响。

1 实验部分

1.1 贮氢合金化学镀 Ni-Co-P 合金及其分析

选用天津某公司生产的贮氢合金粉, 进行化学镀 Ni-Co-P 合金。在化学镀前先用 0.1 mol/L HCl 溶液清洗活化合金粉的表面, 然后用去离子水洗涤合金粉多次以除去 Cl⁻ 离子。化学镀 Ni-Co-P 合金采用次磷酸钠作还原剂, 酒石酸钾钠作络合剂, 镀液的 pH 值用氨水和 5 mol/L NaOH 水溶液调整。用 Vavian 原子吸收光谱仪(200 型)分析化学镀前后合金中 Ni 和 Co 的含量, 即可求得镀层增重中 Ni 和 Co 的量。

1.2 贮氢电极的制备及其性能测试

将采用上述工艺制备的表面包覆 Ni-Co-P 合金的贮氢合金粉 0.5 g 与适量的粘合剂——聚乙烯醇水溶液(2% PVA)充分混合均匀后调成糊状, 用刮刀均匀地填充到 1.5 cm × 1 cm 泡沫镍基体中, 经真空干燥后(100 °C, 4 h), 以适当的压力压成 MH 电极。MH 电极的电化学性能测试是在三电极测量体系中, 由计算机和 DC5 充, 放电仪联机测试系统自动采集、记录数据完成的。电解液为 6.8 mol/L

① [基金项目] 天津市科委攻关项目(973103711)

[收稿日期] 1999-10-18; [修订日期] 2000-02-25

[作者简介] 唐致远(1946-), 男, 教授, 博士生导师。

KOH + 0.63 mol/L LiOH, 其正极为高容量的 Ni(OH)₂/NiOOH 电极, 参比电极为 Hg/HgO 电极, 测试温度 22~25 °C, 充放电制度为: 1) 放电容量及活化性能测试时, 充电电流为 60 mA/g, 充 7 h, 放电电流为 60 mA/g; 循环稳定性测试时, 充电电流为 180 mA/g, 充 2.5 h, 放电电流为 180 mA/g。放电截止电位均为 0.6 V (vs Hg/HgO)。2) MH 电极的自放电实验是将化成好的 MH 电极放电, 测量容量 C₁; 然后以 80 mA·h/g 的电流充 5 h, 开路搁置 28 d 后换碱, 再以 100 mA/g 放电, 测试电极容量 C₂; 再充电后放电, 测量容量 C₃。

用 X-650 型扫描电子显微分析仪(日本日立公司), 分析了 MH 电极 100 次充、放电循环后合金粉化程度及形貌的变化。用日本 Rigaku 公司的 2038 型 X 射线衍射仪, 对化学镀 Ni-Co-P 合金和未镀的贮氢合金制成的电极经 100 次充、放电循环后进行物相分析, CuK_α 作为 X 射线源。

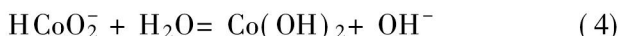
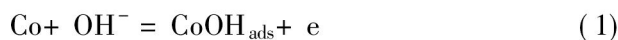
2 结果与讨论

2.1 化学镀 Ni-Co-P 合金对 MH 电极放电容量、活化性能及循环寿命的影响

贮氢合金经化学镀 Ni-Co-P 合金后可得到一亮灰色镀层, 通过原子吸收光谱分析化学镀前后合金中 Ni 和 Co 含量, 可求得镀后增重中 Ni 量为贮氢合金的 5.147% (质量分数), Co 为 1.74%。

图 1 是贮氢合金经化学镀 Ni-Co-P 合金及其它金属(为了比较, 将镀其它金属的 MH 电极的放电曲线也画出来)后制成的 MH 电极与未包覆电极的初次放电曲线, 可见, 由于在贮氢合金表面沉积了具有高电催化活性的 Ni 和 Co 等金属, 大大地提高了电极表面的电催化活性, 使电极的活化变得容易。经化学镀 Ni-Co-P 合金的 MH 电极在初次放电时即能达到最大放电容量的 69.6%, 而未包覆的 MH 电极初次放电容量只有最大放电容量的 31.3%。同时, 在 25 °C 下, 对经充分活化的贮氢电极进行容量测定, 图 2 给出了经充分活化后的 MH 电极的放电曲线。从容量曲线可以看出化学镀 Ni-Co-P 贮氢电极的容量高于未包覆的电极, 且放电平台明显提高, 比未包覆 MH 电极提高 30~40 mV。此外, 化学镀 Ni-Co-P 的 MH 电极的最大放电容量较化学镀 Ni-P 的提高 10~20 mV。这一方面可归因于化学镀 Ni-Co-P 合金层在合金粒子之间和合金粒子与泡沫镍骨架之间的集流作用, 降低了电极的欧姆

极化, 使活性物质的利用率提高。另一方面, 从图 2 中镀钴 MH 电极的放电曲线在 -0.76 V (vs Hg/HgO) 下清楚可见一个电位延滞 (Potential arrest) 点, 这是由于发生了钴自身的氧化。这与文献[2]中观察到的基本相同。钴的氧化由在 6 mol/L KOH 中 Co 金属电极在 -0.80 V (vs Hg/HgO) 下的阳极氧化得到证实^[3], 反应如下:



Geng^[4] 也发现添加钴粉的 MH 电极放电曲线的附加部分是由于在 0.830 V (vs Hg/HgO) 下发生了下列反应:

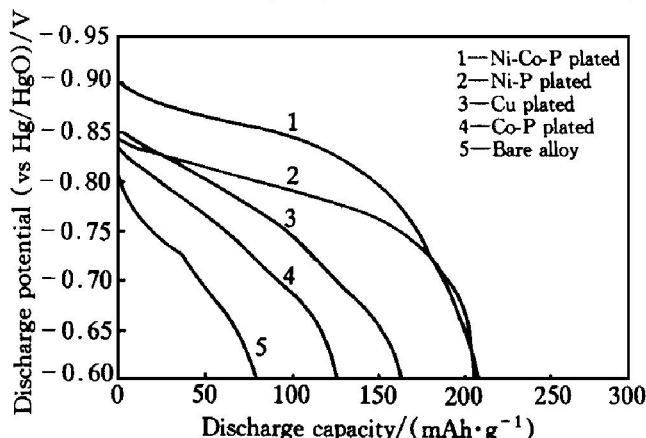
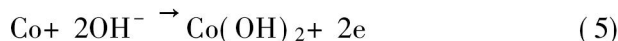


图 1 化学镀对 MH 电极首次放电曲线的影响

Fig. 1 Effect of electroless coating on initial discharge curves of MH electrodes

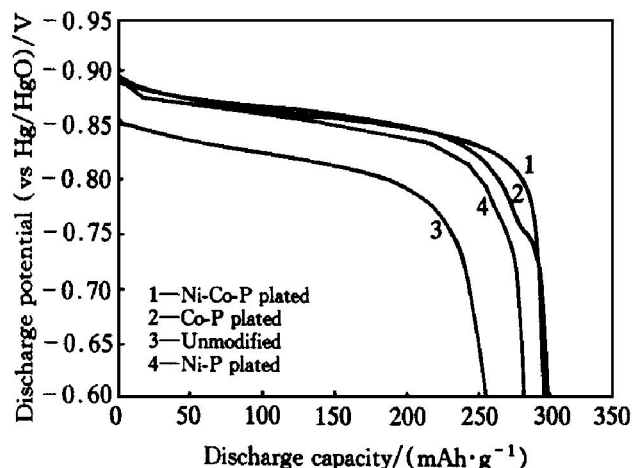


图 2 化学镀对 MH 电极最大放电容量的影响

Fig. 2 Effect of electroless coating on maximum discharge capacity of MH electrodes

从而使得添加钴粉的 MH 电极放电容量提高。因此, 镀 Co-P 和 NiCo-P 合金的电极容量增加可看作主要是由于 Co 氧化电流和微电流集流效率改善双重作用的结果。

图 3 是经化学镀 NiCo-P 合金电极与未包覆电极的放电容量随循环次数变化的曲线。可见, 化学镀 NiCo-P 合金的贮氢电极在进行 100 次循环充、放电后, 容量的保持率为 88%, 而未镀贮氢电极容量衰减至 62%。

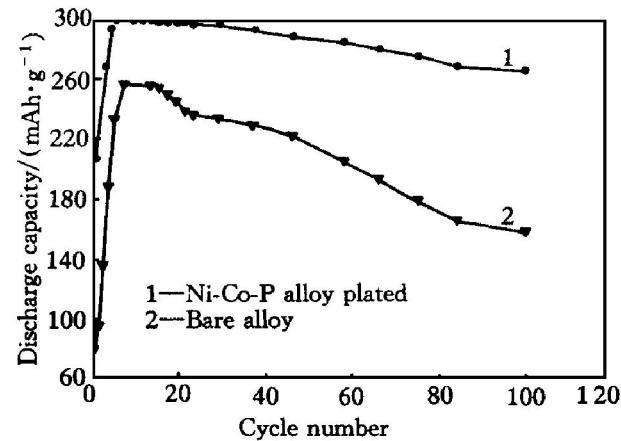


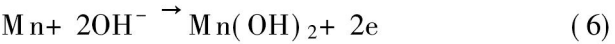
图 3 MH 电极放电容量与循环次数的关系曲线
Fig. 3 Relationship between discharge capacity and charge-discharge cycle number of MH electrodes

图 4 是未经化学镀和化学镀 NiCo-P 合金的贮氢电极 100 次循环充、放电后的 X 射线衍射谱。可见, 未镀贮氢合金的 MH 电极充、放电循环后, 电极表面有 β -MnOOH 及 $\text{La}(\text{OH})_3$ 生成; 而镀 Ni

Co-P 合金的 MH 电极充、放电循环后的 XRD 图中, β -MnOOH 的衍射峰强度却特别弱, 同时在合金表面未发现 $\text{La}(\text{OH})_3$ 生成, 这说明 NiCo-P 合金镀层抑制了贮氢合金表面 $\text{La}(\text{OH})_3$ 的偏析。为此, 我们认为电极放电容量的衰减主要是由于贮氢合金的粉化及其中的镧、锰元素在充、放电过程中向合金表面的扩散偏析造成的。

图 5 是对未经化学镀和化学镀 NiCo-P 合金的两种贮氢电极 100 次循环充、放电后的扫描电镜实验结果。可见, 贮氢合金原粉电极比经化学镀 NiCo-P 合金的电极已明显细化, 这是由于合金晶格在充、放电(吸、放氢)过程中不断膨胀、收缩所致, 而化学镀 NiCo-P 镀层对贮氢合金起到了保护作用, 防止了其粉化和进一步的氧化, 这也说明该镀层对贮氢合金的应力有改变, 所以经化学镀 NiCo-P 后的 MH 电极寿命明显提高。

同时在图 5(c) 中发现有枝晶状物质生成, 证实了 XRD 分析结果。这是 Mn 元素向合金表面扩散、偏析, 并氧化形成 $\text{Mn}(\text{OH})_2$, 即发生了下列反应的结果:



因为 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 在空气中不稳定, 易被氧化, 于是



所以最终形成的是 β -MnOOH。而在经化学镀 NiCo-P 合金的 MH 电极充、放电循环过程后的 SEM 照片中却未见枝晶状物质生成, 并且合金粉

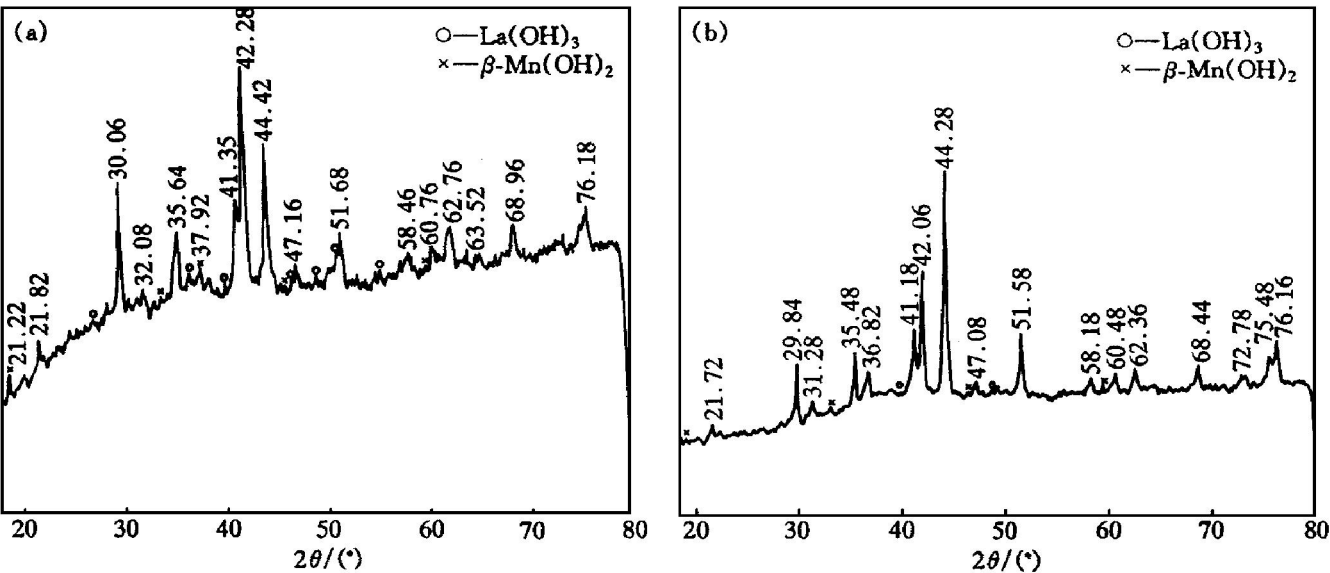


图 4 贮氢合金电极的 X 射线衍射谱
Fig. 4 XRD analysis of MH electrodes
(a) —Bare alloy electrode after 100 cycles; (b) —NiCo-P alloy plated electrode after 100 cycles

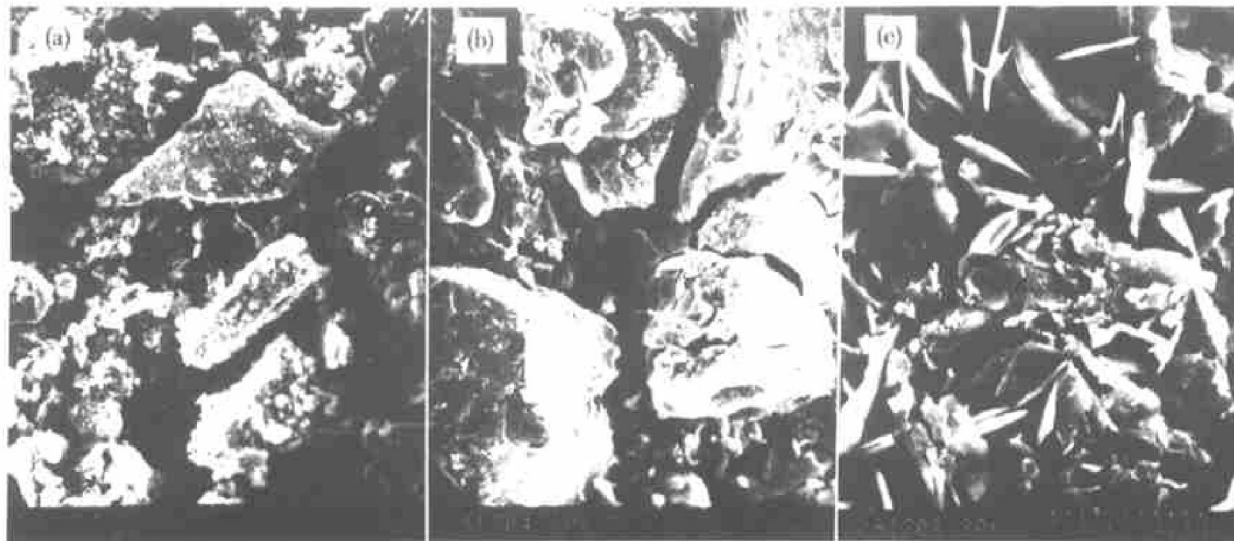


图 5 MH 电极循环后电镜照片

Fig. 5 SEM analysis of MH alloy electrode after 100 times charge-discharge cycling
(a) —Uncoated; (b) —Ni-Co-P alloy coated; (c) —Uncoated (whisker-like crystal)

化程度很小。

2.2 化学镀 Ni-Co-P 合金对 MH 电极自放电的影响

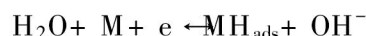
两种电极在 22 ℃环境温度下放置 28 d 后的自放电实验结果列于表 1。Iwakura^[5]认为, MH 电极的自放电分为可逆自放电和不可逆自放电。前者(即表 1 中 C_3-C_2)是由于部分贮存在贮氢合金中的氢通过扩散到达合金表面并以 H_2 气形式析出,造成电极容量损失,它主要由材料本身的热力学性质所决定,并直接影响到储存后电极的电化学性能,可通过充电得以补偿;而后者(即表 1 中 C_1-C_3)则主要由贮氢合金的吸、放氢性质和所处的环境条件决定,由于贮氢合金在碱性溶液中易被氧化生成氧化物或氢氧化物而失去活性造成容量损失,充电后容量不能恢复。从表 1 中数据可以看出,化学镀 Ni-Co-P 合金后, MH 电极在自放电性能上的改进主要表现在增强了贮氢合金的抗氧化能力,降低了不可逆部分的容量损失;同时也在一定程度上抑制了贮存在合金中的氢在合金表面的析出。这与扫描电镜结果(图 5),即未被包覆贮氢合金的 MH 电极充、放电循环后有元素向表面扩散、偏析,形成枝晶状物质及贮氢合金发生粉化、氧化,是一致的。

2.3 化学镀 Ni-Co-P 合金对 MH 电极性能影响的机理分析

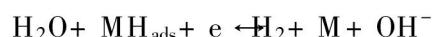
MH 电极是一种多孔电极,该电极在 KOH 溶液中,可看成由气孔、液孔和固相 3 种网格交织组成,分别担任着气相传质(过充、过放条件下)、液相传质和固相传质及电子传递的作用,同时在固-

液界面上发生电化学反应。由于电极反应在三维空间结构内进行,比平面电极要复杂得多。但对于氢化物电极充电过程,虽然包括很多复杂步骤,基本过程为: 1) 氢原子由贮氢合金表面向内扩散; 2) 氢在贮氢合金内反应生成金属氢化物。充电时,由于金属氢化物的生成速度与贮氢合金表面氢原子的浓度梯度成正比,因此,如果电荷迁移反应进行得很快,则氢的扩散速度成为充电过程的控制步骤。因此,为了使负极充电效率提高,增加表面氢原子的浓度是必需的,这就有必要考虑一下贮氢电极表面进行的副反应,即析氢反应。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^[6],其反应式如下:

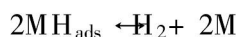
1) Volmer 反应



2) Heyrovsky 反应



3) Tafel 反应



在金属钅^[7]和贮氢电极^[8, 9]上,氢原子的脱附遵循 Tafel 反应, $MmNi_5$ 基贮氢合金的析氢反应服从 Volmer-Tafel 机理。对于吸附氢较强的 Ni 和 Co 等金属及贮氢合金,由于中间态的能量很低,生成吸附氢的速度一般较高,故原子 H 的脱附(复合或电化学脱附)成为整个析氢反应的控制步骤^[6]。化

表 1 MH 电极自放电试验结果

Fig. 1 Self-discharge result of MH electrodes (mA·h/g)

	C_1	C_2	C_3	C_3-C_2	C_1-C_3
Electroless NiCoP alloy	292.6	260.2	289	28.8	3.6
Bare alloy	245.8	188.5	222.6	34.1	23.2

C_1 —Discharge capacity measured after the activation by repeated charge-discharge cycling;
 C_2 —Discharge capacity measured after the storage on open circuit conditions for 28 d;
 C_3 —Discharge capacity measured in the charge-discharge cycle immediately after the measurement of C_2 .

学镀 MH 电极充电效率的提高是由于经化学镀的 MH 电极, i_0 值较大, 具有高的电催化活性, 能迅速把电子传递到合金表面, 加速了 Volmer 过程, 有利于电极表面电化学反应的顺利进行; 同时减缓了 Tafel 过程, 阻止了氢的脱附, 促使氢向体相扩散, 从而使 MH 电极的充电效率提高。

3 结论

1) 研究了贮氢合金粉颗粒表面化学镀 NiCoP 合金对其电化性能的影响。所得样品制成电极经充放电实验, 初次放电容量即达 208 mA·h/g, 最大放电容量达 295.8 mA·h/g。与化学镀 Cu, NiP, CoP 以及未镀贮氢合金粉电极进行对比, 电极具有活化容易、初始容量及最大放电容量高等优点。化学镀 NiCoP 合金的贮氢电极在进行 100 次循环充、放后, 容量的保持率为 88%, 而未镀贮氢电极容量衰减至 62%。镀后 MH 电极在自放电性能上的改进主要表现在增强了贮氢合金的抗氧化能力, 降低了不可逆部分的容量损失, 不可逆部分的容量损失由 23.2 mA·h/g 降到了 3.6 mA·h/g; 同时也在一定程度上抑制了贮存在合金中的氢在合金表面的析出。

2) MmNi₅ 基贮氢合金的析氢反应服从 Volmer-Tafel 机理, 原子 H 的脱附(Tafel 复合脱附)是整个析氢反应的控制步骤。化学镀后 MH 电极充电效率的提高是由于经化学镀的 MH 电极, 具有高的电催化活性, 能迅速把电子传递到合金表面, 提高了微电流集流效率, 加速了 Volmer 过程, 有利于电极表面电化学反应的顺利进行; 同时减缓了 Tafel 过程, 阻止了氢脱附, 促使氢向体相扩散, 从而使 MH 电极的充电效率提高。

[REFERENCES]

[1] Furukawa N. Development and commercialization of nickel-metal hydride secondary batteries [J]. Journal of Power Sources, 1994, 51: 45- 59.

[2] Matsuoka M, Kohno T and Iwakura C. Electrochemical properties of hydrogen storage alloys modified with foreign metals [J]. Electrochimica Acta, 1993, 38(6): 787 - 791.

[3] Bala S H, Branko N P and Ralph E W. Studies on electroless cobalt coatings for microencapsulation of hydrogen storage alloys [J]. J Electrochem Soc, 1998, 145(9): 3000- 3007.

[4] Geng M M. Electrode characterization of MmNi₅-based alloys for nickel-metal hydride batteries [J]. J Alloys and Compounds, 1994, 206: L₃- L₅.

[5] Iwakuura C, Kajiya Y and Yoneyama H. Self-discharge mechanism of nickel-hydrogen batteries using metal hydride anodes [J]. J Electrochem Soc, 1989, 136(5): 1351- 1355.

[6] ZHA Quar-Xing(查全性). Fundamentals of Kinetics of Electrode Process(电极过程动力学导论) [M]. Beijing: Science Press, 1987. 386, 388.

[7] Enyo M. Hydrogen electrode reaction on electrocatalytically active metal [A]. The comprehensive treatise of Electrochemistry, Vol. 7[C]. Cobway B E editor. New York: New York Plenum Press, 1983: 241- 300.

[8] Iwakura C, Matsuoka M and Kohno T. Mixing effect of oxides on negative electrode reaction in the nickel-hydride battery [J]. J Electrochem Soc, 1994, 141(9): 2306- 2309.

[9] 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]. J Electrochem Soc, 1996, 143(8): 2527- 2530.

Influence of Ni-Co-P alloy plating on electrochemical properties of metal hydride electrodes

TANG Zhiyuan¹, SUN Chunwen^{1, 2}, GUO Hengtong¹

(1. Institute of Chemical Engineering,

Tianjin University, Tianjin 300072, P. R. China;

2. Institute of Chemical Metall,

Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, P. R. China)

[Abstract] The effect of chemical plating with Ni-Co-P alloy of hydrogen storage alloy on the properties of MH electrodes was investigated. The results show that the efficiency of activation material of hydrogen storage alloy has been improved by introducing 1.74 percent cobalt in the Ni-Co-P alloy coating. The initial discharge capacity is 208 mA·h/g. The maximum discharge capacity gets to 298.5 mA·h/g. At the same time the cycle life of MH electrodes is improved. The discharge capacity of MH electrodes coated with Ni-Co-P is 88 percent of the maximum discharge capacity after 100 cycles. Whereas the discharge capacity of bare alloy electrodes retains 62 percent of the maximum capacity after 100 cycles. An increment of discharge capacity is mainly due to superposition of the oxidation current of Co as well as improved efficiency of microcurrent collection. The ability to anti-crushing and anti-oxidation is also improved so that the rate of self-discharge of MH electrodes is reduced, particularly the irreversible part of capacity loss reduced from 23.2 mA·h/g to 3.6 mA·h/g. The affecting mechanism is analyzed with the help of SEM and XRD analyses.

[Key words] Hydrogen-storage alloys; Ni-Co-P coating by electroless plating; MH-Ni battery

(编辑 朱忠国)