

表面覆铜贮氢合金电极的电催化活性^①

谢中伟

(上海通用化工技术研究所, 上海 200335)

摘 要 通过测量表面覆铜的贮氢合金电极的交换电流密度, 初步讨论了覆铜层对贮氢合金的电催化活性的影响。结果表明, 表面覆铜的 MH 电极的电催化活性大大提高, 并且随镀铜工艺的不同而变化。

关键词 MH 电极 电催化活性 贮氢合金 包覆

贮氢合金用作氢镍电池(Ni/MH)的负极活性物质是当今贮氢功能材料研究的一个热点。在寻求电极容量高、循环寿命长、速度特性好、易活化、生产成本低廉的氢镍电池用贮氢合金方面取得了很大的技术和工艺进展, 已开发出了以 La-Ni 为主的稀土系和 Ti 系两大类氢化物电极, 并且已经进入了实用化阶段^[1-4]。但在实际应用中人们发现, 工业大生产的氢镍电池经数次循环后, 贮氢合金易发生表面氧化和晶粒粉化, 引起 MH 电极容量大幅度下降。为了保证 MH 电极的物理和化学稳定性, 除了开展高性能的多元化合金研究外, 对贮氢合金的表面处理也进行了大量的研究。结果表明, 表面包覆铜、镍、钯等金属的贮氢合金不仅能避免合金中稀土元素向表面的偏析和氧化, 而且能减少合金粉化, 改善导电、导热性能, 满足电极大电流充放电的性能要求^[5-7]。但对表面覆铜的贮氢合金的电催化活性的研究却很少有报道。本文通过测量表面覆铜的贮氢合金电极的交换电流密度, 初步讨论了覆铜层对贮氢合金电催化活性的影响。

1 实验与结果

1.1 贮氢合金的制备

在氩气保护下, 按计量比将各组成元素的

混合物放在真空高频感应电炉内熔炼, 水冷铜模铸锭, 经机械水磨和氢化两种方法制得贮氢材料粉末。

1.2 贮氢合金的镀铜工艺

先用稀硫酸酸洗数次洗去贮氢合金粉表面的氧化膜及杂质, 活化处理后放入化学镀液里进行碱性镀或酸性镀, 通过控制镀铜时间来控制贮氢材料表面覆铜的含量。纯水清洗数次后将其放在真空下烘干, 即制得小于 200 目的表面覆铜的贮氢合金粉。

1.3 表面覆铜的贮氢合金的结构分析

为了研究表面覆铜层及其界面对贮氢材料的电催化活性的影响, 我们对表面覆铜的贮氢合金进行了相分析。实验所用样品为机械水磨制粉表面酸性镀铜的贮氢合金粉。贮氢材料为 $M_{1.0}M_{0.5}Ni_{1.5}$ 型合金, 材料的表面含铜量为 2.70%。

表面覆铜贮氢合金的 X 射线衍射图谱见图 1。从图中可以看到, 表面覆铜的贮氢合金存在三种相结构: 基体为 $LaNi_5$ 型的相结构、铜及 $6CuO \cdot Cu_2O$ 型的相结构, 这说明贮氢合金的表面覆铜层有一部份被氧化了。

1.4 交换电流密度的测量

用电子分析天平称量 0.1 g 经不同处理工艺制得的贮氢合金粉, 加入少许 PTFE 粘结剂, 均匀涂在 $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ 的发泡镍网双面上,

① 收稿日期: 1996-01-22; 修回日期: 1996-04-29 谢中伟, 男, 27 岁, 硕士

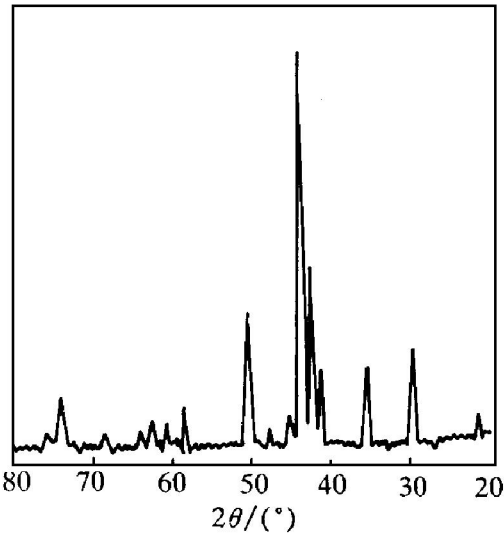


图 1 表面覆铜合金粉的 X 射线衍射图

烘干后经轧制、修整成研究电极。试验电池系统采用三电极结构, 辅助电极为 2.5 cm × 2.5 cm 的镍片, 参比电极为 Hg/HgO 电极, 电解液为 6 mol/L KOH 溶液, 电解液充足。辅助电极所处玻璃小室与研究电极小室之间用玻璃砂芯隔开, 以防止辅助电极上产生的氧气影响研究电极的吸氢速度; 参比电极所处小室与研究电极所处小室之间用一毛细管的盐桥联接, 以减少研究电极与参比电极的欧姆损失。试验电池采用开口式结构, 电池容量为 250 mA·h/g。试验电池循环充放电 6 次后, MH 电极基本活化, 放电容量基本稳定。活化的充放电条件为 0.4 C 倍率充放电, 充电 3 h, 放电终止电压为 0.550 V。放完电的 MH 电极再以 0.4 C 倍率充电 45 min, 注意控制 MH 电极表面不析出氢气, 最后停留一段时间, 使 MH 电极表面电位达到动态平衡停留后, 再测量 MH 电极的交换电流密度。用 ZF-3 恒电位仪与 ZF-4 电位扫描信号发生器控制过电位变化范围为 + 10 mV, 扫描速度为 50 mV/min, 用上海大华仪表厂生产的 LM15 型函数记录仪记录 MH 电极的 I - Y 变化关系图。实验测得的充电至 30% 的 MH 电极动态平衡的 I - Y 关系曲线见图 2。

最后, 根据简化的 Butler-Volmer 公式^[8]计算出经不同表面处理工艺处理的 MH 电极的交换电流密度:

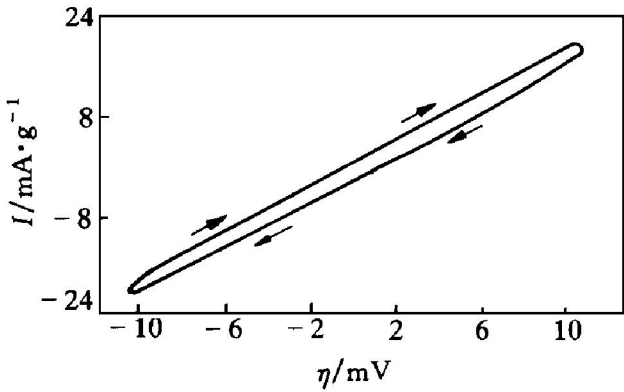


图 2 经表面处理的 MH 电极的 I - η 关系曲线
($t = 18\text{ }^{\circ}\text{C}$)

$$I = I_0 \frac{F}{RT} y$$

式中 I_0 为交换电流密度, mA·h/g; F 为法拉第常数; R 为摩尔气体常数(8.314 J/mol·K); T 为环境温度, K; y 为过电位, V。

根据简化的 Butler-Volmer 等式计算得到的经不同工艺处理的试验电极的交换电流密度见表 1。

表 1 经不同表面处理工艺处理的 MH 电极的交换电流密度

材料 工序号	制粉方式	镀铜方式	表面含铜量 /%	交换电流密度 /mA·h·g ⁻¹
1 [#]	机械水磨	不镀	0.00	22.71
2 [#]	机械水磨	酸性镀	2.70	150.45
3 [#]	机械水磨	酸性镀	3.51	41.10
4 [#]	机械水磨	碱性镀	7.45	68.16
5 [#]	机械水磨	碱性镀	4.02	27.39
6 [#]	氢化	碱性镀	2.85	78.99
7 [#]	氢化	碱性镀	4.28	33.90

从表 1 可以看到, 表面覆铜的试验电极的交换电流密度比不镀铜的贮氢合金电极要大, 电化学极化小, 而且随着贮氢合金表面处理工艺的变化而不同。

2 分析与讨论

表面覆铜的贮氢材料可以看作是一种金属基复合材料。表面覆铜层不但改善了贮氢合金的导电导热性, 而且对贮氢合金的表面成份及

状况有重要影响。它极大地改善了贮氢材料的电催化活性,降低了MH电极的电化学极化,这可以从接触电阻、电子迁移电阻、有效表面积及氢的扩散等方面来着重分析。

(1) 接触电阻

MH电极上贮氢材料粉的接触电阻由薄膜电阻 R_m 与收缩电阻 R_s 两部份组成^[9]:

$$R_j = R_m + R_s$$

其中薄膜电阻是由于金属表面上存在着氧化膜、晦暗膜、处于吸附态的气体物质以及附着于表面上的尘埃等而引起的电阻;收缩电阻则是由于两接触材料的真实接触面积远小于表观接触面积,使电流线通过接触面时受到收缩而引起的电阻,且:

$$R_s = \frac{\rho_1}{2} \sqrt{\frac{\pi H_v}{np_k}}$$

其中 ρ_1 为接触材料的电阻率; n 为真实接触点的个数; H_v 为接触材料的显微硬度; p_k 为外加接触压力。

贮氢合金未包覆铜层时,表面不同程度地存在一层氧化膜,它降低了贮氢材料粉间的真实接触面积,增大了接触电阻。合金经表面包覆铜层后,不仅去除了表面的氧化膜及杂质,阻碍了合金的进一步氧化,而且包覆铜层不易氧化,较少吸附有害气体及其它杂质,所以包覆铜层不仅增加了贮氢材料粉之间和合金粉与集流体之间的真实接触面积,降低了收缩电阻,而且薄膜电阻也大为减少,即减小了接触电阻。可以认为,覆铜层起到了一个微电流收集器的作用。

(2) 电子迁移电阻

铜的原子结构为 $3d^{10}4s^1$,由于 $3d$ 能带与 $4s$ 能带发生重叠,其中部份 d 电子将转入 $4s$ 能带,致使 d 电子轨道的电子不饱和而形成空穴,即带有部份正电荷。铜的 $3d$ 轨道饱和率只有36%,所以铜层具有较强的吸附电子、运输电子的能力,也就是说,表面覆铜层能快速提供到达电极表面的电子,促进贮氢反应进行,提高贮氢合金的电催化活性,降低电催化极化,起到电催化剂的作用。

(3) 有效表面积

贮氢材料表面覆铜后,由于防止了贮氢合金的进一步氧化,而且铜镀层与合金之间存在一个过渡形态的界面结构,从而增加了贮氢合金的有效表面积,即增加了表面活化反应点。所以,覆铜层起了一个保护层的作用,有效地防止了合金表面的氧化和晶粒粉化,提高了活性物质的利用率。

(4) 氢的扩散

合金表面未覆铜前,氢原子必须通过氧化膜到达合金表面,因此氢的扩散较为困难。表面覆铜处理后,由于去除了钝态氧化膜,而且当覆铜层不超过15%时,不会影响氢的扩散^[6],从而促进了氢原子的吸附及向内扩散,抑止了氢的脱附析出。

贮氢合金表面覆铜后,不仅降低了接触电阻与电子迁移电阻,而且增加了有效表面积,促进了氢原子向内扩散,所以其电极的交换电流密度远大于表面未覆铜的MH电极,即提高了电催化活性,降低了电催化极性。

3 结 论

表面覆铜的贮氢合金电极的交换电流密度比未镀铜的MH电极大,电催化极化小,即提高了MH电极的电催化活性。表面覆铜层不仅降低了贮氢合金之间的接触电阻与电子迁移电阻,增大了有效表面积,而且促进了氢的扩散,抑止了氢的脱附析出。表面处理工艺对表面覆铜的电催化活性有重要的影响,选择适当的工艺条件对提高贮氢合金的电催化活性相当重要。

参考文献

- 1 Sakai T, Miyamura H *et al.* J Alloys Comp, 1993, (192): 155-157.
- 2 Ikeya T, Kumai K, Iwahori T. J Electrochem Soc, 1993, 140(11): 3082-3086.
- 3 Naito K, Matsunami T, Okuno K. J Appl Electrochem, 1993, (23): 1051-1055.

- 4 Meli F, Züttel A, Schlapbach L. J Alloys Comp, 1993 (202): 81– 88.
- 5 Sakai T, Yuasa A *et al.* J Less-Common Met, 1991, (172– 174): 1194– 1203.
- 6 Lei Yongquan, Li Zhoupeng *et al.* J Less-Common Met, 1991, (172– 174): 1265– 1272.
- 7 Zhang Y S. J Alloys Comp, 1993, (190): L37.
- 8 Notten P H L, Hokkling P. J Electrochem Soc, 1991, 188 (7): 1877– 1885.
- 9 郭鹤洞. 复合镀层. 天津: 天津大学出版社, 1985.
- 10 范详清. 电池, 1993, (6): 113– 115.

ELECTROCATALYTIC ACTIVITY OF SURFACE COPPER-COATED HYDROGEN STORAGE ALLOYS

Xie Zhongwei

Shanghai Institute of Universal Chemical Technology, Shanghai 200335

ABSTRACT By directly measuring the exchange current density, the effect of surface copper coating of metal negative electrodes on electrocatalytic activity were investigated. It was indicated by experiments that surface copper coating results in increasing electrocatalytic activity which changes with different coating technologies.

Key words MH electrodes electrocatalytic activity coat hydrogen storage alloys

(编辑 李 军)