

· 论文 ·

铜包覆 AB₅ 型金属氢化物电极的电化学性能研究¹⁾

南俊民 杨 勇²⁾ 林祖赓

固体表面物理化学国家重点实验室 厦门大学化学系物理化学研究所 (厦门 361005)

摘 要 通过改变处理溶液中铜的含量和 pH 值等包覆条件,考查了 AB₅ 型贮氢合金酸性包覆铜处理方法和相应金属氢化物电极的放电性能。研究表明该方法具有经济易操作的特点,处理溶液的 pH 值对铜包覆速度和电极初期放电性能有很大影响。通过循环伏安实验和紫外可见光谱技术研究了包覆铜层的稳定性,实验结果表明电极表面包覆层能通过形成氧化物,以 CuO₂⁻ 的形式溶解到电解液中,并且溶解在电解液中的铜离子对氧化镍正极的电极性能产生不良影响。

关键词 MH-N 电池,铜包覆,电化学性能,电化学稳定性

分类号 TM 912.2

Investigations of electrochemical performance of copper-coated AB₅ type metal hydride electrodes

Nan Junmin Yang Yong and Lin Zugeng

State Key Laboratory for Physical Chemistry of the Solid Surface, Institute of Physical Chemistry,
Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005

Abstract The coating conditions of copper on AB₅ type hydrogen-storage alloy and the electrochemical performance of copper-coated metal hydride electrodes have been investigated through changing the concentration of copper ions and pH value of the treatment solution. The results showed that the copper coating treatment improved the initial electrochemical performance of metal hydride electrodes and the pH value of treatment solution was important to increase the coating rate of copper and improve the initial discharging behavior of electrodes. Furthermore, the stability of copper-coated layer on metal hydride electrode also have been studied with the help of cyclic voltammetry and UV-visible spectrophotometer. It was demonstrated that the copper-coated layer was oxidized and dissolved into the electrolyte in the form of cupric oxide and the redox behavior of nickel hydroxide/oxyhydroxide electrode is affected by the copper ions dissolved in the electrolyte.

Keywords NiMH battery, copper coating, electrochemical performance, electrochemical stability

MH-N 电池是现阶段发展较快的化学电源之一,其中 AB₅ 型混合稀土系多组分贮氢合金,由于制备条件容易控制,并具有较好的电化学性能,因此做为商品化电池中的负极材料得到了广泛的应用。合金表面处理做为改善负极材料电化学性能和提高电极使用寿命的有效方法,已开展了大量的研究工作^[1]。这些方法主要有化学镀铜和镀镍^[2-3],以及用还原剂和热碱溶液对

合金表面溶解与还原处理等^[4]。经过处理以后,在金属氢化物电极表面形成一新的包覆表面层,不但提高电极抗氧化、抗腐蚀能力,延长其使用寿命,而且能达到改善电极电化学反应性能的目的。

目前,贮氢合金表面的铜包覆处理方法主要包括: Ishikawa 和其合作者^[5]采用的传统化学镀铜方法,把贮氢合金分别在含有 SnCl₂ 和 PdCl₂ 的酸性溶液中进行敏化和活性处理,再放入以甲醛为还原剂的镀铜溶液中完成包覆处理。但该方法复杂,生产流程长,并且成本较高; Law 等^[6]通过把吸附在贮氢合金中的氢做为还原剂,把吸附有氢原子的合金粉放入含铜处理溶

第一作者简介:南俊民,男,1969年生,博士生

Nan Junmin male, born in 1969, candidate for Ph.D

1) 国家“863”计划和国家自然科学基金资助课题

2) 通讯联系人

液中实现铜的包覆,该方法可以包覆许多种贮氢合金; Yagi 等^[7]运用高速飞流冲击的方法实现在合金表面上包覆铜; Park 和蒋利军等^[8,9]报道了一种改进的包覆铜处理方法, AB₅ 型贮氢合金不需要做其它前处理, 直接把其放入 CuSO₄ 和 H₂SO₄ 混合处理溶液中, 5min 之内就可完成包覆处理; 以及熊义辉等^[10]所开展的直接电镀方法。对比这几种处理方法, 就包覆处理的经济性而言, AB₅ 型贮氢合金酸性浸镀包覆铜应是一种较好的方法。但贮氢合金经包覆铜处理后, 在 MH-Ni 电池的使用条件下, 针对包覆铜层的稳定性所开展的研究工作还比较少, 然而电极表面包覆铜层做为负极活性物质保护层和电极反应界面层, 不但对保证电极本体合金的氢贮存性能和充放电循环性能是十分重要的, 而且电极要具有耐过放电特性, 如果铜在一定的氧化电位下不能稳定存在, 也将大大降低其使用性能。因此研究金属氢化物电极包覆铜层的稳定性具有重要的理论和实际意义。本文研究了合金的酸性包覆铜处理方法和不同处理条件对电极初期充放电性能的影响, 以及包覆铜层在不同电位区间的稳定性, 以期了解不同表面处理方法的微观作用机制和包覆层稳定性对电极性能的影响。

1 实验

实验所用 AB₅ 型贮氢合金由北京有色金属研究院提供, 组成由 ICP 分析为 La_{0.54}Ce_{0.32}Pr_{0.03}Nd_{0.11}-Ni₅Co_{0.8}Mn_{0.4}Al₃ 合金经机械粉碎后过 200 目分样筛, 并经 XRD 测试表明为 CaCu₅ 六方结构。

包覆处理溶液的主要组分为硫酸铜, 加入不同 pH 值的溶液中, 通过改变溶液中硫酸铜的含量和溶液 pH 值来调整处理条件。希望在包覆铜的同时也对贮氢合金表面进行溶解处理, 从而达到共同调节电极表面的反应性能和优化铜包覆条件。合金包覆铜量按处理溶液中铜全部包覆到合金的表面上估算。

电化学测试电极的制备采用把活性物质涂入泡沫镍中的方法。首先依照配比把 90% 的贮氢合金粉和 10% 的金属镍粉 (做导电剂) 混合均匀, 加入占总量 3% (PTFE+CMC) 的混合粘结剂中, 并混合成均匀的膏状物, 然后涂入一边有点焊镍导线的泡沫镍基体 (大小为 1cm×1cm×0.2cm) 中。低温真空干燥后在 5MPa 的压力下压制 0.5min 成型。两片容量过量的烧结镍正极包在测试电极两边并压紧做为对电极, 然后放入开口玻璃电解槽中。参比电极为 Hg/HgO 电极, 其溶液和所用电解液相同, 都是用二次蒸馏水配制的 30% KOH+1% LDH 溶液。采取电解液淹没电极的方式来评价电极电化学性能。充放电电流为 20mA, 充入

电量为设计容量的 135%, 放电截止电压为 -0.6V vs. °Hg/HgO。实验时环境温度约 23°C。

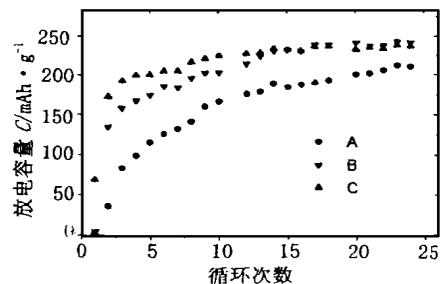
对包覆铜层稳定性的研究主要通过循环伏安实验和紫外可见光谱实验, 其中, 循环伏安实验在德国产 M6 交流阻抗频谱仪 (Zahner-electrik Co.) 上完成, 紫外可见光谱实验所用仪器为日本产 Shimadzu UV-2100。循环伏安实验电极的制备方法是把合金用环氧树脂胶封入聚四氟乙烯套管中, 由 6# 金相砂纸打磨光研究截面 (直径为 4mm), 在二次蒸馏水中经超声波清洗后, 于 pH=5~6 弱酸性处理溶液中包覆铜 5min, 再经过清洗放入电解槽中待用。对电极和参比电极同上。

2 结果与讨论

2.1 贮氢合金的包覆处理和电极的放电性能

对贮氢合金酸性包覆铜处理的研究, 重点考查了溶液的 pH 值和铜离子含量对包覆处理过程和电极放电性能的影响。结果表明, 随着包覆铜处理溶液 pH 值的降低, 包覆速度相应得到提高, 合金在含 1% HCl 的溶液中包覆约 10% 的铜可以在 5min 内完成。升高处理溶液 pH 值则包覆速度降低, 在 pH=5~6 的弱酸性氯化物包覆铜溶液中, 包覆约 3% 的铜需要约 15min。

图 1 给出贮氢合金经两种不同处理条件处理后, 所制备电极的放电容量对充放电循环次数的关系曲线, 其中, A 代表贮氢合金没有经过处理, B 代表经 pH=5~6 的弱酸性包覆铜溶液处理, 包覆铜量约为 3%, C 代表处理方法和 B 相似, 在 1% 的 HCl 包覆铜溶液中处理, 合金包覆铜量约为 10%。可以看出, 电极 B 和 C 比电极 A 初期放电容量提高。并且随着循环次数的增加, 包覆铜合金电极很快达到较高的放电比容量, 经过 18 次循环后包覆合金电极的放电容量约为 238mAh/g, 而没有包覆合金电极的放电容量为



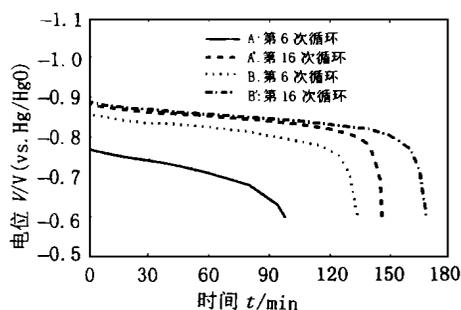
充放电电流为 20mA; A—没有包覆;

B—3% Cu C—10% Cu

图 1 不同方法包覆铜金属氢化物电极的放电容量对充放电循环次数关系图

193 mA h/g 此外,由于放电电流密度对放电容量会产生影响,而实验电极中活性物质的量略有偏差,经换算为活性物质的放电电流密度,电极 B 为 82.3 mA/g 电极 C 为 83.3 mA/g 而没有包覆合金电极 A 为 76.9 mA/g 可见合金粉末经过铜包覆处理以后可以提高初期放电容量,即提高了电极的化成性能 从容量对循环次数关系图可以得出,处理溶液的 pH 值对电极的初期放电性能比合金包覆铜量的多少对电极化成性能的影响更大,随着处理溶液 pH 值的降低,电极容量上升更快,而包覆铜量过多将影响电极的放电比容量

图 2 给出了 pH=5~6 的弱酸包覆铜处理方法在第 6 次和第 16 次放电时的放电曲线。其中 B 和 B' 为包覆处理电极, A 和 A' 为未包覆电极。包覆 10% Cu 处理电极与包覆 5% Cu 处理电极具有相似的放电特征。



放电电流为 20mA; A, A' —— 没有包覆; B, B' —— 包覆 5% Cu

图 2 经过和未经弱酸性溶液中包覆约 5% 铜的金属氢化物电极的放电曲线

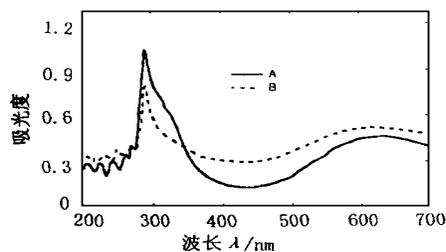
由图 1 图 2 可知,没有经过包覆铜的金属氢化物电极,在第 6 次循环时不但放电容量低,而且放电电压平台和包覆铜电极相比也比较低,随着循环次数的增多,未包覆铜电极才逐渐被活化,使放电电压平台差别变小。Iwakura 等^[11]运用传统的化学镀铜方法对 LaNi₅ 进行了包覆研究,所得到的结果为初期活化比未处理合金慢,其结果和本文结果有差异,对这种差异可以从两种处理方法所得合金表面状态来说明。化学镀方法可以得到比较致密的表面铜层,阻碍了初期循环时生成的吸附氢向合金内部的扩散,而酸性包覆铜层则比较疏松,包覆层中富含大量的孔洞有利于氢的传递,这可以很容易从两种堆积的包覆合金外观上得到验证。包覆铜层后可以提高放电电压平台,与 Zheng 等^[12]研究 LaNi₅27Sn0.24 和 Saka 等^[13]研究 LaNi₅7Al₃ 包覆铜金属氢化物电极的放电特性时所得到的结论一致。

由上述两种处理方法所得电极的初期放电性能可

以推测,处理溶液的 pH 值对电极初期性能具有较大的影响。处理以后,可以使合金表面在粉碎和贮存及其运输过程中形成的一层惰性氧化层被溶解,并能够把生成的部分氢原子吸附在电极上。因此在考虑酸性包覆铜的反应机理时,除了考虑置换作用机理^[8]外,酸和合金反应生成的吸附氢加速铜还原是提高包覆速度的重要因素之一。同时采取溶解和包覆处理共同作用的结果也使电极表面的反应界面得到扩大和活化,可以减小反应时的极化影响,也将有利于氢原子在电极表面的吸附和向体相的传输,为提高电极反应活性和延长电极使用寿命提供了可能。

2.2 金属氢化物电极包覆铜层的稳定性能

包覆铜处理虽然可以使金属氢化物电极的电化学性能得到提高,但在我们的研究中发现,如果包覆铜表面上有氧化物生成,则铜可以通过形成铜酸根的形式溶解到电解液中。把经过包覆铜处理的 1g 合金放入 10mL 电解液中,搅拌 10min 后取出上层溶液,在紫外可见光谱仪上可以得到和用 CuSO₄ 加过量 KOH 电解液后所得溶液相似的光谱图,如图 3 所示。在使用两种商品化包覆铜贮氢合金的实验中得到了类似的结果。



A —— CuSO₄ 加过量 KOH 所得溶液;

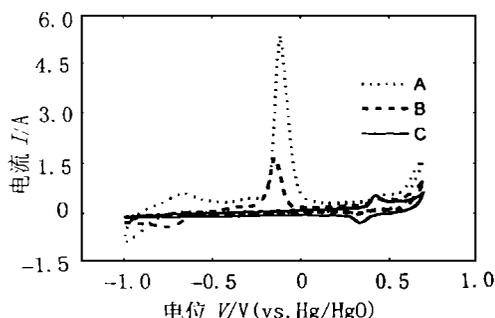
B —— 包覆铜合金在 KOH 溶液中 10min

图 3 包覆铜层表面氧化物溶解形成的含 CuO₂⁻ 电解液的紫外可见光谱图

铜离子在碱性条件下能很快生成 Cu(OH)₂ 沉淀,该沉淀在过量的强碱性溶液中生成铜酸根离子而溶解到溶液中: Cu(OH)₂ + 2OH⁻ = CuO₂²⁻ + 2H₂O。从图中可见包覆合金表面有氧化物膜生成,并且能够溶解到电解液中。该氧化膜可以在合金包覆处理和储存阶段生成。在包覆处理过程中,铜与水 and 氧气接触很容易形成铜的氧化物,实验表明如果采取有效措施,则可以大大减少铜氧化物的生成。然而需要强调指出的是,在电池实际使用条件下,金属氢化物电极表面需要作为实现氧气复合的反应活性位,具有生成氧化膜的条件,所以不能避免氧化物的生成。虽然生成的氧化物可能通

过合金电极中吸附的原子氢和充电过程被还原,但氧化溶解过程和还原过程的不平衡必然导致包覆铜层氧化物的生成和溶解反应的交替进行。

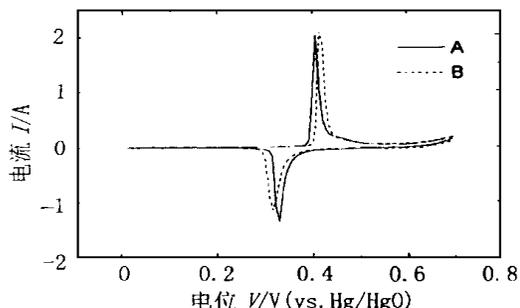
此外,电池在使用过程中不可避免发生过放电情况,对金属氢化物电极来说即发生阳极氧化反应,也可能引起铜的氧化物生成和氧化溶解过程的发生,最终导致包覆层溶解。图 4 给出包覆铜块状金属氢化物电极的循环伏安图。可以看到,在扫描经过较正电位以后,铜氧化峰下降很快,可认为包覆铜层已被氧化溶解。



扫描速度为 25mV/s A——第 1 次;
B——第 2 次; C——第 17 次

图 4 包覆铜金属氢化物电极在不同循环次数时的循环伏安曲线

初步研究表明,用电化学还原 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 的方法,在面积为 4.5m^2 光亮镍电极上电沉积制备 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ^[13],使用上述紫外可见光谱实验中由合金放入电解液中所得到的含 CuO_2^- 电解液, $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$ 电极的氧化还原性能将受到影响。图 5 分别给出 $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$ 电极在未含和含铜电解液中的循环伏安实验结果。



扫描速度为 25mV/s A——电解液不含铜;
B——电解液含 CuO_2^-

图 5 $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$ 电极在含和不含 CuO_2^- 电解液中的循环伏安图

2 价和 3 价镍氧化物之间的转化反应,可以看出电解液含 CuO_2^- 的峰电位与没有铜存在对比发生了变化,相应的氧化还原电位差 ΔE_p 增加,反映在对电极的影响上则为电极反应可逆性下降,以及充电电位升高和放电电位降低。此外,电解液中的铜作为有害杂质,被认为能引起电池自放电^[14],迁移到正极将降低正极的充放电性能,对电池产生不良的影响^[15],这些方面都应做为考查铜包覆对电池性能影响的因素。可溶性 CuO_2^- 对 $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$ 电极性能的影响仍有待于进一步研究。

3 结论

研究表明贮氢合金的酸性包覆铜方法是一简便有效的处理方法。通过控制溶液中铜的含量可以控制包覆量,而溶液 pH 值的大小控制包覆速度。随着处理溶液 pH 值的降低,合金包覆速度和电极初期放电容量的提高加快,反之亦然。同时,铜包覆处理也提高了电极放电电压平台。

铜作为金属氢化物电极的保护层,虽然对电极初期性能如放电容量和放电平台的提高具有有益的作用,单纯对负极来说是提高性能的有效方法。但通过循环伏安和紫外可见光谱实验研究表明,铜在氧气和水的环境中,以及阳极极化的条件下都能生成氧化物,并通过形成铜酸盐的形式溶解到溶液中。初步实验证明,溶液中的铜离子将影响到正极的性能。因此,把电极放在电池系统中综合考虑铜包覆对电极性能的影响并和其它表面处理(如镍处理)相比,包覆铜处理方法不是一种较好的选择。

参考文献

- 1 杨勇,李骏,林祖康. 电化学, 1996 2(4): 363
- 2 Sakai T, Yuasa A, Ishikawa H, et al J Less-Common Met 1991; 172 ~ 174 1194
- 3 Sakai T, Ishikawa H, Oguro K. J Electrochem Soc 1987; 134: 558
- 4 Ikawa K, Horiba T, Ogura T, et al Denki Kagaku 1994 9: 822
- 5 Ishikawa H, Oguro K, Kato A, et al J Less-Common Met 1985 107: 105
- 6 Law H H, Vyas B, Zahurak S M, et al J Electrochem Soc 1996 143: 2596
- 7 Yagi K, Nakaya K, Sato N. Denki Kagaku, 1994 9: 881
- 8 Park C N, Kirchheim R. J Alloys and Comp 1992 182: 321
- 9 蒋利军,詹锋,鲍德佑等. 电源技术, 1996 20(2): 55
- 10 熊义辉,沈建荣,林根文等. 电源技术, 1997 21(3): 98
- 11 Iwakura C, Asakura T, Sakai T, et al Denki Kagaku 1985 53(9): 722
- 12 Zheng G, Popov B N, White R E. J Electrochem Soc 1996 143: 834
- 13 Carpenter M K, Corrigan D A. J Electrochem Soc 1989 136: 1022
- 14 张文保,倪生麟. 化学电源导论. 上海交通大学出版社, 1992 122
- 15 Casey E J, Dubois A R, Lake P E, et al J Electrochem Soc 1965 112: 371

收稿日期: 1997-10-09

图 5 中的一对氧化和还原反应电流峰分别对应于