

1997-08-28

Behavior of Copper in Hydrogen Storage Alloy Microencapsulated by Copper

Dawei Zhang

Huatang Yuan

Huabin Yang

Zuoxiang Zhou

Yunshi Zhang

Recommended Citation

Dawei Zhang, Huatang Yuan, Huabin Yang, Zuoxiang Zhou, Yunshi Zhang. Behavior of Copper in Hydrogen Storage Alloy Microencapsulated by Copper[J]. *Journal of Electrochemistry*, 1997 , 3(3): Article 5.

DOI: 10.61558/2993-074X.3123

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol3/iss3/5>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

铜在储氢合金表面包铜电极中的行为

张大为* 袁华堂 杨化滨 周作祥 张允什

(南开大学新能源材料化学研究所 天津 300071)

摘要 在密封的电池体系中(即贫液状态),包铜储氢合金电极具有较好的抗氧化能力;而在强碱性溶液中(即富液状态),铜在电极工作的电位范围内(-1.1~-0.4V)具有一定的稳定性,但当扩展扫描范围(-1.1~-0.2V),将出现铜的氧化还原反应。随着充放电循环的进行,铜被氧化成 Cu_2O ,进而形成 CuO^{2-} 进入电解质(KOH)溶液中,充电时又以Cu的形式于电极表面析出。针对这一现象,本文利用电位阶跃实验研究了 CuO^{2-} 离子在镍电极上的电沉积过程,结果表明该过程遵循二维瞬时成核机理。

关键词 储氢合金,表面包覆,铜,循环伏安,电位阶跃,电沉积

以储氢合金作为负极活性物质的金属氢化物/镍(NiMH)新型二次电池,因其具有比能量高及不存在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^[1~3]。然而,储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。为了减少这些现象的发生,提出对合金进行表面处理,其目的在于改变合金的表面状态,从而改变合金的有关动力学性能,使合金的潜在性能得以充分发挥。储氢合金表面包覆是一种改进合金性能的有效途径。

对于 AB_5 型储氢合金,包覆所用的材料一般是Ni^[4]或Cu^[5]。镍在碱性溶液中的稳定性和较高的催化活性(即较高的Ni-H键能)决定了表面包镍是一条改进合金性能的有效途径,但其高成本制约了它的应用。铜在碱液中不稳定,这是被普遍确认的事实。然而,以表面包铜合金粉制成的储氢合金负极在密封电池体系中处于贫液状态,而在开放的单极测试体系中则处于富液状态,因此,铜在这两种体系中的腐蚀行为是不同的,这就给表面包铜合金粉在镍氢电池中的应用带来了希望。另外,T. Sakai等^[6]认为包覆20%的铜能起到内部消氧的作用,降低了电池的内压,延长了电池的寿命。因此,表面包铜也不失为是一种改进合金性能的有效途径。

本文利用X射线光电子能谱分析了在密封的电池体系中,储氢合金包铜电极充放电循环前后表面状态的变化。此外,还利用循环伏安实验研究了储氢合金表面包铜电极在强碱性溶液中的行为,结果表明,在电极充放电的电位范围内作为包覆材料的铜具有一定的稳定性,但当扩展扫描电位范围时,就会出现铜的氧化还原反应。随着充放电循环的进行,铜将出现转溶现象,即铜在碱液中被氧化成 Cu_2O ,进而形成 CuO^{2-} 离子进入电解质(KOH)溶液中,充电时又以Cu的形式在电极表面析出。针对这一现象,本文利用电位阶跃法研究了 CuO^{2-} 离子在镍电极上的电沉积过

程

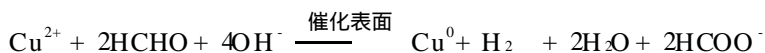
1 实验方法

1.1 仪器设备及试剂

TD3690 型恒定电位仪, Vectra 286/12 微机, HgO/Hg 参比电极, KOH (分析纯), 去离子水

1.2 包覆合金粉的制备

选用 $M_{1.8}N_{1.8}Co_{0.3}Mn_{0.4}Al_{0.3}$ 合金粉 (南开大学森力公司生产) 进行表面处理。在实验前用标准分样筛将合金粉严格过筛, 选取 300-400 目粒度范围内的合金粉进行实验。在化学镀铜前先用 0.15 mol/L HCl 溶液清洗合金粉的表面, 然后用蒸馏水洗涤合金粉以除去 Cl^- 离子。合金粉的表面化学镀铜利用如下反应进行



包覆条件如下 (针对 50 g 合金粉增重 10% 而言)

- 1) 将 25 g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, 60 g EDTANa₂ · 2H₂O 和 15 g NaOH 配成 300 ml 溶液;
- 2) 将清洗过的合金粉加入上述溶液中;
- 3) 水浴恒温 65 °C, 以 450-470 r/min 的速度搅拌溶液, 并分别以一定速度将 20 ml 甲醛和 65 ml 5 mol/L 氢氧化钠滴加于溶液。滴完后反应停止, 迅速抽滤, 用蒸馏水洗涤数次, 红外烘干。

1.3 电极制备

采用上述工艺制备的表面包铜储氢合金粉 ($M_{1.8}N_{1.8}Co_{0.3}Mn_{0.4}Al_{0.3}$ -10% Cu) 0.15 g 和 2% PVA 溶液混合成浆状, 涂于 $1.0 \times 1.0 \text{ cm}^2$ 的发泡镍基板, 经红外干燥, 在 20 mpa 的压力下压制研究电极。以同样的方法制备纯铜粉 (纯度 99.5%, 100-200 目) 电极

使用厚度为 0.12 mm 的镍片, 红打磨抛光, 除油处理后作为电沉积衬底。将镍片剪成 $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$ 形状, 用丙酮除油后点焊引线

1.4 物相分析及表面分析

储氢合金包覆前后的物相组成采用理学 D/max-3A 型 x 射线衍射仪 (CuK α 源, 石墨单色器) 测定

合金表面化学状态、组成采用美国 PERKIN ELMER 公司制造的 PH15300 ESCA 型 X 射线光电能谱仪, X 射线为 MgK α 线, 分析室的真空度为 10^{-9} Torr, 溅射用 Ar⁺ 剥蚀, 速率为 10 nm/min, 计算机为 Apollo 系统

1.5 电学化测量

采用三电极体系, 以氧化镍电极作为辅助电极, 以 5 mol/L KOH 溶液为电解液, 同溶液的 HgO/Hg 电极为参比电极, 测试温度控制在 25 °C, TD3690 恒电位仪与计算机联机检测。储氢合金表面包铜电极经过 5 次 0.2 C 充放电活化后, 测定不同扫速和不同起始电位下的循环伏安曲线

电位阶跃测量前将备用的纯铜电极在 -0.15 V 电位下极化一段时间, 直至电解液呈现浅蓝

色后,再用镍电极换下已氧化的铜电极,然后开始电位阶跃实验 同一电极连续进行三次实验

阶跃前电位: - 0.15 V (vs HgO/Hg) 滞留时间: 10 s
 阶跃后电位: - 0.70 V (vs HgO/Hg) 滞留时间: 120 s

2 结果讨论

2.1 物相分析

与未包覆的合金粉 XRD 谱(图 1a)比较,储氢合金表面包覆金属铜膜后,其本体晶体结构不变,仍为 CaCu₅ 型 并在 2θ 为 43.3、50.4 以及 74.0 的位置上出现三个尖锐的铜峰,显示了包覆铜层的晶态结构(图 1b).

2.2 表面元素组成与化学价态分析 (XPS)

图 2 给出了包铜储氢合金粉表面的 XPS 全谱,可以看出,其表面主要存在 Cu、O、C 三种元素 C 的存在说明合金粉表面有污染物,这也许是由于在化学包覆过程中包杂了某些有机化学物的缘故 储氢合金表面存在的氧主要来自三个方面: 1) 合金氧化; 2) 合金表面吸附了空气中的氧分子; 3) 空气中的水蒸气 从铜的元素谱(图 2)可以看出, Cu 2p_{3/2} 能级的电子键合能在 932.5 eV 处,此时铜以单质形式存在; 而在 934.5 eV 处出现的肩峰则是 Cu 与 CuO 叠加的结果

包铜储氢合金电极经过 200 周期 1 C 充放电循环(100%DOD)后,合金外表面氧含量增加至 70%. 随着 Ar⁺ 离子的溅射,氧元素含量大幅度降低,当溅射 10 min 后,氧含量仅为 27%,表明包铜合金电极具有较强的抗氧化能力 铜的 XPS 谱(图 3)表明,在合金的最表面,铜以金属和氧化物的形式并存; Ar⁺ 剥蚀 5 min 后,内层的铜完全以金属态的形式存在,表明包覆铜层本身具有较好的抗氧化能力

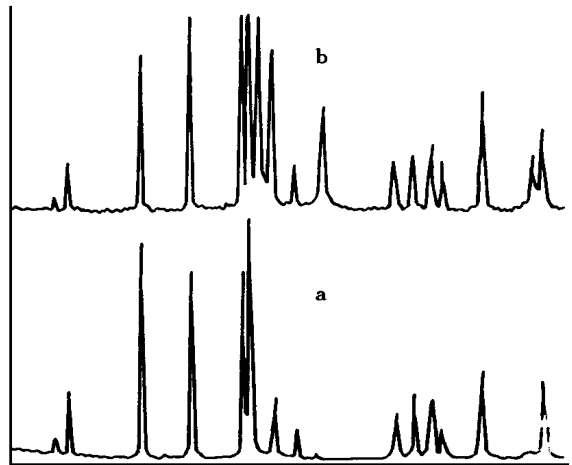


图 1 储氢合金的 X 衍射谱图

- a) 未包覆储氢合金粉
- b) 包铜储氢合金粉

Fig 1 X-ray diffraction of the hydrogen storage alloy

- a) uncoated b) 10% Cu-coated

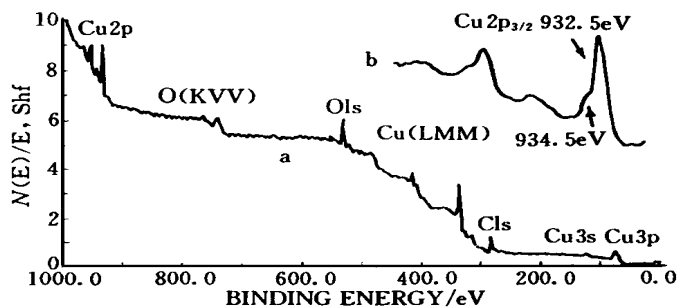


图 2 包铜储氢合金粉表面 XPS 谱图

- a) 全谱 b) 铜的元素谱

Fig 2 a) XPS spectra from the copper-coated surfaces

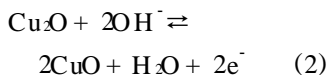
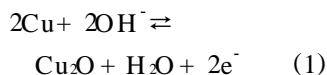
- b) XPS spectra of the Cu 2p_{3/2} peak

2 3 循环伏安实验

相同起始电位(饱态)和扫描速度,不同扫描范围的循环伏安曲线如图 4 所示 可以看出,包铜电极循环伏安曲线在电位约- 0.3 V 处出现了一个氧化峰,在电位为- 0.6 V 处出现了一个还原峰 为了对这一实验现象作出解释,了解一下铜在碱液的表现是必要的

关于铜在碱液中的阳极氧化, J. S. Halliday 等人都曾报导过^[7-10],他们认为在阳极氧化的第一阶段,铜被 OH⁻ 离子分解产生的氧所氧化,在负极上形成了一层很薄的氧化亚铜层 而在第二阶段里,才形成更厚的氧化铜膜 在低电流密度区,氧化膜的增长受到抑制,随着 CuO₂²⁻ 的形成,继续发生金属的溶解 而在高电流密度区,氧化膜发生持续增长

关于铜在碱性溶液中阳极氧化时的膜层形成机理,人们认为是直接在金属表面上发生成膜反应



为此,测定了铜粉电极在 5 mol/L KOH 溶液中的循环伏安曲线,即如图 5 所示 可以看出,在阳极极化阶段,出现两个电流峰, Wakkad 等人^[10]把它们归结为铜氧化反应的两个阶段 相应地,在

阴极极化阶段,亦出现两个电流峰, Hickling 和 Taylor^[9]把它们归结为氧化铜和氧化亚铜的还原 比较图上的 I-IV 和 II-III 两对电流峰 前者峰电位相距较远,表明可逆性较差^[11] 而且,氧化峰 I 的峰电流与 II 相比也低很多,表明氧化亚铜膜层的形成抑制了铜的进一步氧化,这与 Halliday 等人的报导相吻合 此外,铜的循环伏安曲线在阴极极化至- 1.1 V 时出现了氢的吸附峰,

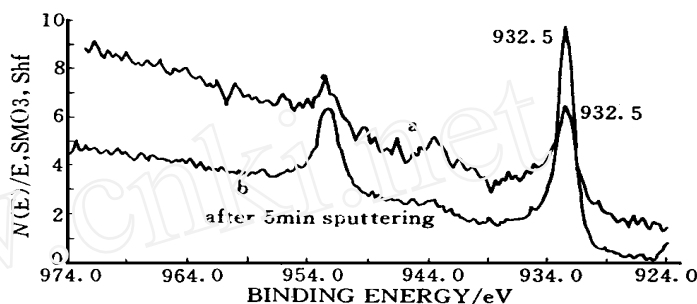


图 3 经 200 周期 1 C 充放电循环(100%DOD)后包铜合金粉表面铜的元素谱 (a)最表面谱图, (b)Ar⁺离子溅射 5 min 后的谱图

Fig 3 XPS spectra of copper from the copper-coated hydrogen storage alloy surfaces after 200 charging-discharging cycles (100% DOD) (a) as coated (b) sputtered for 5 min

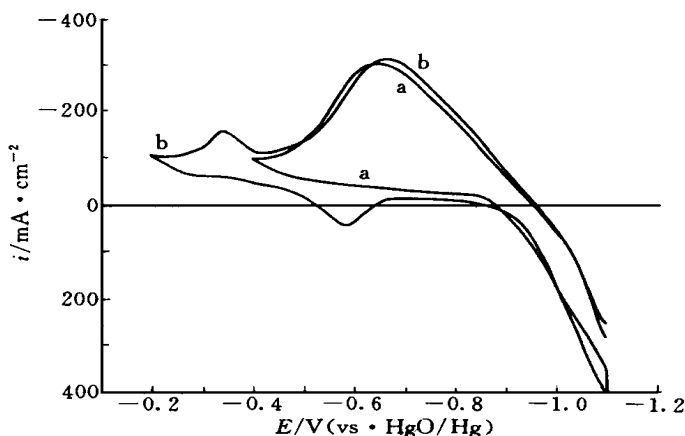
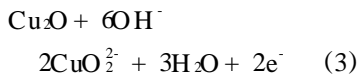


图 4 储氢合金表面包铜电极循环伏安曲线 扫描范围: a) - 1.1 V ~ - 0.4 V; b) - 1.1 V ~ - 0.2 V ($\nu = 2 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}, T = 25.0 \pm 0.1$)

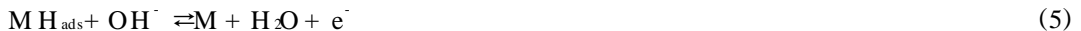
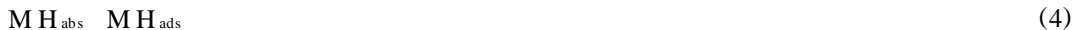
Fig 4 Voltammograms obtained on the copper-coated hydrogen storage alloy electrode (a) scanning between - 1.1 V and - 0.4 V (b) scanning between - 1.1 V and - 0.2 V

由于没有显现相对应的氢的氧化峰, 以及我们所用电极具有较大表面积, 故推测该吸附为物理吸附。II-III 电流峰的电量不相等, 表明反应产物有可能向溶液内部扩散, 实验结果也证明了这一点。当铜负极恒电位阳极极化至一定程度和一定时间后, 溶液将出现淡蓝色, 这是由于下列反应所引起的



综上所述, 将图 4 中在 -0.3 V 和 -0.6 V 出现的这一对氧化还原峰归结为 Cu/Cu₂O 的氧化还原反应

关于氢的阳极氧化反应机理, 文献上报导的是按不可逆 EC 反应的相反历程进行, 即 $\text{Y} \rightarrow \text{R}, \text{R} \rightleftharpoons \text{O} + \text{ne}^-$, 由此可将储氢电极的放电反应写为



伏安曲线的峰电位与上述不可逆 EC 反应的氧化态和还原态的扩散系数密切相关, 当氧化态的扩散系数恒定, 还原态的扩散系数增加时, 峰电位正移。对碱溶液体系, H₂O 和 OH⁻ 的扩散系数较大 (10⁻⁵ ~ 10⁻⁷ cm²/s)^[12], 并在液相中保持恒定, 而电极表面吸附的氢向合金体相扩散的系数较小 (在 10⁻¹⁰ cm²/s 左右)^[13], 并随氢量的增加而逐渐增大, 并导致氧化峰电位逐渐正移。实验也表明, 在相同扫速, 不同氢稳态起始电位下进行伏安扫描, 此时, 氢的氧化峰电流随氢量的增加而增加, 而其峰电位则随氢量的增加而正移。

值得一提的是, 随着储氢合金氢含量的增加, 伴随着氢的氧化峰电位的正移, 铜的氧化峰电位也发生正移。产生这一现象的原因可能是由于氢的氧化峰电位的正移, 导致铜的氧化滞后, 从而使铜在更正的电位才能发生氧化。也不妨说, 储氢合金氢含量的增加对铜起到了一定的保护作用。

2.4 电位阶跃实验

由于铜在碱液中不稳定, 易被氧化成 Cu₂O, 进而形成 CuO₂²⁻ 离子进入 KOH 溶液, 充时又以 Cu 的形式在电极表面析出, 即发生转溶现象。这样反复进行, 会造成铜在电极表面富集。我们在实验中就曾观察到这一现象, 当储氢合金包铜电极在碱液中循环至一定周期时便会在负极极耳 (镍条) 上析出红色物质。由于储氢合金包铜电极呈多孔性结构, 电极表面状态复杂, 因此给研究 CuO₂²⁻ 离子在其表面的电沉积带来一定困难。针对这一情况, 本文将研究对象转向作为负极极耳的镍条, 并利用电位阶跃实验研究了 CuO₂²⁻ 离子在光滑镍电极上的电沉积过程。

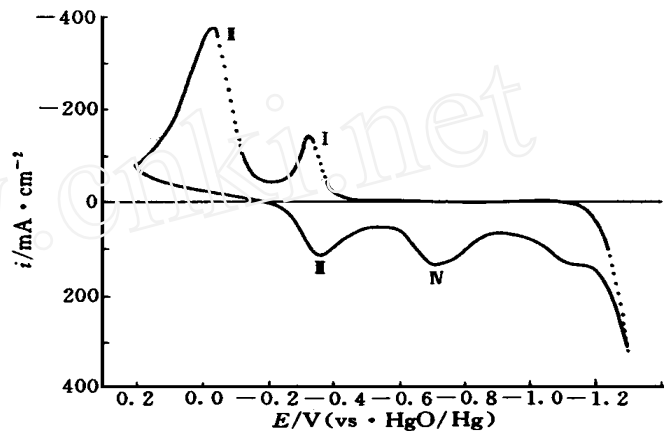
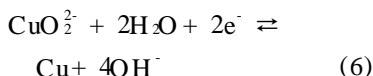


图 5 铜粉电极循环伏安曲线
($v = 10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, $T = 25.0 \pm 0.1$)

Fig. 5 Voltammogram obtained on copper electrode

当溶液中存在一定浓度的 CuO_2^{2-} 离子时, 施加一个阴极电位阶跃, 将发生如下反应



实验所得恒电位阶跃的电流-时间暂态曲线线路如图 6

1) 曲线的初始部分 在电位阶跃开始的一瞬间, 都经历了一个电流迅速上升与下降的过程, 这一过程很短暂, 主要是因为电极表面存在双电层, 给双电层充电需要一定的电量, 因此电流瞬间达到峰值而后迅速下降。如果电极表面没有其他反应发生, 那么双电层充电后电流应衰减至零。

2) 曲线上升段 得到的电位阶跃曲线上上升段电流 i 与时间 t 成线性关系, 这就排除了三维成核的可能性。因为对于三维晶核模型而言, 在其生长初期, 只存在 $i \propto t^2$ (瞬时成核) 或 $i \propto t^3$ (连续成核) 两种可能性。

3) 曲线下下降段 在同一基体上连续做三次电位阶跃实验, 阶跃曲线的下降段显示了较大的差异。这是由于第一次是在光滑的镍电极上, 而第二次和第三次则是在第一次铜沉积层上进行的电位阶跃, 后两次由于基体发生变化而导致阶跃曲线的下降段发生变化, 并显示多个单层同时生长的特征^[14], 当 $t > t_m$ (t_m 代表第一层生长的峰电流值时间) 时, 暂态电流

呈现阻尼振荡的形式。在阶跃后期, 总电流在很长的时间内是恒定的。

此外, 对阶跃曲线下下降段, 其 $\ln(i/t)$ 与 t^2 成直线关系, 与阶跃曲线上上升段的 $i \propto t$ 关系综合起来, 初步认为 CuO_2^{2-} 离子在平滑镍电极上的电沉积过程符合二维瞬时成核机理。

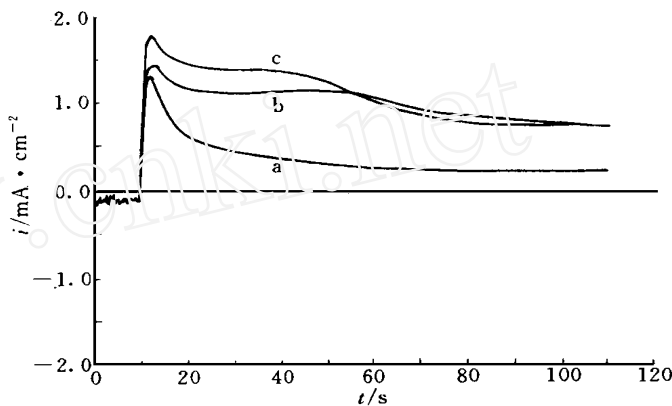


图 6 CuO_2^{2-} 离子在镍电极上的电位阶跃曲线 (在同一基体上连续进行三次阶跃实验)

a) 第一次 b) 第二次 c) 第三次
Fig. 6 Potential-step curves for CuO_2^{2-} on nickel electrode (three times on the same substrate, a) first time; b) second time and c) third time)

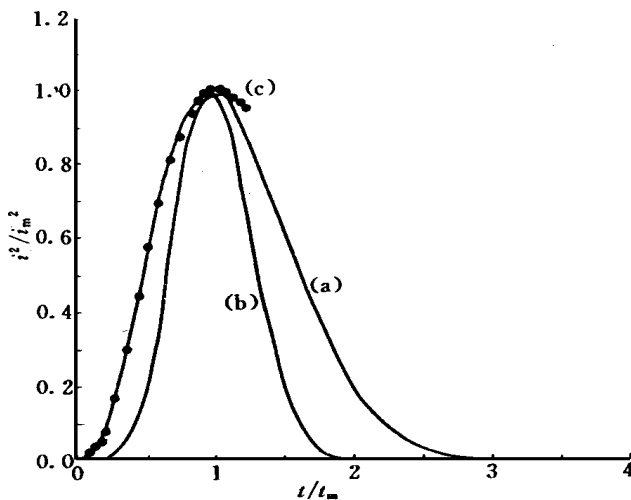


图 7 电结晶成核机理的无量纲 $i^2/i_m^2 \sim t/t_m$ 关系曲线

a) 理论瞬时成核; b) 理论连续成核; c) 拟合曲线
Fig. 7 Dimensionless curves of i^2/i_m^2 vs. t/t_m for the CuO_2^{2-} electrodeposited on nickel electrode
a) theoretical instantaneous nucleation; b) theoretical progressive nucleation; c) experimental nucleation

另外, 根据 Fleischmann 推导出的二维成核的恒电位暂态公式^[15]

$$i = (2nF\tau M N_0 K^2 t / \rho) \cdot \exp(-\tau M^2 N_0 K^2 t^2 / \rho^2) \quad (\text{瞬时成核})$$

$$i = (nF\tau M N_0 b K^2 h t^2 / \rho) \cdot \exp(-\tau M^2 N_0 b K^2 t^3 / 3\rho^2) \quad (\text{连续成核})$$

式中 N_0 表示 $t > 0$ 时镍电极表面的铜晶核总数, K 表示铜晶核生长速度常数, h 表示圆(柱)形晶核的高度, ρ 和 M 分别表示铜沉积相的密度和原子量。

分别作二维瞬时成核和连续成核机理下的无量纲 $i^2/i_m^2 \sim t/t_m$ 理论曲线, 如图 7。再以电位阶跃的实验数据(图 6 曲线 a)描绘 $i^2/i_m^2 \sim t/t_m$ 变化, 结果表明(见图 7 曲线 c), CuO_2^{2-} 离子在平滑镍电极上的电沉积与图 7 的瞬时成核规律基本一致, 只是由于电位阶跃时间较长, 电极表面发生吸附而导致拟合结果的后半段发生偏离^[16]。因此通过以上分析, 我们认为 CuO_2^{2-} 离子在平滑镍电极上的电沉积服从二维瞬时成核机理

即当电位阶跃施加后, 电极表面将发生铜的成核与生长。在成核与生长的初期, 由于铜结晶生长速度与生长台阶的长度成正比, 电流(表示结晶生长速度)随时间线性上升^[15]:

$$i = 2\tau n N_0 F K^2 h M t / \rho \quad i \propto t$$

在晶核生长后期, 生长中心将发生重叠, 引起生长台阶总长度的减小, 在这两种相反因素的作用下, 电流出现最大值(i_m , 相应时间 t_m), 然后开始下降^[15]:

$$i = (2nF\tau M N_0 K^2 h t / \rho) \exp[-\tau M^2 N_0 K^2 t^2 / \rho^2] \quad \ln(i/t) \propto t^2$$

3 结 论

- 1) XPS 分析结果表明, 在密封的电池体系中, 包铜储氢合金电极具有较好的抗氧化能力
- 2) 在强碱性溶液中, 作为包覆材料的铜在电极工作的电位范围内具有一定的稳定性, 但当扩展扫描范围, 将出现铜的氧化还原电流峰。随着充放电循环的进行, 铜将发生转溶现象。金属氢氧化物的存在一定程度上使得铜的氧化发生在更正的电极电位
- 3) 利用电位阶跃法研究了 CuO_2^{2-} 离子在平滑镍电极上电沉积的成核机理, 结果表明电沉积过程遵循二维瞬时成核机理

Behavior of Copper in Hydrogen Storage Alloy Microencapsulated by Copper

Zhang Dawei^{*} Yuan Huatang Yang Huabin Zhou Zuoxiang Zhang Yunshi
(Inst. of New Energy Material Chem., Nankai Univ., Tianjin 300071)

Abstract Negative electrode made from Cu microencapsulated hydrogen storage alloy was studied by using cyclic voltammetry method. The results showed that copper as a coating material was of a certain stability in 5 mol/L KOH solution within the range of charge and discharge voltage. But when expanding the sweep voltage, the CV curve showed a pair of dis-

tinct oxidation-reduction current peaks of Cu_2O formation at $E = -0.3\text{ V}$ and Cu_2O reduction at $E = -0.6\text{ V}$. With charging-discharging cycles, copper is liable to be oxidized to Cu_2O and further oxidized into CuO^{2-} . When charged again, CuO^{2-} anion is reduced and Cu is electrodeposited on the surface of electrode. In response to this phenomenon, the electrodeposition process of CuO^{2-} on the smooth Ni electrode was studied by constant potential step technique. The results showed that the deposition process of copper followed the two-dimension instantaneous mechanism.

Key words Hydrogen storage alloy, Microencapsulation, Copper, Cyclic voltammetry, Constant potential step technique, Electrodeposition

References

- 1 〔日〕大角泰章著 吴永宽, 苗艳秋译 金属氢化物的性质与应用 北京: 化学工业出版社, 1990
- 2 申泮文 氢与氢能 北京: 科学出版社, 1984
- 3 Furukawa N. Development and commercialization of nickel-metal hydride secondary batteries *J. of Power Sources*, 1994, 51: 45~ 59
- 4 Chen Jun, Zhang Yunshi Nickel-metal hydride batteries using microencapsulated hydrogen storage alloy. *Int J. Hydrogen Energy.*, 1995, 20(3): 235~ 237
- 5 Sakai T, Ishikawa H, Oguro K, et al Effects of microencapsulation of hydrogen storage alloy on the performances of sealed nickel-metal hydride batteries *I. Electrochem. Soc.*, 1987, 134: 558~ 562
- 6 Sakai T, Yuasa A, Ishikawa H, et al Nickel-metal hydride battery using microencapsulated alloys *J. Less-Common Met.*, 1991, 172~ 174: 1194~ 1204
- 7 Halliday J S. The anodic behaviour of copper in acetic soda solutions *Trans Faraday. Soc.*, 1962, 50: 171~ 178
- 8 Kim C P, Nobe Ken. Polarization of copper in acidic and alkaline solutions *Corrosion.*, 1971, 27(9): 382~ 385
- 9 Hickling A, Taylor D. The anodic behaviour of metals part V. -copper *Trans Faraday. Soc.*, 1948, 44: 262~ 268
- 10 Wakkad S E S, Emera S H. The anodic oxidation of metals at very low current density part III* copper *J. Chem. Soc.*, 1953, 12: 3508~ 3512
- 11 田昭武 电化学研究方法 北京: 科学出版社, 1984
- 12 查全新 电极过程动力学 北京: 科学出版社, 1987
- 13 Schlappbach L. Hydrogen in intermetallic compounds(II). Springer-Verlag, 1992
- 14 Armstrong R D, Metcalfe A A. Two dimensional nucleation and growth- The potentiostatic case *J. Electroanal. Chem.*, 1975, 63: 19~ 22
- 15 Fleischmann M, Thirst H R, A dvan Electrochem. Eng., Vol 3 (Ed by Dalahay, P). New York: Wiley, 1963: 123
- 16 Trej G, Gil A F, Gonzalez I Electrodeposition of gold in ammoniacal medium: influence of substrate and temperature *J. Applied Electrochem.*, 1996, 26: 1287~ 1294