

1996-08-28

The Effect of Co on the Proton Diffusion Coefficient for the Ni(OH)₂ Electrodes

Xiaoyan Cao

Zuoxiang Zhou

Huatang Yuan

Yunshi Zhang

Recommended Citation

Xiaoyan Cao, Zuoxiang Zhou, Huatang Yuan, Yunshi Zhang. The Effect of Co on the Proton Diffusion Coefficient for the Ni(OH)₂ Electrodes[J]. *Journal of Electrochemistry*, 1996 , 2(3): 319-326.

DOI: 10.61558/2993-074X.1343

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol2/iss3/14>

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.

Co 对Ni(OH)₂ 电极中质子扩散行为的研究^①

曹晓燕 周作祥* 袁华堂 张允什

(南开大学新能源材料化学研究所,天津 300071)

摘要 本文采用恒电位阶跃、循环伏安及恒电流放电法,考察含Co量0%~53%的Ni(OH)₂电极充放电过程中质子的扩散系数:充电过程该值为 $10^{-9} \sim 10^{-10}$ cm²/s,放电过程则为 10^{-11} cm²/s. 数据处理时对文献中有关公式进行了修正.

关键词 Co, Ni(OH)₂ 电极, 扩散系数

作为Ni-Cd、Ni/MH等碱性二次电池的通用正极,Ni(OH)₂电极的性能改进一直很受重视,其中添加Co、Cd是一种卓有成效的途径.本文作者曾对此作过综述^[1].钴对Ni(OH)₂电极性能的影响主要有:1)增加电极的导电性,降低反应电阻,从而改善电极反应的可逆性;2)强化电极充电过程中的析氧极化,降低氧析出量,提高电极的活性物质利用率^[2-6].另外钴对电极中活性物质的晶型也有影响^[3];当Co含量较低时,电极反应主要在β-Ni(OH)₂/β-NiOOH间进行;Co含量较高时,电极反应则主要发生在α-Ni(OH)₂/γ-NiOOH之间,且有Ni(N)生成,但电极容易膨胀,影响使用寿命^[7].从动力学理论角度考察Co对Ni(OH)₂电极性能的影响,目前尚未见报导.不过,Ni(OH)₂电极在充放电反应过程中,已公认的反应机理为固相质子扩散,其扩散系数可以作为衡量电极动力学性能的一个重要参数.有鉴于此,本文利用恒电位阶跃、循环伏安及不同放电率下的恒电流放电结果考察了该参数随电极中Co含量的变化关系.为了较全面地反映Co对Ni(OH)₂电极反应过程中质子扩散系数的影响,本文考察的Co含量范围在0%~53%之间.另外,研究过程中,我们认为以往文献中提供的恒电流放电法的数据处理公式有不妥之处,并对此进行了修正.

1 恒电流放电法公式的修正

文献^[8]利用恒电流放电法求算Ni(OH)₂电极放电时的质子扩散系数D的公式为:

$$t = Q_{max} \frac{1}{i} - \frac{L}{3D} \quad (1)$$

式中 Q_{max} 为电极的最大容量, i 为放电时电流密度, L 为电极活性物质层厚度, t 为放电时间.通常利用此式计算得出的 D 在 10^{-6} cm²/s左右,结论为“Ni(OH)₂电极反应速控步为液相中的质子扩散”,这与其它文献曾报导的,而且目前已被公认的结论相悖.我们考察了该公式的推导过程,发现是其中变量代换时出现错误.原文中有如下公式:

$$电极放电容量 Q = Q_{max} - \frac{L \cdot i}{3D} \quad (2)$$

① 本文1996-02-17收到,1996-06-04收到修改稿

式(2)中的 Q , 著者认为等于 it , 并进行代换, 于是得到式(1). 但从量纲分析 Q 应为电极的体积比容量, 而不是电极放电时间与电流密度的乘积. 另外, 式中的 Q_{max} 也不易精确取值. 于是我们对以放电曲线计算 $Ni(OH)_2$ 电极中质子扩散系数的数学公式提出如下考虑:

已知 $Ni(OH)_2$ 电极在放电过程中, 界面上质子空隙的浓度为^[9]:

$$C(L, t) = C_{max} - \frac{J}{D} \left\{ \frac{Dt}{L} + \frac{L}{3} - 2L \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{1}{n\pi} \right)^2 2 \exp \left[- (n\pi)^2 \frac{Dt}{L^2} \right] \right\}$$

其中 J 为电极表面的电流密度($\text{mol}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$).

当 $Dt/L^2 \geq 1$ 时, 上式可简化为:

$$C(L, t) = C_{max} - \frac{Jt}{L} - \frac{JL}{3D}$$

当 $C(L, t) = 0$ 时, 电位发生突变, t 等于过渡时间 τ

$$\tau = \frac{C_{max} \cdot L}{J} - \frac{L^2}{3D} = \frac{C_{max} \cdot L \cdot F}{i} - \frac{L^2}{3D} \quad (3)$$

C_{max} 等于:

$$C_{max} = \frac{\text{NiOOH 密度}}{\text{NiOOH 摩尔质量}} \times a\% \times n_e \quad (4)$$

式中 $a\%$ 为 $Ni(OH)_2$ 电极中 Ni 的原子百分含量, n_e 为电极反应时的摩尔电子得失数. 将实验数据由修正后的公式计算得到的 $Ni(OH)_2$ 电极在放电过程中质子的扩散系数数值符合固相质子扩散机理.

2 实 验

2.1 $Ni(OH)_2$ 薄膜电极的制备

研究电极均为电化学沉积法制备的 $Ni(OH)_2$ 薄膜电极. 将纯度为99.9%的镍片经金相砂纸打磨、除油并点焊极耳后, 用环氧树脂将其中一面封闭. 然后进行电解净化和浸酸活化并用蒸馏水清洗表面. 将处理好的镍片用作阴极, 石墨为阳极, 在总浓度控制在0.05 mol/L的 Ni 、 Co 硝酸盐的混合溶液中, 室温下, 以 $1 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度阴极极化10分钟.

2.2 $Ni(OH)_2$ 薄膜电极的活化

将沉积好的 $Ni(OH)_2$ 电极片以0.1 C率充电15 h, 再以0.2 C率放电至200 mV (vs HgO/Hg , 下同), 如此循环3~4个周期至容量稳定.

2.3 $Ni(OH)_2$ 薄膜电极恒电流放电

将活化好的电极仍以0.1 C率充电15 h, 然后分别以5、4、3、2、1小时率放电至电位发生突变.

2.4 $Ni(OH)_2$ 薄膜电极的恒电位阶跃实验

将已放电至200 mV的 $Ni(OH)_2$ 电极在200 mV处由恒电位仪(JH2C型, 上海电子元件二厂)恒定20 min, 然后阶跃到450 mV, 当阶跃电流接近于0时继续恒定10 min 然后再阶跃回200 mV. 阶跃过程中的电流变化以XWTD-264型记录仪记录.

2.5 $Ni(OH)_2$ 薄膜电极的循环伏安曲线的测定

采用美国Bioanalytical Systems Inc. 出品的BAS~100B电化学测试仪, 扫描区间为0~700 mV, 每次扫描前在初始电位下极化3~5 min.

以上实验,辅助电极均为镍片,参比电极为5M KOH 的 HgO/Hg 电极,电解液为含有15 g/L LiOH 的 5M KOH 溶液.

2.6 Ni(OH)₂ 薄膜电极的结构分析

电极活性物质薄膜中的Ni, Co 相对含量以电子色散X 射线分析(EDAX)进行测定,仪器为日立X-650 型能量色散仪. 电极活性物质的晶型结构以X 射线粉末衍射(XRD)结果确定,仪器为D/max-γA X 射线衍射仪.

3 结果与讨论

图1 为不同含Co 量的Ni(OH)₂ 薄膜电极在放电至200 mV 后的X 射线衍射图,所使用的射线为CuK_α 线. 表1 列出了不同晶型Ni(OH)₂ 的X 射线衍射峰的文献数据. 另外,添加到电极中的钴在电极的活化阶段被氧化到+3 价后,一直以CoOOH 的形式存在^[14],此时的CoOOH 有两种晶型^[12],有关X 射线衍射数据同时列于表1 中.

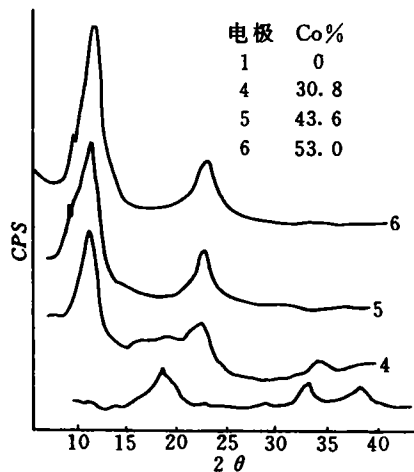


图1 不同含Co 量的氢氧化镍电极的X 射线衍射图

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of Ni (OH)₂ film containing various Co

表1 不同晶型的Ni, Co 氢氧化物的物理性质
Tab. 1 Physical properties of several Ni and Co hydroxides

晶体构型	2θ				摩尔质量[13]	比重(g/cm ³)[7]
α-Ni(OH) ₂	11.4	22.1	34.0	60.1 ^[10]	104.51	2.82
β-Ni(OH) ₂	19.2	33.2	38.7 ^[11]		96.94	3.97
β-NiOOH	19	38 ^[11]			97.25	4.68
γ-NiOOH	12.6	25.5 ^[11]			115.8	3.79
CoOOH (I)	13.0	37.5	26.0 ^[12]		—	—
CoOOH (II)	13.1	38.1	26.3 ^[12]		—	—

对照图1 和表1 中的数据发现:当电极中的Co 含量在20%以上时,电极活性物质的晶型主要为α(I),另据文献^[3,13]报导知此时电极氧化态活性物质晶型为γ(III). 此外,通过观察实验谱图还发现,随着电极中Co 含量的升高,Ni(OH)₂ 的X 射线衍射峰有逐渐右移的现象,推测是电极中存在CoOOH 与Ni(OH)₂ 形成固溶体造成的. 至于CoOOH 以何种晶型存在于电极中,鉴于仪器精确度的原因,尚不能确定.

3.1 循环伏安法考察电极反应中质子的扩散系数

在大幅度电位扫描实验中,电极体系发生的任何电子转移过程都将受到扩散控制. 对可逆体系,反应峰的电流密度*i_p* 与扫描速度*v* 存在如下关系:^[15,16]

$$i_p = 2.69 \times 10^5 \times n^2 \times (Dv)^{1/2} \times C^0 \quad (5)$$

式中 n_e 为反应摩尔电子得失数, C^0 为反应物的初始浓度. 以不同扫速下的峰电流对扫速的平方根作图, 由所得直线斜率便可求出扩散系数.

图2为Ni(OH)₂电极添加Co与否的循环伏安曲线. 实验发现, 当电极中的Co含量在20%以上时, 反应峰均为双峰. 由于添加到电极中的Co在活化阶段被氧化到+3价后, 便一直以CoOOH的形式存在, 不再参与电极的反应, 况且CoOOH/Co(OH)₂在该实验条件下的电极电位为68 mV (vs HgO/Hg)^[17,18,19], 也与图中的峰电位相去甚远, 由此推测, 循环伏安图上的反应双峰当为电极活性物质本身反应所致. 由上面的XRD结果可知, 此时的电极反应主要是在 α -Ni(OH)₂/ γ -NiOOH 间进行, γ -NiOOH 的化学式为: Ni_{0.75}Ni_{0.25}K_{0.25}OOH^[13] 推测反应峰分裂的原因可能是Ni(IV)/Ni(III)与Ni(III)/Ni(II)两步反应所致, 文献[3]也曾报导过类似的结果.

从图2还可看出: 电极还原峰的背景电流不容易测算, 若利用还原电流计算电极反应中质子的扩散系数势必引入较大的误差. 而氧化峰的背景电流却几乎与零电流线重合, 所以在利用循环伏安法计算电极反应中质子的扩散系数时, 考察的是电极的氧化过程. 当电极的氧化峰出现双峰时, 我们统一取较低电位下的那一较强的氧化峰.

图3为含Co量为30.8%电极的 $i_p \sim \nu^{1/2}$ 关系曲线. 利用式(5)计算扩散系数时, 考虑到电极中加入了大量不参与电极反应的Co, 于是将 C^0 校正为:

$$C^0 = \frac{\text{Ni(OH)}_2 \text{ 密度}}{\text{Ni(OH)}_2 \text{ 摩尔质量}} \times a\% \quad (4')$$

$a\%$ 表示电极活性物质中Ni的原子百分含量. 表2列出计算所得的不同Co含量的电极在反应中的扩散系数. 如表可见, 添加Co后的电极的扩散系数与纯的Ni(OH)₂电极相比明显增加, 而且随着电极中Co含量的增加, 扩散系数也逐渐增加.

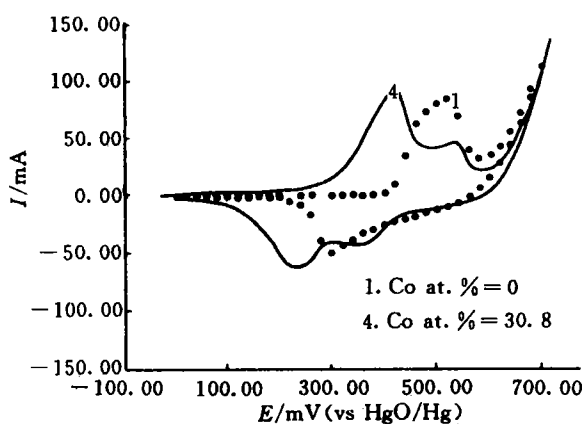


图2 添加Co与否的氢氧化镍电极的循环伏安曲线 (扫速: 8 mV/s)

Fig. 2 Cyclic voltammety curves for Ni(OH)₂ film electrodes containing 0 and 30.8% Co at 8 mV/s

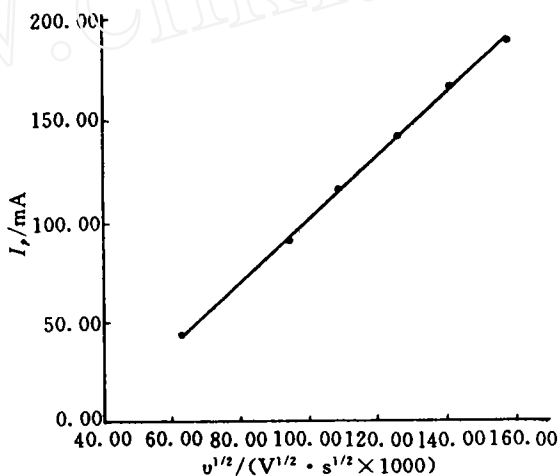


图3 含Co量为30.8%的氢氧化镍电极循环伏安实验的 $i_p \sim \nu^{1/2}$ 图线

Fig. 3 Plot of oxidation peak height vs. (sweep rate)^{1/2} during CV experiment. The electrode contained 30.8% Co

表2 不同含Co量的Ni(OH)₂电极的循环伏安,恒电位阶跃与恒电流放电结果

Tab. 2 Values obtained from cyclic voltammetry, potential step and constant current discharge experiments.

样品 编号	含Co量(原 子百分比)	$n_e^{[6]}$	循环伏安	恒电位阶跃		恒电流放电	
			$D \times 10^9 \text{cm}^2/\text{s}$	h	D 充电	D 放电	$D \times 10^{11} \text{cm}^2/\text{s}$
1	0	1	0.96	—	—	—	
2	12.3	0.88	0.88	0.45	2.3	3.1	0.78
3	22.4	1.28	2.1	0.27	2.0	1.5	3.8
4	30.8	1.20	2.9	0.26	3.3	1.6	1.6
5	43.6	1.06	4.2	0.26	3.1	3.1	2.2
6	53.0	0.97	6.8	0.25	4.4	12.6	1.1

(h 为扩散厚度 单位: μ ; 充电阶跃 D 单位 $10^{-10} \text{cm}^2/\text{s}$, 放电阶跃 $10^{-11} \text{cm}^2/\text{s}$)

3.2 恒电位阶跃法考察质子的扩散系数

对电极的恒电位阶跃

$$i \approx i_c \approx \frac{n_e \cdot F \cdot A \cdot D \cdot 2C^0}{h} \sum_{n=0}^{\infty} \exp \left[-\frac{D\pi^2(2n+1)^2 t}{4h^2} \right]$$

式中 h 为扩散厚度, A 为电极面积, C^0 意义及处理与前同.

当 $\exp(-\frac{9D\pi^2 t}{4h^2}) \leq 0.05 \cdot \exp(-\frac{4D\pi^2 t}{4h^2})$ 即 $\frac{8D\pi^2 t}{4h^2} \geq \lg 20$ 时,加和项中 $n=1$ 后的各项可以忽略.该式简化为:

$$i \approx i_c \approx \frac{n_e \cdot F \cdot A \cdot D \cdot 2C^0}{h} \exp \left(-\frac{D\pi^2 t}{4h^2} \right) \quad (6)$$

$$\lg i \approx \lg \frac{n_e \cdot F \cdot A \cdot D \cdot 2C^0}{h} - \frac{D\pi^2 t}{4h^2} \quad (7)$$

由 $i \sim t$ 曲线外推所得截距及 $\lg i \sim t$ 的直线斜率便可求出 h 和 D ^[20].图4、图5分别示出含Co量为12.3%的电极在充电和放电过程中的 $i \sim t$ 关系曲线.

$\frac{8D\pi^2 t}{4h^2} \geq \lg 20$ 对于充电过程来说, D 值较大易于满足,而在放电过程中由于 D 较小,故数据处理时取阶跃时间较长的那段曲线.这种处理方法与文献[20]也是一致的.计算中,扩散厚度 h 取充电阶跃的实验结果.原因是:①同一电极在电位阶跃过程中,扩散厚度理应为一定值,与其过程是充电或是放电无关^[20];②对放电阶跃,数据处理取的是阶跃后半期的曲线,此时阶跃电流已很小,容易在测量中引入误差,故上述 h 不取此过程的实验结果.

恒电位阶跃与循环伏安法得到的结果一并列于表2.如表,随着电极中Co含量的增加,由恒电位阶跃法得到的电极充放电过程中质子的扩散系数也大抵呈上升趋势.

3.3 恒电流放电法考察质子的扩散系数

为了验证前面所导出的由恒电流放电法计算扩散系数的公式(3),研究中特地制备了一系列不同沉积厚度的纯Ni(OH)₂薄膜电极,分别用两种方法进行计算,表3列出对比结果.

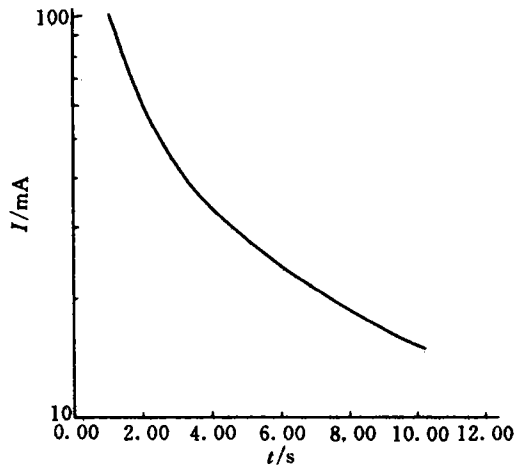


图4 含Co量为12.3%的氢氧化镍电极200 mV→450 mV的阶跃曲线

Fig. 4 Oxidation current of 12.3% Co electrode during stepping from 200 mV to 450 mV

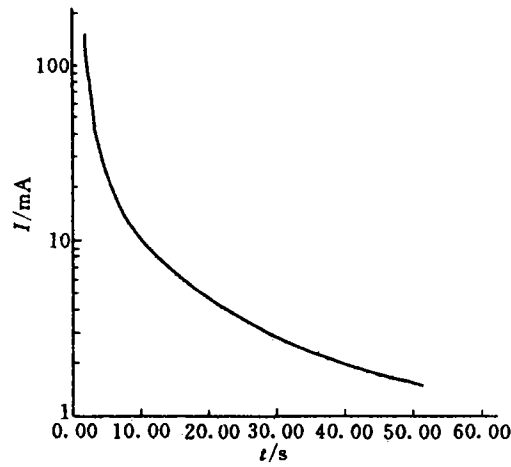


图5 含Co量为12.3%的氢氧化镍电极450 mV→200 mV的阶跃曲线

Fig. 5 Reduction current of 12.3% Co electrode during stepping from 450mV to 200 mV

表3 不同沉积时间制备的氢氧化镍电极在不同放电率下的结果

Tab. 3 Values obtained from constant current discharge experiment of various Ni(OH)₂ electrodes

沉积时间 (min)	$\tau \sim 1/i$ 直线斜率	$\tau \sim 1/i$ 直线截距	L (μ)	$D \times 10^{12}$ (cm^2/s)	L' (μ)	$D' \times 10^6$ (cm^2/s)
4	468.7	434.1	0.23	0.41	0.46	0.35
8	1160.3	475.4	0.57	2.3	0.92	0.56
15	1593.2	452.6	0.78	4.5	1.74	1.30

表中直线斜率的单位: $\text{s} \cdot \mu\text{A}$; 截距单位: s

表中,直线 L, D 为按照本文公式计算的结果,考虑到电极中添加了并不参与电极反应的 Co , L 亦由式(3)通过 $\tau \sim 1/i$ 直线的斜率求出; L', D' 则为参考文献^[8]计算得出的结果.如表由式(3)计算出的 D 数量级为 $10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$,与文献^[15,20,21]结果相近,符合固相质子扩散的机理,而且, D 值随电极沉积层厚度的增加而增加的规律也与文献^[15]用循环伏安法得到的一致.

图6是含Co量为43.6%的 Ni(OH)_2 电极的 $\tau \sim 1/i$ 关系曲线,可以看出两者之间存在着良好的线性关系.由该法得到的不同含Co量的 Ni(OH)_2 电极在放电过程中质子的扩散系数结果见表2.

从表中看出,由恒电流放电法所得到的质子扩散系数的数量级与电位阶跃法得到的基本一致.但随着电极中Co含量的增加,该法得到的扩散系数的变化规律却与阶跃放电法得到的结果并不相同.究其原因,可能是:恒流放电时,电极反应充分,整个过程包含了从 Ni/NiOOH 界面到 NiOOH/溶液 界面的反应,况且反应时间长(常需几千秒以上),受外界因素多且复杂;而

阶跃放电在十几到几十秒内即可完成,就本文体系而言,反应主要起始并发生于Ni/ γ -NiOOH界面^[21],所以两者放电模式的迥异,反映出的规律有些不一致是可能的.至于更深层的原因尚待进一步实验考证.

4 结论

本文应用三种方法:循环伏安法,恒电位阶跃法和恒电流放电法,考察不同含Co量的Ni(OH)₂电极在充放电反应过程中质子的扩散系数.结果发现:充电过程中该值为 $10^{-9} \sim 10^{-10}$ cm²/s;放电过程中为 10^{-11} cm²/s左右,而且与纯的Ni(OH)₂电极相比明显升高.至于扩散系数随电极中Co含量的变化关系,据循环伏安法和恒电位阶跃法得出的结论均为:电极反应中质子的扩散系数随电极中Co含量的增加呈上升趋势.

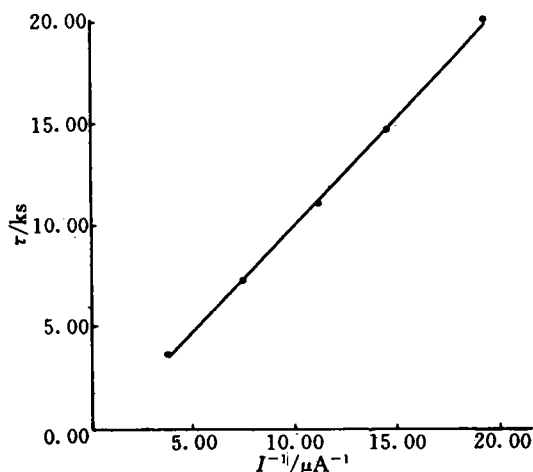


图6 含Co量为43.6%的氢氧化镍电极不同放电率下的 $\tau \sim 1/i$ 关系曲线

Fig. 6 Discharge time vs. $1/i$ plot of the 43.6% Co electrode

The Effect of Co on the Proton Diffusion Coefficient for the Ni(OH)₂ Electrodes

Cao Xiaoyan Zhou Zuoxiang Yuan Huatang Zhang Yunshi

(Institute of New Energy Material Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071)

Abstract The diffusion coefficients of protons moving in the Ni(OH)₂ electrodes have being investigated by constant current, cyclic voltammetry and potential step techniques. The electrodes were prepared by cathodic deposition and their active material contained 0~53% cobalt. It was found that the diffusion coefficients are about $10^{-9} \sim 10^{-10}$ cm²/s during charging and about 10^{-11} cm²/s during discharging. Moreover the value increases with the increasing content of Co in the electrodes. During the calculation, the relevant fomulars were modified especially the wrong fomular for constant current methode.

Key words Co, Ni(OH)₂ electrode, Diffusion coefficient

References

- 1 曹晓燕,毛立彩,周作祥.氢氧化镍电极及其添加剂.电池,1994,24(5):236~239

- 2 Armstrong R D, Briggs G W D, Charles E A. Some effects of the addition of cobalt to nickel hydroxide electrode. *J. Appl. Electrochem.*, 1988, 18:215~219
- 3 Armstrong R D, Charles E A. Some effects of cobalt hydroxide upon the electrochemical behaviour of nickel hydroxide electrodes. *J. Power Sources*, 1989, 25:89~97
- 4 Armstrong R D, Charles E A. Some aspects of the A. C. impedance behaviour of nickel hydroxide and nickel/cobalt hydroxide electrodes in alkaline solution. *J. Power Sources*, 1989, 27:15~27
- 5 Delmas C, Faure C, Borthomieu Y. The effects of cobalt on the chemical and electrochemical behaviour of the nickel hydroxide electrode. *Mater. Sci. Eng.*, 1992, B13:89~96
- 6 Faure C, Delmas C. Electrochemical behaviour of α -cobalted nickel hydroxide electrodes. *J. Power Sources*, 1991, 36:497~506
- 7 Oshitani M, Takayama T, Takashima K. Tsuji Sh. A study on the swelling of a sintered nickel hydroxide electrode. *J. Appl. Electrochem.*, 1986, 16:403~412
- 8 Davolio D, Soragni E. Discharge behaviour of plane nickel hydroxide electrodes. *Electrochim. Acta*, 1983, 28(3): 335~339
- 9 В Л Тысячный, О С Ксенжек. Восстановление окисноникелевых пленок в гальваностатическом режиме. *Электрохимия*, 1976, 12:1161~1163
- 10 Portemer F, Delahaye Vidal A, Figlarz M. Characterization of active material deposited at the nickel hydroxide electrode by electrochemical impregnation. *J. Electrochem. Soc.*, 1992, 139(3):671~678
- 11 Greaves C, Thomas M A. Structural and electrochemical characteristics of plastic (PTFE) bonded nickel hydroxide electrodes. *J. Power Sources*, 1984, 12:195~202
- 12 Benson P, Briggs G W D, Wynne-Jones W F K. The cobalt hydroxide electrode—I. Structure and phase transition of the hydroxides. *Electrochim. Acta*, 1964, 9:275~280
- 13 Cornilsen B C, Shan X Y, Loyselle P L. Structural comparison of nickel electrodes and precursor phases. *J. Power Sources*, 1990, 29:453~466
- 14 Gunther R G, Gross S. The nickel electrode. Proceedings of the symposium. *The Electrochem. Soc.*, 1982
- 15 Mac Arthur D M. The hydrated nickel hydroxide electrode potential sweep experiments. *J. Electrochem. Soc.*, 1970, 117(4):422~426
- 16 田昭武. 电化学研究方法. 北京:科学出版社,1984:232
- 17 Barnard R, Randell C F, Tye F L. Studies concerning charged nickel hydroxide electrodes. I. Measurement of reversible potentials. *J. Appl. Electrochem.* 1980(10):109~125
- 18 Bard Allen J. Encyclopedia of electrochemistry of the elements. Vol III New York; Marcel Dekker, Inc. 1975: 52
- 19 印永嘉等. 物理化学简明手册. 北京:高等教育出版社. 1988:218
- 20 Mac Arthur D M. The proton diffusion coefficient for the nickel hydroxide electrode. *J. Electrochem. Soc.*, 1970, 117(6):729~733
- 21 王洁,金承和,江志裕. Ni(OH)₂电极在碱液中的电化学行为. *电池*, 1989, 2:36~41