

2000-02-28

Effect of Different Species of Cobalt Additive on Performance of Nickel Hydroxide Electrode

Xian-xia YUAN

Yin-dong WANG

Feng ZHAN

Recommended Citation

Xian-xia YUAN, Yin-dong WANG, Feng ZHAN. Effect of Different Species of Cobalt Additive on Performance of Nickel Hydroxide Electrode[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2000 , 6(1): Article 12.

DOI: 10.61558/2993-074X.3210

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol6/iss1/12>

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.

钴的添加形式对氢氧化镍电极性能的影响

原鲜霞^{1*}, 王荫东², 詹 锋³

(1. 中国科学院上海冶金研究所, 上海 200050; 2. 哈尔滨工程大学化学工程系, 黑龙江, 哈尔滨 150001; 3. 北京有色金属研究总院, 北京 100088)

摘要: 研究了钴元素分别以 Co, CoO, Co + CoO 三种形式作为添加剂并分别以与 Ni(OH)₂ 用机械混合的方式添加到电极活性物质中对镍电极性能的影响, 用循环伏安法和电化学交流阻抗法对实验结果进行分析. 结果表明: 对于机械混合的添加方式, Co, CoO 和 Co + CoO 三种形式的钴添加剂均可在一定程度上改善镍电极的性能. 其中, 当钴以 CoO 的形式添加时镍电极的性能最好. 这是因为三种形式的添加剂均在一定程度上改善了活性物质 Ni(OH)₂ 的结构, 增强了电极中质子的传输能力, 从而提高了镍电极反应的可逆性, 强化了镍电极的析氧极化, 并提高了镍电极的充电效率, 其中 CoO 的作用效果最明显.

关键词: 镍电极, 钴的添加形式, 循环伏安法, 交流阻抗法

中图分类号: O 646.54

文献标识码: A

近年来, 金属氢化物-镍电池的发展对镍电极提出了越来越高的要求, 而镍电极的活性物质 -NiOOH 作为一种 p 型氧化物半导体, 其导电性很差, 这就使镍电极的充电效率、放电深度、活性物质的利用率等性能均受到不利的影响^[1]. 在镍电极中加入适当的添加剂是改善其性能的有效途径.

自从 1914 年爱迪生申请专利将钴作为改善镍电极性能的添加剂以来, 钴元素作为镍电极的添加剂受到广泛的关注, 国内外学者对它进行了大量的研究. 归纳起来, 钴对改善镍电极性能的作用效果主要有^[2~6]: 强化电极上的析氧极化、提高电极的导电性、提高活性物质电化学反应的可逆性、提高电极的充电效率、提高活性物质的利用率、抑制电极膨胀、延长电极的使用寿命、减弱铁等有害杂质对镍电极的毒化作用、使电解液中 Li⁺ 的作用效果更加突出、增强镉对电极膨胀的抑制效果.

由于自然界中钴是以多种形式(如单质金属、氧化物、盐等)存在的, 因而可以采用不同的形式加入到镍电极的活性物质中作为添加剂. 然而, 究竟何种添加形式对改善镍电极性能的作用效果最好, 说法各不相同. 文献[7]认为在盐类中以 CoAc 的形式添加效果最好, 在氧化物中以 CoO 的形式添加效果最好; 文献[8]认为以 CoO 的形式添加效果较以 Co 作为添加剂要好;

收稿日期: 1999-07-19, 修订日期: 1999-09-25

* 通讯联系人

基金项目: 国家科学技术委员会 863 资助项目(715-004-0020)

但文献[9]认为以 Co 的形式添加效果较好,而且提出以 CoO 加少量的 Co 作为添加剂时镍电极的性能最好.之所以会出现上述不同的实验结果,笔者认为可能有以下几个方面的原因:各种形式的钴添加剂的添加方式不同;电极的种类不同;所用活性物质、添加剂等的晶型、晶粒尺寸不同;添加剂的用量不同;电解液的组成、浓度不同;充放电制度不同.基于此,本文比较了钴元素分别以 Co、CoO、Co + CoO 作为添加剂以机械混合的方式添加到电极活性物质中对镍电极的性能的影响,并用循环伏安法和交流阻抗法对实验结果进行了分析,这对国内外电池行业具有现实的指导意义.

钴的含量不同,对电极性能产生的影响也不同. R. D. Armstrong 等^[2,10]认为低含量的钴将使电极反应在 $-Ni(OH)_2 / -NiOOH$ 相间进行,而当钴的含量增加到一定程度时将存在大量的不稳定的 $-Ni(OH)_2 / -NiOOH$ 体系,此时虽然初始容量较高,但由于 $-NiCOH$ 的存在使得电极在循环过程中膨胀严重,大大缩短了电极的寿命;另一方面,钴价格昂贵,而且高含量的钴将使电极的整体容量下降.所以,实用中应将钴含量限制在较低的范围,一般在 3wt% ~ 5wt% 之间.本文所用的添加剂钴的含量为 3wt%.

1 实 验

1.1 镍电极的制备

将 1.55 g $Ni(OH)_2$ 与 3% 的添加剂钴(以各种形式添加的钴重量均为活性物质总量的 3%,空白对比电极中不加钴)、适量粘结剂混合均匀后涂在带极耳的 2.8×3.6 cm 泡沫镍集流体上,经烘干、压制成型.

1.2 镍电极的性能测试及电化学分析

以制备好的镍电极作为研究电极、AB₅ 型贮氢合金电极作为辅助电极、Hg/ HgO 电极作为参比电极,在 7 mol/L KOH 溶液中浸泡 12 h 后用机械工业部广州擎天实业有限公司生产的 BS-9300 电池检测设备测试充放电性能.充放电制度为:先以理论容量的 0.1 倍即 $0.1 C_{理}$ 充电 15 h,间歇 5 min 后再以 $0.1 C_{理}$ 放电到 0.1 V(vs. Hg/ HgO,下同),经 5 次循环后再以 $0.2 C_{理}$ 充电 7 h,间歇 5 min 后以 $0.2 C_{理}$ 放电到 0.1 V,多次循环至放电容量稳定为止,此时稳定的放电容量即认为是电极的实际容量,记为 C_5 .以上充放电过程即电极的化成过程.化成后的电极以 $0.4 C_5$ 充 3.5 h,间歇 5 min 后以 $0.4 C_5$ 放电到 0.1 V,反复循环测电极的充放电性能.充放电周期间隔为 10 min.充放电循环 140 次以后的电极作为研究电极,镍片作为辅助电极, Hg/ HgO 电极作为参比电极在三电极体系中用 JH2C 晶体管恒电位仪、DS-1 电位扫描仪和 LZ3-200 函数记录仪在稳定电位下极化 10 min 后做循环伏安实验,然后再在稳定电位下用 EG&G 公司的 M273A 恒电位仪、5210 锁相放大器及 NEC Powermate ITX 计算机测试交流阻抗谱,测试结果用 EG&G 公司提供的 EQUIVCRT 软件进行分析.测试频率范围为 0.001 Hz ~ 10 KHz.

2 结果与讨论

2.1 充放电性能

本文分别对各电极进行充放电性能测试,主要考察各电极中活性物质的质量比容量和各

电极的充放电曲线, 测试结果如图 1、图 2 所示。

从图 1 可以看出, 以三种形式的钴添加时都在一定程度上改善了镍电极的性能, 其中以 CoO 的形式添加时电极中活性物质 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的质量比容量最高; 从图 2 可以看出, 以三种形式的钴添加时都在一定程度上降低了镍电极的氧化电位、提高了镍电极上氧气的析出过电位。其中, CoO 的作用效果最明显。相应地, 其放电电位最高, 放电容量也最高。

2.2 循环伏安测试

循环伏安法通过模拟电极表面的浅充放电过程考察电极的充放电性能、电极反应的难易程度、可逆性、析氧特性和充电效率以及电极表面的吸脱附等特征^[11]。循环伏安法的关键在于选择适当的扫描速度, 因为电位扫描过程中流过电极的电流包括电极双层电容的充放电电流 i_c 和法拉第电流 i_r , 所以流过电极的电流 i 应为这两部分之和, 即:

$$i = i_c + i_r = C_d \frac{dV}{dt} + \frac{dC_d}{dt} + i_r$$

在电位扫描时, i_c 随扫描速度的增加而增大, 即扫描速度愈快 i_c 相对愈大, 扫描速度愈慢 i_c 相对愈小。只有当扫描速度足够慢的时候, i_c 相对 i_r 才会小到可以忽略, 此时测得的循环伏安曲线才能真正代表电极反应速度与电极电位之间的

关系。本文主要通过测试比较上述各种电极的氧化电位、还原电位、析氧电位以及相互之间的差值考察电极反应的可逆性、难易程度及其析氧特性。所以, 为了将镍电极的各个过程尤其是氧化过程和电极上的析氧过程分开, 电位扫描速度也必须适当降低。但是, 扫描速度过慢会延长整个测试时间, 体系本身也可能发生变化。通过初步试验, 本工作选择扫描速度为 30 mV/min , 各电极的循环伏安曲线如图 3 所示。

从图 3 中分别取各电极的氧化电位、还原电位、析氧电位并求出其相互之间的差值列于表 1。这里我们用氧化/还原峰电位之差 $V_a - V_c$ 来衡量电极反应的可逆性, $V_a - V_c$ 越大, 电极反应的可逆性越差; 用析氧电位和氧化峰电位之差 $V_o - V_a$ 来衡量电极析氧的难易程度, $V_o - V_a$ 越

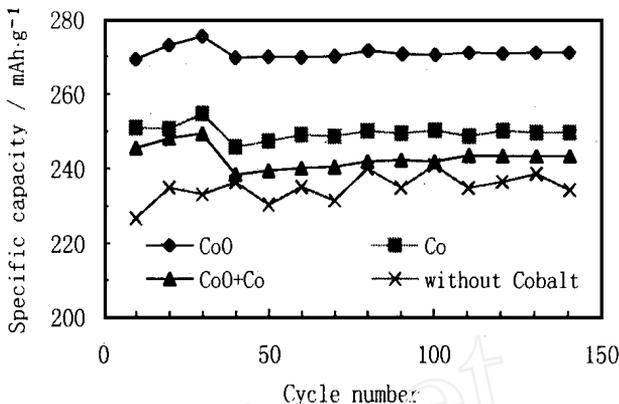


图 1 在以不同形式添加钴的各电极中 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的质量比容量

Fig. 1 Specific capacity of $\text{Ni}(\text{OH})_2$ in electrodes with Cobalt added in different forms

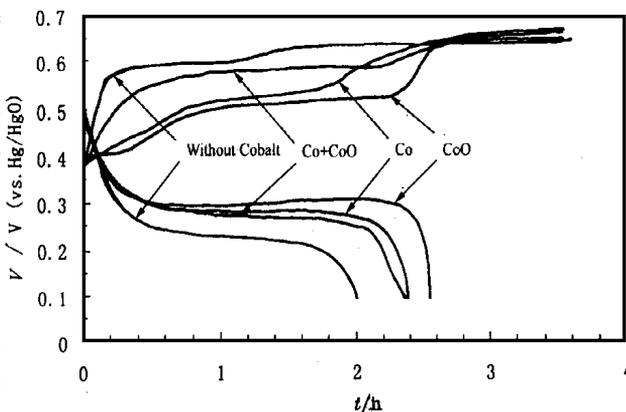


图 2 以不同形式添加钴的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 各电极的充放电曲线

Fig. 2 Charge/discharge curves of nickel electrodes with Cobalt added in different forms

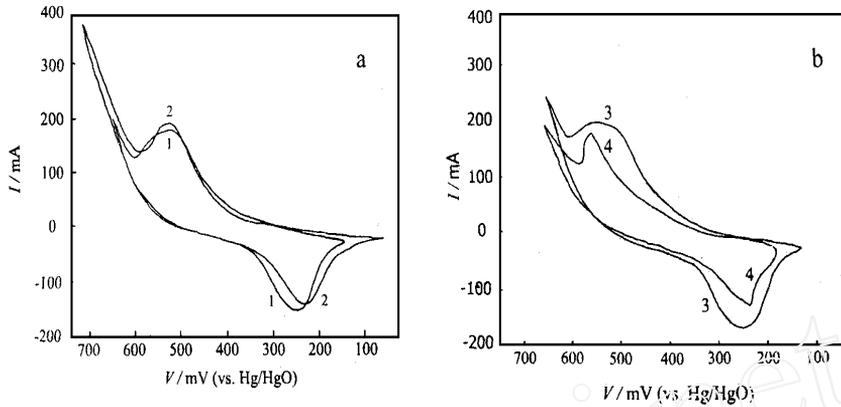


图 3 以不同形式添加钴的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 各电极的循环伏安曲线

Fig. 3 Cyclic voltammograms curves of electrodes with Cobalt added in different forms

Curve: 1) CoO , 2) Co , 3) $\text{Co} + \text{CoO}$, 4) without Cobalt

大,析氧越困难,电极的充电效率越高。

表 1 以不同形式添加钴的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 各电极的特征电位

Tab. 1 Characteristic voltages of electrodes with Cobalt added in different forms

Addition form of Cobalt	CoO	Co	$\text{Co} + \text{CoO}$	Without Cobalt
Potential of oxidation peak V_a /mV	531	537	546	563
Potential of reduction peak V_c /mV	242	226	246	238
Oxygen evolution potential V_o /mV	608	607	605	584
$(V_a - V_c)$ /mV	289	311	300	325
$(V_o - V_a)$ /mV	77	70	59	21

从表 1 可以看出,三种形式的钴的添加剂都在一定程度上提高了镍电极反应的可逆性(CoO 、 Co 、 $\text{CoO} + \text{Co}$ 分别使镍电极的氧化/还原峰电位之差 $V_a - V_c$ 减小了 36 mV, 14 mV, 25 mV),其中以 CoO 的作用效果最明显;三种形式的钴均使镍电极上氧气的析出更加困难(CoO 、 Co 、 $\text{CoO} + \text{Co}$ 分别使镍电极的析氧/氧化峰电位之差 $V_o - V_a$ 增加了 56 mV, 49 mV, 38mV),其中以 CoO 在最大程度上降低了镍电极的氧化电位,提高了镍电极上氧气的析出电位,两者之差最大,从而使得镍电极上氧气析出最少,镍电极的充电效率和活性物质的利用率最高.因此,在这三种添加形式中, CoO 不仅在最大程度上提高了电极反应的可逆性,而且在最大程度上强化了镍电极的析氧极化,因而使得镍电极的综合性能最好。

2.3 电化学阻抗测试

交流阻抗法是研究电极过程动力学及界面结构的重要方法.它通过对被测体系施加一微

小的正弦波交流信号从而引起相应的响应信号,由两者之间的关系即可得到有关电极过程动力学的信息.同时,在测量过程中,交流阻抗法不对被测体系产生任何影响,所以特别适用于电极过程动力学的研究及其机理的分析.

各电极的电化学阻抗谱如图 4 所示.

从图 4 可以看出,镍电极的电化学阻抗谱由高频区的半圆和低频区的斜线组成.其中,高频区的半圆为镍电极电化学反应的电阻容抗弧,低频区的斜线为由质子扩散引起的 Warburg 阻抗.对图 4 所示的结果,我们用图 5 所示的等效电路(图中, R_1 代表溶液电阻, C_{dl} 代表电极/溶液界面双层电容, R_t 代表电化学反应电阻, Z_w 代表 Warburg 阻抗)进行 NLLSF(非线性最小二乘法)拟合.拟合结果列于表 2.考虑到 Z_w 是一个与频率有关的阻抗,表 2 中列出了 3 个不同频率下的 Z_w 的值以便比较,其它频率下各电极的 Z_w 值的相对关系和表 2 中完全一致.

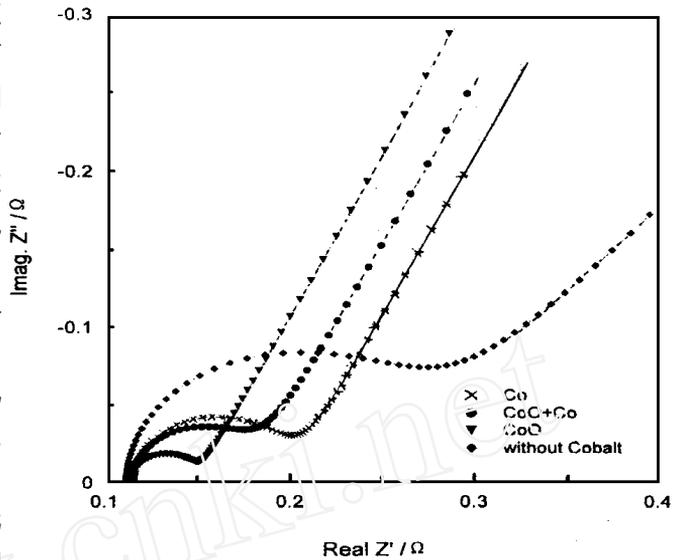


图 4 以不同形式添加钴的 $Ni(OH)_2$ 各电极的电化学阻抗谱
Fig. 4 Electrochemical impedance spectra of electrodes with Cobalt added in different forms

表 2 以不同形式添加钴的 $Ni(OH)_2$ 各电极的电化学阻抗谱拟合参数值

Tab. 2 Fitting parameters of EIS for electrodes with Cobalt added in different forms

Parameter	$R_1/$	C_{dl}/ F	$R_t/$	$Z_w/$		
				5.75 Hz	3.8 Hz	0.9 Hz
CoO	0.114	0.025	0.03	0.016	0.019	0.029
Co	0.115	0.008	0.07	0.040	0.049	0.074
Co + CoO	0.114	0.025	0.06	0.024	0.032	0.052
Without Co	0.112	0.012	0.12	0.083	0.102	0.143

从表 2 可以看出,加钴前后以及以不同形式的钴添加时,溶液电阻 R_1 基本恒定,界面双层电容 C_{dl} 、电化学反应电阻 R_t 、Warburg 阻抗 Z_w 均发生了变化.关于 C_{dl} 变化的原因目前尚不太清楚,有待于进一步探讨.从表 2 还可以看出, R_t 和 Z_w 的变化规律完全一致:三种不同形式的钴添加剂均使 R_t 和 Z_w 减小,而且当以 CoO 的形式添加时 R_t 和 Z_w 达到最小,这一测试结果与文献[12]非常相似.这可能是因为各种形式的钴添加剂均在一定程度上改善了 Ni

(OH)₂ 的结构,减小了 H⁺ 溢出的难度,使活性物质中质子的扩散更容易进行,其中 CoO 的作用效果最明显.

3 结 论

1) 对于机械混合的添加方式,钴以 Co、CoO、Co + CoO 三种形式添加时都在一定程度上改善了镍电极的性能:降低了镍电极的充电电位、提高了镍电极的放电电位和放电容量. 其中,当钴以 CoO 的形式添加时镍电极的性能最好.

2) 对于机械混合的添加方式,镍电极中各种形式的钴的存在均可不同程度地改善 Ni(OH)₂ 的结构,改善活性物质中质子的传输能力、提高镍电极反应的可逆性、强化镍电极上的析氧极化,从而改善镍电极的性能. 其中,CoO 的作用效果最明显.

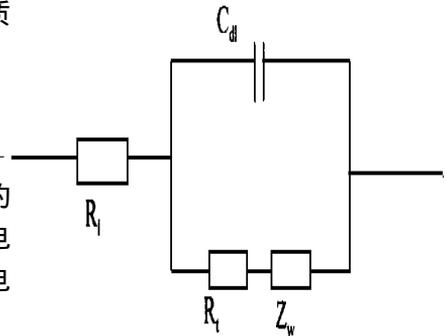


图 5 Ni(OH)₂ 电极的等效电路

Fig. 5 Equivalent circuit of nickel electrode

R₁: electrolyte resistance

C_d: double-layer capacitance

R₁: electrochemical reaction resistance

Z_w: warburg impedance

Effect of Different Species of Cobalt Additive on Performance of Nickel Hydroxide Electrode

YUAN Xian-xia^{1*}, WANG Yin-dong², ZHAN Feng³

(1. Shanghai Inst. of Metallurgy, Chinese Academy of Sci., Shanghai, 200050, China;

2. Dept. of Chem. Engin., Harbin Engin. Univ., Harbin, 150001, China; 3. General

Res. Inst. for non-ferrous Metals, Beijing, 100088, China)

Abstract: Performances of nickel electrodes when adding or without adding Cobalt in different forms were studied, the results were interpreted by cyclic voltammetry (CV) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). It was demonstrated that the additions of Co, CoO, CoO + Co by mechanically mixing with Ni(OH)₂ all can improve the performance of nickel electrode to some extent, and when Co is added in the form of CoO the best performance can be obtained. This can be mainly attributed to the fact that three kinds of Co additives all improved the structure of nickel hydroxide and the ability of H⁺ in electrolyte transporting through the material, hence the reversibility of nickel electrode and the oxygen evolution potential are increased. These improved the charging efficiency of nickel electrode, accordingly, improved the performance of nickel elec-

trode.

Key words: Nickel electrode , Adding form of Cobalt , Cyclic voltammetry , Electrochemical impedance spectroscopy

References :

- [1] Lu Mingxiang. Chemical Power Sources[M]. First edition. 1992.9 Tianjin University Press. P216 ~ 235.
- [2] Armstrong R D , Briggs G W , Charles E A. Some effects of the addition of Cobalt to the Nickel hydroxide electrode[J]. J. Appl. ELECTROCHEM ,1988 ,18 :215 ~ 219.
- [3] Armstrong R D. Charge efficiency testing of Nickel hydrogen cells[J]. J. Power Sources 1989 ,25 :89 ~ 97.
- [4] Unates M E. A study of the sealed Ni/ MH battery[J]. J. Electrochem. Soc. 1992 ,139 :2 697 ~ 2 704.
- [5] Watanabe K, Kikuoka T. Physical and electrochemical characteristics of Nickel hydroxide as a positive material of rechargeable alkaline batteries[J]. J. Appl. Electrochem. ,1995 ,25 :219 ~ 226.
- [6] Armstrong R D. Study of additives on the Nickel hydroxide electrode in Nickel Cadmium batteries. [J]. J. Power Sources ,1989 ,25 :15 ~ 27
- [7] Liu Shouchang , Wang Wenxiang , Wang landian et all. Ni(OH)₂ electrode[J]. Battery bimonthly. 1995 , (25) 1 :14 ~ 17.
- [8] Wei Ying ,Xia Xi. Development status of nickel hydroxide electrodes[J]. Battery bimonthly. 1998 ; (28) 3 : 223 ~ 226.
- [9] Xie Deming Liu Zhaolin. Development of foamed Ni(OH)₂ electrodes used in MH/ Ni battery[J]. Battery bimonthly.
- [10] Cao Xiaoyan , Mao Licai , Zhou Zuoxiang. Nickel hydroxide electrode and their additives[J]. Battery bimonthly. 1994 (24) 5 :236 ~ 239.
- [11] Zhu Wen- Hua , Zhang Deng-Jun , Ke Jia-Jun. A study of the electrochemistry of Nickelhydroxide electrode with various additives[J]. J. Power Sources 1995 ,56 :75 ~ 79.
- [12] Zou Jianmei , Shan Xin , Zou Quanzhong. Research on the additives of the foamed nickel electrode[J]. Chinese Journal of Power Sources. 1998 ;(22) 4 :144 ~ 147.