

(14) 78-77

钴离子注入对 $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$ 电极行为的影响

Effect of Cobalt Ion Implantation on Behavior of $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$ Electrode

张胜涛
Zhang Shengtao

黄宗卿
Huang Zongqing

0646.5

(重庆大学化工学院, 重庆, 630044)

A 摘要 用波长扫描现场椭圆偏振光谱方法和电化学实验技术研究 $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$ 电极上的电化学反应。用离子注入技术将钴引入到镍电极表面层中, 可提高 $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$ 电极的充电效率。拟合椭圆法实验数据确定了充、放电过程中表面膜的转化模型, 所得结果表明: 在钴离子注入之后, 光学模型保持不变, 但 $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$ 电极的充电效率可得到提高。

关键词 $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$ 电极; 钴离子注入; 椭圆偏振光谱
中国图书资料分类法分类号 O646.5

ABSTRACT Electrochemical reaction occurred on $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$ electrode was studied with electrochemical method and ellipsometry with wavelength sweep. Cobalt was implanted into surface of nickel with ion implantation technology to improve charge efficiency of the electrode. With fitting ellipsometric experimental data, transformation model of the surface film was obtained during charge and discharge. Implantation of cobalt did not affect the model, but made charge efficiency be increased.

KEYWORDS $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$ electrode; Cobalt ion implantation; Ellipsometric Spectroscopy

0 引 言

$\text{Ni}(\text{OH})_2$ 电极已经被广泛地应用于许多领域中, 比如燃料电池, 电合成和电变色器件^[1]等。因为 $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$ 电化学储能反应所涉及的活性物质在碱性介质中具有不溶解性以及该电极具有较长的使用寿命, 所以此电极的一个特别重要的用途是作为碱性电池的电极。但是由于氧气在 $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$ 电极上析出时的过电位不高, 而二价镍到更高价镍的转化

* 收文日期 1994-03-11
国家自然科学基金资助项目

又较为困难, $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$ 电极的充电效率不能令人满意。

在镍电池体系中利用不同的添加剂^[2]以提高 $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$ 电极充电效率引起了人们广泛的兴趣。钴元素或钴化合物可作为一种添加剂加入电解质中改良此电极的充、放电反应性能。添加金属离子到电解质中的方法不仅修饰了电极界面的性质,同时也改变了电解质的某些性质,有时甚至对电池中另一电极的性能也带来不良的影响。

现在的研究中,主要考虑将钴元素引入到 $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$ 电极的表面,提高它的充电效率,并且不影响溶液和另一电极的性质。为此,离子注入技术被用于把钴元素直接注入到金属镍的表面,虽然在表面层中,钴的含量会较高,但是由于离子注入层极薄,总的钴注入剂量并不大,所以钴进入溶液的量完全可以忽略不计,但它对 $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$ 电极反应的影响确是很显著的。在本文中,提出了充、放电过程中 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 与 NiOOH 相互转化的光学模型,椭圆偏振光谱实验结果证明,在钴离子注入后,转化为 NiOOH 的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 量可得以增加。

1 实 验

1.1 研究体系

99.99%的镍被封于环氧树脂中,仅暴露直径为1.4 cm的圆工作面,在进行离子注入、电化学和椭圆偏振光谱测量之前,工作面被机械抛光直到0.3 μm 的 Al_2O_3 磨料。 Hg/HgO 电极被用作参比电极监控和测量研究电极的电位,本文报导的所有电位都是相对于此参比电极而言的。采用的辅助电极为一块大铂片,电解液由分析纯 NaOH 和一次蒸馏水配制而成。

1.2 电化学与光学仪器

由 IBM PS/2TM 计算机控制的 EG&G 公司 273 型恒电位仪用于电化学测量,实验控制和数据采集程序 (Hstart) 由 EG&G 公司提供。全自动自调零光谱椭圆仪用于测量椭圆偏振光谱,波长扫描范围从 0.37 μm 到 0.74 μm 间断地取 200 个等距点,在波长扫描现场测试中,为了更加快速地测量椭圆偏振参数,仅进行了单区测量。

1.3 离子注入

离子注入过程在一个真空腔体中进行,真空度为 1 μpa ,用作离子源的材料是 99.99% 的金属钴,首先利用高压电弧让阴极上的钴转化为气体,并电离成离子,脉冲电弧的频率为 10 Hz;然后,钴离子经电场加速注入到作为靶材料的镍电极表面,离子的加速能量控制为 50 keV,注入过程中,安放在偏离真空腔体中心轴位置处的法拉第杯可用于检测离子流密度,从而计算出钴离子的注入量。本文中钴离子的注入量为 5×10^{18} 个/ cm^2 。

2 结果和讨论

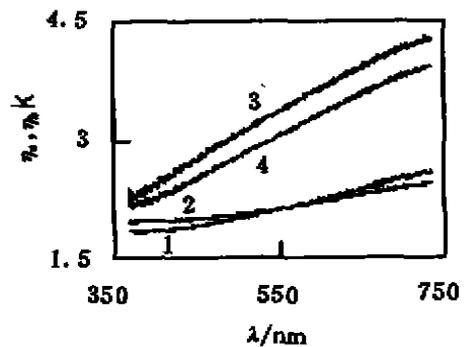


图 1 金属镍的复折射率

- 1 未注入钴 n 2 注入钴 n
3 未注入钴 n 4 注入钴 n

2.1 光学性质

镍在空气中非常容易形成一层覆盖于表面上的氧化膜,因此在离子注入之后测定镍基体的复折射系数是十分困难的。离子注入之前测定基体的光学常数时,可以通过在硫酸中进行阴极极化把表面氧化膜移去,然后在波长扫描下进行直接现场测量。但是若在离子注入之后也采用相同的表面膜移除方法,势必同时将已经注入的钴从表面除去。考虑到本研究的目的是比较钴离子注入前后 $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$ 电极的电化学性质,为使问题简化,用已经在空气中形成了氧化膜的镍表面作为基体,于是基体的复折射率可通过用椭圆偏振法直接测定的偏振光经表面反射之后位相的变化(Δ)和振幅的衰减(Ψ)按有关公式^[3]进行计算。图1是用钴离子注入前后测定的 Δ 和 Ψ 计算出的基体复折射率(n_r, n_i)与波长 λ 的关系。结果表明:复折射率随波长的变化规律基本不受钴离子注入的影响。

2.2 镍电极的可逆性

将具有和不具有钴离子注入的镍电极分别置于1 mol/L的NaOH溶液中,以 $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 的电流对其进行恒电流阴、阳极交替极化,使在表面上形成镍氢氧化物的活性物质层。然后,于1 mol/L的NaOH溶液中继续以 $5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 的电流对其进行恒电流阴、阳极交替极化,并及时用光谱椭圆偏振仪测定在波长扫描情况下椭圆偏振参数随极化时间的变化,所得结果示于图2和图3中。在阳极极化过程中 Δ 随着极化时间的延长逐渐减小,最后恢复到接近于起始的稳定状态。这些结果表明, $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$ 电极的可逆性很好,正是因为这样, $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$ 电极应用于二次电池是合适的。

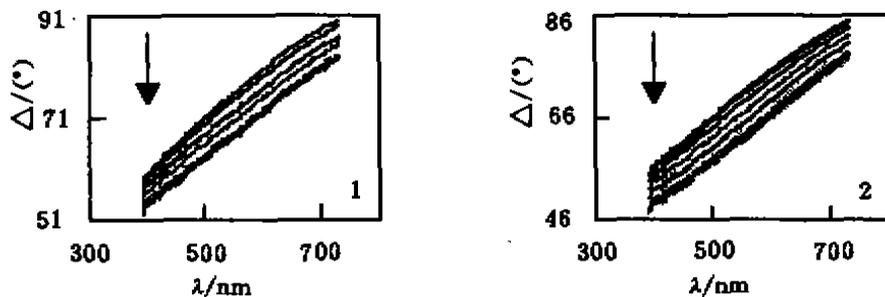


图2 $5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 阳极极化时,椭圆偏振参数随极化时间的变化(箭头方向表示极化时间增加)

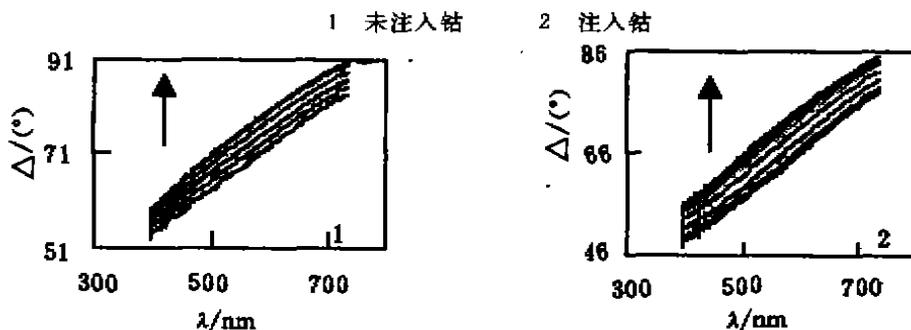


图3 $5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 阴极极化时,椭圆偏振参数随极化时间的变化(箭头方向表示极化时间增加)

2.3 表面膜的光学模型

常用的表面膜的光学模型有单层和多层均匀膜、岛状膜和有效介质膜^[4],其中有效质膜是考虑到表面层中多种组份共存时各组份对复折射率都有贡献,而且每一组份的贡献正比

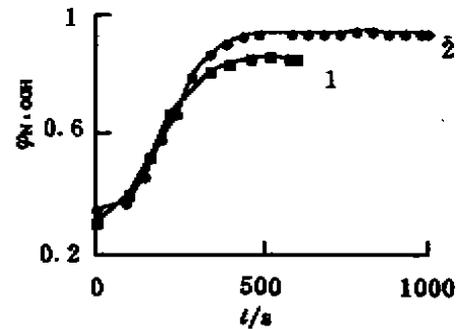
于它在表面层中所占的体积分数。按 Drude 方程, 利用多种表面膜模型拟合椭圆偏振光谱实验数据时所得 200 组 Δ 和 ψ 的平均误差, 总的误差应该是表中所列误差数据的 400 倍, 椭圆偏振方法处理实验数据时, 用拟合误差的大小判断预设模型的准确度, 目前椭圆偏振技术仍然是鉴定表面膜模型的有效方法。本文的拟合结果表明有效介质模型拟合程度较好, 因此可以认为在充电过程中 Ni(OH)₂ 向 NiOOH 的转化是按有效介质膜模型进行的。

表 1 表面膜模型的拟合程度

取样编号	对光学模型的拟合误差 (°)		
	单层膜	双层膜	有效介质膜
1	0.61	0.29	0.17
2	0.35	0.36	0.29
3	0.69	0.35	0.29

2.4 充电效率

以有效介质模型对椭圆偏振光谱实验数据的拟合结果还表明, 在钴离子注入之后, 充电过程进行到氧气析出时, 拟合椭圆偏振光谱实验数据得到 NiOOH 的体积分数 φ_{NiOOH} 比钴离子注入前增加大约 10% (图 4), 我们认为, 这是由于注入钴后 Ni(OH)₂/NiOOH 电极的电位更接近其热力学平衡电位而远离氧气的析出电位, 使得在充电达到稳定状态时, Ni(OH)₂/NiOOH 电极的充电效率提高了。

图 4 5 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 阳极极化下 NiOOH 的体积分数 φ_{NiOOH} 随极化时间的变化

1 未注入钴 2 注入钴

3 结 论

利用离子注入技术将钴元素引入镍电极表面不改变 Ni(OH)₂/NiOOH 电极在充、放电过程中的转化机理。在充电过程中 Ni(OH)₂ 向 NiOOH 的转化是按单层有效介质膜模型进行的。钴离子注入后, 可使 Ni(OH)₂ 向 NiOOH 的转化效率得到提高。其原因是降低了 Ni(OH)₂/NiOOH 电极阳极过程的过电位。

参 考 文 献

- 1 McBreen J. Modern Aspects of Electrochemistry, Vol. 21, White R E et al(ed), Plenum Press, New York (1991)
- 2 Casey E J, Dubois A R, Lake P E and Moroz W Z. J Electrochem Soc. 1966, 112: 371
- 3 Azzam R M A and Bashara N M. Ellipsometry and Polarized Light, North Holland, Amsterdam (1977)
- 4 Muller R H. Principals of Ellipsometry, Wiley, New York (1973)