

[文章编号] 1004- 0609(2000)05- 0656- 03

不同荷电状态下 $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 的质子扩散系数^①

徐艳辉¹, 陈 猛², 林秀峰², 陈长聘¹

(1. 浙江大学 材料科学与工程系, 杭州 310027; 2. 哈尔滨工程大学 化学工程系, 哈尔滨 150001)

[摘 要] 应用电化学交流阻抗法(EIS)研究了不同荷电状态下的 $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 的质子扩散系数(使用 Equivert 软件拟合实验数据)。结果表明, 质子扩散系数是电极荷电状态的函数, 在荷电状态为 20% 左右时, 质子扩散系数具有最大值, 并且在荷电状态大于 10% 时, 均大于 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 活性物质。在电极荷电状态为 0% 时, 阻抗谱为半圆(在频率小于 10 Hz 时), 未显示固相有限扩散控制的特征。从理论上讨论了此结果。

[关键词] 电化学; 交流阻抗谱; 电极; 氢氧化镍; 电池

[中图分类号] TM912.2

[文献标识码] A

作为镍/镉电池替代产品的镍/氢化物电池, 由于能量密度高、无污染等优点而发展十分迅速, 其电池负极材料主要有已经商业化的 AB_5 型及正广泛研究的 AB_2 , AB 和 A_2B 等类型的合金^[1~5]。负极材料的迅速发展对正极提出了更高要求。与传统的 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 相比, $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 具有每个镍原子交换电子数目多、材料膨胀及电极机械变形小、质子扩散系数高等优点, 且材料的层间距达 $8.0 \text{ \AA}$ 层间夹杂杂质粒子。关于 $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 的质子扩散系数随荷电状态的变化目前还未见报道。由于 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 电极的充放电反应过程受质子扩散步骤限制, 因此研究不同荷电状态下的质子扩散系数对改善电极性能及充放电程序的控制具有一定的理论与实际参考价值。

化峰与 $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 的螺旋结构对应, 与标准的 XRD 谱^[7]对照可知材料为螺旋状 α 结构。

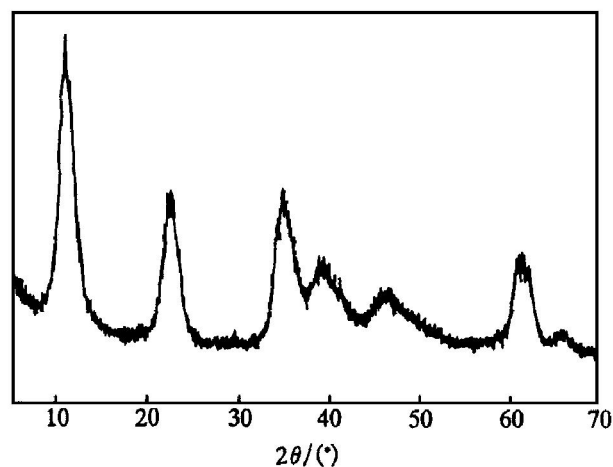


图 1 材料的 XRD 谱

Fig. 1 Pattern of X-ray diffraction of tested materials

1 实验方法

样品与电极的制备如文献[6]所述。电化学交流阻抗谱采用 5206 Two Phase Lock-in Analyzer, Model 173 Potentiostat/Galvanostat 与 AppleII 计算机, 数据用 Equivert 软件拟合。电极循环至稳定容量后, 过充电 50%, 然后放电至不同荷电状态下测量交流阻抗谱, 频率范围为 $100 \text{ kHz} \sim 0.005 \text{ Hz}$ 。

2 实验结果与讨论

图 1 为材料的 XRD 谱图, 在 11.365° 的衍射峰与氢氧化亚镍的层间距对应, 在 $35^\circ \sim 55^\circ$ 范围的宽

对于 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 电极, 在交流信号频率足够低的条件下的电极过程阻抗可以表示为

$$Z_T = B / (3 Y_0) - j / (\omega B Y_0)$$

式中 $B = l / D^{0.5}$, $D = l^2 / B^2$, D 为扩散系数, l 为电极材料颗粒大小, 即扩散路径, B 和 Y_0 均可由 Equivert 软件拟合出, ω 为测量频率。图 2~ 4 分别为 $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 荷电状态为 0%, 50% 和 100% 时的交流阻抗谱图(Niquist 图)。为比较列出了市售球形 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的交流阻抗谱, 如图 5 所示。表 1 为测量结果。从交流阻抗谱图中可以看出电极反应具有固相有限层扩散过程控制的特征, 即在频率足够低时, 随频率降低 Niquist 图上阻抗实部 Z' 基本不变

① [收稿日期] 1999- 09- 26; [修订日期] 1999- 12- 08

[作者简介] 徐艳辉(1972-), 男, 博士研究生。

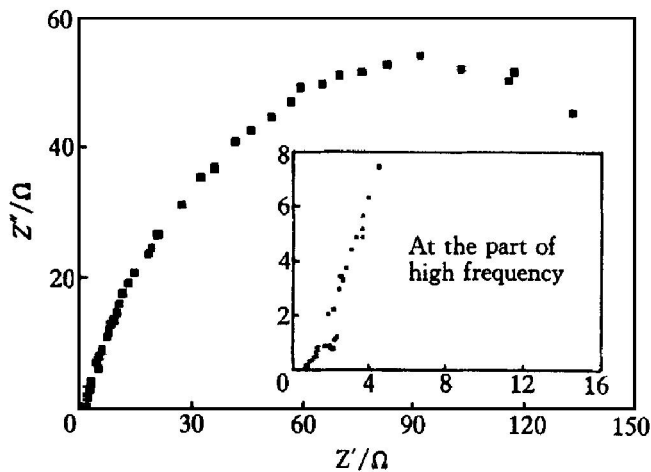


图 2 荷电状态 0% 的交流阻抗谱

Fig. 2 AC impedance spectrogram with 0% charge

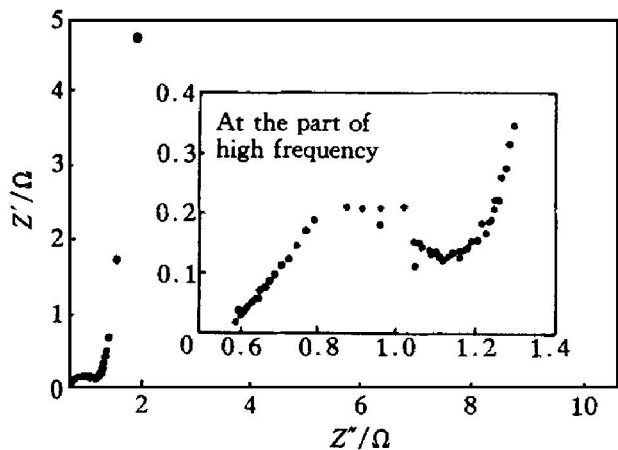


图 3 荷电状态为 50% 的交流阻抗谱图

Fig. 3 AC impedance spectrogram with 50% charge

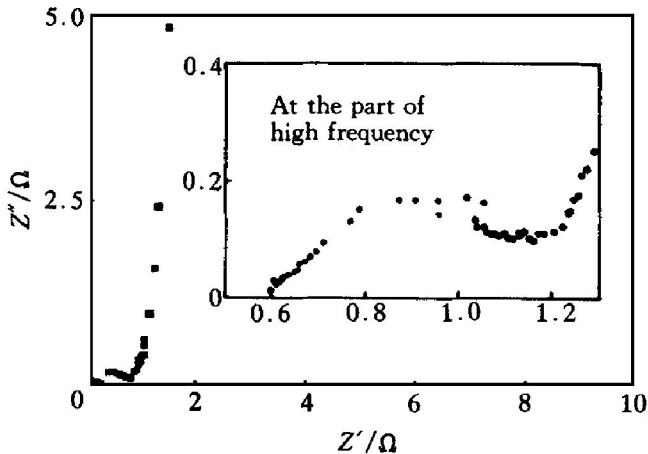


图 4 荷电状态 100% 时的交流阻抗谱

Fig. 4 AC impedance spectrogram with 100% charge

化, 而虚部 $-Z''$ 迅速增加, 此时的电极响应相当于一个阻值为 $R = B \cdot (3Y_0) - 1$ 的电阻元件与一个电容为 $C = BY_0$ 的电容器相串联的复合元件的阻抗 (荷电状态为 0% 的情况除外, 下文提及)。拟合结果表明, 在不同荷电状态下质子扩散系数不同, 在

荷电状态为 20% 左右具有最大的质子扩散系数, 并且在荷电状态大于 10% 以上时, 其质子扩散系数均大于 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 。Guerlour-Demourgues 等^[8~11]与 Singh^[13]等研究了 $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2/\gamma\text{-NiOOH}$ 的结构, 发现二者的层间距分别为 $\sim 8.0 \text{ \AA}$ $\sim 7.0 \text{ \AA}$ 而 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$, $\beta\text{-NiOOH}$ 分别为 $4.6 \text{ \AA}$ 和 $4.7 \text{ \AA}$ 。此外在 α 和 γ 材料晶格中 NiO_2 层间夹杂有 H_2O 分子和 CO_3^{2-} 等^[8, 9, 13]。这些杂质的存在有利于质子的进出。而 $\beta(\text{II})$ 与 $\beta(\text{II})$ 晶格层间距小, 不允许其他杂质粒子 (或分子) 存在。因此, $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 的质子扩散系数大应归因于它有更大的层间距与层间夹杂的杂质离子 (分子)。

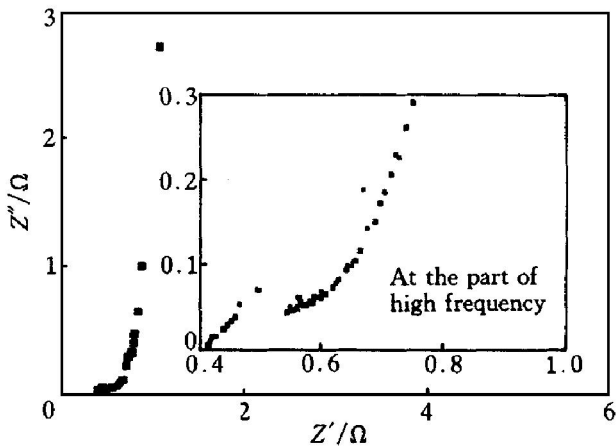


图 5 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 的交流阻抗谱

Fig. 5 AC impedance spectrogram of $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$

表 1 不同荷电状态下的质子扩散系数

Table 1 Proton diffusion coefficients with various charges

State of charge	0%	10%	20%	30%	50%	100%	$\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$
PDC / ($10^9 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	—	290	330	300	290	250	44

前苏联 E. M. Кучинский 与 B. B. Эршлер 的研究表明, 纯氢氧化镍不导电, 只有当氢氧化镍的晶格中存在超过化学计量式的氧时, 即氢氧化镍已经有些被氧化时才具有 p 型半导体性质, 此时氢氧化镍才具有一定导电性。在某一荷电状态下, 当材料导电性与质子浓度均比较适中时, 质子的扩散会有最大值 (本实验表明最大值为 20% 左右)。荷电状态再增大, 本体质子浓度过高, 限制质子的扩散; 若荷电状态减小, 则导电性不足。这就是质子扩散系数随荷电状态变化的原因。

当荷电状态为 0% 时, 在低频部分有个大圆。

电极放电时,虽然电流很小,并且放完一次后静止一天再放电,也很难放出所有电量。因此,在荷电状态为0%时电极材料应是 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 相与少量的 NiOOH 相的混合物,质子浓度很低,在频率大于0.005 Hz条件下来不及完成从颗粒表面扩散到颗粒中心的过程,从而体现的可能是固相半无限扩散的特征,也可能与界面电荷的传递过程有关。

[REFERENCES]

- [1] Ivey G D and Northwood O D. Storing energy in metal hydrides: review of the physical metallurgy [J]. *J Mater Sci*, 1983, 18: 321– 347.
- [2] Yang X G, Lei Y Q, Wang C S, et al. Influence amorphization on electrode performances of AB_2 type hydrogen storage alloys [J]. *J Alloys Comp*, 1998, 265: 264 – 268.
- [3] Wakao S, Yonemura Y, Nakano H, et al. Electrochemical capacities and corrosion of TiNi_x and its zirconium-substituted alloy hydride electrodes [J]. *J Less-Comm Met*, 1984, 104: 365– 373.
- [4] CHEN Li-xin(陈立新). Effects of Mg doping on electrochemical properties of $\text{M}_1(\text{NiCoMnTi})_5$ hydrogen storage electrode alloy [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报), 1999, 9(1): 61– 64.
- [5] CHEN Zhao-hui(陈朝晖), CHEN Zhen-hua(陈振华), ZHOU Duo-san(周多三), et al. Application of nanocrystalline MmNi_5 for activation of ZrCrNi hydride electrodes [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals* (中国有色金属学报), 1999, 9(1): 65– 68.
- [6] Xu Y H(徐艳辉), Chen C P(陈长聘), Wu J(吴俊), et al. Preliminary study on active material $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ [J]. *Chinese Journal of Power Sources*(电源技术), 1999, 23(4): 209– 211.
- [7] Kamath P V. Stabilized $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ as electrode material for alkaline secondary cells [J]. *J Electrochem Soc*, 1994, 141(11): 2956.
- [8] Guerlour-Demourgues L, Denage C, Delmas C, et al. New manganese-substituted nickel hydroxides: Part 1, crystal chemistry and physical characterization [J]. *Journal of Power Sources*, 1994, 52: 269– 274.
- [9] Guerlour-Demourgues L and Delmas C. New manganese-substituted nickel hydroxides: Part 2, Interstratification process upon ageing [J]. *Journal of Power Sources*, 1994, 52: 275– 281.
- [10] Guerlour-Demourgues L and Delmas C. Effect of iron on the electrochemical properties of the nickel hydroxide electrode [J]. *J Electrochem Soc*, 1994, 141(3): 713 – 717.
- [11] Guerlour-Demourgues L and Delmas C. Structure and properties of precipitated nickel-iron hydroxides [J]. *Power Sources*, 1993, 45: 281– 289.
- [12] Singh D. Characteristics and effects of $\gamma\text{-NiOOH}$ on cell performance and a method to quantify it in nickel electrodes [J]. *J Electrochem Soc*, 1998, 145(1): 116– 120.
- [13] Sac-Epee N, Palacin M R, Beaudoin B, et al. On the origin of the second low-voltage plateau in secondary alkaline batteries with nickel hydroxide positive electrodes [J]. *J Electrochem Soc*, 1997, 144(11): 3896– 3907.

Proton diffusion coefficients of $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ with various charge

XU Yan-Hui¹, CHEN Meng², LIN Xiu-Feng², CHEN Chang-Pin¹

(1. Department of Materials Science and Engineering,
Zhejiang University, Hangzhou 310027, P. R. China;

2. Department of Chemistry, Harbin Engineering University,
Harbin 150001, P. R. China)

[Abstract] The electrochemical AC impedance spectrogram (EIS) was used for studying the proton diffusion coefficients (PDC) of $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ with various charges. The results show that PDC is a function of charge-of-state. When the state-of-charge is about 20%, PDC has the biggest value, and at > 10% of state-of-charge, the PDC for $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ is bigger than $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$. At 0% of state-of-charge a semi-circle appears (< 10 Hz), EIS does not display the solid-phase limited diffusion characteristic. This result has been theoretically discussed.

[Key words] AC impedance spectrogram; electrode; $\text{Ni}(\text{OH})_2$; battery

(编辑 彭超群)