

光谱椭圆法对 $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$ 电化学性质的研究^①

张胜涛 黄宗卿*

(重庆大学应用化学系, 重庆 630044)

摘要 用现场光谱椭圆偏振技术和电化学实验方法研究了 $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$ 体系中的电化学反应. 拟合椭圆偏振光谱的实验数据确定了阴、阳极过程中镍电极上表面膜的转化模型, 结果表明: 在镍表面上离子注入钴之后, 表面膜转化模型基本保持不变, 但 $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$ 间电化学反应的性质受到明显影响.

关键词 光谱椭圆法, 镍, 钴, 离子注入

镍电极的一个特别重要用途是作为碱性电池的电极^[1]. 但由于氧在镍上析出的过电位不高, 而二价镍到更高价镍的转化又较为困难, 故 $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$ 之转化率并不理想. 钴元素或钴化合物可作为电解质添加剂改变镍电极体系的电化学性质^[2]. 电解质溶液中加入少量添加剂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, 有时甚至对电池中对电极的性质有影响.

60年代后, 椭圆偏振技术才深入到电化学研究领域并得到越来越广泛的应用, 特别是光谱椭圆技术, 在现场观测有关电极体系表面膜的微观结构以及表面电化学的性质方面有其独到之处.

本文主要考虑将钴元素引入到金属镍的表面, 提高阳极过程中镍表面上 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 向 NiOOH 的转化率, 但不影响溶液和对电极的性质, 用离子注入技术把钴元素直接注入到金属镍的表面时, 虽然在表面层中, 钴的含量会较高, 但由于离子注入层极薄, 总的钴注入剂量并不大, 钴进入溶液的量可以忽略不计, 但对 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 与 NiOOH 间电化学反应性质的影响却是很明显的, 此外离子注入也不会对电极材料内部性质产生影响, 只是改变了电极的表面性质, 本文通过拟合椭圆光谱的现场实验数据, 提出了 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 与 NiOOH 间相互转化的光学模型, 椭圆偏振光谱实验结果证明, 注入钴离子后, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 转化为 NiOOH 的量可得以增加.

1 实 验

1.1 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

^① 本文1994-06-01收到, 1994-07-28收到修改稿; 国家自然科学基金资助项目

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, 在波长扫描范围370 nm 到740 nm 间取200 个等距点, 完成一次全波段的测量大约需要15 s, 椭圆仪的入射角固定在75°. 在波长扫描现场测试中, 为了更快速地测量椭圆偏振参数, 仅进行了单区测量.

1.2 研究体系

99.99%的镍被封装于环氧树脂中, 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, 工作面经0.3 μm Al_2O_3 磨料机械抛光, 清洗. 以 Hg/HgO 电极作参比电极, 本文报导的所有电位均相对于此电极而言. 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.

1.3 离子注入

离子注入过程在一个真空腔体中进行, 真空度为 10^{-6} Pa, 用作离子源的材料是99.99%的金属钴, 首先利用脉冲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, 用一金属片以屏蔽封装金属镍的环氧树脂. 离子的加速能量控制在约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剂量. 本文中钴离子的注入剂量为 5×10^{16} atoms/ cm^2 .

2 结果和讨论

2.1 镍电极上电化学反应的可逆性

将钴离子注入前后的镍电极分别置于1 mol/L 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, 使在表面上形成镍的氢氧化物活性物质层. 然后继续以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 Δ 和 Ψ 随极化时间的变化, 所得结果示于图1和图2中. 在阳极极化过程中 Δ 和 Ψ 随着极化时间的延长逐渐减小, 最后达到一稳定状态. 极化电流换向进行阴极极化时, Δ 随着极化时间的延长又逐渐增大, 最后恢复到接近于起始的稳定状态. Δ 描述了椭圆偏振光的p分量和s分量在表面反射时位相差的变化, Ψ 则反映反射过程中上述两分量振幅的比值, Δ 和 Ψ 的值决定于反射界面体系的性质. 因为光的反射直接在镍电极表面发生, 所以 Δ 和 Ψ 的变化实质上是镍表面状态在电极过程中改变引起的. 图1和图2表明在阴、阳极交替极化时, 无论是否在镍表面上注入钴, Δ 和 Ψ 都基本上能恢复原有的数值, 即镍电极的表面电化学性质能恢复原状, 这就证明了 $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$ 电极的可逆性较好, 正是这样, $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$ 电对应用于二次电池是合适的.

2.2 镍电极上表面膜的光学模型

镍在空气中非常容易形成一层覆盖于表面上的氧化膜, 因而在离子注入之后测定镍基体

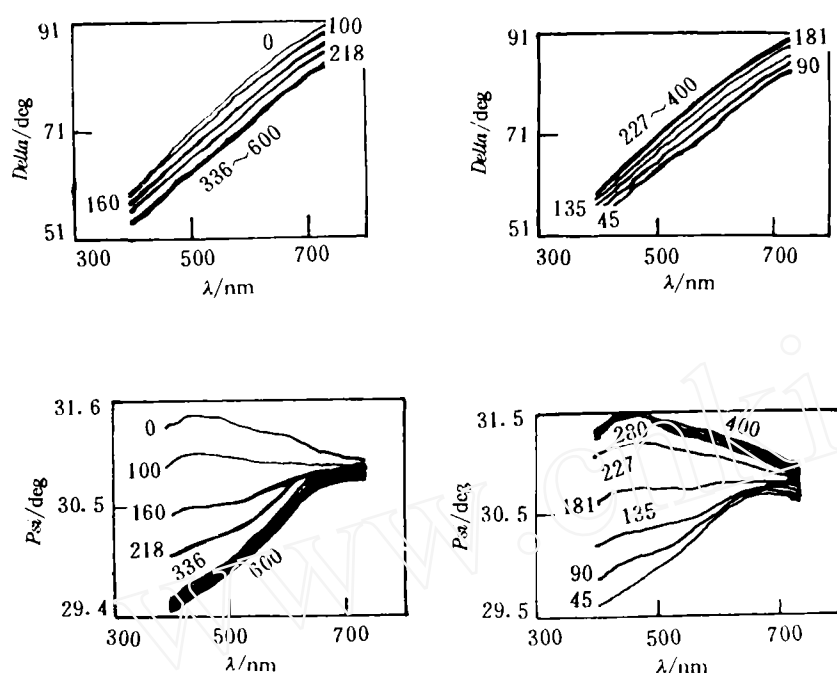


图1 镍电极在阴、阳极过程中Delta 和Psi 与波长的关系随极化时间的变化

图中所标数字为该曲线对应的极化时间(sec) 左:阳极过程,右:阴极过程

Fig. 1 Change of curves of Delta and Psi to wavelengths with polarization time in anodic and cathodic processes for nickel electrode. Numbers in the figures are the polarization time (sec.) corresponding to the curve

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,可先通过于硫酸中进行阳极极化以将表面氧化膜移去,然后在波长扫描下进行直接现场测量. 但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 $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$ 电对的电化学性质. 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,其复折射率可据由椭圆偏振法直接测定的Delta 和Psi 按有关公式^[3]进行计算. 图3 表示了钴离子注入前后由Delta 和Psi 计算的基体复折射率与波长的关系. 当镍表面注入钴之后,整个波段内对光的吸收系数 k 都降低了,按照有关文献^[4]对 k 值意义的解释,这表明钴离子的注入提高了镍表面层中原子排布的有序性. 总之椭圆偏振光谱方法在检测电化学表面体系时除有高灵敏度、高精度、现场观测和非破坏性等独到之处外,还能对表面层中原子排布的有序性作出判断.

到目前为止,描述表面膜的光学模型有单层和多层均匀膜、岛状膜以及有效介质膜^[5]等,其中有效介质膜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. 本文利用多种表面膜转化模型对椭圆偏振光谱

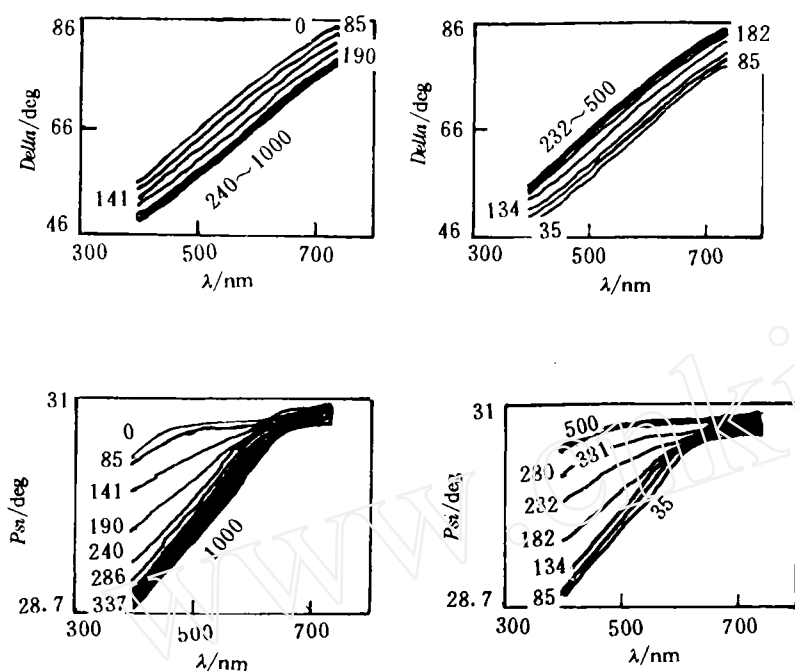


图2 注入钴的镍电极在阴、阳极过程中Delta 和Psi 与波长的关系随极化时间的变化

图中所标数字为该曲线对应的极化时间(sec)

左:阳极过程,右:阴极过程

Fig. 2 Change of curves of Delta and Psi to wavelengths with polarization time in anodic and cathodic processes for nickel electrode. implanted cobalt. Numbers in the figures are the polarization time (sec.) corresponding to the curve

实验数据(图1~2)进行拟合,图1与图2中的每一组Delta 和Psi 曲线对应200组数据,表1中的拟合误差为每一组Delta 和Psi 实验点的平均拟合误差,根据我们的拟合结果,各体系表面膜的厚度大约都为12.0 nm,在极化过程中Delta 和Psi 的最大变化值为18°,Delta 平均每变化1.0°,对应膜厚度的变化值小于0.7 nm,有效介质膜的拟合误差小于0.3°表明,拟合膜厚度的平均误差小于0.2 nm,这既又证明了椭圆偏振光谱方法对表面层测量有很高的灵敏度和精确度,也说明按一般的误差要求,表1中的拟合结果是合适的。

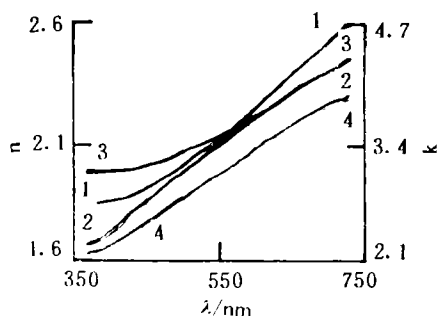


图3 不同波长下金属镍表面的复折射率(n-i k)

1. 未注入钴的 n 2. 未注入钴的 k
3. 注入钴后的 n 4. 注入钴后的 k

Fig. 3 Complex refractive indices (n-i k) of nickel surface at different wavelengths

拟合误差越小表明实际情况越接近于对应的表面膜模型:有效介质模型拟合误差较小(表1). 因此可以认为在阴、阳极过程中 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 和 NiOOH 之间的相互转化是在同一层膜层中按有效介质膜模型进行的.

2.3 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 与 NiOOH 间的转化率

从有效介质模型椭圆偏振光谱实验数据(图1~2)的拟合结果还表明:在钴离子注入

之后,阳极过程进行到氧气析出时, NiOOH 的体积分数比钴离子注入前增加大约10%(图4),这是由于注入钴后, $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$ 电对的反应电位更接近于其热力学平衡电位,并远离氧气的析出电位,使得当阳极过程达到稳定状态时, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 向 NiOOH 的转化效率提高了,这可能是基体镍电极表面层中原子排布有序性增加的结果.

2.4 电化学研究中应用光谱椭圆法的优点

从上述讨论可知:应用光谱椭圆法研究表面电化学反应能得到关于表面膜结构方面的信息;而在研究表面反应物的转化率时又不涉及双层电容充、放电的电量引入误差. 光谱椭圆偏振方法的测量可以在现场情况下较快速地进行,利于直接观察和认识反应的实际过程,预期光谱椭圆法在电极反应动力学研究方面也将起到其它方法难以起到的作用.

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 $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$ 电对阴、阳极过程的转化机理. 在阴、阳极极化下, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 和 NiOOH 间的相互转化是按单层有效介质膜模型进行的. 钴离子注入后,可使 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 向 NiOOH 的转化效率得到提高. 其原因是降低了 $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$ 电对阳极反应的过电位. 光谱椭圆法用于研究表面电化学反应有其独特的优点,它能在现场情况下同时获得表面膜结构和电化学性质方面的信息.

表1 表面膜模型的拟合程度

Tab. 1 The fitting degree for surface film model

取样编号	对光学模型拟合的 Delta, Psi 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

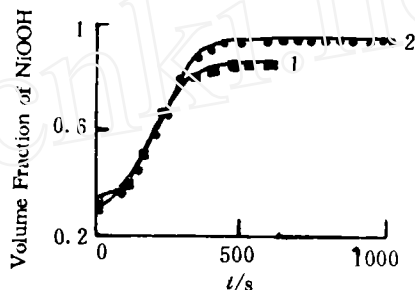


图4 表面层中 NiOOH 体积分数随阳极过程极化时间的变化

1. 未注入钴, 2. 注入钴后

Fig. 4 Change of NiOOH volume fraction in surface layer with polarization time during anodic process

Study of Electrochemical Properties of $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$ with Spectroscopic Ellipsometry

Zhang Shengtao Huang Zongqing

(Department of Applied Chemistry Chongqing University, Chongqing 630044)

Abstract Electrochemical reactions of $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$ system were studied by using *in-situ* spectroscopic ellipsometry and the conventional electrochemical methods. By fitting data from ellipsometric measurements, a transformation model of the surface film was obtained for cathodic and anodic processes. The results indicated that the transformation model after cobalt implantation almost remained the same as that before cobalt implantation, but the electrochemical properties were affected obviously by implantation of cobalt.

Key words Spectroscopic ellipsometry, Nickel, Cobalt, Ion implantation

References

- 1 McBreen J. The nickel oxide electrode. *Modern Aspects of Electrochemistry*. White R E et al (ed). New York: Plenum Press, 1991, 21:29
- 2 Corrigan D A, Bendert R M. Effect of coprecipitated metal ions on the electrochemistry of nickel hydroxide thin films; cyclic voltammetry in 1M KOH. *J. Electrochem. Soc.*, 1989, 136(3):723
- 3 Samuel S SO. Ellipsometric analysis for an absorbing surface film on an absorbing substrate with or without an intermediate surface layer. *Surface Science*. 1976, 56:97~108
- 4 谢上芬, 相雨如. 硫酸铵溶液中钛阳极氧化膜的椭圆法研究. 重庆大学学报, 1986, 9(4):118
- 5 Muller R H. *Principals of Ellipsometry*. New York: Wiley, 1973:321