

2000-05-28

Effects of Temperature on the Proton Diffusion of Doped Ni(OH)₂

Jian-hua LIU

Jing-wu YANG

Zhi-yuan TANG

Recommended Citation

Jian-hua LIU, Jing-wu YANG, Zhi-yuan TANG. Effects of Temperature on the Proton Diffusion of Doped Ni(OH)₂[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2000 , 6(2): Article 15.

DOI: 10.61558/2993-074X.3219

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol6/iss2/15>

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.

文章编号: 1006-3471(2000)02-0187-06

温度对掺杂球形 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 质子扩散的影响

刘建华*, 杨敬武, 唐致远

(天津大学化工学院, 天津 300072)

摘要: 应用微电极恒电位阶跃法研究了在 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 电极的阳极及阴极过程反应中, 温度对球形 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的质子扩散系数和表观扩散活化能的影响. 研究表明, 于 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 中掺杂 Co 和 Co + Zn 后可降低其阳极和阴极过程的表观扩散活化能, 增大质子扩散系数, 掺 Co 的效果更加明显, 而掺 Zn 则增大表观扩散活化能, 降低了扩散系数. 这说明前者的掺入其作用是降低了质子扩散阻力使电极的反应活性增加, 而后的掺入则是增大了质子的扩散阻力而使电极反应活性降低.

关键词: $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 微电极, 恒电位阶跃, 扩散系数, 活化能

中图分类号: TM 912, TM 201.4

文献标识码: A

球形 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 电极现已广泛地应用于 Cd/Ni、MH/Ni 和 Zn/Ni 等电池中. 其中, 通过对 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 进行掺杂可改变其晶格参数, 显著地改善电极的导电性. 反应电阻和电极反应的可逆性, 从而达到提高 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 电极电化学性能的目的. 然而, 由于电池在充电过程中伴随着温度的升高, 而在高倍率放电时也会使电池的工作温度高于正常使用温度. 目前关于高温条件下掺杂不同元素 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的电化学性能研究还较少. 鉴于质子扩散系数是 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 电极反应动力学的一个重要参数, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 电极在电化学反应过程中受固相质子扩散控制^[1], 研究 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 在不同温度下的质子扩散系数, 将对评价含不同掺杂元素 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 电极材料的性质, 以及认识 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 电极过程都将具有重要的意义.

作者在使用微电极循环伏安法测定阳极过程质子扩散系数^[2]工作基础上, 尝试应用微电极恒电位阶跃技术^[3,4]研究在不同温度下 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的质子扩散系数. 本文报道应用该法研究了电化学阳极及阴极反应过程中, 温度对掺杂不同元素的球形 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 质子扩散系数及表观扩散活化能的影响.

收稿日期: 1999-10-25, 修订日期: 2000-01-12

* 通讯联系人

基金项目: 天津市科委攻关项目 (973103711)

1 实验

1.1 电极制备

分别以 Co^{2+} 、 $\text{Co}^{2+} + \text{Zn}^{2+}$ 、 Zn^{2+} 为掺杂元素,采用氨络合液相沉淀法^[5]制备出掺杂球形 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 粉末,压入铂微电极的研究端面,制成粉末微电极,并于实验前放在 6.0 mol/L 的 KOH 溶液中浸泡 8~16 h. 此前,铂微电极的制作是先将焊接导线的铂丝($\phi 80 \mu\text{m}$)一端封于玻璃管中,然后用金相砂纸对露出铂丝的玻璃端面仔细抛光,再将该端面在王水中煮沸 2~3 h,腐蚀约 30 μm 的深度而得铂微电极研究端面.

1.2 实验方法

微电极恒电位阶跃法:采用三电极体系和通常的电化学测试线路^[3,6]. 参比电极为 HgO/Hg 电极,通过带有活塞盐桥的鲁金毛细管与研究电极联系. 辅助电极为 Pt 片. 实验中采用分析纯试剂和重蒸馏水配制 6.0 mol/L KOH 电解液. 将电解池置于超级恒温水浴中恒温至实验所需要的温度.

1.3 实验仪器

DH-2 型多功能双恒电位仪;3033 型 A3X-Y 记录仪;超级恒温水浴.

2 结果与讨论

2.1 纯 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 粉末微电极阳极及阴极过程的质子扩散系数测定

在 25 $^{\circ}\text{C}$ 下,采用微分电容法^[6]测定粉末微电极的真实表面积(S),其测试系统与大幅度微电极恒电位阶跃法一样. 实验中采用小幅度恒电位阶跃法,阶跃值为 10 mV. 根据实验结果计算出微分电容 C_d 后,与单位面积上的电容($C_N = 20 \mu\text{F}/\text{cm}^2$)值比较,即可得出 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 粉末微电极的面积 $S(\text{cm}^2)$. 其中,实验开始时先以循环伏安法使电极活化,即以 20 mV/s 在 0~0.65 V 电位区间循环扫描 10~20 次,至伏安曲线达到稳定为止.

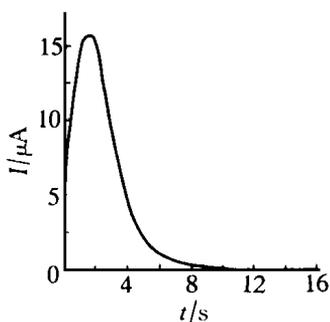


图 1 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 粉末微电极的阳极过程电位阶跃曲线,电位由 200 mV 阶跃到 470 mV

Fig. 1 Anode potential step curve of the powder $\text{Ni}(\text{OH})_2$ microelectrode potential step from 200mV to 470 mV

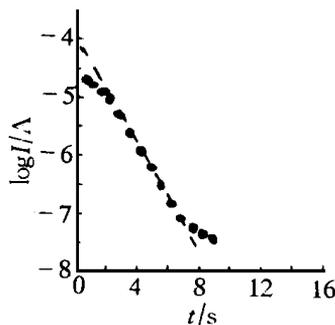


图 2 阳极过程 $\log i \sim t$ 关系曲线

Fig. 2 $\log i \sim t$ curve for anode process

阳极过程恒电位阶跃:将活化的粉末微电极在 200 mV 处恒定 10 min,然后阶跃到 470 mV,该过程的电流随时间变化关系如图 1 所示.图 2 示出相应的 $\log i \sim t$ 关系曲线.

将图 2 中曲线的直线部分外推(即图中虚线)得其截距和斜率,依据式(1)、式(2)即可计算出该粉末微电极的扩散层厚度(h)和阳极过程质子扩散系数 D^O 值^[7].

$$h = \frac{2.303}{8nFC_0} \times \frac{\text{截距}/S}{\text{斜率}} \tag{1}$$

$$D = \frac{4h^2}{2.303^2} \times \text{斜率} \tag{2}$$

阴极过程电位阶跃:将活化的粉末微电极在 550 mV 处恒定 10 min,然后阶跃到 370 mV,此过程的电流随时间变化如图 3 所示.按上述阳极过程的处理方法得图 4.

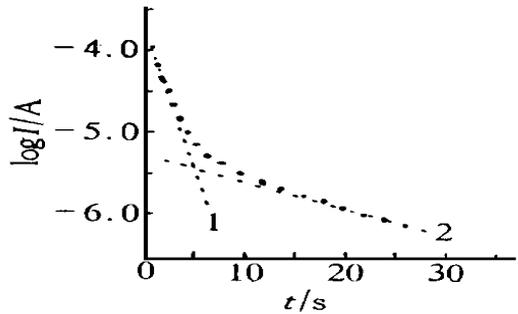
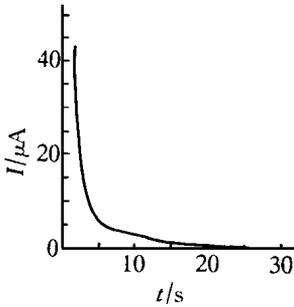


图 3 Ni(OH)₂ 粉末微电极的阴极过程电位阶跃曲线,电位由 500mV 阶跃到 370mV

图 4 阴极过程 $\log i \sim t$ 关系曲线

Fig. 4 $\log i \sim t$ curve for cathode process

Fig. 3 Cathode potential step curve of the powder Ni(OH)₂ microelectrode, potential step from 500mV to 370mV

显然,图 4 中的 $\log i \sim t$ 关系曲线存在两段直线且斜率相差近 10 倍.D. M. MacArthur 认为^[8]在 Ni(OH)₂ 电极阴极过程的大幅度电位阶跃中,其后半期曲线是质子扩散控制的表现.因此可根据图 4 中段线 2 的截距和斜率,依照式(1)、式(2)分别计算该阴极过程的扩散层厚度 h 和质子扩散系数 D^R .

2.2 温度对纯 Ni(OH)₂ 质子扩散系数的影响

如上述方法,分别在不同温度下测定球形纯 Ni(OH)₂ 的阳极过程质子扩散系数 D^O 和阴极过程质子扩散系数 D^R ,结果如表 1 所列.

从表 1 可见, D^O 和 D^R 都随温度的增大而增大,而且 D^O 比 D^R 大两个数量级,说明阳极过程的扩散速度要远大于阴极过程的扩散速度.

根据 Arrhenius 方程,阳极或阴极过程的扩散系数与表观扩散活化能的关系为:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \tag{3}$$

表 1 不同温度下纯 Ni(OH)₂ 微电极的阳极和阴极过程质子扩散系数

Tab. 1 Proton diffusion coefficient of pure Ni(OH)₂ microelectrode in anode and cathode processes at the different temperature

No.	T/	D ^O ×10 ¹⁰ /cm ² ·s ⁻¹	D ^R ×10 ¹² /cm ² ·s ⁻¹
1	25	2.31	4.30
2	35	2.75	5.25
3	45	3.38	6.32
4	55	4.10	7.52

据表 1,以 ln D ~ 1/T 作图 5,由图 5 两条直线的斜率及截距,即可分别求出纯 Ni(OH)₂ 阳极和阴极过程的质子表观扩散活化能 E_a^O 和 E_a^R 以及扩散常数 D₀^O 和 D₀^R,结果如表 3 所列.

比较阳、阴极过程的表现扩散活化能,发现二者相差不太大, E_a^O 为 14.23 ×10³ kJ/mol, E_a^R 为 15.06 ×10³ kJ/mol,说明电极反应是接近于可逆反应的准可逆过程^[3]. 但阳、阴极过程的扩散常数的差异较大. D₀^O 为 7.12 ×10⁻⁸ cm²/s, D₀^R 为 1.89 ×10⁻⁸ cm²/s,二者相差近四倍.

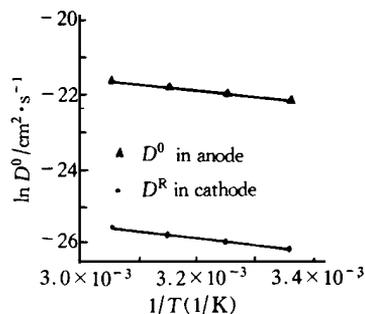


图 5 扩散系数与温度的 Arrhenius 关系

Fig. 5 Arrhenius curves for the proton diffusion coefficient vs. temperature

2.3 温度对掺杂 Ni(OH)₂ 质子扩散系数的影响

在不同温度下,分别对掺杂 Co、Co + Zn 和 Zn 的 Ni(OH)₂ 微电极作恒电势阶跃实验,并求出各温度下的 D^O 和 D^R(见表 2),按前面求纯 Ni(OH)₂ 的扩散系数和表观扩散活化能所述方法,求出它们阳、阴极过程的质子扩散系数和表观扩散活化能列于表 3.

表 2 不同温度下掺杂 Ni(OH)₂ 微电极的阳极和阴极过程质子扩散系数

Tab. 2 proton diffusion coefficient of doped Ni(OH)₂ in anodic and cathodic processes at different temperature

T/	1.5 %Co		1.5 %Co + 3.0 %Zn		3.0 %Zn	
	D ^O ×10 ¹⁰ /cm ² ·s ⁻¹	D ^R ×10 ¹⁰ /cm ² ·s ⁻¹	D ^O ×10 ¹⁰ /cm ² ·s ⁻¹	D ^R ×10 ¹⁰ /cm ² ·s ⁻¹	D ^O ×10 ¹⁰ /cm ² ·s ⁻¹	D ^R ×10 ¹⁰ /cm ² ·s ⁻¹
25	4.79	10.19 ×10 ⁻²	3.69	6.37 ×10 ⁻²	1.20	3.75 ×10 ⁻²
35	6.66	12.07 ×10 ⁻²	4.25	7.93 ×10 ⁻²	1.36	4.81 ×10 ⁻²
45	6.73	13.61 ×10 ⁻²	5.03	9.03 ×10 ⁻²	1.76	5.70 ×10 ⁻²
55	8.38	15.66 ×10 ⁻²	5.45	11.26 ×10 ⁻²	2.19	7.18 ×10 ⁻²

由表 1 和表 2 可以看出,无论在室温还是高温下掺 Co 后的球形 Ni(OH)₂,其阳、阴极过程的质子扩散系数均远大于掺 Co + Zn 或掺 Zn 的扩散系数.

表 3 掺杂 Ni(OH)₂ 的表观扩散活化能 E_a 和质子扩散常数 D_0 Tab. 3 Apparent diffusion active energy E_a and proton diffusion constant D_0 of doped Ni(OH)₂ in electrochemical processes

No	doped amount of the elements m/ %	anode processed		cathode processes	
		$E_a^O \times 10^{-3} / \text{kJ mol}^{-1}$	$D_0^O \times 10^8 / \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$	$E_a^R \times 10^{-3} / \text{kJ mol}^{-1}$	$D_0^R \times 10^8 / \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$
1	-	14.23	7.12	15.06	1.89
2	1.5 (Co)	13.39	10.6	14.23	3.05
3	1.5 (Co) + 3.0 (Zn)	13.81	9.34	14.64	2.36
4	3.0 (Zn)	15.06	5.06	15.48	1.99

由表 3 可看出,与未掺杂的球状 Ni(OH)₂ 的表观扩散活化能比较,掺杂 Co 和 Co + Zn 后,其 E_a^O 分别降低了 6% 和 3%, E_a^R 分别降低了 5.5% 和 2.8%。说明 Co 或 Co + Zn 进入晶格后,使电极反应活性增大、扩散阻力(扩散活化能)有所降低^[9]。但掺杂量较小的 Co 可使扩散活化能降低较大,说明 Co 的作用更加明显。反之,掺 Zn 后, E_a^O 增大 5.8%, E_a^R 增大 2.8%,导致电极反应活性降低。对比 E_a^O 和 E_a^R ,显然阳极过程的扩散阻力比阴极过程的扩散阻力要小一些。

掺杂 Co、Co + Zn 和 Zn 后使扩散常数有较大的变化,可以发现,掺 Co 比掺 Zn 的效果更佳。即如表 3,其阳极过程各掺杂的 Ni(OH)₂ 质子扩散常数在 $5.06 \times 10^{-8} \sim 10.6 \times 10^8 \text{ cm}^2 / \text{s}$ 范围内,而阴极过程各掺杂的 Ni(OH)₂ 质子扩散常数为 $1.99 \times 10^{-8} \sim 3.05 \times 10^8 \text{ cm}^2 / \text{s}$,阳极过程的扩散常数数倍于阴极过程,说明前者的扩散速度远大于后者。由此亦可见,掺杂 Co、Co + Zn 和 Zn 后的球状 Ni(OH)₂ 的充电效率当远大于放电效率。我们认为对球状 Ni(OH)₂ 进行表面微包覆一些诸如 Co 和 Ni 等材料将有望增大其导电性,并提高电极的放电效率,这种设想已经在我们的实验中得到了初步金属的证实。

3 结论

球形 Ni(OH)₂ 粉末微电极掺杂 Co、Co + Zn 或 Zn 后,无论是阳极或阴极过程,其质子扩散系数都随温度的提高而有较大的增大。但掺 Co 的球形 Ni(OH)₂ 不利于在较高温度下提高其质子扩散速度。而掺 Zn 则在较高温度下对提高质子扩散速度有利。掺 Co 后的扩散系数均远大于掺 Co + Zn 和掺 Zn 的扩散系数。由这些可以推出,掺 Co 或 Co + Zn 的球状 Ni(OH)₂ 能够保证电池在充电后期依然保持较好的充电效率,在高倍率放电时也能有较好的活性物质利用率。而掺 Zn 的虽然在低温下不利于充放电效率的提高,但在高温下却表现了较好的性能。因此,今后在 Ni(OH)₂ 电极材料的研究中,如何进一步优化掺杂 Co + Zn 的生产工艺,以及研究掺杂材料的结构与性能之间的关系,将对减少含镉材料的应用和提高电极在较宽温度范围内的性能具有重要的意义。

与未掺杂的球状 Ni(OH)₂ 相比较,掺 Co 使电极反应活性增大、扩散阻力有所降低,效果更加明显一些;而掺 Zn 后则使电极反应活性降低、扩散阻力有所增大。这些质子扩散常数的测试结果与我们测试这些材料的电化学性能的结果相吻合,这也从一个侧面说明,粉末微电极方法是一种评价电极材料性质的有效手段。

Effects of Temperature on the Proton Diffusion of Doped Ni(OH)₂

LIU Jian-hua^{*}, YANG Jing-wu, TANG Zhi-yuan

(School of Chem. Engin. and Techn., Tianjin Univ., Tianjian 300072, China)

Abstract: The Chronoamperometry of powder spherical Ni(OH)₂ microelectrode was used to study the proton diffusion coefficients of Ni(OH)₂. The proton diffusion coefficients and the apparent diffusion active energy in anode and cathode processes at different temperature were obtained. Compared with pure Ni(OH)₂, the apparent diffusion active energy (E_a) of Ni(OH)₂ doped with Co and Co + Zn was decreased and the diffusion constant (D_0) was increased in the anode and the cathode processes, respectively, the effect of Co was greater. In contrast, for Ni(OH)₂ doped with Zn, its E_a was increased and D_0 was decreased. Therefore, it was concluded that the reaction activity of Ni(OH)₂ electrode doped by Co was enhanced due to the reduction of proton diffusion resistance, while the reaction activity of electrode doped by Zn was weakened due to the increase of proton diffusion resistance.

Key words: Ni(OH)₂ microelectrode, chronoametry, diffusion coefficient, activation energy.

References:

- [1] Sathya Motupally, Christopher. C. C., John W. W. Proton diffusion in Nickel Hydroxide[J]. J. Electrochem. Soc., 1998; 145(1):29~34.
- [2] Liu Jianhua, Yang Jingwu, Tang Zhiyuan. Study on Cycle Voltammetry Characteristics of Doping Ni(OH)₂ [J]. J. Tianjin University, 1999; 33(6):(in press).
- [3] Liu yonghui. Electrochemical Measurement Technology[M]. Beijing: Beijing Aviation College Press, 1987: 150.
- [4] Anson F, (Huang Weizeng, translation), Electrochem. and Electroanal. Chem[M]. Beijing: Beijing University Press, 1983:63~69.
- [5] Liu Jianhua, Li Xinhai, Guo Bingkun, et al. Preparation of Spherical Nickel Hydroxide[J]. J. Xiangtan Min. Inst., 1997; 12(1):57~62.
- [6] Shu Yude. Metallurge Electrochem of Studing Methods[M]. Changsha: Central South University of Technology Press, 1990:205.
- [7] Liu Jianhua. Study on Electrochemical Characteristic of Doping Ni(OH)₂[D]. Changsha: Central South University of Technology, 1997:56.
- [8] MacArthur D. M. The proton diffusion coefficient for the nickel hydroxide electrode[J]. J. Electrochem. Soc., 1970; 117(6):729.
- [9] Armstrong RD, Briggs GWD, Chales EA. Some effects of the addition of cobalt to the nickel hydroxide electrode[J]. J. Appl. Electrochem., 1998; 18(18):215~219.