

2004-08-28

Effects of Barium on the Performance of Secondary Alkaline Zinc Electrode

Yi ZHENG

Jian-ming WANG

Recommended Citation

Yi ZHENG, Jian-ming WANG. Effects of Barium on the Performance of Secondary Alkaline Zinc Electrode[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2004 , 10(3): 314-319.

DOI: 10.61558/2993-074X.1580

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol10/iss3/10>

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(2004)03-0314-06

钡添加剂对二次碱性锌电极性能的影响

郑 奕, 王建明*, 陈 华, 邵海波, 张鉴清

(浙江大学化学系, 浙江 杭州 310027)

摘要: 采用直接化学合成法制备以钡作添加剂的二次碱性锌电极活性物质, 样品的表面形貌及其晶态结构由 SEM 和 XRD 表征, 并以循环伏安、充放电循环及电化学阻抗谱测定样品的电化学性能. 实验表明, 锌电极因 Ba 的添加而生成一种化学式为 $\text{BaZn}(\text{OH})_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 的锌酸钡, 改善了电极的电化学性能. 此外发现, Zn 电极的电化学阻抗谱含有一个对应于电极表面放电产物覆盖率的时间常数.

关键词: 锌酸钡; 涂膏锌电极; 氧化锌; EIS

中图分类号: TM 912

文献标识码: A

二次 Zn 电极因放电产物在碱性电解液中具有较大的溶解度, 导致循环寿命下降而限制了其商业应用^[1]. 改进的主要方法是向电极或是电解液中加入合适的添加剂^[2], 其中以添加 CaO/Ca(OH)₂ 的效果较佳^[3], 原因是掺钙电极在放电过程中生成了锌酸钙化合物, 减小了电解液中的锌酸盐浓度. 为寻找更理想的添加剂, 本文选用与钙同属一族的钡元素, 研究掺 Ba 二次锌电极的结构、性能及其影响因素.

1 实 验

1.1 样品的制备

连续搅拌下, 将适量的 Ba(OH)₂ 缓慢加入到由 ZnO 饱和的 KOH 溶液中, 置于密封性较好的容器中进行反应, 控温 40 ± 1 . 反应 72 h 后, 将反应物取出再于 40 ± 1 下静置陈化 72 h, 将反应产物过滤分离, 经去离子水多次洗涤后于 80 下烘干, 过 200 目筛后得样品产物备用. 同法, 以 NaOH 和 ZnSO₄ (事先加 NH₄OH 使 Zn²⁺ 络合) 制备不含钡元素的活性 ZnO.

另将掺 Ba 锌电极活性物质在 600 马弗炉中热处理 3h, 考察其热稳定性以及对晶态结构和电化学性能的影响.

1.2 样品的表征

用 XL30 (Philips Ltd) 扫描电子显微镜观察样品形貌, XRD 物相分析使用 Philips PC-APD

收稿日期: 2004-01-04, 修订日期: 2004-04-27

* 通讯联系人, Tel: (86-571) 87951513, E-mail: wjm@cmsce.zju.edu.cn

国家自然科学基金 (59701008) 资助

衍射仪, Cu K 辐射, 40 kV ×300 mA.

1.3 涂膏式 Zn 电极的制备

称取一定量的上述活性物质, 另加 10% 粒度为 33 μm 的碳粉用以提高电极的导电性, 2% 的 PVA 作为粘结剂. 用刮片将调成糊状的样品刮入镀锡多孔泡沫镍基底中 (2 cm ×2 cm), 室温下晾干并滚压成 0.5 mm 厚度的电极待用.

1.4 电化学性能测试

采用 Arbin BT2000 电化学测试仪作循环伏安测试; DC-5 电池性能测试仪作循环充放电测试. 电解液为 4 mol/L KOH, 以 0.2 C 充, 0.4 C 放至截止电位 -1.1 V; 电化学阻抗测试采用 273A 恒电位仪和 5210 锁相放大器 (EG&GLtd), 测试频率 5 mHz~120 kHz, 交流电压信号振幅 10 mV.

2 结果与讨论

2.1 样品的 XRD 与 SEM 测试

图 1 示出采用直接化学合成法制备的掺 Ba 样品在热处理前后的 XRD 图谱. 可以判定: 该样品是化学式为 $\text{BaZn}(\text{OH})_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 的锌酸钡, 经热处理后结构变为 BaZnO_2 . 此外, 该 XRD 图谱还存在一些 ZnO 相的特征峰. 表 1 给出了活性 ZnO 和掺 Ba 样品于室温下在 4 mol/L KOH 中的溶解度数据. 结果表明, 化学法合成的掺钡样品在 4 mol/L KOH 溶液中具有相对较低的溶解度.

图 2 示出活性 ZnO 和直接化学合成法制备的掺 Ba 样品的 SEM 照片. 如图, 活性 ZnO (图 2a) 呈现出结晶良好的多面体结构, 其晶粒尺寸大约在几百 nm 左右; 而掺 Ba 样品 (图 2b) 的结晶度相对较差, 表面形貌也与活性 ZnO 略有不同, 这些差异主要与钡元素的掺杂有关.

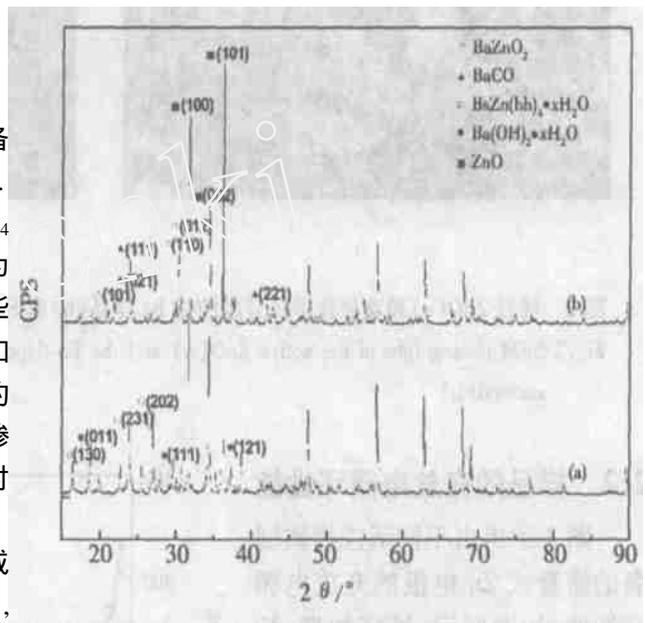


图 1 直接化学法合成的掺 Ba 样品 (a) 及该样品经热处理后 (b) 的 XRD 图谱

Fig. 1 The XRD patterns of the Ba-doped samples prepared by chemical reaction method before (a) and after (b) heat treatment

表 1 活性 ZnO 和直接化学法合成的掺 Ba 样品在 4 mol/L KOH 中的室温溶解度数据

Tab. 1 The solubility data of Ba-doped sample prepared by the chemical reaction method and active ZnO in 4mol/L KOH solution at room temperature

Sample	Active ZnO	Ba-doped sample prepared by the chemical reaction method
The content of Zn ²⁺ in 4 mol/L KOH solution	6.816 g/L	1.465 g/L



图 2 活性 ZnO(a)和直接化学法合成的掺 Ba 样品(b)的 SEM 照片

Fig. 2 SEM photographs of the active ZnO(a) and the Ba-doped sample prepared by the chemical reaction method(b)

2.2 样品的充放电循环性能

图 3 示出由不同活性物质制备的涂膏式 Zn 电极的充放电循环性能. 如图所示, 循环初期, 活性 ZnO 由于具有较小的微晶尺寸和较大的比表面积, 因而显示出优于商品 ZnO 的性能. 然而, 这两种 ZnO 的性能都衰减得很快, 循环至第 20 周时, 活性 ZnO 和商品 ZnO 的放电容量已分别衰减至起始容量的 11.45% 和 11.00%, 此时放电产物大量溶解, 在电解液中形成了高浓度的锌酸根, 从而导致电极形变以及锌枝晶生长的加剧. Ba(OH)₂ 的物理掺杂大大改善了电化学稳定性, 其第 40 周的放电容量还保持起始

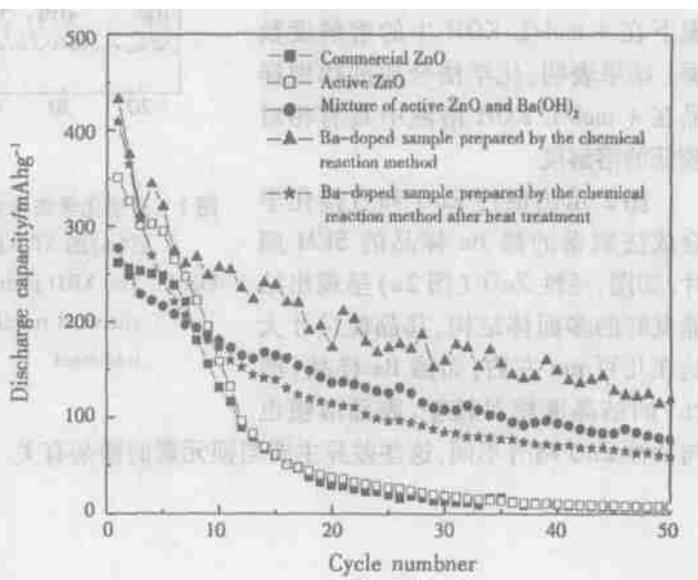


图 3 不同电极的电化学循环性能

Fig. 3 The electrochemical cycle behavior for various electrodes

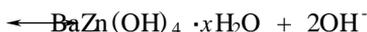
容量的 34.02%。而采用化学法制备的掺 Ba 样品则显示出最大的放电容量,但该样品于 600 °C 下热处理 3h 后,电化学性能反有所下降。

2.3 样品的循环伏安测试

图 4 分别示出活性 ZnO、活性 ZnO 与 Ba(OH)₂ 的物理混合物以及直接化学法合成的掺 Ba 样品的第 5 循环扫描曲线。图中,曲线 a 的阴极峰和阳极峰分别表征金属 Zn 的还原析出和放电产物 ZnO 的生成过程;曲线 b 于 -1.43V 和 -1.52 V 处出现两个阴极峰,各对应于 ZnO 和 BaZn(OH)₄·xH₂O 的还原,这说明活性 ZnO 与 Ba(OH)₂ 的混合物在充放电循环过程中也能够逐渐生成部分 BaZn(OH)₄·xH₂O 化合物;而对化学掺 Ba 样品(曲线 c),则在 -1.43V 和 -1.52V 处出现的两个阴极峰则更加明显一些。此外,反应电流值的大小也表明向活性物质中添加钡可大大地降低电极的极化,提高电极的电化学性能。

2.4 掺 Ba 锌电极性能改善的原因

充放电循环过程中, BaZn(OH)₄·xH₂O 的分解与生成可由下式表示:



如上,放电产物 Zn(OH)₄²⁻ 与 Ba(OH)₂ 生成了溶解度较小的 BaZn(OH)₄·xH₂O,从而降低了电解液中锌酸盐的浓度。当电极充电时,由于反应区附近有大量 BaZn(OH)₄·xH₂O 存在,从而减小了浓差极化以及发生电极形变和枝晶生长的可能性。因此,在循环后期,当 ZnO 已基本上溶解并不可逆扩散到电解液中时,锌酸钡对于维持电极的放电容量起到了更积极的作用。

物理掺杂 Ba(OH)₂ 对性能的改善可以

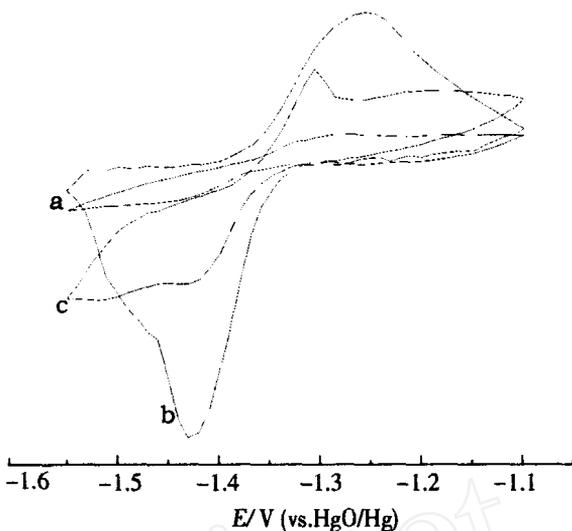


图 4 不同样品在 4 mol/L KOH 溶液中的循环伏安曲线(第 5 循环) 扫描:1 mV/s

Fig. 4 Cycle voltammograms at the 5th cycle for samples in 4 mol/L KOH solution with scanning rate 1 mV/s
a) active ZnO, b) the physical mixture of active ZnO and Ba(OH)₂, c) the Ba-doped sample prepared by the chemical reaction method

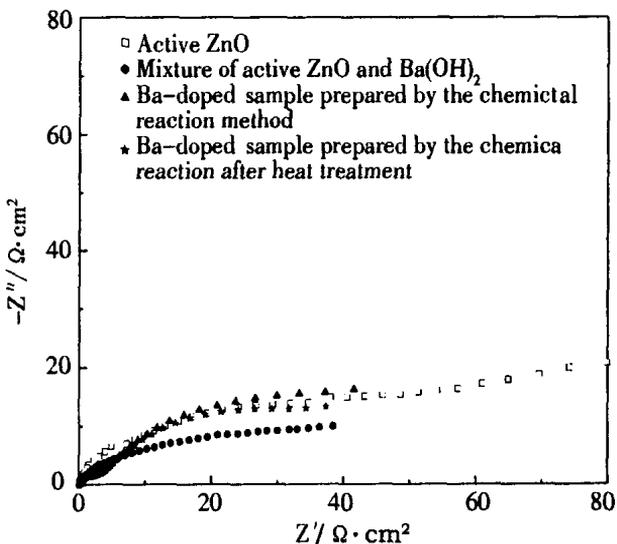


图 5 各类 Zn 电极在 0% SOC 时的阻抗复平面图

Fig. 5 Complex plane plots for various Zn electrodes at 0% SOC

解释为:活性物质中经若干循环后生成了少量锌酸钡化合物,但体系中的Ba(OH)₂因分布不均匀性而降低了活性物质的利用率;直接化学合成法制备的掺 Ba 样品结晶完善,Zn、Ba 物质分布均匀,有利于充放电过程锌酸钡的分解与生成.经热处理后,BaZn(OH)₄·xH₂O转变为了BaZnO₂,其性能下降可归结为 BaZnO₂在水溶液中的不稳定性,由于吸水导致活性物质的收缩与团聚(该现象在涂膏锌电极的制备过程中也能观察到),导致比表面积降低,电化学容量衰减.

2.5 样品的电化学阻抗(EIS)测试

图 5 示出各类 Zn 电极在 0% SOC 时的阻抗复平面图.这些阻抗谱由三部分组成:高频段是电荷转移电阻和双电层电容并联引起的容抗弧,中频段为放电产物在电极表面覆盖引起的容抗弧,低频段则是物质在多孔电极内部的扩散引起的扩散阻抗.图 6 示出相关拟合的等效电路,其中, R_s 是溶液与电极总的欧姆电阻, C_{dl} 是双电层电容, R_t 是电荷转移电阻, R_a 和 C_a 是与放电产物在电极表面覆盖率相对应的等效元件, W 是 Warburg 阻抗.本实验中 Warburg 直线的辐角小于 π/4,根据曹楚南提出的理论^[4],有两种情况会导致这种现象的出现:一为除电极电位 E 外,还存在一个会产生感抗弧的状态变量;二是由于平面电极的表面很粗糙以致扩散过程部分地相当于球面扩散.本文属于情况二.

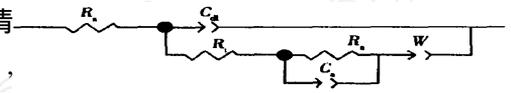


图 6 Zn 电极的等效电路

Fig. 6 Equivalent circuit of the Zn electrodes

据图 5,活性 ZnO 涂膏式 Zn 电极具有最大的阻抗值,且在整个 SOC 范围内其电荷转移电阻 (R_t) 也比掺 Ba 的 Zn 电极大(见图 7).从而引起电化学极化的增加和活性物质利用率下降.从电极结构的角度考虑,锌酸钡晶体 BaZn(OH)₄·xH₂O 的存在破坏了多面体 ZnO 晶体之间的紧密堆积,使多孔电极内部存在更多空隙(见图 2),为 OH⁻ 的传递提供了更多通道,降低了浓差极化.同时这种结构也增大了活性物质的比表面,使得掺 Ba 电极的电化学性能得到改善.

3 结 论

活性 ZnO 物理掺杂 Ba(OH)₂ 能大为改善其电化学循环稳定性.采用直接化学合成法可以得到 ZnO 和 BaZn(OH)₄·xH₂O 的混合物,其充放电性能在所测试电极中最优.600 °C 热处理 3h 后,由于 BaZn(OH)₄·xH₂O 转变为 BaZnO₂,引起性能

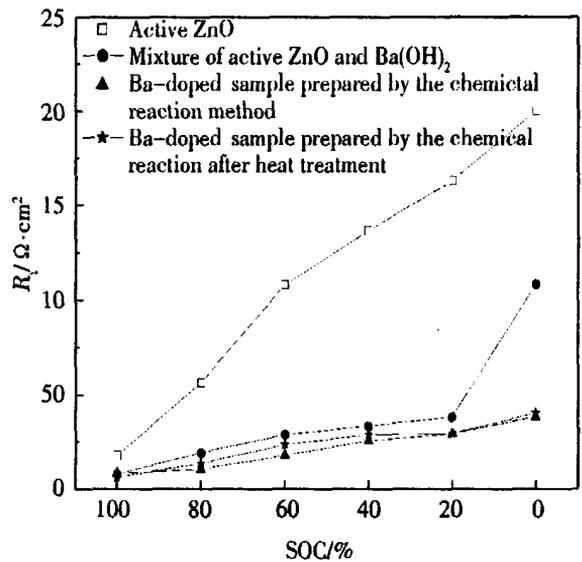


图 7 各类 Zn 电极的电荷转移电阻 R_t-SOC 曲线

Fig. 7 Plots of charge-transfer resistance (R_t) against state-of-charge (SOC) for various Zn electrodes

下降. Zn 电极的阻抗谱由三部分组成:高频段是电荷转移电阻和双电层电容并联引起的容抗弧,中频段为放电产物在电极表面覆盖引起的容抗弧,而低频段乃物质在多孔电极内部的扩散过程引起的扩散阻抗.此外,在整个 SOC 范围内,活性 ZnO 涂膏式 Zn 电极的电荷转移电阻 (R_t) 比掺 Ba 的 Zn 电极大.

Effects of Barium on the Performance of Secondary Alkaline Zinc Electrode

ZHENG Yi, WANG Jian-ming^{*}, CHEN Hua, SHAO Hai-bo, ZHANG Jian-qing

(*Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China*)

Abstract: The active material of secondary alkaline zinc electrode with barium additives was prepared by a chemical reaction method and characterized by scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD). The electrochemical performance of various pasted Zn electrodes was investigated by cyclic voltammetry, charge/discharge method and electrochemical impedance spectra (EIS) technology. The addition of barium can synthesize a compound barium zincate with the molecular structure of $\text{BaZn}(\text{OH})_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ and improve the discharge performance. The EIS of the various Zn electrodes showed two time constants besides diffusion impedance, including a state variable representing the covering degree of discharge products on the electrode surface.

Key words: Barium zincate, Pasted zinc electrode, Zinc oxide, EIS

References:

- [1] Wang Jian-ming, Zhang Li, Zhang Chun, et al. Effects of bismuth ion and tetrabutylammonium bromide on the dendritic growth of zinc in alkaline zincate solutions[J]. *J. Power Sources*, 2001, 102 (1) : 139.
- [2] Sharma Y, Aziz M, Yusof J, et al. Triethanolamine as an additive to the anode to improve the rechargeability of alkaline manganese dioxide batteries[J]. *J. Power Sources*, 2001, 94 (1) : 129.
- [3] Renuka A, Veluchamy A, Venkatakrisnan N, et al. Improved cycle life performance of Zn/NiOOH cells using a stabilized zinc electrode[J]. *J. Appl. Electrochem.*, 1992, 22 (2) : 182.
- [4] Cao Chun-nan, Zhang Jian-qing. *An Introduction to Electrochemical Impedance Spectroscopy*[M]. Beijing: Science Press, 2002.