

2005-02-28

Influence of Rare Earth Oxide on the Performance of Secondary Zinc Electrodes

Xian-ling MENG

Hua-bin YANG

Jun-hong WANG

Zuo-xiang ZHOU

Recommended Citation

Xian-ling MENG, Hua-bin YANG, Jun-hong WANG, Zuo-xiang ZHOU. Influence of Rare Earth Oxide on the Performance of Secondary Zinc Electrodes[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2005 , 11(1): 58-61.

DOI: 10.61558/2993-074X.1614

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol11/iss1/11>

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.

稀土氧化物对二次锌电极性能的影响

孟宪玲, 杨化滨*, 王军红, 周作祥

(南开大学新能源材料化学研究所, 天津 300071)

摘要: 应用阴极极化法在锌电极上覆盖一层稀土氢氧化物膜 $\text{La}(\text{OH})_3$ 或 $\text{Ce}(\text{OH})_3$, 并用循环伏安、动电位极化、定电位阴极极化实验研究其电化学性能. 结果表明, $\text{La}(\text{OH})_3$ 或 $\text{Ce}(\text{OH})_3$ 膜能抑制锌酸根离子的迁移, 提高析氢过电位, 降低腐蚀电流密度并能抑制枝晶生长. SEM 观测显示, 稀土氧化物 La_2O_3 或 CeO_2 改变了锌沉积形态, 进而提高了锌酸钙电极的充放电循环性能.

关键词: 二次锌电极; $\text{La}(\text{OH})_3$ 或 $\text{Ce}(\text{OH})_3$ 膜; La_2O_3 或 CeO_2

中图分类号: O 646 5; TQ 153 2

文献标识码: A

锌镍电池具有比能量高 (55 ~ 85 Wh/kg), 比功率大 (可超过 200 W/kg), 开路电压高达 1.74 V, 工作范围宽广 (-20 ~ 60 °C), 可大电流充电, 原材料丰富且成本低, 不会造成环境污染等优点, 作为动力电源具有广阔的应用前景. 但由于其充放电循环寿命低的缺点限制了其实用化, 主要原因是在充放电循环过程中锌电极出现了锌“形变”、锌枝晶、腐蚀及钝化等问题^[1~5], 解决或减少锌电极所存在的这些问题是加快锌镍电池商业化的关键.

关于在碱性二次锌电极中添加稀土元素的研究, 根据文献^[6,7]报道, 如在锌电极表面覆盖一层能让 OH^- 离子通过的稀土氢氧化物膜, 便可抑制锌枝晶和锌形变. 本实验组曾以 $\text{Zn}_{1-x}\text{La}_x$ ($x = 0.2 \sim 1$) 合金形式作成锌电极^[8,9], 使其电化学性能得到显著改善. XPS 分析表明, La 主要以 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{La}(\text{OH})_3$ 的形式附着在锌电极表面, 从而影响锌电极过程. 本文对稀土氧化物如何影响锌电极性能作进一步深入研究, 结果发现, 覆盖在锌电极表面的稀土氢氧化物膜 $\text{La}(\text{OH})_3$ 或 $\text{Ce}(\text{OH})_3$ 能抑制锌酸根离子的迁移, 同时提高析氢过电位, 降低腐蚀电流密度并抑制了枝晶生长; 而氧化镧、氧化铈的添加则改变了锌沉积状态进而改善粉状锌电极的循环

性能.

1 实验部分

1.1 锌电极上覆盖稀土氢氧化物膜

将锌片 (99.99%) 用环氧树脂涂封, 留出 $1\text{cm} \times 1\text{cm}$ 的工作面. 用 800 # ~ 2000 # 的砂纸逐级打磨, 丙酮除油后, 浸到稀 HCl 溶液中除去表面的氧化物, 二次蒸馏水冲洗干净. 将处理好的锌电极分别放在 0.05 mol/L $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 或 0.05 mol/L $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 溶液中进行阴极极化, 经一定的时间, 锌电极上就会均匀覆盖上一层 $\text{La}(\text{OH})_3$ 或 $\text{Ce}(\text{OH})_3$, 备作电化学性能测试.

1.2 锌电极的电化学性能测试

电化学测试采用三电极体系, 以纯锌电极、覆盖 $\text{La}(\text{OH})_3$ 及覆盖 $\text{Ce}(\text{OH})_3$ 的锌电极分别作工作电极, 对电极为大面积烧结式氧化镍电极, 参比电极是与电解液同溶液的 HgO/Hg 电极. 所用仪器为 Solartron 1287 型恒电位仪, 实验在室温下进行, 测试前通 Ar 气除氧.

循环伏安、恒电位极化测试的电解质均为 3.8 mol/L KOH 溶液. 循环伏安测试电位范围是 -1.65 V ~ -1.25 V (vs HgO/Hg), 扫速为 5 mV/s; 恒电位极化测试电位范围是 -1.6 V ~ -1.1 V,

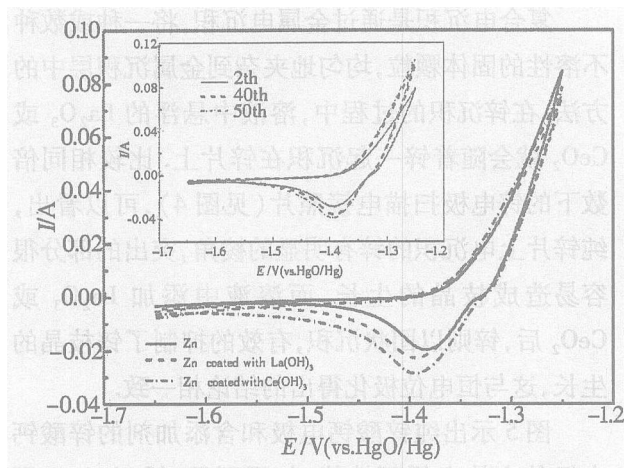


图 1 3 种不同锌电极在 3.8 mol/L KOH 溶液中的 CV 曲线

Fig 1 Cyclic voltammetry curves of three different zinc electrodes in a 3.8 mol/L KOH solution
scan rate: 5 mV/S room temp

扫速为 0.2 mV/s; 恒电位阴极极化的电解质为含饱和 ZnO 的 3.8 mol/L KOH 溶液, 在 100 mV 过电位下阴极极化 2 000 s

1.3 La_2O_3 或 CeO_2 对锌沉积的影响

将打磨均匀的锌片 (0.5 cm × 0.5 cm), 丙酮除油后, 浸在稀 HCl 溶液除去表面氧化物, 经蒸馏水多次冲洗. 采用复合电沉积法^[10], 于 3.8 mol/L KOH (含饱和 ZnO) 溶液中分别加入 0.2% 粒径小于 30 μm 的 La_2O_3 或 CeO_2 , 通过磁力搅拌使它充分悬浮, 形成悬浊液. 将这一处理后的锌片作负极, 正极为石墨电极, 在一定电流密度 ($i = 40 \text{ mA/cm}^2$) 下阴极极化, 这时悬浮在溶液中的 La_2O_3 或 CeO_2 微粒就会随锌离子的还原而均匀附着在锌片上, 表面形貌用 Hitachi X-650 型扫描电子显微镜 (SEM) 观测.

1.4 粉状锌酸钙电极的恒电流充放电实验

以锌酸钙^[11]为锌负极活性物质, 将含有稀土氧化物 La_2O_3 或 CeO_2 添加剂的锌酸钙电极和未含添加剂的锌酸钙电极作为负极, 正极为大面积烧结式氧化镍电极, 采用复合隔膜, 作成液密型 Zn/Ni 电池.

恒电流充放电实验使用 LAND 电池测试系统 (武汉蓝电), 电解液为含 5 g/L LiOH 的 3.8 mol/L KOH 溶液. 循环充放电制式为 0.3C 充电, 截止电压为 2.05 V, 静止 5 min, 0.5C 放电至 1.2 V.

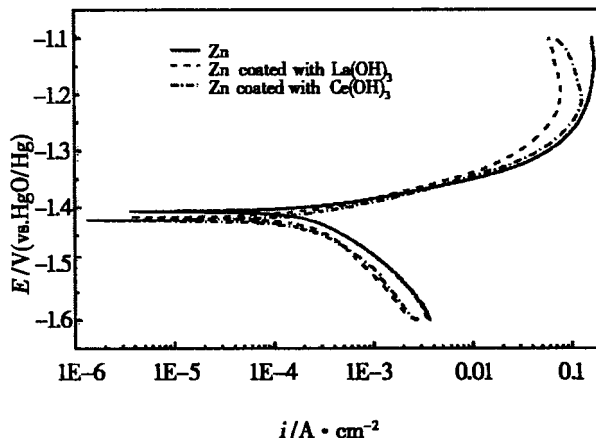


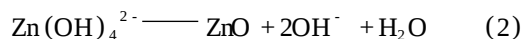
图 2 3 种不同锌电极在 3.8 mol/L KOH 溶液中的恒电位极化曲线

Fig 2 Potentiodynamic polarization curves of three different zinc electrodes in a 3.8 mol/L KOH
scan rate: 0.2 mV/s room temp

所用试剂均为分析纯, 电位数值均相对于 HgO/Hg 电极.

2 结果与讨论

锌电极的放电反应为:



充电时, 锌酸盐还原成锌. 图 1、图 2 分别示出了 3 种不同锌电极的循环伏安曲线和恒电位极化曲线. 图 1 中, 对覆盖 $\text{La}(\text{OH})_3$ 或 $\text{Ce}(\text{OH})_3$ 的锌电极, 其循环伏安曲线的阴极还原峰面积较纯锌电极的明显增大, 表明该稀土氢氧化物膜能抑制锌的氧化产物, 例如锌酸根离子向溶液本体迁移, 从而提高参与还原反应的锌酸根离子浓度, 这与文献^[6]得出的结论一致. 图 1 同时给出覆盖 $\text{Ce}(\text{OH})_3$ 的锌电极循环不同周次的 CV 曲线 (插图), 可见, 随着循环周次的增加, 还原峰面积增大, 说明稀土氢氧化物膜能够透过 OH^- 离子, 从而使反应不断进行.

稀土氢氧化物 $\text{La}(\text{OH})_3$ 或 $\text{Ce}(\text{OH})_3$ 的覆盖提高了锌电极的析氢过电位, 降低了腐蚀电流密度 i_{cor} (图 2). 实验给出, 当电流密度为 1 mA/cm^2 时, 覆盖 $\text{La}(\text{OH})_3$ 或 $\text{Ce}(\text{OH})_3$ 的锌电极, 其析氢过电位 η 由纯锌电极的 78.5 mV 提高到 93.5 mV 或 98.5 mV; 而腐蚀电流密度 i_{cor} 则由纯锌电极的 0.19 mA/cm^2 降为 0.18 mA/cm^2 或 0.16 mA/cm^2 .

枝晶的生长会引起锌电极表面积的增加, 从而

在恒定电位极化下,通过电极的总电流就会相应增加,对此,可以根据电流的变化来研究枝晶的生长.图3示出上述3种不同锌电极于100 mV下恒电位极化的 $I \sim t$ 变化曲线.结果发现,覆盖 $\text{La}(\text{OH})_3$ 的锌电极的电流增长率为53%,覆盖 $\text{Ce}(\text{OH})_3$ 的锌电极的电流增长率为79%,均低于纯锌片电极的电流增长率84%(见表1),这说明稀土氢氧化物膜抑制了枝晶的生长.

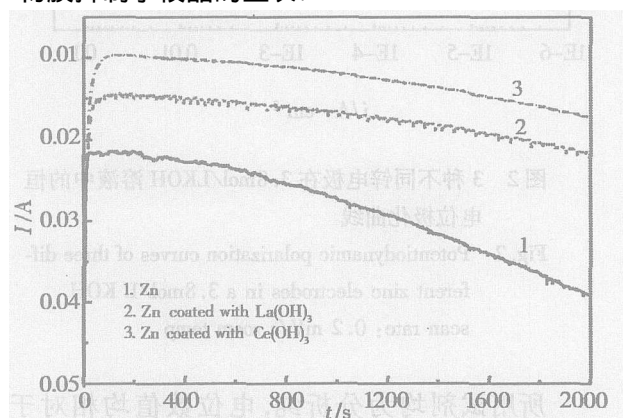


图3 3种锌电极在3.8 mol/L KOH溶液中于-100 mV下恒电位极化的 $I \sim t$ 曲线

Fig 3 Potentiostatic polarization curves of three zinc electrodes at -100 mV in a 3.8 mol/L KOH solution

表1 3种锌电极于-100 mV过电位下极化2000s电流增长速率

Tab 1 Current increased ratios of three Zn electrodes polarized for 2000s at -100 mV overpotential in a 3.8 mol/L KOH solution saturated with ZnO

electrodes	$I_{\max}/\text{mA}$	$I_{\min}/\text{mA}$	$I_{(\max)} - I_{(\min)} / I_{(\min)}$
Zn	39.23	21.36	84%
Zn coated with $\text{La}(\text{OH})_3$	21.87	14.25	53%
Zn coated with $\text{Ce}(\text{OH})_3$	17.27	9.63	79%

复合电沉积是通过金属电沉积,将一种或数种不溶性的固体颗粒,均匀地夹杂到金属沉积层中的方法.在锌沉积的过程中,溶液中悬浮的 La_2O_3 或 CeO_2 就会随着锌一起沉积在锌片上.比较相同倍数下的锌电极扫描电镜照片(见图4),可以看出,纯锌片上电沉积的锌有明显的棱角,突出的部分很容易造成枝晶的生长,而溶液中添加 La_2O_3 或 CeO_2 后,锌则以团状沉积,有效的抑制了锌枝晶的生长,这与恒电位极化得出的结论相一致.

图5示出纯锌酸钙电极和含添加剂的锌酸钙电极的充放电循环性能.如图可见,循环至50周时,前者的放电容量为起始容量的57%,而后者(即添加 La_2O_3 或 CeO_2)的放电容量则分别保持为起始的63%,70%.循环至200周时,添加 La_2O_3 或 CeO_2 的锌酸钙电极的放电容量分别为起始容量的46%,32%,均高于纯锌酸钙电极的放电容量(仅为起始容量的24%).说明 La_2O_3 或 CeO_2 的添加能使锌电极循环性能提高.

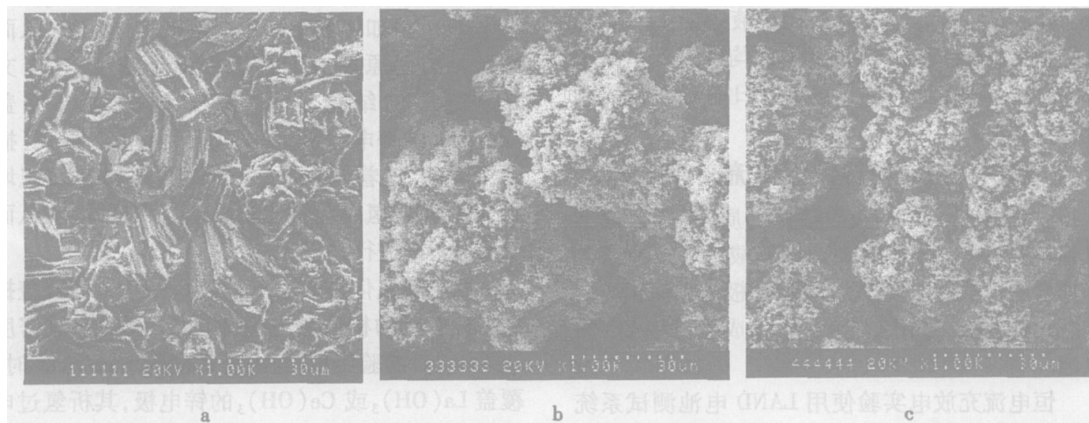


图4 在含不同添加剂的3.8 mol/L KOH溶液中复合电沉积锌电极的SEM照片

Fig 4 SEM of the composite deposited zinc electrodes in 3.8 mol/L KOH solution with different additions a) without addition, b) with La_2O_3 , c) with CeO_2

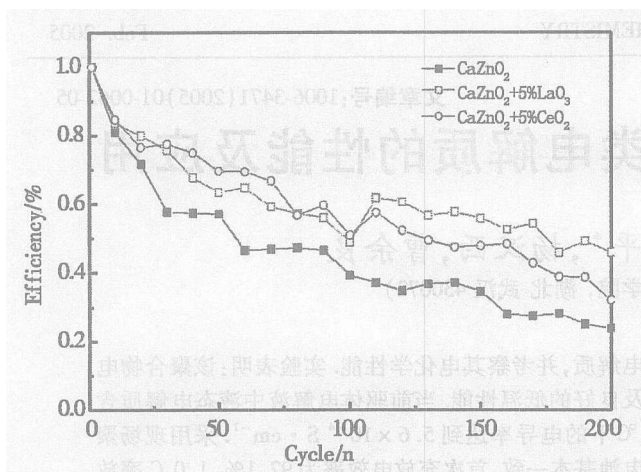


图 5 Zn/Ni 电池充放电循环性能

Fig 5 Cyclic Charge/discharge performant of Zn/Ni battery (charge: 0.3C; discharge: 0.5C)

3 结 语

在锌电极上覆盖一层稀土氢氧化物 $\text{La}(\text{OH})_3$ 或 $\text{Ce}(\text{OH})_3$ 膜,能有效抑制锌枝晶生长和腐蚀等问题.在粉状锌电极中添加 La_2O_3 、 CeO_2 能改变锌沉积状态,提高锌电极的充放电循环性能.本研究结果为稀土应用提供了实验依据.

参考文献 (References):

- [1] McBrean J, Gannon E. The effect of additives on current distribution in pasted zinc electrodes[J]. Electrochem Soc, 1983, 130 (10): 1 980 ~ 1 983
- [2] McLamon F R, Cairns E J. The secondary alkaline zinc electrode[J]. Electrochem. Soc, 1991, 138 (2): 645 ~ 664

- [3] Jain R, Adler T C, McLamon F R, et al Development of long-lived high-performance zinc-calcium/nickel oxide cells[J]. J. Appl Electrochem, 1992, 22, (11): 1 039 ~ 1 048
- [4] McBrean J. Nickel/zinc batteries[J]. J. Power Sources, 1994, 51 (1 ~ 2): 37 ~ 44
- [5] Shi Jianzhen (石建珍), Gao Cuiqin (高翠芹), Zhu Jiling (朱纪凌), et al The effects of metals on electrochemical behavior of Zn electrode[J]. Chinese Journal of Power Source, 1997, 21 (1): 3
- [6] Zhu Jiling (朱纪凌), Zhou Yunhong (周运鸿), Yang Hanxi (杨汉西). Effects of lanthanum and neodymium hydroxides on secondary alkaline zinc electrode[J]. J. Power Sources, 1997, 69 (1 ~ 2): 169 ~ 173
- [7] Hu Jingwei (胡经纬), Gao Cuiqin (高翠芹), Lai Lu (赖璐), et al Study on environmental-friendly secondary zinc electrode[J]. Environment Science and Technology, 2001, (5): 10
- [8] Meng Xianling (孟宪玲), Yang Huabin (杨化滨), Yang Endong (杨恩东), et al Preparation and electrochemical performance of Zn-La alloys [J]. Electrochemistry (in Chinese), 2003, 9 (2): 133 ~ 138
- [9] Yang Huabin (杨化滨), Meng Xianling (孟宪玲), Yang Endong (杨恩东), et al Effect of La addition on the electrochemical properties of secondary zinc electrodes[J]. J. Electrochem. Soc, 2004, 151 (3): A 389 ~ 393
- [10] Guo ketong (郭鹤桐), Zhang sanyuan (张三元). Composite Coating [M]. Tianjin: Tianjin Univevrsity Press, 1991.
- [11] Wang Xiandan (王晓丹), Yang Huabin (杨化滨), Meng Xianling (孟宪玲), et al Electrochemical properties of calcium zincate synthesized by ball milling method[J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2003, 20 (6): 528 ~ 531.

Influence of Rare Earth Oxide on the Performance of Secondary Zinc Electrodes

MENG Xian-ling, YANG Hua-bin*, WANG Jun-hong, ZHOU Zuo-xiang
(Institute of New Energy Material Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China)

Abstract Influence of $\text{La}(\text{OH})_3$ or $\text{Ce}(\text{OH})_3$ in secondary zinc electrode was investigated by the cyclic voltammetry, potentiodynamic polarization and potentiostatic polarization tests and influence of La_2O_3 or CeO_2 in the charge/discharge performance of Zn/Ni battery was studied by galvanostatic charge/discharge experiment. The results showed that the film of rare earth hydroxide prevented the zincate species from transferring toward solution, enhanced hydrogen overpotential and decreased the corrosion current density (i_{corr}), and therefore inhibited zinc corrosion. The potentiostatic polarization results at 100mV overpotential showed that $\text{La}(\text{OH})_3$ or $\text{Ce}(\text{OH})_3$ coated on the zinc electrode effectively suppressed the zinc dendrite growth. The La_2O_3 or CeO_2 addition to the calcium zincate electrode improved the cycle performance of Zn/Ni battery.

Key words: Secondary zinc electrode, $\text{La}(\text{OH})_3$ or $\text{Ce}(\text{OH})_3$, La_2O_3 or CeO_2