Journal of Electrochemistry

Volume 13 | Issue 4

2007-11-28

Electrochemical Behavor of Zinc-Indium Alloy Electrodes in Concentrated Alkaline Solution

Zhi-lin WANG

Xiao-ge ZHANG

Rong-gui DU

Chang-jian LIN

Recommended Citation
Zhi-lin WANG, Xiao-ge ZHANG, Rong-gui DU, Chang-jian LIN. Electrochemical Behavor of Zinc-Indium Alloy Electrodes in Concentrated Alkaline Solution[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2007 , 13(4): 407-410.
DOI: 10.61558/2993-074X.1843
Available at: https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol13/iss4/10

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.

DOI:10.13208/j.electrochem.2007.04.019

文章编号: 1006-3471(2007)04-0407-04

锌-铟合金电极在浓 KOH溶液中的电化学行为

王志林[1], 章小鸽[2], 杜荣归[1], 林昌健[1*]

(1.厦门大学化学化工学院化学系,固体表面物理化学国家重点实验室,福建 厦门 361005;
2.加拿大 Teck Cominco金属公司, L5K 1B4,加拿大)

摘要: 应用动电位扫描,恒流放电等电化学方法研究含铟锌电极的电化学行为. 用 SEM和 EDS观察放电后的 Zn-In合金电极表面形貌, 初步探讨了不同 In含量的锌-铟合金电极在浓 KOH溶液中电化学行为及其影响因素. 结果表明,与纯锌电极相比, Zn-In合金的电极致钝电流增大,达到钝化的时间缩短,从而明显地提高了该电极的电化学活性.

关键词: 锌电极; Zn-In合金; 阳极活性; 钝化

中图分类号: TM911 **文献标识码:** A

锌是一种重要的金属能源材料,具有储量丰富、电极平衡电位负、比能量高、可逆性好、成本低、无环境污染等诸多优点,已被广泛用作碱性一次和二次电池的负极材料[1-3],但目前碱性锌电池的电解液多为 7~10 mol/L KOH溶液[4-7]. 而纯锌电极在这一浓碱溶液中存在着自腐蚀、自钝化、形变和枝晶等问题[8-10],导致二次锌电池的性能明显变差,如自放电严重,循环容量迅速降低,电池的寿命严重缩短,甚至存在安全隐患,从而极大地限制了它的大规模开发和应用.

关于锌碱性电池负极的腐蚀和钝化,国内外已有大量研究. 其中也探讨了金属铟在碱性锌锰电池中的应用[11-12],认为铟在碱性锌锰电池中能较好的起到代替汞的作用,主要是提高锌粉的活性和析氢过电位、降低锌粉之间以及锌粉与集流体之间的接触电阻和提高电池的抗震能力. 本文应用动电位扫描、恒流放电曲线、扫描电镜(SEM)及能谱分析(EDS)等技术比较系统地研究了含 In锌电极在 35% KOH溶液中的电化学行为,并初步讨论锌电极的腐蚀和钝化机理.

1 实 验

1.1 仪器与试剂

仪器: Autolab PGSTAT30电化学工作站(Eco Chemie, The Netherlands), PHILIPS XL-30环境扫描电镜. 主要试剂: Zn-In合金电极(纯锌、$Zn_{99.99}In_{0.01}$、$Zn_{99.98}In_{0.02}$、$Zn_{99.95}In_{0.05}$、$Zn_{99.9}In_{0.1}$、$Zn_{99.5}In_{0.5}$(Teck Cominco Metals Ltd.))、KOH(A.R.)、丙酮(A.R.)、KCl(A.R.).

1.2 实验方法

1) 动电位扫描极化曲线

三电极体系,工作电极为纯锌和含铟量不同的锌铟合金电极(面积 1 cm^2),对电极为大面积(1 cm×2 cm)的镍网,饱和甘汞电极(SCE)作参比电极,由盐桥连接. 测试条件:扫描电位区间 -1.65~2.0 V,扫描速率 5 mV/s,实验电解液为 35% KOH(质量比)溶液.

2) 恒流放电实验

电极体系和电解液同上. 将锌电极和锌-铟合金电极分别在恒定 250 mA/cm^2、200 mA/cm^2和 180 mA/cm^2的电流密度下放电,测定达到钝化的时间 t_p.

3) 锌-铟合金放电后电极表面形貌考察

纯锌电极和锌-铟合金电极经过 150 mA/cm^2的恒电流放电 10 min后,再用 SEM观察电极表面形貌变化.

收稿日期: 2007-04-25,修订日期: 2007-06-01 *通讯作者, E-mail: cjlin@xmu.edu.cn
国家自然科学基金(50571085)资助

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

2 结果和讨论

2.1 不同含量的 Zn-In合金电极动电位阳极极化

图 1示出不同 In含量的锌铟合金电极在 35% KOH溶液中的动电位扫描极化曲线. 从图 1a可看出, 随着电位的正移, 锌铟合金电极发生急剧的阳极活化溶解, 阳极电流随极化电位正移几乎成线性增加, 至活化峰电位 (-1.28 V)后又急剧降低, 进入相对稳定的钝化区. 这时, 由于 Zn的阳极溶解产物与溶液中 OH^-反应, 生成的锌酸根离子 $Zn(OH)_4^{2-}$可吸附在电极表面, 并进一步以 $Zn(OH)_2$形式成膜, 导致 Zn电极的钝化. 随着电位的继续正移, 钝化电流有所上升, 但基本处于稳定的维钝电流值, 表明电极表面已形成稳定的钝化膜, 但当阳极电位越过钝化电位时, 电流又继续上升, 这时钝化膜发生溶解破坏, 同时溶液中 OH^-在电极表面发生放电, 析出氧气.

图 1b是图 1a阳极活化峰区之局部放大, 显然, Zn-In合金电极的阳极活化峰电流随 In含量的增加而逐渐增加. 由此表明, 锌电极添加一定量的金属 In可提高该电极的阳极活性, 延缓电极钝化发生的可能性.

2.2 不同含量的 Zn-In合金电极恒流放电比较

图 2示出纯锌和不同 In含量的锌铟合金电极在 35% KOH溶液中恒电流 (200 mA/cm², 180

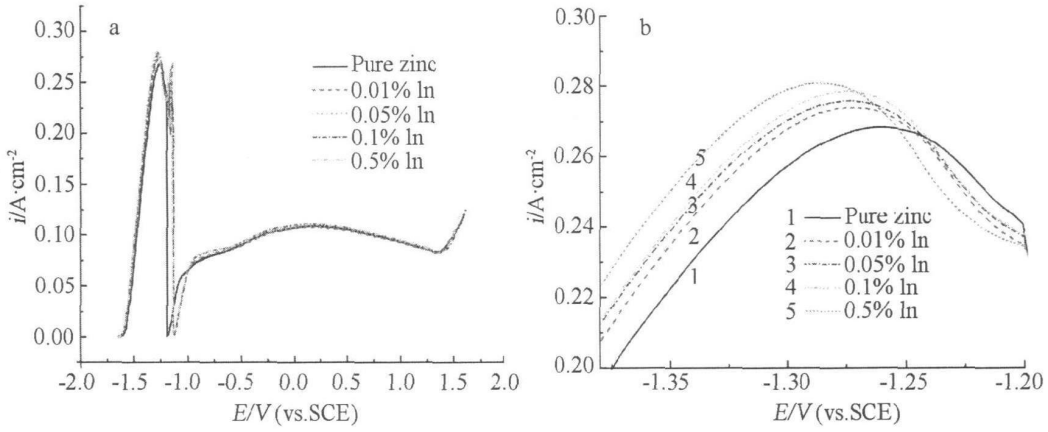


图 1 Zn和 Zn-In合金电极在 35% KOH溶液中的动电位阳极极化曲线

a)扫描电位区间 -1.65~2.0 V, b)阳极活化峰的放大显示

Fig. 1 Potentiodynamic anodic polarization curves of the zinc and zinc-indium alloys in 35% KOH solution

a) potential scan scope -1.65~2.0 V, b) the local polarization curves at anodic active dissolution a scan rate 5 mV/s

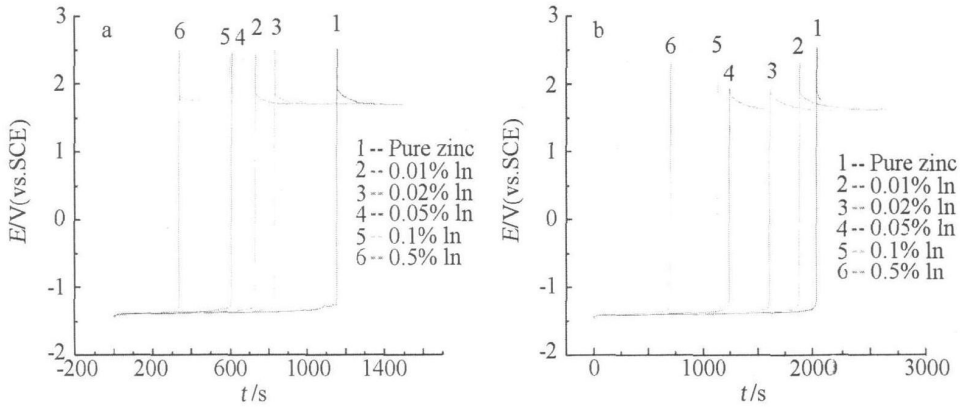
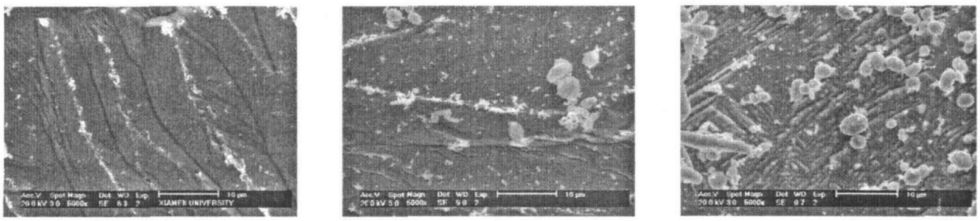


图 2 不同 In含量的锌合金电极恒流放电曲线 a) i=200 mA/cm², b) i=180 mA/cm²

Fig. 2 Discharging curves of the zinc-indium alloy electrodes with different In content under constant current densities

a) i=200 mA/cm², b) i=180 mA/cm²

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net



a 0.02%In (5000×)　　b 0.1%In (5000×)　　c 0.5%In (5000×)

图 3　锌 铟合金电极在 35% KOH溶液中恒流放电 10 min后的 SEM照片 (i= 150 mA/ cm²)

Fig. 3　SEM images of the zinc-indium alloys electrodes after discharging for 10 min under constant current density 150 mA/ cm²

mA/ cm²)放电到达钝化时间 (tp)的放电曲线.

如图可见, Zn-In合金电极到达钝化的时间随着 In含量的增加而缩短, 对 In含量为 0. 5%的 Zn-In合金电极达到钝化的时间比纯锌电极约可缩短 3倍多(见图 2a). 而且, 比较图 2a与图 2b即可发现在小电流密度放电下, In对锌合金电极的放电性能的影响更为明显. 已有的研究[12-13]表明, 金属铟极易与锌形成合金, 其作用与汞相似, 形成的合金可使锌的平衡电极电位提高, 从而提高了锌的稳定性, 但更重要的是, 锌粉表面铟化后, 锌是从铟化层溶出的, 因此铟也能起到汞的作用, 防止锌的钝化, 提高锌的溶解活性. 总而言之, 添加金属 In有利于提高锌合金电极的阳极活性, 改善电极的放电性质. 此外, 对于金属铟所起的作用, 在一定程度上还与合金的制备方法有很大关系.

2. 3　不同含量的 Zn-In合金电极恒流放电后表面形貌的比较

锌 铟合金电极在恒电流密度 150 mA/ cm² 下放电 10 min后, 电极表面形貌的 SEM照片如图 3所示.

可以看出, 锌 铟合金电极经过恒电流密度放电后, 其表面呈沟壑状溶解的形貌, 表明该合金电极是沿着一定的晶面发生溶解. 合金中的 In含量越高, 放电后电极表面越粗糙, 表面白色沉积物也越多, 而且主要沉积在壑处. EDS能谱分析表明, 这些表面白色沉积物(腐蚀产物)含有金属 In. 这是由于添加的铟可促进锌合金电极的活性溶解, 锌-铟合金发生溶解后, In^{3+}可与强碱溶液快速反应, 生成 In的氧化物或氢氧化物沉积在电极表面. 此外, 锌合金中的 In含量越高, 阳极溶解速率越快, 表面显得越粗糙. 而粗糙的表面有利于增加电极的表面积, 进而增加电流密度, 并进一步提高锌合金电极的阳极活性.

4　结　论

1) 与纯锌电极相比, Zn-In合金电极可明显提高其阳极活性溶解速率, 增加致钝电流密度, 从而可有利于提高电极的阳极活性.

2) 在较大的电流密度下放电, 由于 In的存在而必然加速了锌合金电极的阳极溶解, 导致电极/溶液界面处产生较高浓度的锌酸盐, 加剧锌酸盐在电极表面的沉积, 进而促进了该合金电极的表面钝化.

3) 锌铟合金发生阳极溶解后, In^{3+}可与强碱溶液快速反应, 生成 In的氧化物或氢氧化物沉积在电极表面. 锌铟合金中的 In含量越高, 阳极溶解越严重, 表面也越粗糙, 而粗糙的表面有利于增加电极的表面积, 提高锌合金电极的阳极活性.

参考文献 (References):

[1] Zhang G X. Corrosion and electrochemistry of zinc [M]. New York: Plenum Publisher, 1996. 36.

[2] Wang Jianming(王建明), Qian Ya-dong(钱亚东), Zhang Li(张莉), et al. The questions and solve methods of rechargeable zinc electrode[J]. Battery Bimonthly, 1999, 29(2): 76-80.

[3] Zhang Li(张莉), Wang Jianming(王建明), Zhang Chun(张春), et al. The effect of additives on the electrochemical behavior of zinc electrode[J]. Journal of Zhejiang University (Sciences Edition), 2000, 27(5): 525-529.

[4] Ming Cai, Su-Moon Park. Spectroelectrochemical studies on dissolution and passivation of zinc electrodes in alkaline solutions[J]. J Electrochem Soc, 1996, 143(7): 2125-2131.

[5] Ming Cai, Su-Moon Park. Oxidation of zinc in alkaline solutions studied by electrochemical impedance spectroscopy[J]. J Electrochem Soc, 1996, 143(12): 3895-

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

3902.
[6] Mohammed A Amin. Passivity and passivity breakdown of a zinc electrode in aerated neutral sodium nitrate solutions[J]. Electrochimica Acta, 2005, 50: 1265-1274.
[7] Yair Ein-Eli, Mahmud Auinat. The behavior of zinc metal in alkaline solution containing organic inhibitors[J]. J Electrochem Soc, 2003, 150(12): A1614-A1622.
[8] Sun Y(孙烨), Zhang Bao-hong(张宝宏), Zhang Na(张娜). The new advance of secondary alkaline zinc electrode[J]. Applied Science and Technology(in Chinese), 2002, 29(2): 47-49.
[9] Fang Fei(方飞), Zhang Wen-kui(张文魁), Shi Yuan-yuan(施媛媛), et al. The study status and advance of rechargeable zinc electrode[J]. Zhejiang Huagong(in Chinese), 2004, 35(7): 23-25.
[10] Hu Jing-wei(胡经纬), Liu Qin(刘琴), Cheng Jian-ping(程建平), et al. The study of how to improve the electrochemical behavior of alkaline zinc electrode[J]. J Wuhan Univ (Sciences Edition)(in Chinese), 2001, 4(2): 137-141.
[11] Yang Hong-lin(杨红林). The apply of indium in alkaline batteries[J]. Journal of Guangxi University Wuzhou Branch(in Chinese), 2002, 3(12): 22-23.
[12] Huang Qi-ming(黄启明), Li Wei-shan(李伟善), Zhang Shi-yong(张世涌), et al. Application of indium in mercury-free alkaline Zn/MnO_2 batteries[J]. Battery Bimonthly(in Chinese), 2001, 31(5): 233-235.
[13] Shi Jian-zhen(石建珍), Gao Cui-qin(高翠琴), Zhu Ji-ling(朱纪凌), et al. The effects of metals on the electrochemical behavior of Zn electrode[J]. Chinese Journal of Power Sources(in Chinese), 1997, 21(1): 3-7.

Electrochemical Behavor of Zinc-Indium Alloy Electrodes in Concentrated Alkaline Solution

WANG Zhi-lin[1], ZHANG Xiao-ge[2], DU Rong-guo[1], LIN Chang-jian[1*]
(1. State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China;
2. Teck Cominco Metals Ltd, Canada)

Abstract: The electrochemical behavior of zinc-indium alloy electrodes in 35% KOH solutions has been investigated by electrochemical methods including the potentiodynamic polarization and discharge measurements under constant current density. The results indicate that the anodic current density and passive current density increase after the indium addition. The discharge measurement shows that the addition of indium shortens the time to passive state for the Zn alloy compared to pure zinc at a large discharge conditions, that is the addition of indium may enhance the electrochemical activity of Zn alloy electrodes. It is found that the anodic dissolution of zinc-indium alloy electrodes in the concentrated KOH solution occurs along the certain crystalline face, and the surface roughness increases with the increasing of indium addition due to the anodic dissolution.

Key words: zinc electrode; zinc-indium alloys; anodic activity; passivation

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net