

文章编号 :1007 - 649X(2001)01 - 0078 - 03

二次锌电极及抑制枝晶添加剂的研究

冯 辉

(郑州轻工业学院化学工程系 ,河南 郑州 450002)

摘 要 :研究了锌电极的制做成型工艺及抑制锌枝晶添加剂 ,并讨论了锌电极制作工艺对所组成 Zn - Ni 电池性能的影响及各种添加剂的效果 .结果表明 :采用锌电极表面胶体膜结构与添加剂 ,能有效防止锌枝晶产生 ,锌电极内设计铅枝晶的结构能有效减小锌镍电池充电时气体析出 ,且循环放电性能稳定 .

关键词 :二次锌电极 ; 锌枝晶 ; 铅枝晶 ; 循环

中图分类号 :TQ 152 文献标识码 :A

0 引言

由于锌镍电池具有原材料价格便宜 ,工作电压高(1.65 V) ,比能量大(70 W · h/kg) ,无汞无镉等优点 ,实用价值十分理想 ,但锌电极枝晶及活性物质移动问题是阻碍锌镍电池实用化的最大障碍^[1] .在没有添加剂的情况下 ,锌电极在充电时极易产生枝晶 ,一般在 10 次循环 (甚至是 1 ~ 3 次循环) 后将产生严重的枝晶 ,造成电池短路 .随着短路程度的不同 ,电池将发生不同程度的自放电 ,并随着循环次数的增加 ,电池短路加剧 .锌电极活性物质移动是由于锌放电后产生了可溶的[Zn (OH)₄]²⁻ ,这除了造成容量损失外 ,也造成了产生枝晶的有利条件 .解决这些问题与锌电极的结构、制作工艺和添加剂效果有着密切的关系 .

1 锌电极结构及配方设计

锌电极结构的设计如图 1 所示 .电极集流体采用 0.28 × 10³ nm 黄铜网经电镀铅处理 ,以提高其析氢过电位 ;为防止锌电极放电产生的可溶性 [Zn (OH)₄]²⁻ 的移动 ,电极表面层设计了一层胶体膜 ,以阻止活性物质的移动 .铅枝晶结构设计是利用化成时的强充电形成铅枝晶 ,以增加电极充电时集流体面积 .

配方中主要成分比例见表 1 ,其数据选择是在前期实验中所得 .配方中增大了氧化铅和氢氧化钙的含量 ,以增加铅枝晶的作用和形成尽可能多的锌酸钙 CaZn₂(OH)₆ · H₂O .

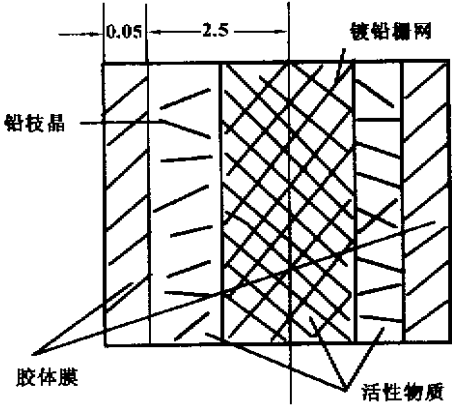


图 1 锌电极结构示意图

Fig.1 Zine electrode sturcture chars

表 1 锌负极主要成分比例

Table 1 Ratio of the zine negative electrode major component

major component			%
ZnO	pbO	Ca(OH) ₂	粘合剂
87.0	8.0	5.0	0.3

2 实验

2.1 锌电极制作

采用 0.28 × 10³ nm 黄铜网电镀铅^[2] ,按表 1 配方合膏涂填于镀铅网上 ,外敷防粘隔板 ,然后将电极压至 0.6 mm 厚 ,85 ℃ 下烘干 6 h ,以烧结式镍电极做对电极恒压(1.95 V)化成 6 h ,电极尺寸为 40 mm × 60 mm × 0.6 mm .

2.2 恒电位阴极极化电流—时间曲线的测定^[3]

电极 1cm² Zn 片 ,环氧树脂包封 ,表面打磨光

收稿日期 2000 - 11 - 06 ;修订日期 2000 - 12 - 10

基金项目 河南省科技攻关项目(001150412)

作者简介 :冯 辉 (1956 -) 男 ,河南省郑州市人 ,郑州轻工业学院讲师 ,主要从事化学电源方面的研究 .

滑. 电解液为 30% 氢氧化钾 + 1% 氢氧化锂 + 30g/L 氧化锌 + 添加剂.

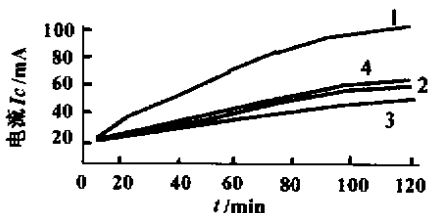
2.3 组成电池的性能测试

与烧结式镍电极组成 1 A·h 叠片式锌镍电池, 并做充、放电及循环. 所有实验电池电解液均为 30% KOH + 1.0% LiOH + 0.2% 硫脲 + 0.2% 添加剂 T_{2006} (以明胶为主要成分的混合添加剂).

3 结果与讨论

3.1 枝晶问题

由于锌的电化学极化较小, 其阴极极化时易产生枝晶, 寻找能适当增加其阴极极化, 有效抑制枝晶产生的添加剂是十分关键的问题. 用恒电位法选择出的几种添加剂的恒电位电流时间曲线如图 2 所示.



1. 基础液 (30% KOH + 1.5% LiOH) 2. 2.2% 硫脲 + 基础液 3. 2.2% 硫脲 + 0.2% 聚乙二醇 + 基础液 4. 2.2% 硫脲 + 0.2% T_{2006} + 基础液

图2 锌电极恒电位电流时间曲线

Fig.2 Relation between cathode current and time when potential of the zinc electrode was constant

由图 2 可看出, 添加剂 2、3、4 与基础液相比较, 随着恒电位极化时间的延长, 电流增大趋势均有明显降低, 显示出有机物的加入均对抑制枝晶有一定作用. 实验后平板电极上枝晶不明显. 以添加剂 2、3、4 分别组装成容量为 1 A·h 实验电池, 其容量寿命曲线如图 3 所示. 各电池充电末期曲线如图 4 所示.

由图 3 可知, 具有良好阴极极化作用的添加剂在实验电池中并非都具有良好的枝晶抑制作用, 但含有 T_{2006} 添加剂的实验电池表现出较稳定循环状态, 表明 T_{2006} 添加剂抑制枝晶效果较为突出.

图 4 为不同添加剂电池的各循环充电末期电流. 众所周知, 充电末期电流既表示电池的充电特性, 又表示电池微短路特性. 在特定条件下, 充电效率相同, 而充电末期电流就直接与电池微短路特性有关. 由图 4 可看出, 加有添加剂 2、3 的实验电池充电末期电流随循环次数的增加而增大, 在

第 10 次循环附近, 由于枝晶穿透而造成电池短路, 经多次重复实验并解剖发现, 枝晶为侧穿透, 并呈蘑菇状. 含有 T_{2006} 添加剂的实验电池较为稳定, 充放循环 30 次后仍没有明显枝晶产生.

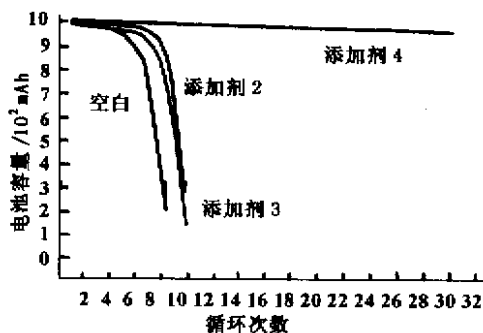


图3 不同添加剂电池的容量寿命曲线

Fig.3 Relationship curves of battery capacity and life with different additive

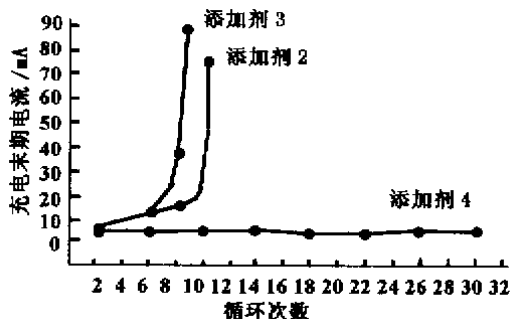


图4 不同添加剂电池的循环充电末期电流

Fig.4 Anaphase current value of battery every cyclic charging with different additive battery

3.2 电极结构的影响

3.2.1 表面层胶体膜

表面覆盖一层吸附胶液的防粘隔板, 当电极压实时, 活性物质中所含胶液被挤出并被防粘隔板吸收, 电极干燥后其表面自然形成了一层胶体半透膜. 电极结构采用此设计并通过上述工艺过程实现. 从解剖电池的枝晶情况可看出, 枝晶大都在电极边缘处产生 (电极边缘在装入电池前经过尺寸修剪, 故边缘处没有胶体半透膜), 而在电极正面则很少有枝晶, 其半透膜阻止锌离子通过的作用十分明显. 而没有表面胶体膜结构的电极, 实验循环 5 次, 则产生严重枝晶而终止实验.

3.2.2 铅枝晶结构

电极制成经化后, 用盐酸 (3%) 浸泡至气体完全消失后, 采用透射光观察 (光镜 X 40), 可明显看到许多细微的铅枝晶存在于活性物质中, 并形成了细微的网状结构. 以往研究锌电极时, 在配方中加入氧化铅是以提高锌的析氢过电位为目

的,加入量为 1%;本课题采用提高氧化铅含量,以形成铅枝晶为目的,因此,铅在活性物质中不仅具有提高析氢过电位作用,还可造成大量的辅助集流体,增大充电时的电化学反应面积,从而降低活性物质在充电时的阴极极化,减少气体的析出。铅枝晶既不会生长至电极外面,也不参加正常的电池充放电反应,其稳定存在于活性物质中,对减少充电时气体析出十分有利。但过多氧化铅的加入会影响活性物质的有效含量,经实验确定含量为 8% 较宜,从图 3 和图 4 可以看出,其充电末期电流很小,循环稳定,氢氧化钙的加入没有明显效果。从理论上讲,在碱性条件下 Zn^{2+} 是可以与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 形成锌酸钙化合物的,但其含量较小,显示不出它的作用,而增大氢氧化钙含量又会影响到氧化锌的总含量,影响电极容量。

4 结 论

(1) 电极表面胶体膜可有效防止电极活性物质的移动,联合使用有效抗枝晶添加剂 T_{2006} 可获得良好的锌二次电极;

(2) 电极中的铅枝晶可作为辅助集流体,能有效地减少充电时气体析出。

参考文献:

- [1] 高自明,武彩霞. 锌镍电池研究的进展[J]. 电源技术,1997,21(2): 83-85.
- [2] 梁宝臣,田建华,潘 滔,等. 密封锌镍蓄电池负极制作和性能研究[J]. 电池工业,1999,4(6): 203-205.
- [3] 高翠琴,王志勇,周运鸿,等. 碱性电池中锌电极添加剂的研究[J]. 电池工业,1999,4(2): 47-50.

Study on Secondary Zinc Electrode and Additive for Controlling Dendrite

FENG Hui

(Department of Chemical Engineering Zhengzhou Institute of Light Industry Zhengzhou 450002, China)

Abstract: Technology for making secondary zinc electrode and additive for controlling zinc dendrite and effect using the technology and additive in Zn-Ni battery is studied. It is known that, using colloid film construction and additive, zinc dendrite can effectively be prevented. Lead dendrite in zinc electrode can effectively decrease gas separated, and the cycle is steady.

Key words: secondary zinc electrode; zinc dendrite; lead dendrite; Zn-Ni Battery