

负极集流体表面处理方法及对电池性能的影响

蔡宗平^{1,2}, 周合兵³, 李伟善^{1,2}, 黄启明^{1,2}, 梁英^{1,2}, 肖秀华⁴, 陈锦清⁴

(1. 华南师范大学, 广东 广州 510006)

(2. 广东高校电化学储能与发电技术重点实验室, 广东 广州 510631)

(3. 华南理工大学, 广东 广州 510641)

(4. 肇庆昭华电子科技有限公司, 广东 肇庆 526020)

摘要: 在高能扣式碱性锌锰电池负极集流体表面制备出一种性能良好的高氢过电位材料 Zn-In 合金。采用线性扫描阴极极化曲线、X 射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)、能谱分析(EDS)、交流阻抗(EIS)及电池气胀高度检测等方法研究 Zn-In 合金材料的性质、各组分的含量以及对电池性能的影响。结果表明: 该 Zn-In 合金材料显著提高了集流体析氢过电位, 从而有效地抑制电池气胀, 改善电池性能, 同时降低生产成本, 且对环境友好, 因此用于代替 In 电沉积具有广阔的应用前景。

关键词: 集流体; 化学镀; 高氢过电位材料; Zn-In 合金; 析氢; 性能

中图分类号: TQ153.1⁺3

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)09-1676-05

随着电子科技的高速发展, 扣式锌锰电池以其比能量大及成本低廉等优点, 获得迅速发展和广泛应用, 其需求量越来越大^[1,2]。扣式锌锰电池无汞化是发展的必然趋势, 成为环境绿色化电源, 由于扣式电池无法预留气室, 无汞化后若不采取一定措施减少负极锌粉自放电产生的氢气, 则电池制造后容易产生气胀甚至爆开, 从而使扣式电池失效^[3,4]。

在其无汞化的研究中, 钢及其合金常用作代汞添加剂^[5-9]。如何减少或防止锌粉的自放电已有广泛的研究, 有报道在负极盖上镀覆氢过电位较高的金属或合金, 如钢、锡钴、铜锡锌合金等^[10]; 在锌膏中添加一定量氢过电位较高的金属及其化合物, 如钢、氢氧化钢、氧化钢等^[11]; 也有前述两者组合^[12-14]。

由于金属钢相对缺乏, 成本较高。本研究提出采用价格较低的金属锌部分取代钢, 通过新型化学镀沉积锌钢合金到集流体铜表面, 在不影响电池性能、环境绿色化的前提下, 制备出一种高氢过电位材料 Zn-In 合金, 从而达到负极集流体的表面处理, 用线性电位扫描和交流阻抗等方法^[15,16]研究集流体表面沉积锌钢合金材料对电池性能的影响。

1 实验

实验介质为 14.28 mol/L KOH 溶液 (pH=14) 用 AR 级

试剂(广州化学试剂厂)和去离子水配制、锌粉(上海百洛达金属有限公司)、氢氧化钢(美国产)、盐酸(CR)、乙醇(CR)、去离子水。

电池盖集流体表面经预处理后排置于图 1 模具中, 加镀锌钢溶液, 再加热施镀, 最后水洗、烘干。

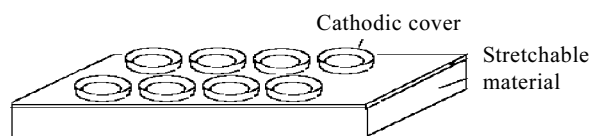


图 1 试样制备模具

Fig.1 The pattern of preparation of the samples

电化学测试体系采用三电极体系, 工作电极为表面化学镀复合沉积高氢过电位材料 Zn-In 合金的铜电极, 分别以大面积铂网为对电极, Hg/HgO 电极为参比电极(所有电位值均为此参比电极)。电解质溶液为 14.28 mol/L KOH 溶液。线性电位扫描阴极还原极化曲线采用慢速电位扫描, 扫描速率为 2 mV/s。实验测试前连续对电解池中的溶液通 N₂ 处理, 测试在室温 N₂ 氛围下进行。电池交流阻抗的测量均是在电池开路电位下进行, 测量前电池在其平衡电位恒电位极化 30 min, 以保证电池稳定。测量的频率范围为 100 kHz~10 mHz,

收稿日期: 2008-10-11

基金项目: 国家自然科学基金(20573039)

作者简介: 蔡宗平, 男, 1982 年生, 硕士生, 华南师范大学化学与环境学院, 广东 广州 510006; 通讯作者: 李伟善, 教授, 博士生导师, 电话: 020-39310256, E-mail: liwsh@sncu.edu.cn

振幅5 mV。电化学测量所用仪器为荷兰Eco E2chemie B.V.公司PGSTAT-30(Auto-lab)电化学测试仪。

X射线衍射(XRD)在日本理学 Model1273 型 X射线衍射仪上完成(用 Cu 靶, 管电压 30 kV, 电流为 30 mA, 扫描速度为 12°/min, 扫描范围为 15°~120°; 用 S-520 扫描电镜(Hitachi, 日本)与 ISIS-300(Oxford, 英国)能谱联用仪观察负极集流体表面的形貌和分析 Zn-In 合金的元素组成, 加速电压为 20 kV。高氢过电位材料 Zn-In 合金镀层制备加热过程及电池高温检测都在烘箱中进行了(上海一恒科学仪器有限公司)。

2 结果与讨论

2.1 线性电位扫描阴极极化曲线

2.1.1 不同镀法对 Zn-In 层析氢的影响

图2是铜电极及其表面经过不同镀法后在14.28 mol/LKOH溶液中的阴极极化曲线。可以看出, 表面经过不同方法处理后其析氢过电位都明显比未处理的铜电极增大, 其中化学镀锌析氢过电位高于电镀锌后再化学镀铜, 而化学镀Zn-In和电镀In最大, 表明在集流体铜表面沉积覆盖Zn-In合金或In能提高扣式锌锰电池铜集流体的析氢过电位, 从而有效地抑制电池析氢气胀。从图中可以得出, 化学镀Zn-In和电镀In两者效果较接近, 而前者成本低、操作简便, 对环境友好, 可应用于产业化中。

2.1.2 镀液中 In(OH)₃ 的含量对 Zn-In 层析氢的影响

在铜集流体复合沉积上Zn-In合金后, 析氢过电位增大。当改变镀液中In(OH)₃的含量, 析氢过电位呈一定的变化趋势。随镀液中In(OH)₃含量的增加抑制析氢效果逐渐增强, 其中镀液中In(OH)₃的含量为80%时抑制析氢效果最好(图3), 而In(OH)₃的含量为10%~20%时即可有效抑制电池析氢气胀。

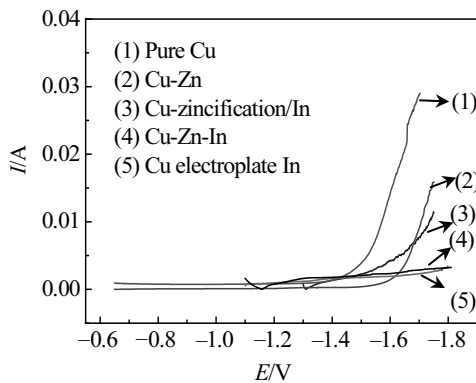


图2 不同镀法的阴极极化曲线

Fig.2 Cathodic polarization curves of different plating methods

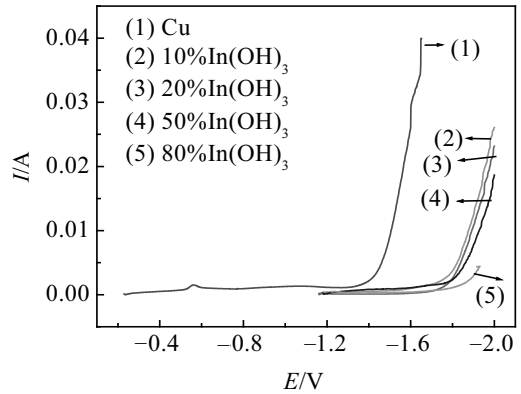


图3 不同 In(OH)₃ 含量的镀层阴极极化曲线

Fig.3 Comparison for cathodic polarization curves of coatings with different In(OH)₃ content

2.2 XRD分析

图4为镀层的X射线衍射图谱。由图4可知, 电池盖铜集流体表面覆盖沉积Zn-In合金或纯Zn后特征峰除了Cu外, 增加了Zn、In、In(OH)₃或Zn, 说明镀层主要组成为Zn-In合金或纯Zn, 由In及In(OH)₃特征峰可推测镀层中In可能以In和少量In(OH)₃存在。

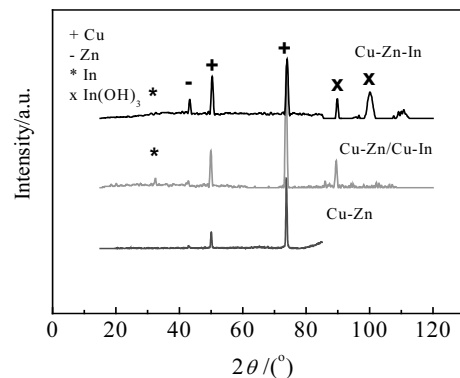


图4 不同镀层的 XRD 图谱

Fig.4 XRD patterns of different coating

2.3 铜集流体表面的SEM分析

图5为电池盖铜集流体表面的SEM照片。可以发现, 铜表面镀覆纯锌呈较紧密排列(图5b), 而镀覆Zn-In合金可以明显地看出表面有白色的小颗粒粘附(图5c), In呈颗粒状, 不密集排列, 颗粒之间有空隙, 但无脱落, 与基体结合良好。由此验证了铜集流体表面很好地覆盖了高氢过电位材料Zn-In合金。

2.4 铜集流体表面的EDS分析

为了更好地了解铜集流体表面的Zn-In合金材料的成分和性质, 对其进行了EDS分析。图6a为铜集流体

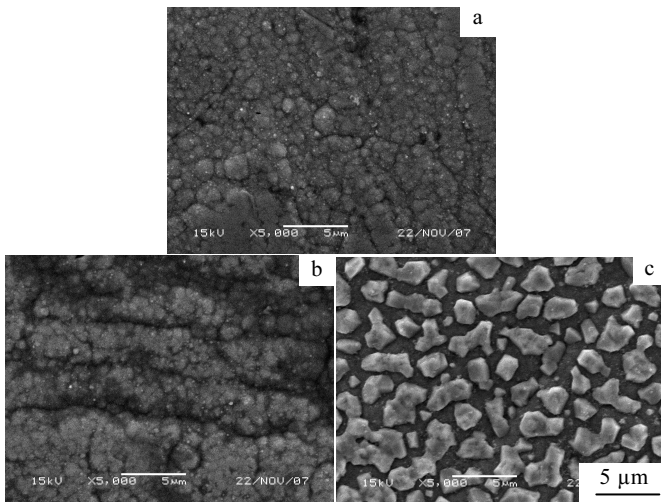


图 5 铜集流体表面的 SEM 照片

Fig.5 SEM images of surface of copper cathodic current-collector: (a) Cu, (b) Cu-Zn, and (c) Cu-Zn-In

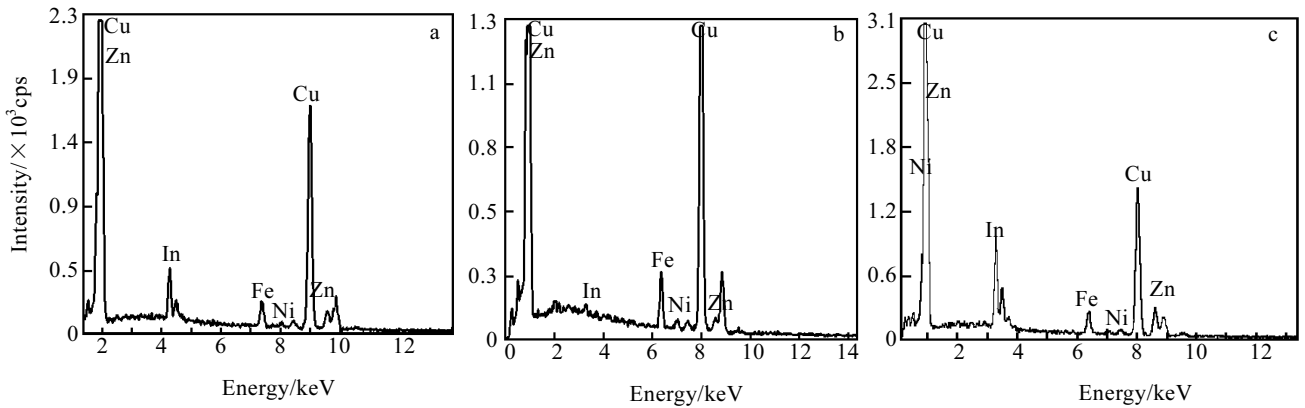


图 6 不同化学镀工艺沉积Zn-In合金的铜集流体表面的EDS能谱

Fig.6 EDS pattern of the surface of copper cathodic current-collector: (a) 30 min, 80 °C; (b) 30 min, 25 °C; (c) 1 h, 80 °C

表 1 合金镀层成分分析

Table 1 Composition analysis of the alloy coatings (mass fraction)

Elements	Content, ω/%		
	30 min, 80 °C	30 min, 25 °C	1h, 80 °C
In	7.73	0.90	17.11
Zn	8.87	4.20	14.18
Cu	77.19	88.44	62.36
Fe	4.11	4.88	4.58
Ni	2.10	1.59	1.77

2.6 电池气胀高度检测

负极铜集流体表面化学镀覆Zn-In合金的电池高温 57 °C恒温加热,连续10 d每天16 h气胀高度检测结果如

表面80 °C 加热化学镀沉积Zn-In合金30 min所得镀层能谱图,图6b、6c分别为时间温度为室温25 °C、1 h化学镀所得镀层能谱图。表1为合金镀层的成分分析结果。由表1(Fe、Ni为电池盖基体)可知,30 min、80 °C所得镀层其中Zn含量为8.87%,In为7.73%。升高温度或增加反应时间,镀层中In的含量都会增加,且该镀层可以明显检测到。

2.5 电池的交流阻抗(EIS)

图7为流体表面不同镀层的电池EIS图。可以看出,在高频区呈半圆,属于电化学反应步骤控制^[17]。其中Cu(图7中a)析氢反应的半圆相最小,故其析氢反应阻抗最小,即最易发生析氢反应;Cu-Zn-In 1 h(Cu流体表面化学镀Zn-In1h,图7中d),Cu-Zn-In 30 min(图7中c)半圆相最大,氢气最难析出,Cu-Zn次之。对图7分别进行拟合,表2列出了各电池在电位处于平衡条件下的析氢反应电阻 R_{ct} 值,这进一步验证了4种不同负极镀层的电池在KOH溶液中析氢的难易程度,它与阴极极化曲线等所得结论一致。

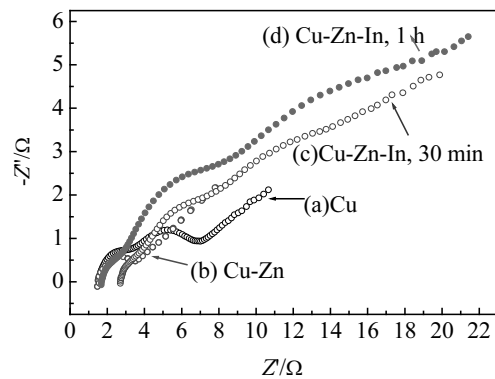


图 7 不同负极镀层的电池 EIS 图

Fig.7 Electrochemical impedance spectra of batteries with different cathodic coatings

表 2 不同负极镀层的电池析氢反应的 R_{ct} 值Table 2 Values of R_{ct} of hydrogen evolution reaction of batteries with different cathodic coatings obtained from Fig.7

Batteries with different cathodic coatings	Cu	Cu-Zn	Cu-Zn-In 30 min	Cu-Zn-In 1 h
R_{ct}/Ω	1.94	1.73	1.58	1.36

表3所示。可以看出, 电池a、b、c高温检测高度变化分别为0.012, 0.016, 0.008 cm, 都不超过电池国标高度上限0.025 cm, 表明该电池常温存放两年内无气胀、不变形、不鼓底、不爆炸。实验表明, 化学镀覆的Zn-In合金能提高析氢过电位, 有效地抑制电池析氢气胀, 应用该合金镀层的集流体生产的扣式碱锰电池符合标准。

表 3 电池气胀高度检测结果

Table 3 Testing results of heights of batteries

Batteries	Heights of batteries/cm
(a)	0.508-0.512-0.512-0.512-0.512-0.514-0.520-0.520-0.520-0.520-0.520
(b)	0.510-0.516-0.520-0.524-0.526-0.526-0.526-0.526-0.526-0.526-0.526
(c)	0.512-0.516-0.516-0.520-0.520-0.520-0.520-0.520-0.520-0.520-0.520

3 结 论

1) 采用价格较低的金属锌部分取代铜, 通过反应结合成Zn-In化合物或合金到集流体铜表面, 可以制备出一种性能良好的高氢过电位材料。

2) 高氢过电位材料性能良好, 显著地提高集流体析氢过电位, 有效地抑制电池气胀。

3) 应用该合金镀层的集流体生产的碱锰电池符合标准。

致 谢: 感谢肇庆昭华电子科技有限公司肖秀华、陈锦清对本研究工作的支持帮助。

参考文献 References

- [1] Yang Chunchen, Lin Shengjen. *Journal of Power Sources*[J], 2002, 112: 174
- [2] Zhu Jiling, Zhou Yunhong, Gao Cuiqin. *Journal of Power Sources*[J], 1998, 72: 231
- [3] Huang Qiming(黄启明), Cai Zongping(蔡宗平), Liang Ying(梁英) *et al. Chinese Patent: 200710031792.9*[P], 2007
- [4] Adelhani H, Ghaemi M, Jafari S M. *Journal of Power Sources*[J], 2007, 163: 1091
- [5] Zhou Hebing(周合兵), Yang Meizhu(杨美珠), Li Weishan(李伟善) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2008, 37(3): 404
- [6] Nartery V K, Binder L, Kordesch K. *Journal of Power Sources*[J], 1994, 52(2): 217

- [7] Li Wei(李伟), Fei Ximing(费锡明), Wang Jihong(汪继红) *et al. Journal of Materials Protection*(材料保护)[J], 2004, 37(5): 11
- [8] Shivkumar R, Paruthimal Kalaigan G, Vasudevan T. *Journal of Power Sources*[J], 1995, 55: 53
- [9] Huang Qiming(黄启明), Li Weishan(李伟善), Zhang Shiyong(张世涌) *et al. Battery Bimonthly*(电池)[J], 2001, 31 (5): 233
- [10] Xu Yitan(许弈坛). *Chinese Patent: 200420045131.3*[P], 2004
- [11] Huang Tianhou(黄天候), Jin Hai(金海), Zhu Shengbo(朱生波). *Chinese Patent: 200610037178.9*[P], 2006
- [12] HeYongji(何永基). *Chinese Patent: ZL 01234722.1*[P], 2001
- [13] Huang Tianhou(黄天候), Jin Hai(金海), Zhu Shengbo(朱生波). *Chinese Patent: 200620063306. 2*[P], 2006
- [14] Li Xueming(黎学明), Tao Changyuan(陶长元), Zhang Shengtao(张胜涛). *Battery Bimonthly*(电池)[J], 1999, 29(3): 100
- [15] Huo Hongwei(霍宏伟), Zheng Zhiguo(郑志国), Li Mingsheng(李明升) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2005, 34(9): 1345
- [16] Ma Liping(马丽萍), Lou Yuwan(娄豫皖), Li Xiaofeng(李晓峰) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2005, 34(9): 14
- [17] Li Junhua(李俊华), Fei Ximing(费锡明), Xiang Cuili(向翠丽). *Journal of Materials Protection*(材料保护)[J], 2005, 39(6): 12

Surface Treatment Method of Cathodic Current-Collector and Its Effect on Performances of Batteries

Cai Zongping^{1,2}, Zhou Hebing³, Li Weishan^{1,2}, Huang Qiming^{1,2}, Liang Ying^{1,2}, Xiao Xiuhua⁴, Chen Jinqing⁴

(1. South China Normal University, Guangzhou 510006, China)

(2. Key Lab of Technology on Electrochemical Energy Storage and Power Generation in Guangdong Universities, Guangzhou 510631, China)

(3. South China University of Technology, Guangzhou 510641, China)

(4. Zhaohua Electronical Technological Co., Ltd, Zhaoqing 526020, China)

Abstract: Zn-In alloy material with high hydrogen evolution overpotential was prepared on the cathodic current-collector surface of the alkaline Zn/MnO₂ battery by chemical plating. The properties, effects on the battery performances and the composition of the Zn-In alloy material were studied by linear scanning voltammetry, X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS), electrochemical impedance spectra (EIS) and altimetry. The results indicate that Zn-In alloy material could increase the hydrogen evolution overpotential of current-collector obviously and was capable of restricting hydrogen evolution effectively to improve the performances of batteries, which can reduce the cost and protect the environment well. Therefore, the Zn-In alloy materials have promising application in Ag-free battery industry, as the replacement of the conventional In coated copper current-collector.

Key words: current-collector; chemical plating; high hydrogen evolution overpotential material; Zn-In alloy; hydrogen evolution; performance

Biography: Cai Zongping, Candidate for Master, School of Chemistry and Environment, South China Normal University, Guangzhou 510006, P. R. China; Corresponding Author: Li Weishan, Professor, Tel: 0086-20-39310256, E-mail: liwsh@sclu.edu.cn