复合材料学报 Acta Materiae Compositae Sinica
第 26 卷 第 1 期 2 月 2009 年
Vol. 26 No. 1 February 2009

文章编号：1000-3851(2009)01-0086-05

新型锌基复合粉体的制备及其电化学性能

张 辉，刘慧丛，李卫平，朱立群*
（北京航空航天大学 材料科学与工程学院，北京 100083）

摘 要： 利用超声浸渍技术在 10 g·L^{-1} $Ce(NO_3)_3$ 溶液中成功制得含有铈化合物的锌基复合粉，探讨了铈化合物在锌粉基体上的形成机制，并研究了锌基复合粉中铈化合物对锌电极的循环放电性能的影响。通过扫描电镜(SEM)、能谱分析(EDS)、X 射线光电子能谱(XPS)和充放电循环测试对锌基复合粉进行表征与性能分析。结果表明：由 $Ce(OH)_3/Ce(OH)_4$ 和 Ce_2O_3/CeO_2 组成的铈化合物以颗粒形式良好地分散在锌粉基体上，用这种锌基复合粉作为模拟锌银电池的负极材料，其锌电极的容量衰减得到明显抑制，放电容量和循环寿命得到显著提高，尤其是其锌电极在 50 周期的放电容量仍可达到 231.4 mAh·g^{-1}，表明在锌粉基体上形成的铈化合物可以改善锌电极的电化学性能。

关键词： 锌基复合粉；超声浸渍；稀土铈；锌电极；循环性能
中图分类号： TB333；TM912.2 **文献标志码：** A

Preparation and electrochemical performance of novel zinc-based composite powder

ZHANG Hui, LIU Huicong, LI Weiping, ZHU Liqun*
(School of Materials Science and Engineering, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100083, China)

Abstract: Zinc-based composite powder containing cerium compounds was successfully prepared in 10 g L^{-1} $Ce(NO_3)_3$ solution by means of ultrasonic immersion. The formation mechanism of the cerium compounds on the zinc powder substrate was preliminarily discussed, and the effects of the cerium compounds on the cycle and discharge properties of the zinc electrodes were also investigated. The zinc-based composite powder was characterized and analyzed using scanning electron microscopy(SEM), energy dispersion spectrometry(EDS), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and discharge-charge cycle measurements. The results show that the cerium compounds consist of $Ce(OH)_3/Ce(OH)_4$ and Ce_2O_3/CeO_2, exist in the form of particles and are excellently distributed on the zinc powder substrate. The capacity-loss of the zinc electrodes is evidently suppressed while the discharge capacity and cycle life can be markedly improved due to the application of the zinc-based composite powder as negative materials of the silver-zinc battery. Especially, discharge capacity of 231.4 mAh g^{-1} is still achieved at the 50th cycle for the zinc electrode using the composite powder. It is demonstrated that the cerium compounds on the zinc powder substrate enhance the electrochemical performance of the zinc electrodes.

Keywords: zinc-based composite powder; ultrasonic immersion; rare earth cerium; zinc electrode; cycle performance

金属锌粉作为常用的锌电极活性物质被广泛应用于碱性电池体系中，如锌银电池、锌镍电池、锌空气电池及锌锰电池等[1-3]。由于活性物质是改进电极性能，特别是提高电极循环放电性能的重要因素，研究者对金属锌粉进行了大量的研究[4-6]。如 Huot 等[7]采用雾化法制备纯锌粉、Zn－Bi－In 和 Zn－Al－Bi－In 锌合金粉，并将各种锌粉制成锌电极进行测试，发现纯锌粉制备的锌电极放电电压衰减最快。吴涛等[8]采用雾化法制备了无汞无镉锌粉，以其为负极活性物质制成的碱性锌锰电池的各种电化学性能指标优良且性能稳定。虽然用于碱性电池体系的锌粉已经在总体质量上有了很大程度的提高，但由于锌粉仍然存在着耐蚀性差等问题，使相应的电池性能受到一些负面的影响，如容量迅速衰减、循环寿命短、易于短路等，从而不能满足二次碱性电池的发展与需要。为此，寻找新的制备工

收稿日期： 2008-02-22；**收修改稿日期：** 2008-04-18
基金项目： 北京航空航天大学博士研究生创新基金资助项目
通讯作者： 朱立群，博士，教授，主要从事材料表面处理的研究 E-mail：zhulq@ buaa.edu.cn

艺或改进技术以开发出高效的金属锌粉或复合粉，改变电极材料的晶体结构或降低其在碱性电解液中的溶解扩散，对提高电池循环性能和稳定性能十分必要。

近年来，超声波在材料的表面处理及电化学过程等方面的应用已经引起人们的极大兴趣[9]，而且超声浸渍技术[10-11]由于兼顾超声波和化学浸渍的作用，将其用于材料的表面改性显示出诸多优势。超声波的微射流对溶液形成的强烈搅拌作用和液体断裂时形成空穴所产生的局部高温高压效应改善了材料表面的性能，这也使得材料表面与液体介质的化学转化反应更顺利，从而较易形成新型复合材料。另外，稀土元素改善锌电极电化学性能的有效性已有报道，如 Zhu 等[12]采用阴极极化法在锌电极上覆盖一层能让 OH^- 离子通过的 $La(OH)_3$ 或 $Nd(OH)_3$ 膜，Aramaki[13]采用化学浸渍法在锌电极表面镀上一层水化 Ce_2O_3 膜等，研究表明，稀土元素可以显著提高锌电极的循环寿命和电化学稳定性。本文作者基于超声浸渍的改性作用，将颗粒状的铈化合物引入碱性电池体系所用的锌粉中，制备出适用于二次碱性电池负极材料的锌基复合粉体，以期进一步改善二次碱性电池锌电极的电化学性能，为改进碱性电池材料的制备技术提供研究基础。

1　实　验

1.1　锌基复合粉和改性锌粉的制备

将 20 g 金属锌粉（Zn 纯度＞99.9%，商业品）浸在 10 g·L^{-1} $Ce(NO_3)_3$ 溶液中搅拌 5 min，而后在超声波频率为 40 kHz、功率为 550 W 时，应用超声浸渍工艺将浸在溶液中的锌粉放入超声设备，使其在超声辐射的作用下处理 10 min。超声完毕后取出样品洗涤过滤多次，放入真空干燥箱中，在 100℃下烘干后，自然冷却到室温，即得到锌基复合粉的待测样品。另外，在其它条件相同时，仅用超声波在蒸馏水中改性锌粉，以对比超声浸渍法制得的复合粉。

1.2　表征分析

采用日本 JSM－5800 型扫描电镜（SEM），观察金属锌粉及锌基复合粉的表面形貌；使用美国 GENESIS 60S 型能谱仪（EDS），对锌基复合粉表面进行点成分的测试；并利用美国 AEM PHI5300 型 X 射线光电子能谱仪（XPS），分析锌粉基体表面铈化合物的组成，测试条件：靶材为 Al K_α；电压为 12 kV；功率为 300 W。

1.3　锌电极的制作

使用 1.5 g 金属锌粉或复合粉作为活性物质，加入数滴乙醇和电解液，搅拌均匀后，加入 0.2 g 聚四氟乙烯乳液，使之成膏状，涂在片状泡沫镍集流体上，将其放入模具中，而后在粉末压片机上以 50 MPa 的压力加压成型，即可得到涂膏式锌电极。

1.4　电池实验

负极采用一片以金属锌、改性粉或复合粉为活性物质的锌电极（30 mm×64 mm），正极为两片商业品氧化银电极（27 mm×68 mm），正极容量较负极过量，隔膜为水化纤维素膜，电解液采用含有少量 LiOH 的 6 mol·L^{-1} KOH 溶液，将其组装成模拟锌银电池，对比金属粉、改性粉和复合粉所制得的锌电极的循环放电性能。恒电流充放电实验中，循环充放电制式：用 50 mA·cm^{-2} 的电流密度充电，截至电压为 2.1 V，搁置 10 min，然后以 250 mA·cm^{-2} 的电流密度放电至 0.9 V，循环 50 周期。

2　结果与讨论

2.1　锌基复合粉的形貌及成分

图 1 为金属锌粉和锌基复合粉的微观形貌。由图 1 可以清晰看到，金属锌粉的表面粗糙不平且无任何掺杂物，而锌基复合粉的表面均匀分布着微小的白色颗粒，且在锌粉基体上呈现出良好的分散特性，这些微小白色颗粒的出现与铈化合物在锌粉基体上的沉积紧密相关。

图 2 是锌基复合粉表面白色颗粒的点成分分析的 EDS 谱图，其内嵌图为锌基复合粉表面的测试位置。EDS 结果表明，锌粉基体上形成的白色颗粒由 Ce、Zn 和 O 元素组成，其中含有 1.8wt%Ce、29.1wt%O 和 69.1wt%Zn，由此可以断定白色颗粒中含有铈化合物，并说明铈化合物成功地附着在锌粉基体的表面上。

为了进一步确定铈化合物的组成，对超声浸渍技术制成的锌基复合粉进行 XPS 扫描。图 3 为铈元素和氧元素窄扫描的 XPS 谱图。由图 3 可见，Ce_{3d}谱图有 3 个峰，即 916.2、900.4 和 883.2 eV，这些峰位和峰形对应着 Ce^{3+} 和 Ce^{4+} 的特征峰，与其它文献[14]的结果相一致，说明稀土 Ce^{3+} 和 Ce^{4+} 化合物共存于锌基复合粉中。O_{1s}谱图的半峰宽较

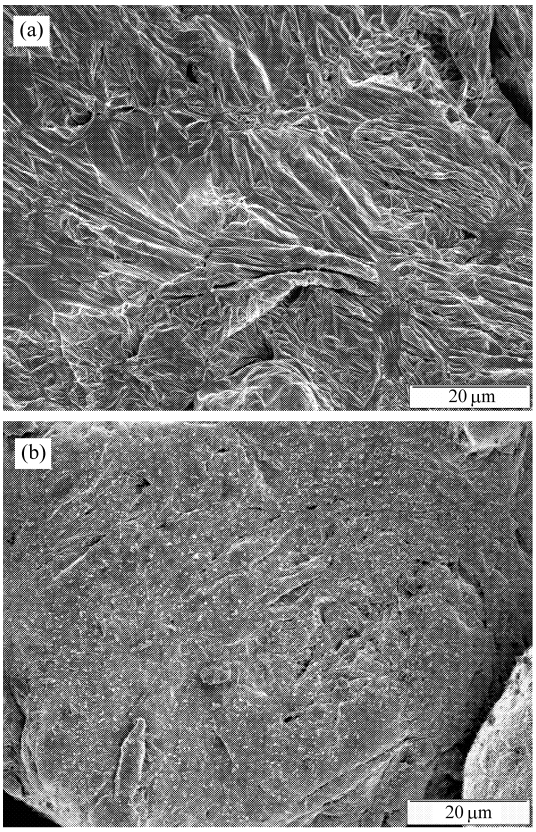

图 1　金属锌粉与锌基复合粉的 SEM 照片

Fig. 1　SEM images of (a) bare zinc powder and (b) zinc-based composite powder

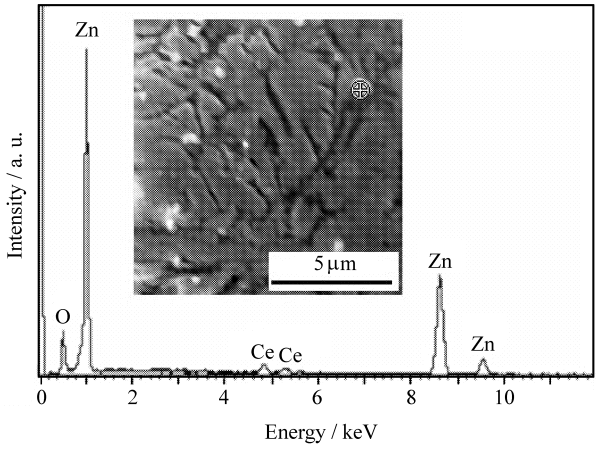

图 2　锌基复合粉的 EDS 分析

Fig. 2　EDS analysis for zinc-based composite powder

大(≈3.2 eV)，可以断定锌基复合粉中有多种含氧的化合物，对其进行分峰处理，发现结合能在530.0 eV处的峰是 Ce—O 键中的氧；结合能在531.3 eV 处的峰，表明 Ce—OH 键的存在。因此，添加到锌粉基体中的铈化合物是以混合物 $Ce(OH)_3/Ce(OH)_4$ 和 Ce_2O_3/CeO_2 的形式存在。

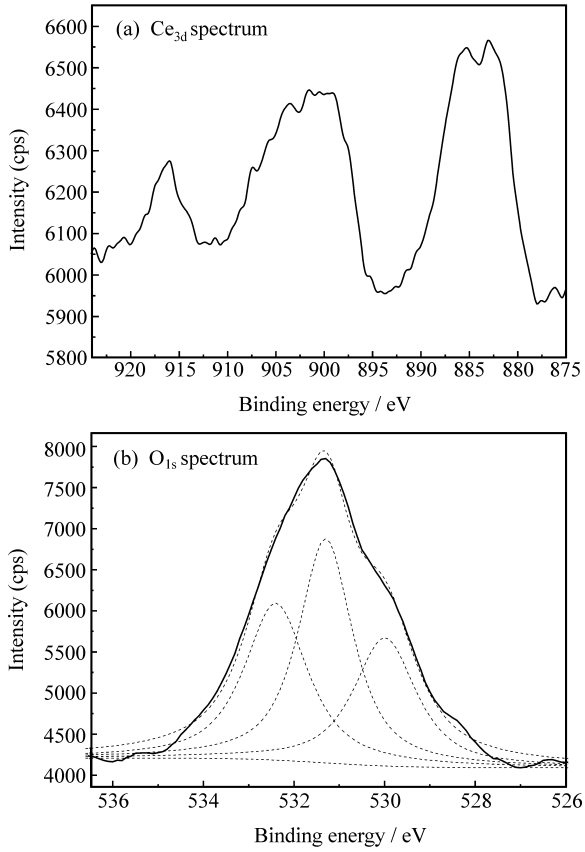

图 3　铈化合物的 XPS 图谱

Fig. 3　XPS spectra obtained on the zinc-based composite powder

然而，另一峰的结合能出现在 532.4 eV 处，与 $Zn(OH)_2$ 的峰位相吻合，说明锌基复合粉中含有 $Zn(OH)_2$，这是由于超声浸渍过程中金属锌粉的表面溶解及 $Zn(OH)_2$ 的沉积所致。

2.2　铈化合物的形成机制

由于锌粉表面存在着晶界、夹杂物、晶间化合物以及自然氧化膜等缺陷，金属锌粉在 $Ce(NO_3)_3$ 溶液浸泡的过程中，锌粉上的非均匀表面会形成许多的局部化学电池(腐蚀微电池)，发生如下阳极溶解和阴极还原的电化学反应：

微阳极区 $Zn \rightarrow Zn^{n+} + ne^-$　　(1)

微阴极区 $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$ 或

$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$　　(2)

这些阴极上的 O_2 或 H^+ 的还原反应均导致 OH^- 离子浓度增大，固液界面附近 pH 值升高。当反应达到一定程度，就会在锌粉基体表面生成 Ce_2O_3、$Ce(OH)_3$ 或 $Zn(OH)_2$。因为 Ce_2O_3 或 $Ce(OH)_3$ 的溶度积(1.5×10^{-20})比 $Zn(OH)_2$ 的溶度积(1.8×10^{-14})低得多，依据溶度积原理 Ce_2O_3

或 $Ce(OH)_3$ 将优先沉积在锌粉表面。随着超声浸渍时间的延长，表面发生氧化，使得 Ce^{4+} 富集起来，最终在锌粉基体上形成由 Ce^{3+} 或 Ce^{4+} 的氧化物和氢氧化物组成的颗粒状铈化合物，其可能发生的反应如下：

$$Ce^{3+} + 3OH^- \rightarrow Ce(OH)_3 \downarrow \quad (3)$$

$$2Ce^{3+} + 6OH^- \rightarrow Ce_2O_3 \cdot 3H_2O \downarrow \quad (4)$$

$$4Ce(OH)_3 + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4Ce(OH)_4 \downarrow \quad (5)$$

$$Ce(OH)_4 \rightarrow CeO_2 \downarrow + 2H_2O \quad (6)$$

另外，超声波加强了对 $Ce(NO_3)_3$ 溶液的搅拌，强化了离子的输运能力，并引发了固-液非均相体系中分子间强烈的相互碰撞和聚集，促进了锌粉基体上铈化合物的快速形成。而且超声辐射下液体介质不断受到拉伸和压缩，由于液体经不起拉伸，产生的拉力足以破坏液体间分子的内聚力，使液体断裂，形成几乎真空的空穴，在遇到压缩时，空穴便发生崩裂，使空穴周围形成强烈的激波，即产生空化作用，使得锌粉在 $Ce(NO_3)_3$ 溶液中的腐蚀溶解作用增强，锌粉表面的晶格缺陷增多，提高了局部区的电化学反应速度，有利于在锌粉基体上形成具有良好分散特性的颗粒状铈化合物。因此，通过超声浸渍法可以成功制得含有颗粒状的 $Ce(OH)_3/Ce(OH)_4$ 和 Ce_2O_3/CeO_2 的锌基复合粉。值得强调的是，这些铈化合物将优先形成在锌粉表面的缺陷位置上，而这些缺陷位置正是锌电极容量迅速衰减和循环性能差的主要原因，因此铈化合物在锌粉缺陷位置的生成将有利于锌电极放电性能的提高。

2.3　锌电极的循环放电性能

用锌基复合粉、改性锌粉和金属锌粉分别作为模拟锌银电池的活性物质，研究其在 250 mA · cm^{-2} 的高电流密度下的放电性能，其放电容量随循环周期的变化曲线如图 4 所示。从图 4 中可以看到，金属锌粉的锌电极放电容量从第 1 周期的 412 mAh · g^{-1} 降到第 35 周期的 216.2 mAh · g^{-1}，容量衰减了 195.8 mAh · g^{-1}，而且在 42 周期循环后由于放电容量极小而被终止放电，说明金属锌粉的电极容量衰减较快，循环寿命较短，有待于改性。采用超声波制得改性锌粉的锌电极，虽然其初始放电容量较金属锌粉高，但随着循环的进行容量迅速衰减，使得锌电极在 32 周期时放电容量仅为 32.1 mAh · g^{-1}，这是由于超声波加速了锌粉表面的溶解与腐蚀，使锌粉表面的晶格缺陷增多，而在没有 $Ce(NO_3)_3$ 浸渍溶液所提供的铈化合物在锌粉缺陷位置附着的情况下，仅用超声波制得的改性锌粉活化了锌电极的表面，并促进了锌电极在碱性电解液的自溶解，进而改性锌粉的锌电极放电容量将快速地衰减和损失。对于超声浸渍法制得的锌基复合粉，其锌电极放电容量从第 1 周期的 437.3 mAh · g^{-1} 降到第 35 周期的 337.4 mAh · g^{-1}，容量仅衰减了 99.9 mAh · g^{-1}，随着循环的进行这种锌电极表现出非常稳定的电性能。由此可知，锌基复合粉的锌电极虽然初始容量与金属锌粉的锌电极相近，但容量衰减较慢，而且锌基复合粉的锌电极的放电容量和循环寿命较之金属锌粉的锌电极，均有大幅度的提高，其锌电极经 50 周期的充放电循环后，放电容量仍可达 231.4 mAh · g^{-1}（最初容量的 52.9%），表现出高的循环寿命和稳定的电化学性能，证实了锌基复合粉中铈化合物在锌粉基体上的有效生成能够显著改善锌电极的循环放电性能，这可以解释为：由于锌基复合粉中不溶的铈化合物将易溶性的锌溶解产物控制在电极表面，使得锌溶解产物保持在锌电极原有结构上，防止其向碱性电解液深处的不可逆扩散与迁移，同时碱性电解液中的浓差极化现象得到改善，使得电流可以较为均匀地分布在电极的表面。

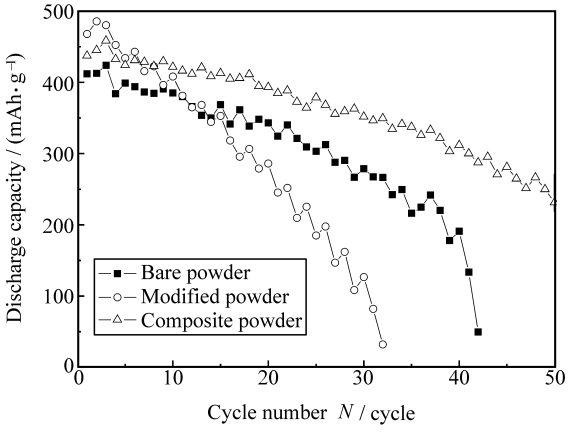

图 4　锌电极的放电容量随循环周期的变化曲线

Fig. 4　Variation curves of discharge capacity of zinc electrodes vs cycle number

3　结　论

（1）通过超声浸渍技术成功地制备了含有铈化合物的新型锌基复合粉体。表征分析表明，锌粉基体上生成由 $Ce(OH)_3/Ce(OH)_4$ 和 Ce_2O_3/CeO_2 组成的颗粒状铈化合物，这些铈化合物良好地分散在锌粉基体上，其形成机制与锌粉表面所形成的局部

化学电池的微阴极反应紧密相关。

（2）相比金属锌粉和改性锌粉，锌基复合粉的锌电极容量衰减缓慢、放电容量和循环寿命明显提高。锌基复合粉的锌电极经 1 周期到 35 周期的充放电循环，其容量衰减为 99.9 mAh·g^{-1}（金属锌粉为 195.8 mAh·g^{-1}），而且 50 周期的放电容量可达 231.4 mAh·g^{-1}（改性锌粉的 32 周期容量为 32.1 mAh·g^{-1}），其锌电极高效长久的放电行为主要归因于铈化合物在锌粉基体上的有效生成与均匀分布。

参考文献：

[1] Zhu Liqun, Zhang Hui, Li Weiping, et al. Investigation of zinc powder modified by ultrasonic impregnation of rare earth lanthanum [J]. Applied Surface Science, 2007, 253(24): 9443-9449.

[2] Almeida Manuel F, Susana Xara M, Delgado Julanda, et al. Characterization of spent AA household alkaline batteries [J]. Waste Management, 2006, 26(5): 466-476.

[3] Dwaine Coates, Elio Ferreira, Allen Charkey. An improved nickel/zinc battery for ventricular assist systems[J]. Journal of Power Sources, 1997, 65(1/2): 109-115.

[4] Perez Martin G, Edward Kenik A, O'Keefe Matthew J, et al. Identification of phases in zinc alloy powders using electron backscatter diffraction [J]. Material Science and Engineering A, 2006, 424(1/2): 239-250.

[5] Yang Chun-Chen, Lin Sheng-Jen. Improvement of high-rate capability of alkaline Zn-MnO_2 battery [J]. Journal of Power Source, 2002, 112(1): 174-183.

[6] Wolfgang Glaeser, Sigrid Kunzel-Keune, Petra Merkel. The influence of discharge time on post-partial discharge gassing of zinc powder[J]. Journal of Power Source, 1999, 80(1/2): 72-77.

[7] Huot Jean-Yves, Malservisi Martin. High-rate capability of zinc anodes in alkaline primary cells [J]. Journal of Power Source, 2001, 96(1): 133-139.

[8] 吴　涛，李倩湘，郑顺德. 碱性锌锰电池用无汞无镉锌粉及其生产方法：中国，1624959A[P]. 2005-06-08.
Wu Tao, Li Qianxiang, Zheng Shunde. Manufacturing method of alkaline zinc-manganese batteries using zinc powder without mercury and cadmium: China, 1624959A [P]. 2005-06-08.

[9] 刘　丽，张　翔，黄玉东，等. 超声作用对芳纶纤维表面性质的影响[J]. 复合材料学报，2003，20(2)：35-40.
Liu Li, Zhang Xiang, Huang Yudong, et al. Effect of ultrasonic treatment on surface characteristics of aramid[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2003, 20(2): 35-40.

[10] Wang Hui, Wang Haowei. Fabrication of self-lubricating coating on aluminum and its frictional behaviour[J]. Applied Surface Science 2007, 253(9): 4386-4389.

[11] 郑洪河，蒋　凯，秦建华，等. 超声浸渍包覆石墨的嵌脱锂性能[J]. 应用化学，2004，21(8)：801-805
Zheng Honghe, Jiang Kai, Qin Jianhua, et al. Lithium insertion-deinsertion properties of coated graphite by ultrasonic impregnation technique [J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2004, 21(8): 801-805.

[12] Zhu Jiling, Zhou Yunhong, Yang Hanxi. Effects of lanthanum and neodymium hydroxides on secondary alkaline zinc electrode [J]. Journal of Power Sources, 1997, 69(1/2): 169-173.

[13] Aramaki Kunitsugu. A self-healing protective film prepared on zinc by treatment in a $Ce(NO_3)_3$ solution and modification with $Ce(NO_3)_3$[J]. Corrosion Science, 2005, 47(5): 1285-1298.

[14] Dabalà Manuele, Armelao Lidia, Buchberger Alberto, Calliari Irene. Cerium-based conversion layers on aluminum alloys[J]. Applied Surface Science, 2001, 172(3/4): 312-322.