

表面包覆CaSn(OH)₆的锌酸钙的制备及其性质

杨占红, 王升威, 曾利辉, 王小花, 刘东任

(中南大学 化学化工学院, 长沙 410083)

摘要: 采用化学沉积法在四边形锌酸钙表面包覆一层金属锡化合物。利用X射线衍射、扫描电子显微镜、电化学阻抗谱、Tafel曲线以及充放电循环(用做锌镍电池的负极材料)等方法, 对包覆前后的锌酸钙样品进行表征。结果表明: 包覆物化学组成为CaSn(OH)₆, 该包覆物在锌酸钙的表面分布均匀, 沉积较为致密; 包覆后的锌酸钙材料具有更好的耐腐蚀性能, 且其电化学循环性能良好, 经过 135 次循环后, 电池放电容量仍保持设计容量的 65.5%。

关键词: 锌酸钙; 表面包覆; CaSn(OH)₆; Tafel曲线; 电化学性能

中图分类号: TM 912.2

文献标识码: A

Preparation and characteristics of calcium zincate coated by calcium stannate

YANG Zhan-hong, WANG Sheng-wei, ZENG Li-hui, WANG Xiao-hua, LIU Dong-ren

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Tin compound was coated on the surface of the calcium zincate by chemical deposition. The properties of the samples were characterized by XRD, SEM, EIS, Tafel plot, and charge-discharge test as the cathode materials for Ni/Zn battery. The results show that the chemical composition of coating material, CaSn(OH)₆. CaSn(OH)₆ can be tightly coated and distributed uniformly on the surface of calcium zincate. The CaSn(OH)₆-coated calcium zincate has a better alkali-tolerant performance than pure calcium zincate. The CaSn(OH)₆-coated sample shows a much better capacity retention, and it can be retained about 65.5% after 135 charge-discharge cycles.

Key words: calcium zincate; coating; CaSn(OH)₆; Tafel plot; electrochemical properties

碱性二次锌镍电池具有比能量大, 原材料价格便宜, 不含汞镉等有毒物质, 不会对环境造成污染, 因而引起了人们的广泛关注。特别是在电动汽车、电动自行车和便携式电器等普及应用的今天, 锌镍电池无疑是具有巨大应用潜力和理想使用价值的动力电源。但是目前限制锌镍电池实际应用的问题是锌电极循环寿命短, 使用过程中易产生大量气体。产生这些问题的原因在于锌电极存在形变、枝晶、钝化和腐蚀等现象, 而 ZnO 在 KOH 溶液中溶解度大是引起形变与枝晶的主要原因。

为了解决这些问题, 人们尝试了许多解决方法, 如向电解液中加入KF、K₃BO₃、K₃PO₄等物质以降低放电产物的溶解度^[1-2]; 往电极添加PbO、In₂O₃、In(OH)₃、Bi₂O₃或TiO₂等, 通过改变电流的分配来减缓枝晶和形变的发生^[3-5]; 选用优良的隔膜阻止枝晶的穿透和锌酸盐的传递^[6]等。其中又以向电极中添加Ca(OH)₂较为有效^[7-8], 其依据是在充放电过程中Ca(OH)₂与Zn(OH)₄²⁻反应形成溶解度更小的锌酸钙(Ca(OH)₂·2Zn(OH)₂·2H₂O), 从而抑制Zn(OH)₄²⁻的迁移, 增加电极的稳定性, 进而提高电极的循环寿命。

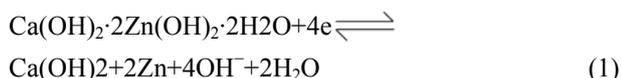
基金项目: 国家科技支撑计划资助项目(2006BAE03B03)

收稿日期: 2008-03-13; 修订日期: 2008-06-19

通讯作者: 杨占红, 教授, 博士; 电话: 13755053846; E-mail: zhyang@mail.csu.edu.cn

进一步的研究表明, 预先合成具有电化学活性的 $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 化合物比直接由 ZnO 和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 进行相互混合形成的混合物具有更好的性能。随后, 人们开始采用各种方法研究锌酸钙^[9-16]的合成, 极大地改善了锌电极的性能。

锌酸钙的电极反应式可以表示为



然而, 锌酸钙只是在 KOH 浓度较低的电解液中具有较好的循环性能, 锌酸钙的成功合成并不能彻底解决锌负极在高浓度电解液中的问题, 当 KOH 的浓度进一步增大时, 锌酸钙在碱溶液中也趋于不稳定。而小型圆柱形密封电池使用时, 较大的电解液浓度是保持电池良好的大电流放电性能的重要手段。因此, 能否解决锌酸钙在高浓度电解液中的稳定性问题, 将成为锌镍二次圆柱形密封电池能否成功走向产业化的关键。

为了提高锌酸钙在高浓度电解液中的稳定性, 本文作者尝试对新制备的锌酸钙包覆锡化合物, 并对其性能进行研究。

1 实验

1.1 锌酸钙的合成

将 1.5 g $\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶于 5 mL 浓盐酸中, 然后用去离子水稀释至 100 mL, 将 10 g NaOH 溶于 150 mL 水中。取新制备的锌酸钙 30 g 加入到装有 250 mL 去离子水的容器中, 在不断搅拌下同时缓慢滴加上述两种浓液, 控制反应的 pH 为 10~12, 反应温度为 60~80 °C, 滴加完毕后, 陈化 6 h, 过滤, 洗涤至中性, 于 80 °C 下真空干燥。控制包覆物的包覆量为 2.8%(换算成 SnO 的含量)。

1.2 XRD 分析

X射线衍射分析采用日本 Digaku D/max 2550VB⁺ 18 kW 转靶 X 射线衍射仪, 选用 $\text{Cu K}\alpha$ 辐射, 加速电压 40 kV, 电流 30 mA, 扫描速度 5 (°)/min。

1.3 SEM 测试

采用日本电子公司生产的 JSM-6360LV 型扫描电子显微镜对包覆前后的锌酸钙样品的表面形态进行观察。

1.4 锌负极片的制作

取未包覆的锌酸钙与 2.8% SnO 、5% 石墨、0.5% Bi_2O_3 混合, 再加入粘合剂(1% CMC + 2% PTFE)和适量水调制成浆, 涂覆在铜网集流体上, 经烘干、压片后制成锌电极。

以包覆后的锌酸钙作活性材料, 按上述方法但不添加 SnO , 制备锌电极。以上各电极片每片所含活性物质的干质量约 3.0 g。

1.5 交流阻抗和 Tafel 曲线测试

电化学测试采用三电极体系: 辅助电极为大面积商用 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 正极片, 参比电极为 Hg/HgO 电极, 隔膜采用聚丙烯接枝膜, 电解液为 7 mol/L KOH 溶液, 锌电极在测试前进行预充电化成。实验在室温(25 ± 2 °C)下进行, 待电极电位稳定 30 min 后, 分别进行交流阻抗和 Tafel 曲线测试: Tafel 曲线的电位扫描速度 0.10 mV/s, 扫描范围(ϕ_{con})为 ± 300 mV, 交流阻抗的测试频率范围为 0.01 Hz~100 kHz, 交流激励信号幅值为 5 mV, 采用 Princeton Applied Research 公司生产的 PARSTAT 2273 电化学测试系统。

1.6 密封电池的组装和循环寿命的测试

制得的锌负极片与商用 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 正极片(500 mA·h)以及隔膜组装成 AA 型密封电池。采用 BS-9300R 二次电池性能检测装置进行电池的恒电流充放电实验。先以 0.2C 的电流对电池进行化成, 再以 1.0C 的电流进行循环性能测试。电池的放电截止电压为 1.4 V, 电池过充 10%, 测试环境温度为 25 °C。

2 结果与讨论

2.1 锌酸钙的 X 射线衍射分析

图 1 所示为锌酸钙包覆前后的 XRD 谱。图 1(a) 所示为包覆前锌酸钙的 XRD 谱。由图 1 可知, 谱线在衍射角为 14.16° 和 28.56° 附近均有 1 个强衍射峰, 对应于锌酸钙晶体(100)、(200)晶面的特征吸收, 其中谱线的最强峰位于 $2\theta = 28.56^\circ$ 处, 表明晶体主要沿(200)方向优先生长, 形成基面为四角形的晶体, 与后面的 SEM 结果相符。图 1(b) 所示谱线为包覆后的锌酸钙的 XRD 谱。由图可知, 包覆后锌酸钙晶体的特征吸收峰与包覆前对应良好, 最强峰位于衍射角 28.50° 处, 这说明锌酸钙晶体的结构在包覆前后基本没有发生变化, 但是, 包覆后的锌酸钙在 XRD 谱上出现一些包覆物的衍射峰, 经分析知包覆物为 $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ 晶体。

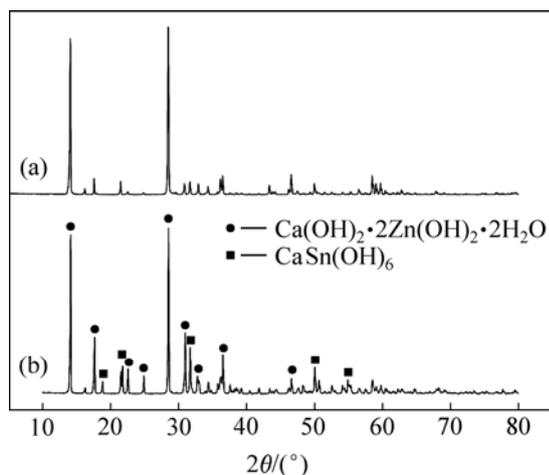


图1 表面包覆前、后的锌酸钙样品的 XRD 谱

Fig.1 XRD patterns of pure calcium zincate(a) and calcium zincate coated by $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ (b)

2.2 表面包覆前后锌酸钙的 SEM 表征

图 2(a)所示为未经包覆的锌酸钙的SEM像。由图可知,未经包覆的锌酸钙呈现出完整的平行四边形,表面光滑,属单斜晶胞,粒径大约 $10\sim 20\ \mu\text{m}$ 。图 2(b)所示为包覆后的锌酸钙的SEM像。由图可知,包覆后的锌酸钙仍为平行四边形,但颗粒的表面均匀地包覆了一层比较致密的 $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ 。

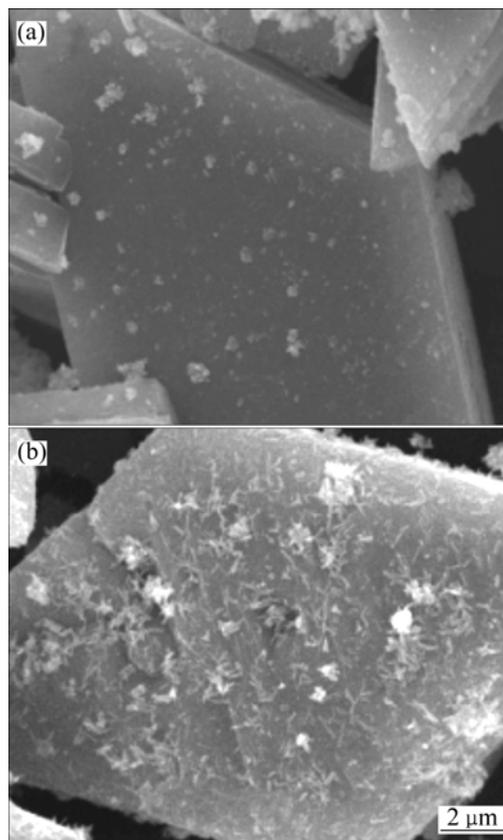


图2 锌酸钙包覆前、后锌酸钙的 SEM 像

Fig.2 SEM images of pure calcium zincate(a) and calcium zincate coated by $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ (b)

2.3 锌电极的交流阻抗测试

图 3 所示为锌负极的电化学阻抗图。由图 3 可知,各曲线的趋势大致相同,均由高频部分的 1 个半圆和低频部分的 1 条斜线组成,分别表示电荷转移阻抗(R_{ct})和扩散控制。从图 3 中可以看出,包覆后锌酸钙制备的锌电极的半圆半径比包覆前增大,即电荷转移阻抗(R_{ct})增大。包覆后的锌酸钙样品制备的锌电极的电荷转移电阻(R_{ct})由包覆前的 $0.6\ \Omega$ 增加到 $12.3\ \Omega$,电荷转移电阻增大意味着锌酸钙与电解液之间的电化学反应更难进行。这是由于表面包覆后的锌酸钙减少锌酸钙活性位与电解液直接接触,从而在一定程度上抑制了解液与锌酸钙活性位之间的电荷转移。

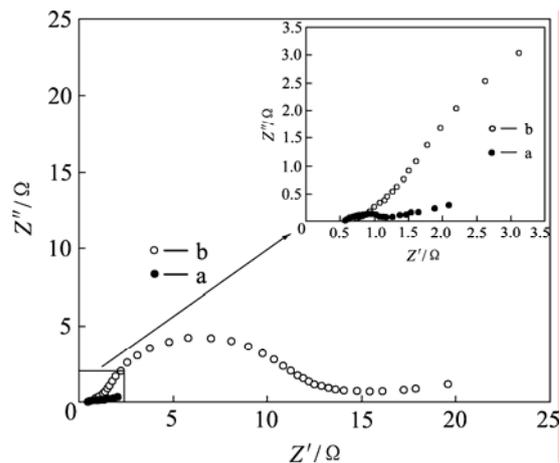


图3 锌酸钙包覆前、后锌电极的交流阻抗谱

Fig.3 EIS of zinc electrodes made by pure calcium zincate(a) and calcium zincate coated by $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ (b)

2.4 锌电极的 Tafel 曲线

图 4 所示为两种不同组分的锌负极的Tafel曲线。由图 4 可知,包覆后锌酸钙制作的锌电极,其腐蚀电位发生正移,说明包覆后的锌酸钙耐腐蚀性能增强。其原因可能是,包覆在锌酸钙表面的 $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ 在充

电的过程中会优先被还原为金属单质,而金属锡具有较大的析氢过电位。因此,包覆在锌酸钙表面的金属锡不但能减少锌酸钙和电解液直接接触,有效地保护锌酸钙,而且还可以提高锌电极的析氢过电位。

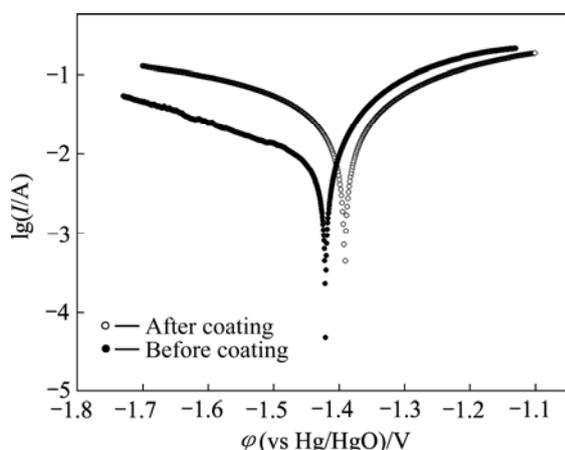


图 4 锌酸钙锌酸钙包覆前、后制作的锌电极的 Tafel 曲线
Fig.4 Tafel plot curves for zinc electrodes made by pure calcium zincate(a) and calcium zincate coated by $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ (b)

2.5 锌镍模拟电池恒电流充放电性能

图 5 所示为以包覆前后的锌酸钙为活性物质的密封锌镍电池的充放电循环曲线。由图 5 可知, 未包覆的锌酸钙所制备的锌镍电池的容量随着循环的增加衰减很快, 说明未包覆的锌酸钙在高浓度的电解液中的循环性能欠佳。在放电过程中, 锌电极的活性物质没有可逆地转换成锌酸钙, 导致锌酸钙分解的 ZnO 逐渐溶解, 从而引起电极活性物质的损失以及锌电极的形变、晶枝和正极的毒化等问题, 造成电池容量的迅速衰减。而包覆后的锌酸钙所制备的锌镍电池的容量衰减较为缓慢, 循环性能较好, 其原因可能是锌酸钙表面包覆的 $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ 在第一次充电过程中, 优先被还

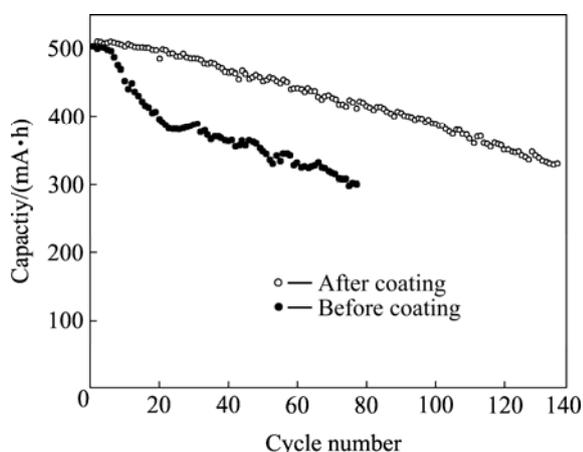


图 5 锌酸钙包覆前、后锌镍电池的充放电循环曲线
Fig.5 Charging—discharging curves of Ni/Zn battery made by pure calcium zincate(a) and calcium zincate coated by $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ (b)

原为金属单质, 而不会在放电过程中被氧化。也就是说, 还原后的金属锡会一直包覆在锌电极活性物质的表面, 从而减少与高浓度电解液的直接接触, 有效地保护锌电极活性物质在充放电过程中在金属锌和锌酸钙之间的可逆转换, 减少锌电极活性物质的损失, 因而锌电极的循环性能大大提高, 经过 135 次循环后, 电池放电容量为设计容量的 65.5%。

3 结论

1) 对锌酸钙进行 $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ 的表面包覆是一种能有效改善锌酸钙电化学性能的新方法。锌酸钙包覆后其主体结构变化不大, 包覆物化学组成为 $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ 。包覆物 $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ 在锌酸钙的表面分布均匀, 沉积较为致密。

2) 包覆后的锌酸钙具有更大的电荷转移电阻和更正的腐蚀电位, 在一定程度上抑制了锌酸钙与电解液之间的电荷转移, 这未减弱锌酸钙的循环性能。锌镍电池的充放电循环表明包覆后的锌酸钙材料具有良好的电化学循环性能, 经过 135 次循环后, 电池放电容量保持为设计容量的 65.5%。其原因可能是包覆在锌酸钙表面的 $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ 在充电的过程中会优先被还原为金属单质, 而金属锡具有较大的析氢过电位。因此, 包覆在锌酸钙的表面的金属锡不但能减少锌酸钙和电解液的直接接触, 抑制锌酸钙在电解液中的溶解, 而且提高锌电极的析氢过电位, 增强锌酸钙的耐腐蚀性能和循环性能。

REFERENCES

- [1] ROY F T, ERIC J C. Properties of alternate electrolytes for secondary zinc batteries[J]. J Electrochem Soc, 1980, 127(7): 1448-1455.
- [2] CHEN J S, FRANK R M, ELTON J C. Investigations of low-zinc-solubility electrodes and electrolytes in zinc/silver oxide cells[J]. J Power Sources, 1992, 39: 333-348.
- [3] MCBREEN J, GANNON E. The electrochemistry of metal oxide additions in pasted zinc electrode[J]. Electrochimica Acta, 1981, 26(10): 1439-1446.
- [4] SHIVKUMAR J, PARUTHIMAL K G, VASUDEVAN T. Studies with porous zinc electrodes with additives for secondary alkaline batteries[J]. J Power Sources, 1998, 75: 90-100.
- [5] LAN C J, LEE C Y, CHIN T S. Tetra-alkyl ammonium hydroxides as inhibitors of Zn dendrite in Zn-based secondary batteries[J]. Electrochimica Acta, 2007, 52: 5407-5416.

- [6] SATO Y, KAUDA M, NIKI H, UENO M, MURATA K, SHIROGAMI T, TAKAMURA T. Long life sealed nickel zinc cell using a new separator[J]. *J Power Sources*, 1983, 9: 147-159.
- [7] FRANK R M, ELTON J C. The secondary alkaline zinc electrode[J]. *J Electrochem Soc*, 1991, 138(2): 645-664.
- [8] ZHU X M, YANG H X, AI X P, YU J X, CAO Y L. Structural and electrochemical characterization of mechanochemically synthesized calcium zincate as rechargeable anodic materials[J]. *Applied Electrochem*, 2003, 33(7): 607-612.
- [9] YUAN Y F, TU J P, WU H M, LI Y, SHI D Q, ZHAO X B. Effect of ZnO nanomaterials associated with Ca(OH)₂ as anode material for Ni-Zn batteries[J]. *J Power Sources*, 2006, 159: 357-360.
- [10] 李升宪, 田拴宝, 朱绍山. 球磨法制备锌酸钙研究[J]. *电化学*, 2005, 11(1): 72-76.
LI Sheng-xian, TIAN Shuan-bao, ZHU Shao-shan. Calcium zincate prepared by ball mill method[J]. *Chinese Electrochemistry*, 2005, 11(1): 72-76.
- [11] 金达莱, 岳林海, 徐铸德. 锌负极材料锌酸钙的晶体形貌和物化性质研究[J]. *无机化学学报*, 2005, 21(2): 265-269.
JIN Da-lai, YUE Lin-hai, XU Zhu-de. Morphology and physical properties of calcium zincate[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2005, 21(2): 265-269.
- [12] YU Jing-xian, YANG Han-xi, AI Xin-ping, ZHU Xiao-ming. A study of calcium zincate as negative electrode materials for secondary batteries[J]. *J Power Sources*, 2001, 103(1): 93-97.
- [13] 喻敬贤, 杨汉西, 朱晓明, 艾新平. 锌酸钙的制备与电化学性能研究[J]. *电池*, 2001, 31(2): 65-67.
YU Jing-xian, YANG Han-xi, ZHU Xiao-ming, AI Xin-ping. Studies on preparation and electrochemical performance for calcium zincate[J]. *Chinese Battery Bimonthly*, 2001, 31(2): 65-67.
- [14] 赵逸群, 张正富, 马明煜. 单一相锌酸钙的制备[J]. *电源技术*, 2006, 30(8): 633-636.
ZHAO Yu-qun, ZHANG Zheng-fu, MA Ming-yu. Preparation of single-phase calcium zincate[J]. *Chinese J Power Sources*, 2006, 30(8): 633-636.
- [15] 王晓丹, 杨化滨, 孟宪玲, 张海昌, 周作祥. 锌酸钙的球磨合成及其电化学性能[J]. *应用化学*, 2003, 20(6): 528-531.
WANG Xiao-dan, YANG Hua-bin, MENG Xian-ling, ZHANG Hai-chang, ZHOU Zuo-xiang. Electrochemical properties of calcium zincate synthesized by ball-milling method[J]. *Chinese J Applied Chemistry*, 2003, 20(6): 528-531.
- [16] 张春, 王建明, 张昭, 张鉴清, 曹楚南. 钙添加剂对可充锌电极性能的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2001, 11(5): 780-784.
ZHANG Chun, WANG Jian-ming, ZHANG Zhao, CAO Chu-nan. Effects of calcium additive on performance of pasted zinc electrode[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2001, 11(5): 780-784.

(编辑 龙怀中)