

[文章编号] 1004-0609(2001)05-0780-05

钙添加剂对可充锌电极性能的影响^①

张 春¹, 王建明¹, 张 昭¹, 张鉴清^{1, 2}, 曹楚南^{1, 2}

(1. 浙江大学 化学系, 杭州 310027;

2. 中国科学院 金属研究所 金属腐蚀与防护国家重点实验室, 沈阳 110015)

[摘 要] 通过直接化学反应法、化学共沉淀法以及物理混合方法在可充锌电极活性物质—氧化锌中掺入钙添加剂, 研究了锌电极的充放电特性、放电容量及循环寿命等电化学性能。SEM 分析表明直接化学反应法制备的样品是基面为四角形的薄片, 化学共沉淀法制备的样品是基面为六角形的多面体。XRD 分析表明两种化学反应方法制备的样品均为锌酸钙晶体, 由于制备过程中晶体优先生长方向不同而具有不同的形状。电极充放电实验结果表明, 掺钙锌电极的电化学性能明显优于无钙锌电极, 化学掺钙对锌电极电化学性能的改善优于物理混合掺钙。X 射线照片表明由锌酸钙组成锌电极的表面活性物质分布较均匀, 不掺钙的锌电极经多次充放电循环后电极表面已基本上没有活性物质。

[关键词] 锌负极; 氧化锌; 氢氧化钙; 锌酸钙; 循环寿命

[中国分类号] TM 912.2

[文献标识码] A

碱性可充锌基电池因具有能量密度高以及无环境污染等优良性能, 愈来愈引起人们的广泛重视。但在应用碱性可充锌基电池时, 因锌电极循环寿命短而使电池很快失效, 阻碍了其推广应用。影响锌电极循环寿命的主要因素是锌电极的变形及锌枝晶的形成和生长^[1]。作为锌电极活性物质的氧化锌在碱性溶液中有较大的溶解度, 在充放电过程中活性物质会在电极表面重新分布而导致电极变形。变形的结果造成锌电极活性物质利用率下降, 有效面积减少, 电极容量降低。在充电过程中, 因受扩散过程控制, 锌酸盐在电极上还原时会产生树枝状结晶—锌枝晶, 不断生长的枝晶易刺穿电池隔膜使电池正负极短路, 或者因为锌枝晶从电极上脱落而使电池失效。

为了抑制锌电极的变形和锌枝晶的形成, 改善锌电极在碱性溶液中的电化学行为, 必须降低氧化锌在碱性溶液中的溶解度, 在电极中加入无机添加剂是主要手段之一^[2]。在氧化锌中加入氢氧化钙能明显地降低氧化锌的溶解度^[3], 改善锌电极的性能^[4~7]。图 1 所示是 298 K 时氧化锌在不同浓度氢氧化钾溶液中的溶解度^[3]。在氢氧化钙存在的情况下, 碱液浓度小于 34% 时, 溶液中溶解的氧化锌浓度降低了。氧化锌与氢氧化钙在碱性溶液中发生化学反应生成难溶于碱的锌酸钙($\text{Ca}(\text{OH})_2$

$\cdot 2\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 因此, 在氧化锌中掺入氢氧化钙组成锌电极活性物质, 有可能提高锌电极的性能。

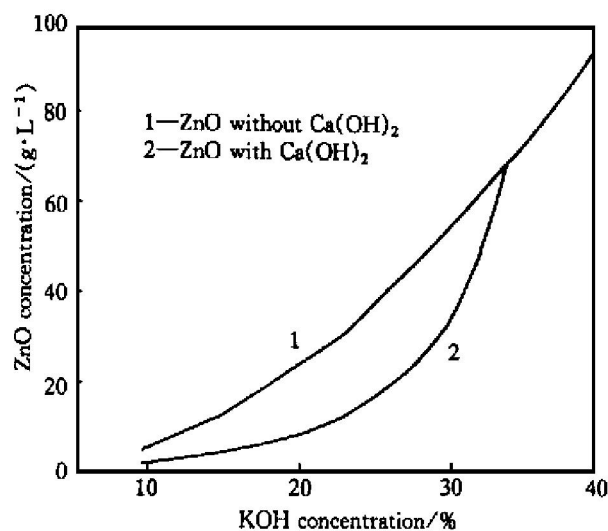


图 1 298 K 时, ZnO 在不同浓度 KOH 溶液中的溶解度^[3]

Fig. 1 Solubilities of ZnO in KOH solution at 298 K with different concentrations^[3]

在文献报导的研究工作中, 一般是通过在氧化锌中掺入氢氧化钙的物理混合方式, 这种方式无法使锌钙在电极上达到均匀的分布, 影响活性物质的利用率。化学反应沉淀法是一种液相合成的方法, 一些研究者已将其用于掺杂氧化锌压敏陶瓷粉

① [基金项目] 国家自然科学基金资助项目(59701008); 教育部科学技术研究重点项目(99064)

[收稿日期] 2001-01-08; [修订日期] 2001-04-09

[作者简介] 张 春(1962-), 男, 博士研究生。

料的制备^[8], 得到了组成恒定、粒度分布均匀、性能优良的粉料。作者通过不同化学沉淀方法制备出不同晶体结构的锌酸钙, 研究了不同掺钙方式对锌电极电化学性能的影响。

1 实验

1.1 样品的制备和表征

1.1.1 直接化学反应法

将确定质量比例的 ZnO 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和水在强烈搅拌的条件下分别缓缓地加入到一定浓度的 KOH 溶液中, 反应一段时间后, 将沉淀物洗涤、抽滤分离、烘干。

1.1.2 化学共沉淀法

在强烈搅拌的条件下, 以缓慢的流速同时分别将一定浓度的 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 和 NaOH 溶液通过毛细管滴入一定浓度的氨水中, 反应溶液保持在 $60\text{ }^\circ\text{C}$, 控制反应溶液 pH 值和氨水浓度在反应过程中保持恒定。反应进行 8 h 后, 停止加液, 陈化 10 h。最后将沉淀物用热的去离子水反复洗涤, 抽滤, 烘干, 即得样品。

1.1.3 样品的表征

所制备的样品用原子吸收法分析其中的锌钙含量。采用 Philips PC-APD 粉末 X 射线衍射仪分析样品的结构特征, 测试条件为连续扫描 ($4^\circ/\text{min}$), CuK_α 衍射, 工作电压 20 kV, 电流 30 mA。应用 Hitachi S-570 扫描电镜观察样品的表现结构。

1.2 锌电极的制备和性能测试

1.2.1 锌电极的制备

分别采用下面 4 种样品作为锌电极的活性物质: 1) 直接化学反应法制备的样品; 2) 化学共沉淀法制备的样品; 3) 氧化锌和氢氧化钙物理混合组成的样品; 4) 纯氧化锌样品。4 种样品所含氧化锌的量均为 150 mg, 氢氧化钙的含量为 72 mg。加入 10% 粒度为 $33\text{ }\mu\text{m}$ 的铋粉作为添加剂以增加电极的导电性, 2% 的 PVA 作为粘结剂。用刮片将调成糊状的样品刮入镀锡多孔泡沫镍基底中 ($2\text{ cm} \times 2\text{ cm}$), 晾干并滚压成型。

1.2.2 电极性能测试

锌电极的电化学性能测试在三电极体系中进行。模拟电解池如图 2 所示。研究电极为锌电极, 对比电极为涂膏式氢氧化镍电极, 其容量远大于锌电极容量。研究电极和对比电极均用隔膜包裹。

Hg/HgO 电极作为参比电极。电解液为 $5\text{ ml } 3.53\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ KOH}$ 溶液。采用计算机联机控制的 DC-5 多通道恒电流电池性能测试仪测量锌电极的充放电性能及放电容量。充放电电流均为 24 mA, 充电时间 3 h。放电截止电压为 -1.13 V 。

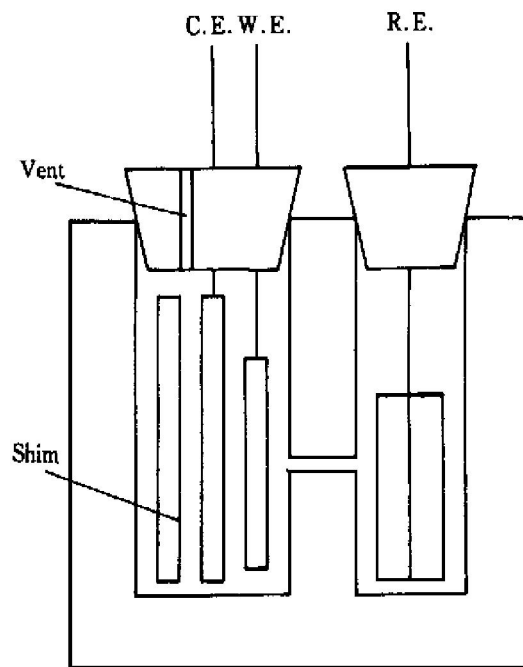


图 2 模拟电解池结构示意图

Fig. 2 Schematic apparatus of electrochemical cell for charge/discharge cycling test

2 结果与讨论

2.1 样品的表征

图 3 所示是两种化学沉淀法制备样品的扫描电镜像。由图 3 可见, 不同化学方法制备的样品具有不同的形状。直接化学反应法制备的样品是基面为四角形的薄片, 而化学共沉淀法制备的样品是基面为六角形的多面体。图 4 所示是这两种样品的 XRD 谱。对照粉末衍射卡^[9], 可以看出主要衍射峰 (衍射面间距 $d = 6.2496, 5.0012, 4.1297, 3.1229$ 等) 的位置及相对强度与锌酸钙符合得很好, 说明所得样品的主要成分为锌酸钙 ($\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)。从图 4 也可看出, 直接化学反应法得到的锌酸钙晶体其最强峰位于 $2\theta = 28.560^\circ$ 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; 化学共沉淀法得到的锌酸钙晶体其最强峰位于 $2\theta = 14.160^\circ$ 处, 表明晶体主要沿 (100) 方向优先生长, 形成基面为六角形的晶体。此外, 基面为四角形锌酸钙的特征峰强度远大于基面为六角形锌酸钙的, 说明基面为四角形的锌酸钙



图 3 样品的 SEM 像

Fig. 3 SEM photographs of samples

(a) —Sample prepared by directly chemical reaction;

(b) —Sample prepared by chemical coprecipitation

结晶度较高。

2.2 锌电极的电化学性能

图 5 所示是锌电极的恒流充放电曲线。掺钙锌电极的充电电位稳定；不掺钙锌电极的充电电位在第 28 个循环时已全部处于析氢电位，模拟电解池中可见有气泡产生。从放电曲线来看，不掺钙锌电极很快失效；掺钙锌电极放电性能稳定，添加钙提高了锌电极的放电平台和放电容量。化学掺钙对锌电极性能的改善优于物理掺钙，其中化学共沉淀法制备的锌酸钙的电化学性能更为优良。

图 6 所示是锌电极的放电容量与循环次数的关系曲线。纯氧化锌电极的容量衰减很快，在 15 次充放电循环后，放电容量已衰减至起始容量的 10%，表明不掺钙的锌电极已失效，电极上已没有多少活性物质，ZnO 基本上溶解并不可逆地扩散到电解液中。掺钙锌电极中，由于氢氧化钙的存在，锌电极放电容量衰减较慢，放电容量在开始阶段较为平稳，35 次循环后开始缓慢地下降。锌电极放电过程的电极反应为：

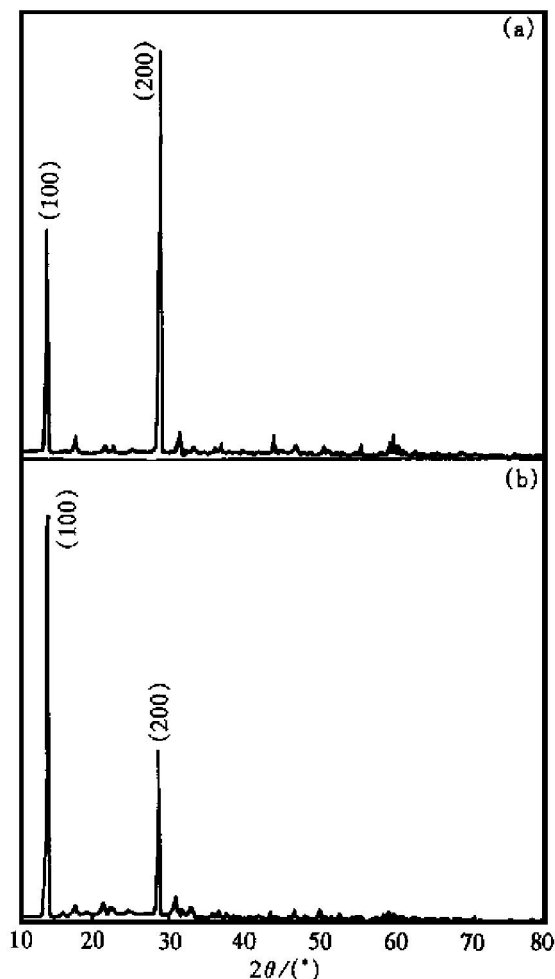
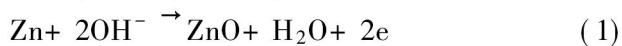
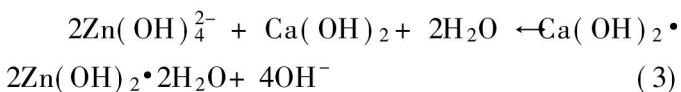
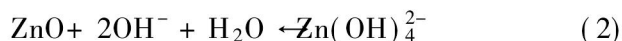


图 4 样品的 XRD 谱图

Fig. 4 XRD spectra of samples

(a) —Sample prepared by directly chemical reaction;

(b) —Sample prepared by chemical coprecipitation



上述反应式(3)表明在碱性条件下锌酸盐与锌酸钙之间处于动态的化学平衡^[10~13]。不溶性的氢氧化钙将易溶性的氧化锌或锌酸盐控制在氢氧化钙的结构中，防止了锌酸盐向溶液深处的不可逆扩散。由于氢氧化钙或者锌酸钙都是紧靠在电极基底上，在充电过程中，锌酸钙的分解为锌电极提供充足的锌离子还原为锌原子；在放电过程中锌原子失去电子氧化为锌离子时被紧靠电极基底的氢氧化钙所吸收，反应生成难溶性的锌酸钙。因此，锌电极的循环寿命可以大大提高，放电容量也趋于平稳。

由图 6 可见，基面为六角形锌酸钙组成的锌电极放电容量优于由基面为四角形锌酸钙组成的锌电极，表明锌酸钙晶体的结晶度会影响电极的放电行为。氧化锌和氢氧化钙通过物理混合组成锌电极的放电容量比由锌酸钙组成的锌电极差，这与氢氧化

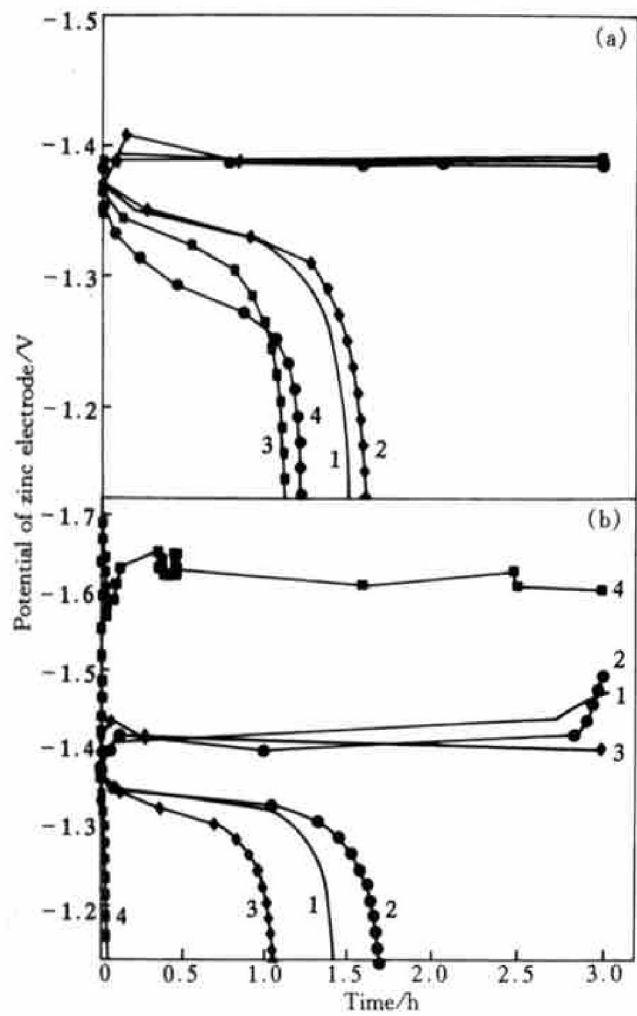


图 5 锌电极的充放电曲线

Fig. 5 Charge/ discharge curves for pasted zinc electrodes

(a) -3rd cycle; (b) -28th cycle

- 1—Zinc electrode with calcium zincate of tetragonal shape;
- 2—Zinc electrode with calcium zincate of hexagonal shape;
- 3—Zinc electrode with physical mixture of zinc oxide and calcium hydroxide;
- 4—Zinc electrode with pure zinc oxide

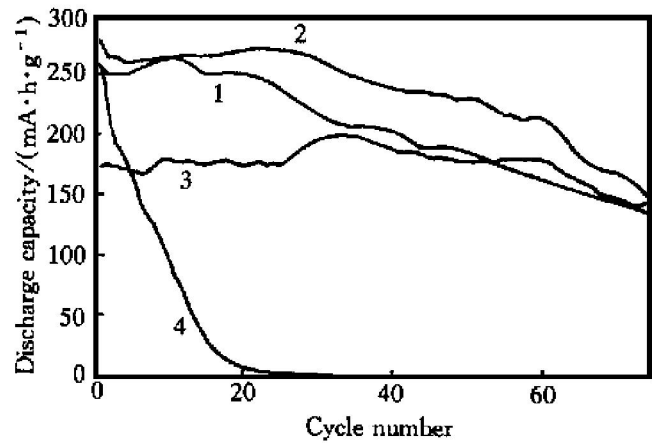


图 6 放电容量与循环次数的关系曲线

Fig. 6 Curves of discharge capacity vs cycle number r

(Symbols are same as those in Fig. 5)

钙在电极中的分布均匀性有关。不均匀分布的氢氧化钙可导致某个局部区域氧化锌的过量溶解,从而影响了电极的放电容量。而电极上氧化锌和氢氧化钙的均匀分布能提高电极活性物质的利用率,减少氧化锌的溶解扩散,从而提高并保持电极的容量。最为重要的是,锌酸钙组成锌电极的充放电曲线和放电容量曲线有很好的重现性,纯氧化锌组成的锌电极不仅容量衰减快,而且重现性差。掺钙锌电极是实现碱性可充锌基电池商品化的重要手段之一。

图 7 所示是锌电极经 75 次充放电循环后的 X 射线照片。X 射线照片可以反映电极基底上活性物质的分布情况。锌酸钙组成的锌电极具有较为均匀的表面物质分布(图 7(a)),氧化锌和氢氧化钙物理混合组成的锌电极其电极表面物质分布不均匀(图 7(b)),且锌电极变形严重,电极边缘处有较多的活性物质。纯氧化锌组成的锌电极表面上已没有活性物质(图 7(c)),该电极的 X 射线照片与空白镀锡泡沫镍的照片相差无几。X 射线照片反映出的电

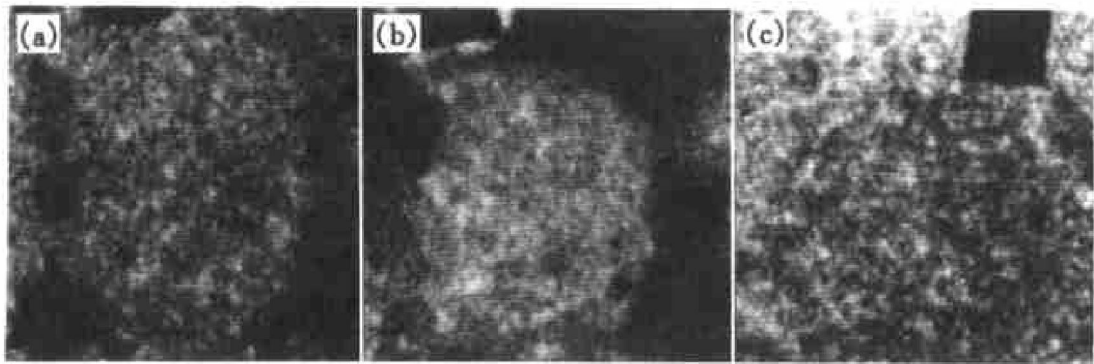


图 7 锌电极经过 75 次充放电循环后的 X 射线照片

Fig. 7 X-ray radiographs of pasted zinc electrodes after 75 charge/ discharge cycles

(a) —Zinc electrode with calcium zincate; (b) —Zinc electrode with physical mixture of zinc oxide and calcium hydroxide;

(c) —Zinc electrode with pure zinc oxide

极活性物质分布情况与电极放电容量的变化相一致。

[REFERENCES]

- [1] WANG Jiar ming(王建明), QIAN Ya dong(钱亚东), ZHANG Li(张莉), et al. The main problems of secondary alkaline zinc electrode and the methods of solving these problems [J]. Battery Bimonthly(电池), 1999, 29(2): 76– 80.
- [2] McLarnon F R, Cairns E J. The secondary alkaline zinc electrode [J]. J Electrochem Soc, 1991, 138(2): 645– 664.
- [3] Sharma R A. Physico-chemical properties of calcium zincate [J]. J Electrochem Soc, 1986, 133(11): 2215– 2219.
- [4] Chen J S, Wang L F. Evaluation of calcium-containing zinc electrodes in zinc/ silver oxide cells [J]. J Appl Electrochem, 1996, 26 : 227– 230.
- [5] Gagnon E G, Wang Y M. Pasted rolled zinc electrodes containing calcium hydroxide for use in Zn/ NiOOH cells [J]. J Electrochem Soc, 1987, 134(9): 2091– 2096.
- [6] Chen J S, McLarnon F R, Cairns E J. Investigation of low-zinc-solubility electrodes and electrolytes in zinc/ silver oxide cells [J]. J Power Sources, 1992, 39: 333– 348.
- [7] Jain R, Adler T C, McLarnon F R, et al. Development of long-lived high-performance zinc-calcium/ nickel oxide cells [J]. J Appl Electrochem, 1992, 22: 1039– 1048.
- [8] PENG Zhong-dong(彭忠东), YANG Jiar hong(杨建红), DENG Zhao-ya ng(邓朝阳), et al. Preparing doping zinc oxide varistor ceramic powders by coprecipitation coating process [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals (中国有色金属学报), 2000, 10(4): 579– 583.
- [9] Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS), Powder Diffraction Card, 24-0222, 1998.
- [10] Wang Y M. Effect of KOH concentration on the formation and decomposition kinetics of calcium zincate [J]. J Electrochem Soc, 1990, 137(9): 2800– 2803.
- [11] Wang Y M, Wainwright G. Formation and decomposition kinetics studies of calcium zincate in 20 w/o KOH [J]. J Electrochem Soc, 1986, 133(9): 1869– 1872.
- [12] Sharma R A. Kinetics of calcium zincate formation [J]. J Electrochem Soc, 1988, 135(8): 1875– 1882.
- [13] Jain R, Adler T C, McLarnon F R, et al. Development of long-lived high-performance zinc-calcium/ nickel oxide cells [J]. J Appl Electrochem, 1992, 22: 1039– 1048.

Effects of calcium additive on performance of pasted zinc electrode

ZHANG Chun¹, WANG Jiar ming¹, ZHANG Zhao¹, ZHANG Jiar qing^{1, 2}, CAO Chun-an^{1, 2}

(1. Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027, P. R. China;

2. State Key Laboratory for Corrosion and Protection, Chinese Academy of Science, Shenyang 110015, P. R. China)

[Abstract] Calcium additive was added into the active material (zinc oxide) of the pasted zinc electrodes using directly chemical reaction, chemical coprecipitation and physical mixture of zinc oxide and calcium hydroxide. SEM images show that the sample prepared by directly chemical reaction is tetragonal shape and the sample prepared by chemical coprecipitation is hexagonal shape. XRD analyses show that these two samples are calcium zincate crystals. Shapes of calcium zincate crystals result from different prior growth direction of crystal in the preparation process of calcium zincate. The charge/ discharge performance, discharge capacity, cycle life and surface pattern of the pasted zinc electrodes were studied. Constant current charge/ discharge and X-ray radiographs indicate that the charge/ discharge performance and surface uniformity of the pasted zinc electrodes with calcium zincate are better than those with physical mixture of zinc oxide and calcium hydroxide. The performance of the pasted zinc electrode with calcium additive is always prior to that of the calcium-free pasted zinc electrodes.

[Key words] pasted zinc electrode; zinc oxide; calcium hydroxide; calcium zincate; cycle life

(编辑 黄劲松)