

锌酸钙和锌铝水滑石的制备及其在锌镍电池中的应用研究

屈亚松, 俞小花*, 谢刚, 史春阳, 杨亚刚

(昆明理工大学冶金与能源工程学院, 云南 昆明 650093)

摘要:采用常规水热法合成锌酸钙, 采用水热法和共沉淀法制备锌铝水滑石。利用 SEM、XRD、EIS 和倍率充放电技术对制备的材料进行表征与测试。结果表明, 制备的锌酸钙样品为六边形片状晶体, 且粒径均匀、分散性较好; 水热法制备的锌铝水滑石具有片状晶体, 粒径均匀、分散较好; 制备的锌酸钙结晶程度高, 不同方法合成的锌铝水滑石出现衍射峰的图谱基本一致; 锌酸钙及锌铝水滑石的电极电荷传递阻抗(R_{ct})均小于氧化锌; 锌酸钙以及锌铝水滑石均能提升锌电极耐蚀性能; 锌酸钙负极经过 40 次充放电循环后循环保持率为 86.28%。

关键词: 锌酸钙; 锌铝水滑石; 锌镍电池; 电极性能; 循环稳定性

中图分类号: TM919.2

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2019)08-0138-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2019.08.029

Preparation of calcium zincate and zinc-aluminium hydroxalate and their application in zinc-nickel batteries

QU Ya-song, YU Xiao-hua*, XIE Gang, SHI Chun-yang, YANG Ya-gang

(Faculty of Metallurgical and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: Calcium zincate is obtained by a simple hydrothermal method and Zn-Al-hydroxalates (Zn-Al-LDHs) are successfully synthesized by hydrothermal method and co-precipitation method. The obtained materials are characterized and tested by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and rate-charging and discharging techniques. SEM test shows that the obtained calcium zincate samples are hexagonal flaky crystals with good uniformity of particle size dispersion. The hydrothermally prepared Zn-Al hydroxalate has lamellar crystals with good particle size distribution. XRD shows that the crystallinity of the prepared calcium zincate is high, and the diffraction peaks of zinc aluminum hydroxalate synthesized by different methods are basically the same. EIS tests show that the electrode charge transfer resistances (R_{ct}) of calcium zincate and zinc aluminum hydroxalate both are lower than zinc oxide. Tafel curve analysis results show that both calcium zincate and zinc aluminum hydroxalate can improve the corrosion resistance of zinc electrode. The rate charge and discharge test finds out that this calcium zincate negative electrode has a cycle retention rate of 86.28% after 40 charge and discharge cycles.

Key words: calcium zincate; zinc-aluminum hydroxalate; zinc-nickel battery; electrode property; cycle stability

锌镍电池是一种具有开路电压高、比功率大、比能量高、无记忆效应等优点的绿色环保碱性蓄电池。但锌负极在充放电过程中产生的枝晶、钝化、自腐蚀、电极变形等问题, 导致电极循环寿命降低, 严重影响着锌镍电池的发展^[1-2]。为解决锌负极在充放电过程中存在的问题, 提高电极的循环使用寿命, 科研人员进行了大量研究工作, 结果发现在电极中添加无机添加剂可以提高锌镍电池的循环寿命。无机添加剂一般有 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ^[3]、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ^[4]、 $\text{In}(\text{OH})_2$ ^[5]、 Bi_2O_3 ^[6-7]等。李景威^[8]将 MgO 掺杂到 ZnO 中, 可提高锌负极的循环寿命。徐松^[9]研究发现, 采用共

沉淀法在 ZnO 表面包覆 $\text{In}(\text{OH})_3$, 可提高其耐蚀性能和电池的循环寿命。袁国辉等^[10]采用气体雾化法制备含 In 、 Bi 、 Pb 、 Al 、 Cd 等的锌合金, 提高了氧化锌粉的稳定性及电池的循环寿命。Flerov^[11]研究发现, 向电解液中添加 LiOH 可以有效地防止锌酸盐分解, 减缓锌电极钝化。也有研究发现, 锌和铝合成锌铝水滑石具有镁铝石的优越性能^[12-17]。为此, 笔者采用常规水热法、共沉淀法和水热法成功合成锌酸钙和铝水滑石样品, 通过多种手段对材料进行表征并测试了其作为活性物质运用到锌镍电池中的电化学性能。

收稿日期: 2018-11-20; 修回日期: 2019-06-10

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(51774160)

作者简介: 屈亚松(1992-), 男, 硕士研究生, 研究方向为电池材料, qys864656425@qq.com; 俞小花(1978-), 女, 博士, 副教授, 研究方向为湿法冶金, 通讯联系人, yxhyxh1978@aliyun.com。

1 实验

1.1 锌酸钙的制备

取 4 mol/L 的 KOH 溶液 500 mL 置于烧杯中, 放到 70℃ 水浴锅中, 加入氧化锌直至饱和, 再缓慢加入 112 g ZnO(AR), 搅拌 15 min 后加入 50 g Ca(OH)₂(AR), 搅拌 24 h。静置 12 h, 得白色沉淀, 洗涤、干燥, 得锌酸钙(Ca(OH)₂·2Zn(OH)₂·2H₂O)。

1.2 锌铝水滑石的制备

1.2.1 水热法

硝酸锌和硝酸铝按 3:1 的质量比称量后, 配制成 80 g/L 的盐溶液并使其充分混合均匀。氢氧化钠和碳酸钠按 1.9:1 的质量比称取, 制成 2.6 mol/L 的盐溶液, 加入 1% 的 PE2000 并混合均匀。取三口烧瓶置于水浴锅中, 通过蠕动泵缓慢地将 2 种盐溶液混合, 并控制 pH = 10 左右。待反应完成后, 于 85℃ 下强烈搅拌 4 h, 将所得的白色乳液放置在 65℃ 下陈化 24 h。过滤、洗涤、干燥, 得到白色锌铝水滑石。

1.2.2 共沉淀法

实验步骤与水热法相同, 在 65℃ 下陈化 24 h 之后, 取沉淀物在反应釜 120℃ 下反应 12 h, 过滤、洗涤、干燥, 得到白色锌铝水滑石。

1.3 锌负极片的制备

将制备的样品、乙炔黑、锌粉、CMC、PEO 按一定比例混合, 加入适量的纯水调成膏状后, 用刮板将膏状浆料均匀刮入 5 cm×8 cm 的铜网集流体中, 在 50℃ 烘箱中处理 2 h, 取出后在 60 MPa 的压力下冷压制成锌负极片, 成品锌负极片上锌酸钙的净增质量为 3.0 g。正极采用购买烧结镍电极, 电解液为 6 mol/L KOH+1 mol/L LiOH 且为 ZnO 饱和溶液。将制好的锌负极电极片、Ni(OH)₂ 正极片及隔膜组装成 AAA 型电池, 正、负极容量比为 1:2。

1.4 试样表征与测试

利用 X 射线衍射仪(FMPYREAN PANALYTICAL)分析所制备的锌酸钙和锌铝水滑石物相组成、纯度及晶体结构。利用 VERSA-3D 扫描电镜(SEM)观察锌酸钙和锌铝水滑石的形貌和分布情况。

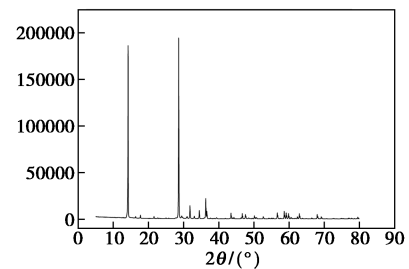
利用 CT2001A 型 LAND 电池测试系统对组装好的模拟电池进行测试。按 0.1 C 充电 12 h, 静置 5 min, 然后以 0.1 C 放电至 1.0 V 的活化制度进行 3 次活化, 最后以 0.2 C 充电 6 h、0.2 C 放电至 1.2 V 充放电制度进行锌电极性能测试。利用瑞士万通 PGSTAT302N 型电化学工作站对锌电极进行

极化曲线和电化学阻抗谱测试, 极化曲线扫描范围 -1.5 ~ -1.0 V, 扫速为 10 mV/s, 辅助电极为铂电极, 参比电极为饱和甘汞电极, 电解液为 6 mol/L KOH+1 mol/L LiOH 的 ZnO 饱和溶液。

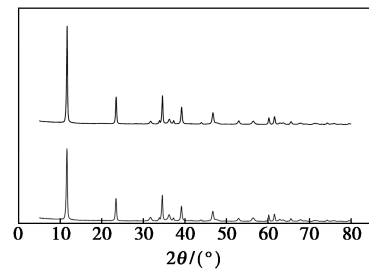
2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

Ca(OH)₂·2Zn(OH)₂·2H₂O 和锌铝水滑石的 X 射线粉末衍射谱图如图 1 所示。



(a) 锌酸钙样品



1—水热法; 2—共沉淀法

(b) 锌铝水滑石样品

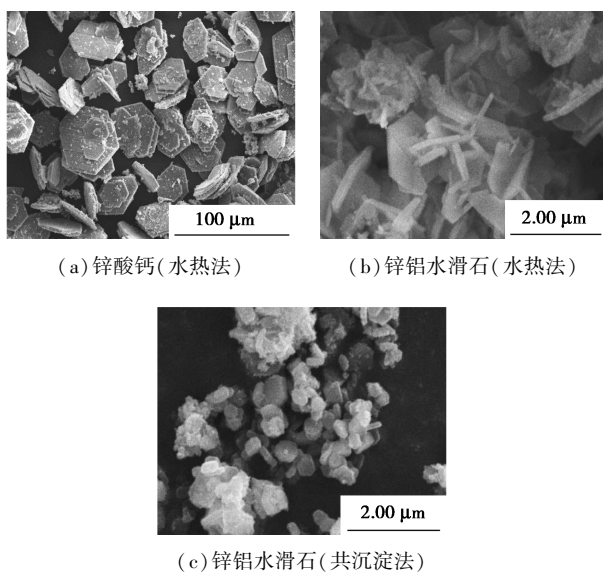
图 1 锌酸钙、锌铝水滑石颗粒的 X 衍射图

由图 1(a) 可以看出, 在 2θ 为 14、28.6° 附近处出现强衍射峰, 且衍射峰的峰形尖且窄, 均匀性良好且基地线低而稳, 与锌酸钙标准图谱对照, 分别对应于锌酸钙 {200}、{100} 晶面, 表明所制备的样品为锌酸钙, 且具有良好的晶体结构。由图 1(b) 可以看出, 锌铝水滑石的衍射峰出现在 2θ 为 11.77、23.43、34.66、60.07° 附近处, 与锌铝水滑石标准图谱对照, 分别对应于锌铝水滑石的 {002}、{004}、{426}、{110} 晶面。水热法合成的水滑石衍射峰比共沉淀法合成的衍射峰尖锐, 峰值大, 说明水热法合成的锌铝水滑石结晶度较好, 晶体结构较好。

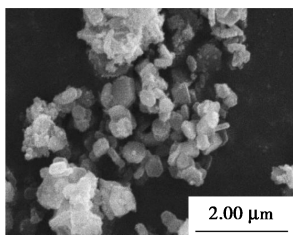
2.2 SEM 分析

水热法制备的锌酸钙颗粒及水热法和共沉淀法制备的锌铝水滑石颗粒的 SEM 图如图 2 所示。

由图 2(a) 可以看出, 水热法制备的锌酸钙样品呈规则的片状六边形结构、表面光滑、分散均匀、厚度均匀; 由图 2(b) 和图 2(c) 可以看出, 水热法制备



(a) 锌酸钙(水热法) (b) 锌铝水滑石(水热法)



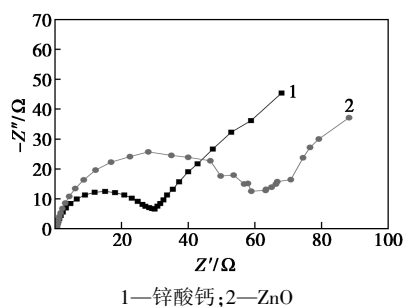
(c) 锌铝水滑石(共沉淀法)

图 2 锌酸钙和锌铝水滑石样品的 SEM 图

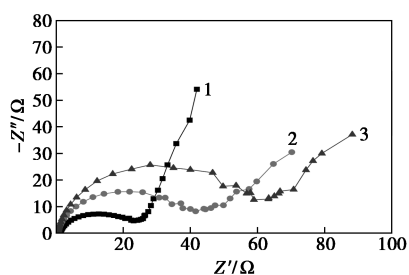
的锌铝水滑石样品呈六边形片状结构、表面光滑、分散均匀,每片水滑石的厚度比共沉淀法制备的锌铝水滑石的厚度薄。共沉淀制备的水滑石也呈六边形片状结构,但厚度较厚,分散不均匀,且有较为严重的团聚现象。

2.3 锌酸钙电极、锌铝水滑石电极和氧化锌电极的交流阻抗测试分析

锌酸钙、锌铝水滑石和氧化锌的交流阻抗图如图 3 所示。



1—锌酸钙;2—ZnO
(a) 锌酸钙和氧化锌交流阻抗图



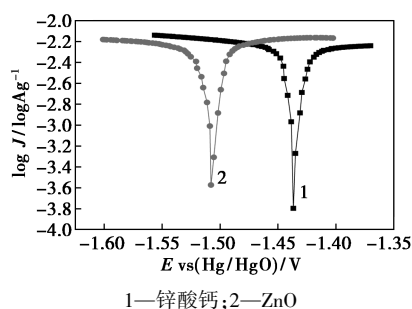
1—水热法制备的锌铝水滑石;2—共沉淀法制备的锌铝水滑石;
3—普通 ZnO
(b) 锌铝水滑石和氧化锌交流阻抗图

图 3 锌酸钙、锌铝水滑石和氧化锌的交流阻抗图

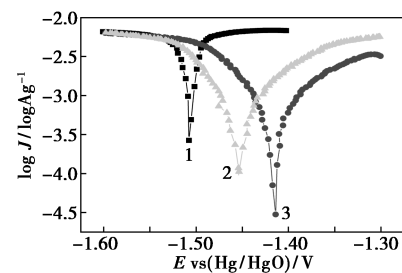
在交流阻抗图中,电容半径越大,电荷传递阻抗(R_{ct})越大,电化学反应就越困难,会导致电化学反应增加。由图 3 中可以看出,锌酸钙电极及水热法、共沉淀法制备的锌铝水滑石电极和氧化锌电极的电荷传递阻抗(R_{ct})分别为 24.1、21.8、38.4、57.1 Ω ,即锌酸钙和锌铝水滑石的内阻均小于氧化锌的内阻,说明锌酸钙和锌铝水滑石的电荷更容易传递,反应速率更快。锌酸钙和锌铝水滑石相比,水热法制备的锌铝水滑石相较锌酸钙和共沉淀法制备的锌铝水滑石具备更小的电荷传递阻抗,即水热法制备的水滑石具有更好的电荷传递能力,这与图 2(b)、图 2(c)中的分析结果一致。

2.4 锌酸钙电极、锌铝水滑石电极和氧化锌电极的 Tafel 曲线分析

水热法制备的锌酸钙和氧化锌及锌铝水滑石和氧化锌的耐蚀性能测试结果如图 4 所示,Tafel 曲线分析参数如表 1 所示。



1—锌酸钙;2—ZnO
(a) 锌酸钙和氧化锌电极塔菲尔曲线



1—水热法制备的锌铝水滑石;2—共沉淀法制备的锌铝水滑石;
3—普通 ZnO
(b) 锌铝水滑石和氧化锌电极塔菲尔曲线

图 4 锌酸钙电极、锌铝水滑石电极和氧化锌电极的塔菲尔曲线

根据腐蚀电流密度和电极电位之间的关系:

$$j_{corr} = j_{o,c} \exp\left\{ \frac{(E_{e,c} - E_{e,a})}{(\beta_a - \beta_b)} \right\}$$

式中: j_{corr} 为腐蚀电流密度; $j_{o,c}$ 为交换电流密度; $E_{e,c}$ 和 $E_{e,a}$ 分别为阴极和阳极的电极电位。

在保持其他参数不变的情况下, $E_{e,c}$ 和 $E_{e,a}$ 的电位差越大,从而导致腐蚀电流密度趋于稳定。

表 1 锌酸钙电极、锌铝水滑石电极和氧化锌电极

试样	腐蚀电位、腐蚀电流			
	$E_{\text{corr}}/$ V	$I_{\text{corr}}/$ ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)	$b_a/$ ($\text{mV}\cdot\text{dec}^{-1}$)	$b_c/$ ($\text{mV}\cdot\text{dec}^{-1}$)
锌酸钙	-1.480	4.296	298.210	299.270
共沉淀法制备的 锌铝水滑石	-1.482	4.851	435.520	659.160
水热法制备的 锌铝水滑石	-1.532	4.646	624.370	426.800
氧化锌	-1.506	4.995	298.430	502.110

由图 4 可以看出, 锌酸钙和锌铝水滑石电极的腐蚀电位正移, 表示锌酸钙和锌铝水滑石相较于氧化锌均具有较好的耐腐蚀性能, 水热法制备的锌铝水滑石耐腐蚀性能更强。从表 1 中可以看出, 锌酸钙、水热法和共沉淀法制备的锌铝水滑石、氧化锌的腐蚀电流分别为 4.296、4.646、4.851、4.995 mA/cm^2 , 一般腐蚀电流越大, 电极被腐蚀的速度越快。无论锌酸钙还是锌铝水滑石的耐腐蚀性能均强于氧化锌, 其中锌酸钙具有更好的耐腐蚀性能。

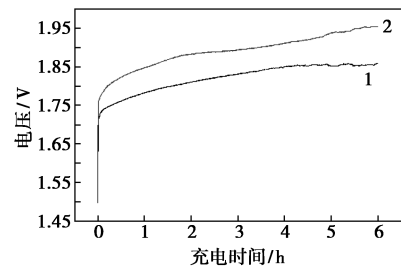
2.5 锌酸钙、锌铝水滑石和氧化锌电极材料的充放电性能分析

常规水热法制备的锌酸钙和氧化锌的锌电极在第 20 次的倍率充放电曲线如图 5(a)、图 5(b) 所示, 水热法、共沉淀法制备的锌铝水滑石和氧化锌的锌电极在第 20 次的倍率充放电曲线如图 5(c)、图 5(d) 所示。

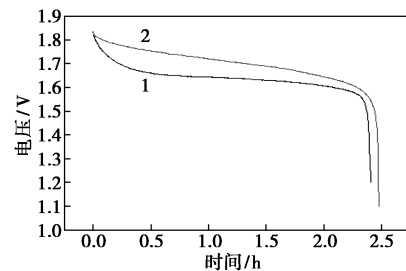
由图 5(a) 和图 5(c) 可以看出, 锌酸钙和锌铝水滑石的充电平台都比氧化锌低。其中锌酸钙充电电压平台最低, 充电平台效率越低, 越有利于抑制充电过程中氢气的析出, 提高充电效率和负极活性物质的利用率, 即锌酸钙可以很好地提高充电效率, 由图 5(b) 和图 5(d) 可以看出, 锌酸钙和锌铝水滑石的放电平台均比氧化锌高, 一般放电平台越高, 电池的放电容量越大, 电池的功率和能量密度越高, 电池在放电过程中的性能越好。说明锌酸钙和水热法制备的锌铝水滑石作为负极材料的锌镍电池在放电过程中性能较好。

2.6 不同材料的充放电循环曲线分析

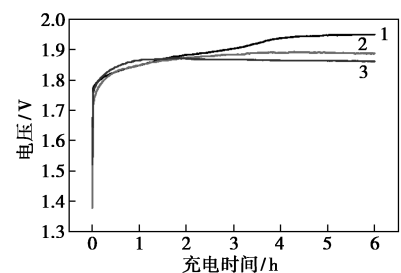
ZnO、水热法制备的锌酸钙的锌电极及锌铝水滑石电极以 0.2 C 充放电的前 40 次循环曲线如图 6 所示。

1— $\text{Ca}(\text{OH})_2\cdot\text{Zn}(\text{OH})_2$; 2— ZnO

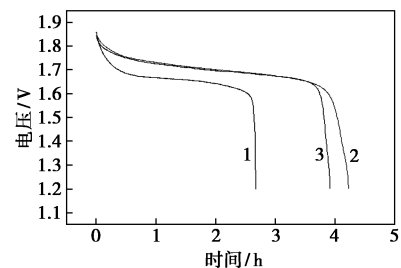
(a) 锌酸钙和氧化锌电极第 20 次充电曲线

1— ZnO ; 2— $\text{Ca}(\text{OH})_2\cdot\text{Zn}(\text{OH})_2$

(b) 锌酸钙和氧化锌电极第 20 次放电曲线

1— ZnO ; 2—共沉淀法水滑石; 3—水热法水滑石

(c) 锌铝水滑石和氧化锌电极第 20 次充电曲线

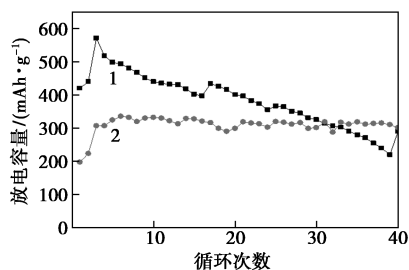
1—普通 ZnO ; 2—水热法锌铝水滑石; 3—共沉淀法锌铝水滑石

(d) 锌铝水滑石和氧化锌电极第 20 次放电曲线

图 5 锌酸钙、锌铝水滑石和氧化锌电极第 20 次充放电曲线

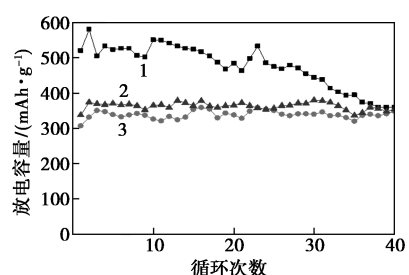
由图 6 可以看出, 前 3 次循环呈上升趋势是由于前 3 次属于电极活化过程, 前 30 次循环氧化锌电极比容量高于锌酸钙和锌铝水滑石, 这是因为锌酸钙和锌铝水滑石的理论比容量低于氧化锌。经过 40 次放电循环后, 锌酸钙、水热法和共沉淀法制备的锌铝水滑石及普通氧化锌的容量保持率分别为 86.28%、81.4%、79% 和 54%。说明锌酸钙和锌铝

水滑石作为活性物质运用于锌镍电池锌电极比氧化锌作为活性物质的容量保持率高,且锌酸钙的容量保持率最高。



1—锌酸钙;2—ZnO

(a) 锌酸钙和氧化锌电极充放电循环曲线



1—普通 ZnO;2—共沉淀法制备的锌铝水滑石;

3—水热法制备的锌铝水滑石

(b) 锌铝水滑石和氧化锌电极充放电循环曲线

图 6 锌酸钙、锌铝水滑石和氧化锌电极的充放电循环曲线

3 结论

通过常规水热法制备的锌酸钙及水热法、共沉淀法制备的锌铝水滑石作为活性物质的锌电极,与氧化锌为活性物质的锌电极在锌镍电池的应用研究进行比较,得到以下结论:

(1)通过 XRD、SEM 对样品进行分析,所合成的锌酸钙样品形貌规则,呈六边形片状结构,分散更均匀;水热法制备的锌铝水滑石结晶度更好、形貌规则、分散更均匀、粒度更细小。

(2)电化学工作站测试结果表明,锌酸钙腐蚀电流比锌铝水滑石及氧化锌低,说明锌酸钙耐蚀性更强。锌铝水滑石的电化学反应电荷传递阻抗较锌酸钙和氧化锌的都要低,说明锌铝水滑石电荷更容易传递,化学反应速率更快。

(3)充放电性能测试结果表明,锌酸钙作为活性物质的锌电极充电平台比锌铝水滑石的锌电极及氧化锌的锌电极都低;而在放电平台中,锌酸钙和水热法制备的锌铝水滑石的锌电极是相同的,均比氧

化锌电极高,而经过 40 次充放电循环后,锌酸钙的容量保持率最高为 86.28%。

参考文献

- [1] 郭炳焜,李新海,杨松青.化学电源电池原理及制造技术[M].长沙:中南工业大学出版社,2000:86-87.
- [2] 贺红梅,杨占红,迟伟伟,等.锌镍电池用包覆氧化铜的氧化性能[J].电池,2011,41(2):101-103.
- [3] Yuan Y F, Tu J P, Wu H M, et al. Effect of ZnO nanomaterials associated with $\text{Ca}(\text{OH})_2$ as anode material for Ni-Zn batteries [J]. Journal of Power Sources, 2006, 159(1):357-360.
- [4] 李景威,杨占红,谷鹏,等. MgO 添加剂对 Zn-Ni 蓄电池负极性能的影响[J]. 电池工业, 2009, 14(1):31-33.
- [5] Wang S, Yang Z, Zeng L. Effect of surface modification with $\text{In}(\text{OH})_3$ on electrochemical performance of calcium zincate [J]. Journal of The Electrochemical Society, 2008, 156(1):A18-A21.
- [6] Yuan Y F, Li Y, Tao S, et al. Preparation and electrochemical performance of nanosized Bi compounds-modified ZnO for Zn/Ni secondary cell [J]. Electrochimica Acta, 2009, 54(26):6617-6621.
- [7] Yan L I, Guo S Y, Chen H L, et al. Preparation and electrochemical performance of nanosized $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{BiO}$ compounds-coated ZnO for Ni/Zn secondary battery [J]. Journal of Zhejiang Sci-Tech University, 2010, 27(2):259-263.
- [8] 李景威,杨占红,谷鹏,等. MgO 添加剂对 Zn-Ni 蓄电池负极性能的影响[J]. 电池工业, 2009, 14(1):31-33.
- [9] 徐松,杨长春,张兵兵,等. ZnO 表面包覆 $\text{In}(\text{OH})_3$ 的制备及电化学性能[J]. 电源技术, 2009, 33(11):985-988.
- [10] 袁国辉,褚德威,孔凡涛,等. 碱锰电池中锌合金粉的电化学性能[J]. 电池, 2003, 33(2):87-89.
- [11] Palagyi T Z. Investigation on the silver-zinc storage battery with radioactive $\text{Ag}110$ isotope [J]. J Electrochem Soc, 1961, 108(3):201-203.
- [12] 杨占红,王升威,曾利辉,等. 化学合成法制备锌镍电池负极材料锌酸钙[J]. 中南大学学报:自然科学版, 2008, 39(5):918-922.
- [13] Goodkind D, West L. The North Korean famine and its demographic impact [J]. Population & Development Review, 2001, 27(2):219-38.
- [14] Zhu L Q, Zhang H, Li W P, et al. New modification procedure of zinc powder in neodymium nitrate solution for improving the electrochemical properties of alkaline zinc electrodes [J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2009, 70(1):45-54.
- [15] 杨斌. 锌铝水滑石纳米复合材料的制备及其在锌镍电池中的应用研究[D]. 长沙:中南大学, 2014:18-22.
- [16] 王瑞娟. 锌镍二次电池新型负极活性物质的研究[D]. 长沙:中南大学, 2014:5-10.
- [17] 顾赛君. 锌镍电池氧化锌基负极材料的制备及电化学性能[D]. 杭州:浙江工业大学, 2012:2-17. ■