

2005-02-28

Calcium Zincate Prepared by Ball Mill Method

Sheng-xian LI

Shuan-bao TIAN

Shao-shan ZHU

Recommended Citation

Sheng-xian LI, Shuan-bao TIAN, Shao-shan ZHU. Calcium Zincate Prepared by Ball Mill Method[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2005 , 11(1): 72-76.

DOI: 10.61558/2993-074X.1617

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol11/iss1/14>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

球磨法制备锌酸钙研究

李升宪*, 田拴宝, 朱绍山

(武汉大学化学与分子科学学院, 湖北 武汉 430072)

摘要: 应用球磨法制备锌酸钙, 并研究制备过程的影响因素. XRD, TG-DTA 等测试表明, 合成的锌酸钙化学组成为 $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. 粉末微电极和模拟电池实验显示该材料具有良好的循环可逆性.

关键词: 锌酸钙; 二次锌电极; 可充电池; 材料合成

中图分类号: TM911.17

文献标识码: A

锌是一种较理想的电池负极材料, 具有较负的电极电位, 无毒性, 成本低廉等优点, 目前已广泛用于一次电池. 但以锌作为二次电池负极材料, 还存在着诸多问题, 其中最主要的是电极容易失效, 循环寿命不长, 原因即在 Zn 的放电产物于碱液中的溶解度较大, 导致充放电过程易产生枝晶和形变. 对此, 人们尝试了许多解决方法, 如于电解液中加入 KF , K_3BO_3 , K_3PO_4 等物质以降低放电产物的溶解度^[1,2], 往电极添加 PbO , In_2O_3 , $\text{In}(\text{OH})_3$, Bi_2O_3 或 TiO_2 等, 通过改变电流的分配来减缓枝晶和形变^[3,4], 选用优良的隔膜阻止枝晶的穿透和锌酸盐的传递^[5] 等等. 其中又以于电极中添加 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 较为有效^[6,7], 其依据是充放电过程中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 与 $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ 反应形成溶解度更小的 $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 抑制了 $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ 的迁移, 从而增加电极的稳定性, 并提高电极的循环寿命. 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.

球磨法是一种制备超细颗粒的常见方法. 它利用介质和物料之间的相互研磨和冲击使物料颗粒粉碎. 锌酸钙的常规合成法是化学合成法, 它是由氧化锌和氢氧化钙在搅拌下发生反应生成的. 采用球磨法代替传统化学方法的优点是, 粉碎过程会由于表面能的增大和表面物理化学性质的变化而大

大缩短反应时间.

1 实验

1.1 锌酸钙制备

按化学计量比称取 ZnO 和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 转移至一塑料瓶中, 加入一定量的反应介质 (H_2O 或 KOH 溶液), 安放若干颗玛瑙珠, 于室温下进行滚动球磨 (转速约 75 r/min) 一段时间, 然后过滤, 洗涤, 干燥 (温度 70~80 °C), 密封保存备用.

1.2 粉末微电极实验装置

工作电极为待测的粉末微电极, 对电极为大面积的镍片, 参比电极为 HgO/Hg 电极, 隔膜材料为两层 FS2225, 电解液为 20% KOH 溶液. 粉末微电极制作不需添加粘结剂、导电剂和活化剂, 也不需要采取热压和烧结工艺, 避免了添加物和制造过程中带来的影响因素, 因此测试数据更接近材料的真实性. 为减少电解液的用量以避免锌酸钙的流失, 同时保证参比电极与电解液的良好接触, 使用了如图 1 所示的实验装置.

1.3 XRD 分析

Shimadzu XRD-6000 粉末衍射仪, CuK α , 管压 40 kV, 管流 30 mA.

1.4 TG-DTA 测试

WCT-1A 型微机差热天平 (北京光学仪器厂), 升温速率 10 °C/min.

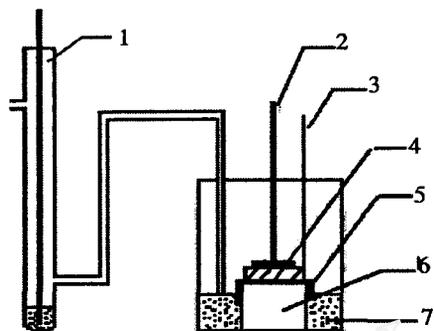


图 1 粉末微电极实验装置示意

Fig 1 The experiment device of powder microelectrode

1) reference electrode, 2) microelectrode, 3) nickel electrode, 4, 5) separator, 6) plastic mat, 7) electrolyte

1.5 模拟电池充放电实验

将制备的 $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 按一定比例与 PbO , 微晶纤维素, 石墨, 十二烷基苯磺酸钠等混合均匀, 加入 3% 的 PTFE 乳液, 调浆, 碾膜, 压在铜集流体上制成负极, 然后用 CN-2000 聚丙烯微孔隔膜 (上海原子能研究所提供) 包覆两层. 正极为烧结镍电极, 用 FS2225 隔膜包覆两层. 将负极夹在两片正极之间 (正极容量过量) 组成模拟电池装入镀镍钢壳中, 加入少量 ZnO 饱和的 20% KOH 溶液, 用多层复合塑料密封后进行充放电循环测试, 充放电制度为: 以 0.2 C 充电 3h (限制电压 2.15 V), 静置 10 min, 再以 0.3 C 放电至 1.5 V, 实验数据由计算机自动采集记录.

2 结果与讨论

2.1 锌酸钙合成条件

1) 介质的影响

图 2 分别示 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (a) 和 ZnO (b) 粉以及 ZnO 和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 混合物在 H_2O (c) 或 20% KOH (d) 介质中经球磨 2 d (天) 后, 合成样品的 XRD 粉末衍射图. 如图可见, a, b, c, d 各谱线均在 $2\theta = 14^\circ$ 和 28° 处出现了两个新的强衍射特征峰. 说明不论是以 20% KOH 或以 H_2O 作介质, 其合成反应均生成了新的物质, 其中 c, d 两谱线形状又十分相似, 故可确认该两体系生成的是同一种物质. 经计算, 上述两特征峰的 d 值分别为 0.625 和 0.312, 对照标准衍射图谱可知, 与该峰对应的物质当为

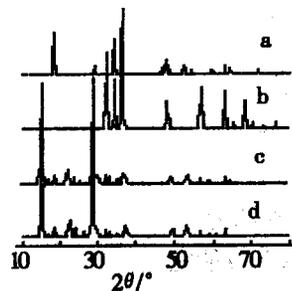


图 2 氢氧化钙 (a), 氧化锌 (b) 和以水或 20% KOH 作介质球磨法合成的锌酸钙样品 (c, d) 的 XRD 分析

Fig 2 XRD patterns of the $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (a), ZnO (b) and the calcium zincate sample (c, d) prepared by ball mill method in H_2O and KOH (20% by mass), respectively

$\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. 以上表明, 无论介质是 20% KOH 或者 H_2O , ZnO 和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 经充分球磨后均可生成锌酸钙, 反应如下:

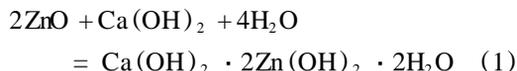


表 1 列出图 2 c, d 谱线衍射峰的强度及其相对强度. 不难看出, 两谱线各峰的强度也还存在一些差别, 也就是对同一 d 值衍射峰, d 谱的峰强度均比 c 谱的大, 特别是 $d = 0.625$ 和 $d = 0.312$ 的 (100) 和 (200) 两峰, 前者的峰强度更比后者的大, 这意味着以 20% KOH 作介质反应产生的锌酸钙晶体, 其数量要比以 H_2O 为介质的多. 况且, 生成的锌酸钙在 (200) 和 (100) 面具有更高的择优取向. 因此, 尽管从反应式看, KOH 并不参与反应, 但在反应过程中 KOH 仍对锌酸钙晶体的生长产生一定影响.

表 1 图 2 谱线 c, d 各衍射峰的强度和相对强度比较

Tab 1 Comparison between the XRD patterns of c and d as Fig 2

hkl (S G)	d/nm	c pattern		d pattern	
		$I(\text{counts})$	I/I_1	$I(\text{counts})$	I/I_1
100 (P)	0.625	968	64	3553	92
011 (P)	0.502	279	18	311	8
120 (P)	0.412	269	18	288	7
021 (p)	0.393	156	10	148	4
121 (P)	0.357	109	7	120	3
200 (P)	0.312	1509	100	3854	100
131 (P)	0.288	371	25	368	10
220 (P)	0.272	155	10	197	5
211 (P)	0.246	275	18	388	10

2) 反应时间的影响

图 3 是 ZnO 和 Ca(OH)₂ 在 20% KOH 溶液中球磨不同时间所得样品的 XRD 图谱. 如图可见, 球磨 6 h 以上, 产物的衍射谱线都很一致, 峰的强度也比较接近, 表明生成的仍是同一种物质即锌酸钙. 按文献 [8] 介绍的化学合成法, 须在 40 ~ 80 下经历 48 ~ 72 h 方能完成反应. 而本文的球磨法, 在以 20% KOH 溶液作介质的条件下, 只需要 6 h 就可制得锌酸钙, 大大缩短了反应时间, 而且反应是在室温下进行的, 简化了实验设备.

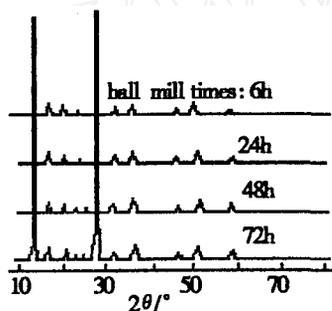


图 3 ZnO 和 Ca(OH)₂ 在 20% KOH 溶液中球磨不同时间所得锌酸钙样品的 XRD 谱

Fig 3 XRD patterns of the calcium zincate sample prepared from ZnO and Ca(OH)₂ under different ball mill times in 20% KOH solution

2.2 热分析

图 4 分别给出氧化锌与氢氧化钙混合物和纯锌酸钙的 TG-DTA 测试结果, 混合物系 ZnO 和 Ca(OH)₂ 按 2:1 (摩尔比) 干粉球磨 48 h 制得. 如图可见, 锌钙混合物 (图 4a) 在 420 至 480 之间出现第一失重区, 失重率为 6.5%, 相应的 DTA 图上也显示一吸热峰. 如按锌钙混合物之 Ca(OH)₂ 热分解 (生成 H₂O 和 CaO) 失重计算, 其理论失重



图 4 氧化锌-氢氧化钙混合物 (a) 和锌酸钙 (b) 的热分析曲线

Fig 4 Thermal analysis curves of the ZnO-Ca(OH)₂ mixture (a) and the calcium zincate (b)

率为 7.6%, 此值与上述实验值甚接近, 表明该样品的初始失重是由 Ca(OH)₂ 受热分解引起的. 随后在 600 出现一个缓慢倾斜的失重台阶, 料想是由于 CaO 和 ZnO 部分失氧造成的.

图 4b 示明, 锌酸钙的热分析曲线与锌钙混合物 (图 4a) 的明显不同. 其于 60 至 90 之间显示一个微弱的失重区, 这是由于样品未充分干燥游离水蒸发造成的. 在 120 至 230 之间又出现一较大的失重区, 失重率为 19.7%. 420 至 480 之间出现第 3 个失重区, 失重率为 3.87%, 后两热失重区均于 DTA 曲线出现相应的吸热峰 (见图 4b). 此外在 600 处还有一缓慢倾斜的失重台阶. 若从锌酸钙的化学组成 Ca(OH)₂ · 2Zn(OH)₂ · 2H₂O 看, 则包括结晶水脱除以及 Zn(OH)₂ 分解 (失水) 计算其理论失重率当为 23.38%, 此比相应的第 1 和第 2 失重区的失重率之和略高, 若再计入 Ca(OH)₂ 受热分解的失重率 5.84%, 理论值也略高于第 3 个失重区的失重率. 考虑到热分解后的样品含有游离水, 以及未反应完全的 ZnO 和 Ca(OH)₂ 都会使测试结果偏低, 同时仪器测量也会造成部分误差. 根据本样品出现第 3 和第 4 个失重台阶与锌钙混合物失重台阶的温度区 (图 4a) 十分接近, 结合 XRD 的分析, 可认为该锌酸钙的化学组成应是 Ca(OH)₂ · 2Zn(OH)₂ · 2H₂O.

2.3 粉末微电极实验

图 5 分别给出 ZnO 和锌酸钙粉末微电极于 20% KOH 溶液中的循环伏安曲线. 此际, 对电极为镍片, 参比电极为 HgO/Hg 电极, 扫描范围 -1.6 V 至 -1.2 V, 扫速 50 mV/s. 该锌酸钙为 ZnO 和 Ca(OH)₂ 于 20% KOH 溶液中经球磨 1 d 制得. 即如图 5b 所见, 锌酸钙分别在 -1.44 V 处和 -1.30 V 处出现阴极峰和阳极峰, 较之 ZnO 阴、阳极峰电位 (-1.42 V 和 -1.32 V), 分别负移 20 mV 和正

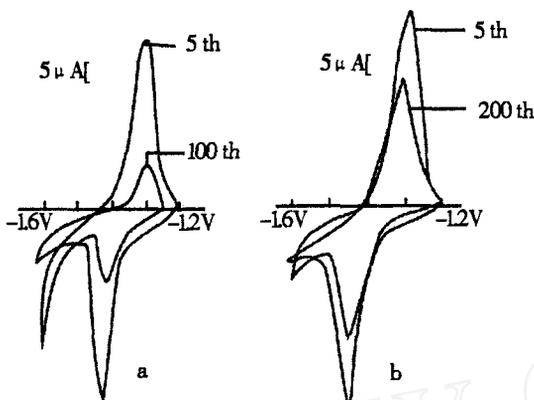


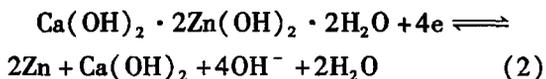
图 5 氧化锌 (a)和锌酸钙 (b)的粉末微电极于 20% KOH 溶液中的循环伏安曲线

Fig 5 Cyclic voltammetric curves of powder microelectrode for the ZnO (a) and calcium zincate (b) in 20% KOH solution

移 20 mV. 这表明前者得失电子的能力比后者稍差,故以锌酸钙制备的电极将比 ZnO 电极的极化则要稍大.此外,两者均在 -1.6 V 处出现析氢阴极峰,可见此二电极材料于充电过程中都存在析氢问题.但从它们的阴阳极曲线都比较对称看,则表明两者均具有较好的可逆性,都可作为电极材料.又因为它们在 KOH 溶液中均有一定的溶解度,随着循环的次数增加充电过程析氢会越来越严重,放电容量也会出现衰减.由图 5 可看出,氧化锌于扫描 100 周时,其阴阳极峰电流已降至第 5 周时的 35% 左右,而析氢电流则是第 5 周时的 2.4 倍.在 KOH 溶液中锌酸钙具有的溶解度比氧化锌小得多,因而显示出了更好的循环性能,其 200 周时的阴阳极峰电流还可以达到第 5 周时的 80%,而析氢电流比第 5 周的只稍有增加.可见,采用锌酸钙作二次锌电极材料,不仅可以提高电极的循环寿命,而还可在一定程度上抑制电极的析氢速率.

2.4 模拟电池充放电性能

以锌酸钙作主体活性材料制备的锌电极,其电极反应如式 (2) 所示.



依上式计算,该物的理论比容量为 348 mAh/g 图 6 示出以球磨合成的锌酸钙作负极,组成锌镍模拟电池的充放电循环次数随比容量变化关系.由图可

见,循环 5 周后,材料的比容量已至 185mAh/g 左右,达到理论容量的 53%,充放电效率为 89%,此后基本保持稳定,至 100 周时容量仍有 183mAh/g,没有明显的下降趋势.

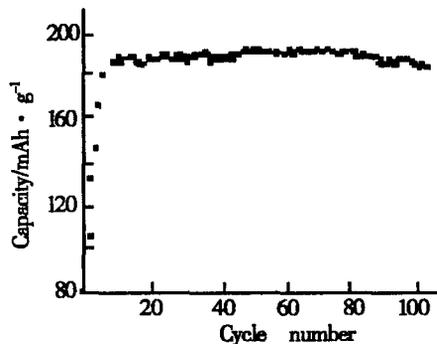


图 6 以球磨法合成的锌酸钙作负极组成锌镍模拟电池循环次数随比容量变化关系

Fig 6 Relation between the cycle numbers and specific capacity for Zn/NiDOH simulated battery by composed calcium zincate as anode which synthesized ball mill method

3 结 论

无论介质是 20% KOH 溶液或者 H₂O, ZnO 和 Ca(OH)₂ 经充分球磨后均可生成锌酸钙样品,但两种样品的粉末衍射图谱峰强度还是存在一定差别.当以 20% KOH 溶液作介质时,球磨 6h 即可制得锌酸钙样品,大大缩短了常规方法合成锌酸钙所需的时间. XRD 和热分析证实,由这种方法合成的锌酸钙的化学组成为 Ca(OH)₂ · 2Zn(OH)₂ · 2H₂O. 锌酸钙粉末微电极和模拟电池充放电实验均表明,球磨合成的锌酸钙样品具有较好的循环可逆性,能提高二次锌电极的性能.

参考文献 (References):

- [1] Roy F Thomson, Eric J Carlson Properties of alternate electrolytes for secondary zinc batteries[J]. J. Electrochem. Soc., 1980, 127(7): 1 448 ~ 1 455.
- [2] Chen Jem-shing, Frank R McLamon, Elton J Cairns 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, Kalignan G, Vasudevan T. Studies with porous zinc electrodes with additives for secondary alkaline batteries [J]. *J. Power Sources*, 1998, 75: 90 ~ 100.
- [5] Sato Y, Kauda M, Niki H, et al. Long life sealed nickel-zinc cell using a new separator [J]. *J. Power Sources*, 1983, 9: 147 ~ 159.
- [6] Frank R McLammon, Elton J Cairns. The secondary alkaline zinc electrode [J], *J. Electrochem. Soc.*, 1991, 138(2): 645 ~ 664.
- [7] Jain R, Alder T C, McLammon F R, et al. Development of long-lived high-performance zinc-calcium/nickel oxide cell [J]. *J. Applied Electrochemistry*, 1992, 22: 1 039 ~ 1 048.
- [8] Charkey, Allen, Coates, et al. Calcium-zincate electrode for alkaline batteries and method for making same [P]. US Patent 5863676, 1999.

Calcium Zincate Prepared by Ball Mill Method

LI Sheng-xian^{*}, TAN Shuan-bao, ZHU Shao-shan

(College of Chemistry and Molecular Science, Wuhan University, Wuhan 430072, China)

Abstract: Calcium zincate was prepared by ball milling method and the factors that influence its synthesis were investigated. The composition of the compound was $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, which was verified by XRD and TG-DTA methods. The results of powder microelectrode and in simulated batteries showed that the material had excellent cyclic performance.

Key words: Calcium zincate, Secondary zinc electrode, Rechargeable battery, Material synthesis