



锌负极材料锌酸钙的晶体形貌和物化性质研究

金达莱 岳林海* 徐铸德
(浙江大学化学系, 杭州 310027)

关键词: 锌酸钙; TG-DTA; XRD; SEM

中图分类号: O611.4

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2005)02-0265-05

Morphology and Physical Properties of Calcium Zincate

JIN Da-Lai YUE Lin-Hai* XU Zhu-De

(Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Abstract: Polymorphic calcium zincate has been successfully synthesized in alkaline solution at various concentrations as well as at different temperatures. SEM images indicated that the concentration of the alkaline solution affected significantly the morphology of the calcium zincate crystal. Calcium zincate crystalline changed from regular parallelogram to unregular small crashed grains at a higher alkali concentration. And hexagonal calcium zincate crystal was obtained at higher reaction temperature. The stoichiometric composition for calcium zincate was $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot (2n-2)\text{H}_2\text{O}$ as analyzed by TG, where n decreased with the increase of the alkaline concentration. XRD analysis showed that the temperature affected differently the growth of each face of the crystal, which led to the hexagonal shape of calcium zincate crystal.

Key words: calcium zincate; TG-DTA; XRD; SEM

0 引 言

碱性可充锌基电池因其具有能量密度高、无环境污染而引起人们的广泛重视。上世纪 70 年代掀起了二次锌电极研究的热潮。但电极材料的形变、枝晶等问题依旧影响了锌电极的开发利用。1985 年人们首次在锌负极材料中发现物质锌酸钙, 并发现锌酸钙的加入不但对电池负极的各种不利因素都有所改善, 还有助于电池寿命的延长。此后关于锌酸钙的研究着重于其部分理化性质的确认^[1]、动力学参数的计量^[2-5], 但也有锌酸钙的电性质研究^[6]。人们普遍认为, 锌酸钙对于碱性锌电池性能显而易见的改善是由于它将溶液中的氧化锌结合为相对稳定的固相,

明显地降低氧化锌的溶解度, 从而缓解了电池在充放电过程中活性物质在电极表面重新分布而导致的电极变形, 以及充电过程中的枝晶产生。

在无机晶体材料的应用过程中, 人们发现材料的特殊晶型、形貌、尺寸等性质与其应用性能之间有着密切关系。而多形无机材料的研究成为近年来无机合成化学领域的热点。Wang 等人^[2,3]研究发现 20% 碱浓度下锌酸钙的电性能最佳。而张春^[7]等报道锌酸钙的不同结晶取向产生不同形貌, 显示不同的电性能。王晓丹等人发现球磨后的锌酸钙不规则平行四边形晶体表现出更好的电性能^[8]。因此, 锌酸钙晶体形貌与其在电池中的应用性能具有密切相关性, 而关于锌酸钙晶体不同形貌的研究报道较为少见。

收稿日期: 2004-07-05。收修改稿日期: 2004-10-03。

*通讯联系人。E-mail: ylh@mail.hz.zj.cn

第一作者: 金达莱, 女, 27 岁, 博士在读; 研究方向: 无机合成化学。

本文研究发现不同碱浓度和反应温度条件下形成的锌酸钙晶体具有不同的外观形貌,并对不同形貌的锌酸钙进行了理化性质的研究,为锌电极填充材料的选择提供一定的参考依据。

1 实验部分

1.1 制备

将 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (A.R. 10.0 g) 与 ZnO (A.R.) 以 1:2 物质的量之比加入 50 mL 蒸馏水中,在连续搅拌的条件下,控制不同的反应温度和加入不同物质的量浓度的 KOH 溶液使反应进行。反应时间 24 h。将反应产物洗涤至 pH 值约为 7, 80 °C 下干燥至恒重,过 100 目分样筛后保存。

室温下反应,对应反应碱浓度 0%, 5%, 10%, 20%, 30%, 40%, 将所得产物命名为 CZ-0%, CZ-5%, CZ-10%, CZ-20%, CZ-30%, CZ-40%。

在 5% 反应碱浓度下,对应反应温度 10 °C, 30 °C, 50 °C, 70 °C, 将所得产物命名为 CZ-10 °C, CZ-30 °C, CZ-50 °C, CZ-70 °C。

1.2 测试

热分析过程采用 WCT-1 型微机差热天平(氮气气氛)。升温速率 $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$, 载气流量 $20 \sim 30 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

X 衍射采用 X pert MPD 全自动衍射仪,功率为 $35 \text{ kV} \times 45 \text{ mA}$, 选用 $\text{Cu K}\alpha$ 辐射,采用定时阶梯扫描方式收集衍射峰型,阶宽 0.02° ,步速为 $1^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ 。 2θ 在 $10^\circ \sim 40^\circ$ 的范围内收集各衍射的峰形。

经喷金处理以增强样品导电性质,采用 AM-RAY 扫描电镜观察物质外部形貌。

2 结果与讨论

2.1 不同碱浓度条件下制备的锌酸钙形貌及性质研究

2.1.1 SEM 分析

图 1 的 SEM 照片显示:随着碱浓度的增高,所生成的锌酸钙晶体渐趋不完整。在同样放大倍数(500 倍)的条件下可看到:图 1a~c 中,即碱浓度为 0%~10% 条件下所制得的锌酸钙结晶呈现很完整的平行四边形形状,属单斜晶胞。特别是碱浓度为 5% 时的产物(见图 1b),各晶体的形状、大小、厚度都比较均匀。但图 1c 中开始出现一些不完整的晶体碎片。图 1d, 图 1e 中,晶体碎片数量明显增多;完整的平行四边形晶体数量减少,且尺寸相应变小,有部分类似六边形状的晶体出现。图 1f 中晶体呈不规则碎片状,相互堆积。

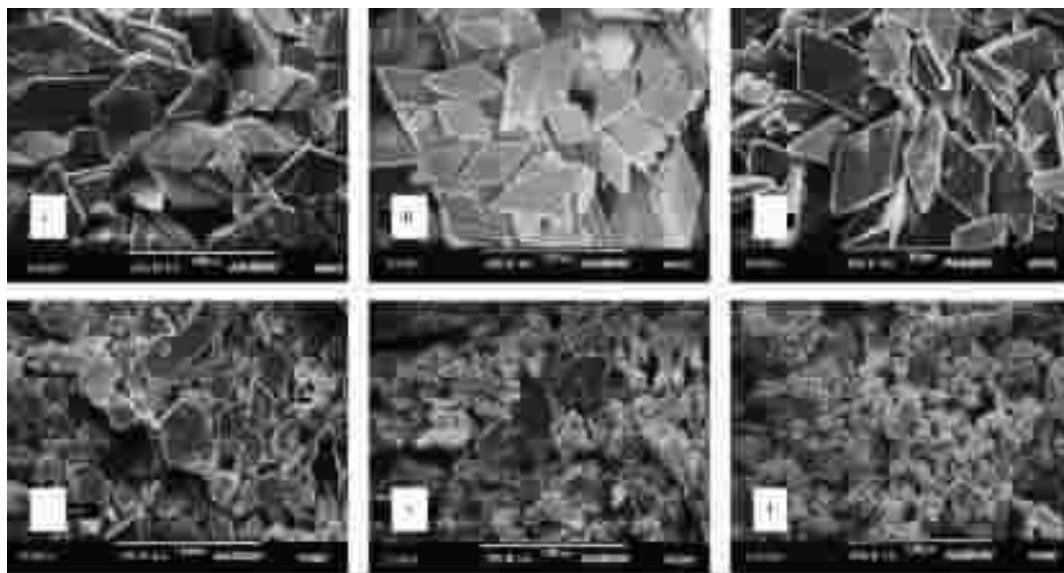


图 1 不同碱浓度下制备的锌酸钙的 SEM 照片

Fig.1 SEM images of calcium zincate

(a) CZ-0%; (b) CZ-5%; (c) CZ-10%; (d) CZ-20%; (e) CZ-30%; (f) CZ-40%

2.1.2 XRD 分析

将不同碱液浓度条件下制备的锌酸钙样品进行 X 射线粉末衍射,结果见图 2。各谱线在 2θ 为

14.14° 和 28.57° 附近均有一个强的衍射峰,对应了锌酸钙晶体 $\langle 100 \rangle$, $\langle 200 \rangle$ 晶面的特征吸收^[1,6]。由于晶体在这两个晶面上存在着择优取向,导致了同一

谱线中其它峰相对强度的削弱, 以及不同样品对应的同一特征衍射峰相对强度的差异; 对于不同样品, 其 $\langle 100 \rangle$, $\langle 200 \rangle$ 晶面特征吸收峰的相对强度之比略有差异。其中碱浓度为 40% 条件下生成的锌酸钙晶体, 其 $\langle 100 \rangle$, $\langle 200 \rangle$ 晶面特征吸收峰的相对强度较接近, 说明在这一晶体中 $\langle 200 \rangle$ 晶面的择优取向生长现象不明显, 与 SEM 照片中的碎片外形相吻合。

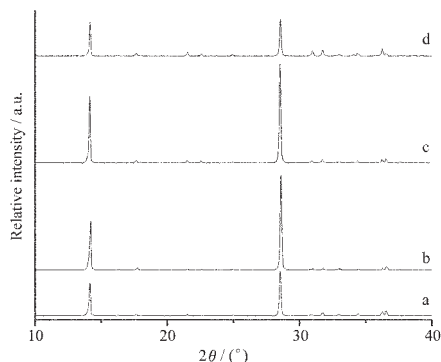


图2 不同碱浓度下制备的锌酸钙的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of calcium zincate

(a) CZ-0%; (b) CZ-5%; (c) CZ-20%; (d) CZ-40%

根据 XRD 以及 SEM 分析结果, 可以判定: 在各碱浓度下制备得到的均是锌酸钙晶体。以往对锌酸钙的合成研究均采用碱溶液体系, Wang 等^[2]曾报道当碱浓度大于 34% 就无法制备出锌酸钙晶体。我们则注意到, 在没有碱存在及 40% 高碱浓度条件下也能制备出锌酸钙晶体。

2.1.3 TG-DTA 分析

图 3 为碱浓度 5% 条件下制备的锌酸钙的 TG-DTA 曲线。作为对比, 同时列出氢氧化钙的热重曲线。氢氧化钙在 450 °C 左右有一个大的失重台阶, 对应 DTA 曲线上一个吸热峰, 为氢氧化钙的分解反应过程, 其失重率 23.08%, 与氢氧化钙的理论分解失重率 24.32% 接近。与之类似, 锌酸钙在 436 °C 附近也有失重, 并伴有吸热, 但相对弱得多。通常认为锌酸钙的分子式为 $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{Zn}(\text{OH})_2$ 并结合一定结晶水。因而认为此处的失重为锌酸钙中氢氧化钙的分解, 对应的失重率仅为 5.40%。另外, 锌酸钙在 140 °C 及 170 °C 两处各产生一个失重峰, 对应 DTA 曲线上两个吸热峰。喻敬贤等人^[6]认为这是由两种形态的物质引起的。氢氧化锌的理论分解温度为 125 °C^[9], 也有报道 ε -氢氧化锌的分解温度为 140 °C^[10]。计算这两个失重台阶的总失重率为 23.00%, 与含两个结晶水的锌酸钙中脱结晶水及 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 分解理论总失重率值 23.38% 比较吻合, 认为 5% 碱浓度条件

下合成的锌酸钙含两个结晶水。结晶水的相继受热分解产生两个连续的吸热峰。后一个峰之所以强于前一个可能由于其间夹杂着氢氧化锌的分解。也可能结晶水的脱附并不是以整数为单位的。

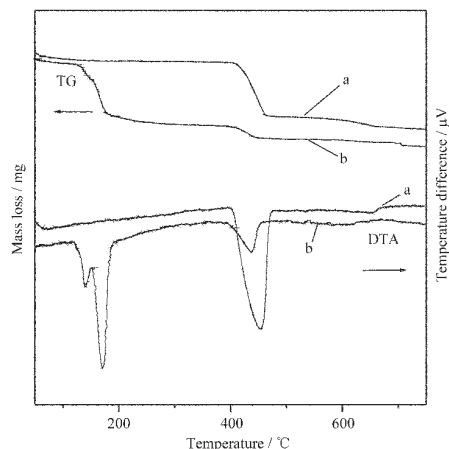


图3 锌酸钙和氢氧化钙的 TG-DTA 曲线

Fig.3 TG-DTA curves of a: calcium hydroxide;

b: calcium zincate

图 4 为不同碱浓度下制备的锌酸钙的 TG-DTA 曲线。图中, 随着碱浓度的增加, 锌酸钙的热分解行为发生规律性变化: 在 140~180 °C 范围内由吸热双峰渐变为单峰, 其中 140 °C 左右的吸热峰有规律的向高温方向位移, 并减弱直至消失, 对应的总失重率规律性递减。碱浓度为 40% 时, 只在 177 °C 附近产生一个吸热单峰, 总失重率仅为 21.15%。估算分子中结晶水含量列于表 1。

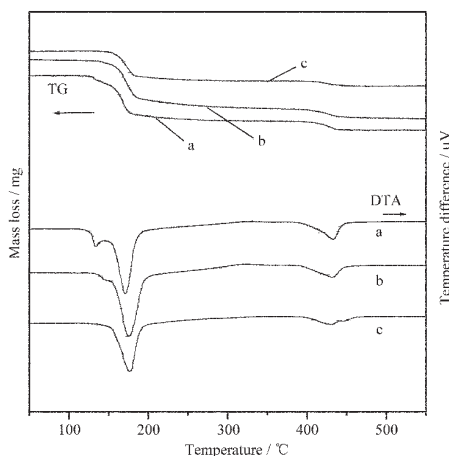


图4 锌酸钙 TG-DTA 曲线

Fig.4 TG-DTA curves of calcium zincate synthesized at room temperature

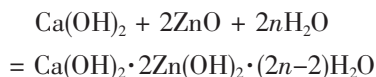
(a): CZ-5%; (b): CZ-20%; (c): CZ-40%

随着碱浓度的增加, 生成的锌酸钙晶体中结晶水逐渐减少, 减少过程并非以整数个数为单位。可以

表 1 不同碱浓度下制备的锌酸钙 TG-DTA 曲线上各峰的峰值温度和对应的失重百分比
Table 1 Peak temperature and weight loss obtained from TG-DTA curves of calcium zincate

Sample	Peak 1	Peak 2	Peak 3		No. of crystalline water number
	Peak temperature / °C	Peak temperature / °C	Peak temperature / °C	Weight loss / %	
CZ-0%	134	170	436	5.70	2.03
	Total weight loss 22.97%				
CZ-5%	146	176	436	5.75	2.00
	Total weight loss 23.00%				
CZ-20%	—	175	431	5.91	1.86
	Total weight loss 22.06%				
CZ-40%	—	177	430	6.06	1.49
	Total weight loss 21.15%				

认为, 碱浓度的增加影响锌酸钙晶体中结晶水的结合数, 并对锌酸钙的结晶形貌产生影响, 结晶水含量越少, 晶体的结晶性越不完整性。当结晶水个数为 2 左右时, 锌酸钙呈现比较好的平行四边形状。随着结晶水的减少, 锌酸钙结晶逐渐趋向不完整, 出现不同于平行四边形的其他形貌, 或不规则碎片形状。而在 40% 高碱度的溶液中锌酸钙依然能结晶, 只是晶体中的结晶水含量相对少, 约为 1.5, 晶体形貌如图 1f 所示呈不规则碎片状。因此可以认为锌酸钙的化学计量方程式应为:



2.2 不同反应温度条件下制备的锌酸钙形貌及性质研究

图 5 为不同反应温度条件下制得的锌酸钙。随着反应温度的提高, 锌酸钙晶体从完整的平行四边形状逐渐向六边形转变, 形成一个很好的过渡过程。

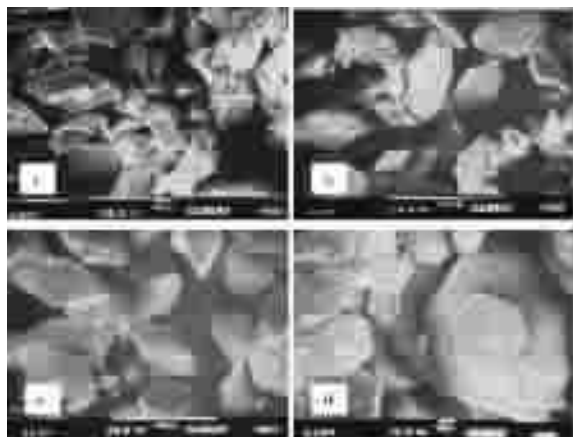


图 5 不同反应温度下制备的锌酸钙的 SEM 照片
Fig.5 SEM images of calcium zincate synthesized under the alkaline solution of 5%
(a) CZ-10 °C; (b) CZ-30 °C; (c) CZ-50 °C; (d) CZ-70 °C

图 6 为锌酸钙样品 CZ-70 °C 的 TG-DTA 曲线。根据分析可知该晶体含两个结晶水。但晶体形貌却与图 1a,b,c 有明显差别。XRD 分析结果与图 2d 类似, 显示出<200>晶面的择优取向生长的削弱。因此温度条件可能在一定程度上影响各晶面生长速率, 导致晶体形貌的变化。

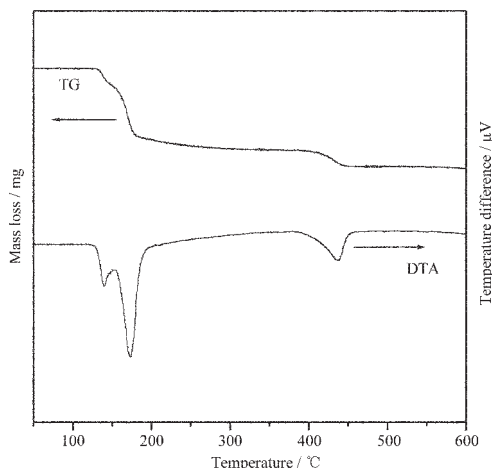


图 6 锌酸钙 CZ-70 °C 的 TG-DTA 曲线
Fig.6 TG-DTA curves of CZ-70 °C synthesized under the alkaline solution of 5%

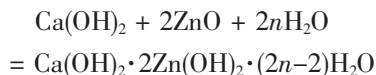
Wang^[2]报道在碱浓度为 20% 条件下制备的锌酸钙具有最佳电性能, 从图 1d 可见, 其结晶并不完整, 有部分六边形状结晶出现。王晓丹等人^[8]发现球磨后的锌酸钙表现出更好的电性能, 球磨后的锌酸钙晶体形貌与图 1d 相似。可以认为锌酸钙在作为电负极材料应用时, 其形貌特征与电性能有着密切的关系。当晶体结晶性不太完整, 并有部分六边形状时, 锌酸钙表现出的电性能为最佳^[2,7,8]。锌酸钙在碱性锌电池中的作用是对氧化锌进行固化, 控制氧化锌的溶解性。结晶完整的锌酸钙固化作用可能太强, 减缓

氧化锌的溶解释放, 电池的有效成份利用效率降低, 所以相应的电性能下降。而结晶太差的锌酸钙没有起到良好的固化作用, 氧化锌过快的释放使在充放电过程中出现的电极变形、枝晶问题又突显出来。因而, 控制锌酸钙的结晶状态, 寻求合适的释放氧化锌的动力学条件, 是提高锌酸钙在碱性二次电池里的利用率, 从而改善电池效率的关键。将结晶形态与应用电性能相结合, 具有良好电性能的锌酸钙晶体应具有一定结晶完整性, 在形貌上表现为六边形状及不规则碎片状相掺杂。

3 结 论

(1) 在 0%~40% 的碱溶液环境下合成出锌酸钙晶体。

(2) 随着碱浓度的提高, 锌酸钙晶体结晶渐趋不完整, 由良好的平行四边形转为碎片状, 并有六边形状出现。从碱浓度的加入量对锌酸钙晶体的影响情况, 认为碱量对锌酸钙结晶水的结合状态产生影响, 从而导致锌酸钙的晶体形貌的变化。合成锌酸钙的化学计量方程式可以认为是:



(3) 温度的升高使锌酸钙晶体逐渐变为六边形状, 通过 XRD 分析结果认为温度条件在一定程度上影响各晶面的生长速率, 从而使晶体形貌发生变化。

(4) 结合锌酸钙的结晶形态与应用电性能, 认为具有良好电性能的锌酸钙晶体应具有较为合适的形貌特征, 表现为适中的结晶完整性, 六边形状及不规则碎片状相掺杂。

参考文献:

- [1] Sharma R A. *J. Electrochem. Soc.*, **1986**, **133**(11):2215~2219
- [2] Wang Y M. *J. Electrochem. Soc.*, **1990**, **137**(9):2800~2803
- [3] Wang Y M, Gail W. *J. Electrochem. Soc.*, **1986**, **133**(9):1869~1872
- [4] Gagnon E G. *J. Electrochem. Soc.*, **1991**, **138**(11):3173~3176
- [5] Sharma R A. *J. Electrochem. Soc.*, **1988**, **135**(8):1875~1882
- [6] YU Jin-Xian(喻敬贤), YANG Han-Xi(杨汉西), ZHU Xiao-Ming(朱晓明), et al. *Dianchi(Battery Bimonthly)*, **2001**, **31**(2):65~67
- [7] ZHANG Chun(张 春), WANG Jian-Ming(王建明), ZHANG Zhao(张 昭), et al. *Zhongguo Youse Jinshu Xuebao(The Chinese J. Nonferrous Metals)*, **2001**, **11**(5):780~784
- [8] WANG Xiao-Dan(王晓丹), YANG Hua-Bin(杨化滨), MEN Xian-Ling(孟宪玲), et al. *Yingyong Huaxue(Chinese J. Applied Chemistry)*, **2003**, **20**(6):528~531
- [9] Huagong Cidian. *Chemical Industry Dictionary*(化工词典), Beijing: Fuel Chemical Industry Publishing, **1969**.345
- [10] ZHENG Wen-Jie(郑文杰), YANG Fang(杨 芳), ZENG Xing-Hua(曾鑫华), et al. *Huanan Shifan Daxue Xuebao(J. South China Normal University(Natural Science Edition))*, **2001**, (2):20~23, 54