

锌酸钙表面沉积 $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ 的制备及锌镍二次电池应用

秦 炜¹, 俞小花¹, 俞双林², 张文之¹, 吴占新¹, 沈庆峰¹, 谢 刚^{1,3}

(1. 昆明理工大学冶金与能源工程学院, 昆明 650093; 2. 百色市质量综合检验检测研究院, 广西 百色 533002; 3. 共生有色金属资源加压湿法冶金技术国家重点实验室, 昆明 650503)

摘 要: 为了改善锌镍二次电池中锌负极存在的严重极化问题, 并提高锌负极的电化学性能和循环稳定性, 采用水热-共沉淀法制备了表面沉积 $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ 的锌酸钙, 研究了 $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ 的沉积对锌酸钙的形貌结构和电化学性能的影响。结果表明: 水热-共沉淀法可以让 $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ 沉积在锌酸钙表面, 且制得的锌酸钙结晶度高。 $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ 的沉积降低了锌酸钙的电荷转移电阻, 加快了电化学反应速率, 并提升了锌酸钙的耐腐蚀能力和电荷传递速率, 有效的改善了锌电极的极化现象。将表面沉积 $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ 的锌酸钙用作锌镍电池负极活性物质时, 电池在 0.2 C 充放电循环 70 次后的容量保持率为 85.34%。

关键词: 锌酸钙; 水热-共沉淀; 锌镍电池; 电化学性能

中图分类号: TM919.2 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)04-1025-09

网络出版时间: 2023-03-10



Preparation of $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ Deposition on Calcium Zincate Surface and Application in Zinc-Nickel Secondary Battery

QIN Wei¹, YU Xiaohua¹, YU Shuanglin², ZHANG Wenzhi¹, WU Zhanxin¹, SHEN Qingfen¹, XIE Gang^{1,3}

(1. Faculty of Metallurgy and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;

2. Baise Quality Inspection and Testing Institute, Baise 533002, Guangxi, China; 3. State Key Laboratory of Common

Associated Non-ferrous Metal Resources Pressure Hydrometallurgy Technology, Kunming 650503, China)

Abstract: In order to improve the serious polarization problem of zinc negative electrode in zinc-nickel secondary batteries and to improve the electrochemical performance and cycling stability of zinc negative electrode, a hydrothermal-coprecipitation method was used to prepare $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ deposited on the surface of calcium zincate and used as a negative active substance of zinc-nickel batteries. The results show that the hydrothermal-coprecipitation method can be used to deposit $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ on the surface of calcium zincate, and the prepared calcium zincate has a high crystallinity. Based on the cyclic voltammetry test, the addition of $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ reduces the charge transfer resistance of calcium zincate and is beneficial to accelerating the electrochemical reaction rate of calcium zincate in alkaline electrolyte, thus improving the discharge rate in the reaction process. The results of electrochemical impedance spectroscopy confirm that calcium zincate with $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ deposited on the surface electrode charge transfers impedance less rather than that of pure calcium zincate. The capacity retention rate of the battery is 85.34% after 70 charge discharge cycles at 0.2 C when calcium zincate with $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ deposited on the surface is used as a negative active material of Zn-Ni battery.

Keywords: calcium zincate; hydrothermal-coprecipitation method; zinc-nickel batteries; electrochemical properties

进入到 21 世纪, 环境污染已成为全球的焦点和热点, 其中能源污染最为严重, 例如: 废旧电池、汽车尾气及传统能源的开发等能源问题对全球环境所带来的负面影响, 迫使现有的能源系统做出改变。

因此, 开发高效绿色的新型能源成为研究的热点^[1-4]。锌镍电池因其具备高比能量、高比功率、高工作电压、高开路电压、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、无记忆效应及锌电

收稿日期: 2022-09-01。 修订日期: 2022-12-03。

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(51774160); 云南省万人计划(YNWR-QNBJ-2018-327)。

第一作者: 秦 炜(1997—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 俞小花(1978—), 女, 副教授。

Received date: 2022-09-01. Revised date: 2022-12-03.

First author: QIN Wei (1997—), male, Master candidate.

E-mail: 1300604272@qq.com

Correspondent author: YU Xiaohua (1978—), female, Associate Professor.

E-mail: 85208478@qq.com

极材料大部分能回收利用等优点,因而引起了人们的广泛关注^[5-7]。但锌镍电池也存在一些问题,例如:锌负极易变形、产生锌枝晶、电极容易钝化等,严重影响着锌镍电池的产业化发展^[8-10]。为此,解决锌负极存在的缺陷成了研究的重点。近年来,关于锌负极的研究主要集中在添加剂的加入、改变 ZnO 形貌,减少电极与电解液的接触、新型锌负极材料的开发等方面,尤其是含锌水滑石(LDHs)、锌酸钙等新材料的研发。Wen 等^[11]通过水热处理方法合成了水铝钙石,并将其作为锌-镍二次电池的新型添加剂,研究发现添加水铝钙石可以有效地增强锌电极的电化学性能。Wang 等^[12]采用水热法合成了多孔 ZnO 微球和球形 ZnO,发现多孔 ZnO 由于其多孔结构和较大的比表面积而具有出色的循环性能和大放电容量。Li 等^[13]以柠檬酸三钠作为掺杂碳源,葡萄糖为包覆碳源,制备了掺碳的高性能 ZnO 微球。与不含碳的 ZnO 前体相比,由于有原位复合和包覆碳的作用,反应可逆性和耐腐蚀性能都被改善,同时还提高了结构稳定性并降低了电荷转移阻力。Jiang 等^[14]通过原位生长方法制备了在石墨烯和聚吡咯复合材料(Zn-Al LDHs/GP)的基底上生长的锌铝层状双氢氧化物,并将其作为 Zn-Ni 二次电池的负极材料,与普通 Zn-Al LDHs 相比, Zn-Al LDHs/GP 电极具有更低的电荷转移电阻和优异的循环性能。锌铝水滑石虽然可以有效提高锌负极的循环寿命,但其生产成本较高,产业化较为困难^[15-19]。Caldeira 等^[20]通过使用氧化锌和氢氧化钙合成锌酸钙作为锌镍电池负极活性物质,在 300 次循环充放电测试下有效降低了锌枝晶的形成。锌酸钙虽然生产成本较低,耐腐蚀性较强,综合性能较佳,极适合于产业化生产^[21-22],但其导电性较差,比容量低,在高碱度下不稳定。因此,本工作采用水热-共沉淀法在锌酸钙表面沉积 $\text{CaSn}(\text{OH})_6$,通过循环伏安法、电化学阻抗法、恒流充放电、倍率放电等,分析 $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ 的添加对锌酸钙电化学性能的影响。

1 实验

1.1 表面沉积 $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ 的锌酸钙的制备

锌酸钙的制备:将盛有 500 mL、4 mol/L 的含饱和 ZnO (分析纯,西陇化工,所用的所有化学试剂均为分析纯)的 KOH 溶液的烧杯置于 55 °C 水浴锅中,边搅拌边缓慢加入 112 g ZnO,15 min 后加入 50 g $\text{Ca}(\text{OH})_2$,持续搅拌 24 h 后再静置 12 h,然后过滤可得白色沉淀。使用蒸馏水多次洗涤白色沉淀,

直至溶液呈中性,收集沉淀放入 50 °C 的烘箱直至完全干燥,即可得锌酸钙 $[\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 。

$\text{CaSn}(\text{OH})_6$ /锌酸钙的制备:取 5 mL 浓盐酸稀释至 100 mL,然后将 2.34 g $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶解于其中备用,将 15 g 氢氧化钠溶解在盛有 150 mL 蒸馏水的烧杯中备用。取上述制备的锌酸钙 50 g 加入到含有 50 mL 去离子水底液的三口烧瓶中,将三口烧瓶置于 65 °C 的水浴锅中,在不断搅拌的条件下缓慢加入上述 SnCl_2 溶液和 NaOH 溶液,控制反应的 pH 值为 12 左右。当 2 种溶液滴加完毕后,停止搅拌,陈化 12 h,过滤的沉淀物用去离子水和少量乙醇将其洗涤至中性并烘干,得表面沉积 $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ 的锌酸钙,记为 $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ /锌酸钙[在制备过程中,控制包覆物的沉积量为 3% (质量分数,以 SnO 计)]。

1.2 锌负极片的制备及电池组装

将制备的锌酸钙或 $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ /锌酸钙、黏结剂聚四氟乙烯、锌粉、羧甲基纤维素钠、乙炔黑按 80:5:6:4:5 质量比混合均匀,并且加入适量的蒸馏水调成膏状,均匀涂敷在铜网集流体上,在真空干燥箱中干燥 12 h 后取出,用压片机压制成片,发现前后质量相差为 3 g。正极使用购买的商业烧结镍电极,电解液为饱和氧化锌的 6 mol/L KOH+1 mol/L LiOH 的混合溶液。将制好的锌负极、烧结镍电极片及隔膜组装成 AAA 型电池,正、负极容量比为 1:2。

1.3 试样表征与测试

水热-共沉淀法合成得到的锌酸钙通过 X 射线衍射仪(XRD,荷兰 PANalytical Empyrean 型)分析其物相组成、纯度及晶体结构。采用日本日立 TM3000 型扫描电子显微镜和美国 FEI VERSA-3D 型扫描电子显微镜(SEM)观察锌酸钙的形貌和 $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ 分布情况。

模拟电池的锌电极性能测试在武汉蓝电 CT2001A 型电池测试系统中进行。首先需要对电池进行活化,以 0.1 C 充电 6 h,静置 30 min 后再以 0.2 C 放电至 1 V,按此步骤进行 3 次即可活化,正式测试时以 0.2 C 充电 6 h,0.2 C 放电至 1.2 V。通过瑞士万通 PGSTAT302N 型电化学工作站对锌电极进行循环伏安、极化曲线和电化学阻抗谱测试,电化学测试条件为:采用三电极体系,其中对比电极为铂电极、参比电极为饱和甘汞电极,并以饱和氧化锌的 6 mol/L KOH+1 mol/L LiOH 的溶液为电解液,循环伏安的响应区间为-1.3~-1.1 V,扫描速率为 1 mV/s,极化曲线的响应区间为-1.4~-1.9 V,扫速为 5 mV/s。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 为纯锌酸钙和 $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ /锌酸钙样品的 XRD 谱。由图 1a 可见, 所制备的锌酸钙在 $2\theta=14.14^\circ$ 、 28.52° 附近出现较强的衍射峰, 这与锌酸钙晶体的 $\{100\}$ 、 $\{200\}$ 晶面的衍射特征峰一一对应, 因此判断所制样品为锌酸钙晶体且结晶度较好。由图 1b 可见, 在 $2\theta=21.87^\circ$ 、 31.14° 、 32.94° 附近出现明显的 $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ 强衍射峰, 与标准谱对照, 分别对应于 $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ 的 $\{200\}$ 、 $\{220\}$ 、 $\{221\}$ 晶面。表明水热-共沉淀法可以使 $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ 沉积在锌酸钙表面, 从图 1b 还可以看到少量 $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ 的衍射峰, 这是由于沉积在锌酸钙表面的少部分 $\text{Sn}(\text{OH})_2$ 在 80°C 烘干时脱水转变为 $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$, 但不影响其应用于锌镍电池, 因为在充放电时 $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ 中的锡元素同样会提前反应形成 Sn 单

质包覆在锌酸钙表面。在 22° 、 24° 、 25° 、 36° 、 47° 、 60° 附近出现了一些细小的杂峰, 这些杂峰是因为所用的硝酸盐试剂中其他的组分与沉淀剂发生反应所致, 但含量非常少, 与所制备的样品相比几乎可以忽略不计。

2.2 SEM 分析

图 2 是锌酸钙和 $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ /锌酸钙的 SEM 照片。由图 2a 可见, 锌酸钙表面较光滑, 呈四边形结构。由图 2b 可见, $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ /锌酸钙也呈四边形结构, 但表面较粗糙, 且附着一层块状物, 结合 XRD 分析可知, 这是 $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ 沉积在锌酸钙表面, 使锌酸钙表面变得不光滑。

2.3 能谱分析

对锌酸钙试样进行能谱分析(EDS), 结果如图 3 所示。由图 3a~图 3d 可见, 锌酸钙中含有的主要元素为 Ca、Zn、O、Na, 且各元素分布较均匀, 样品结晶度较好。结合 SEM 照片可见, 锌酸钙样品表面

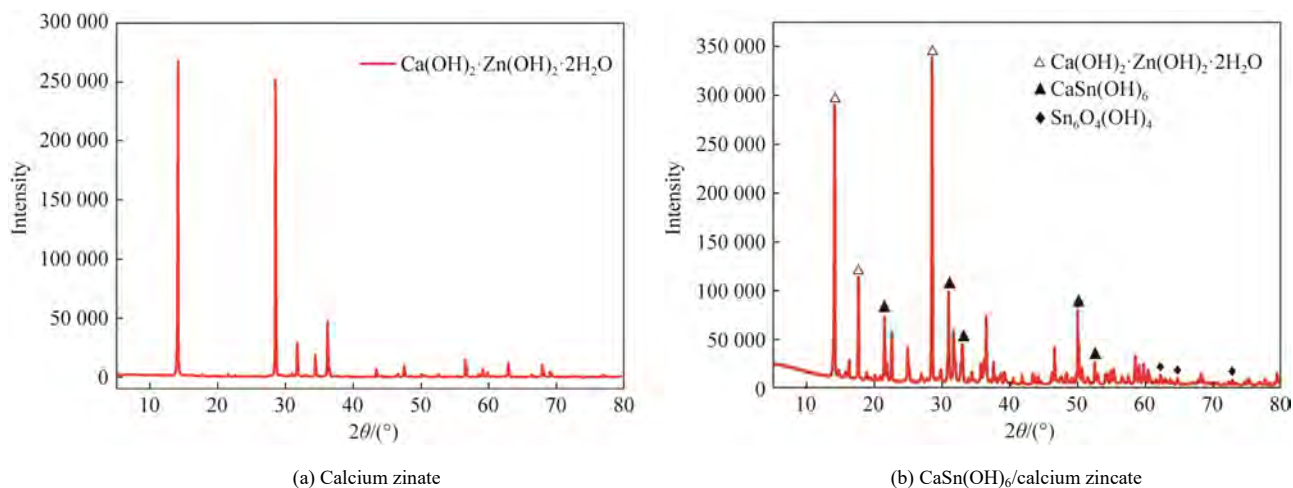
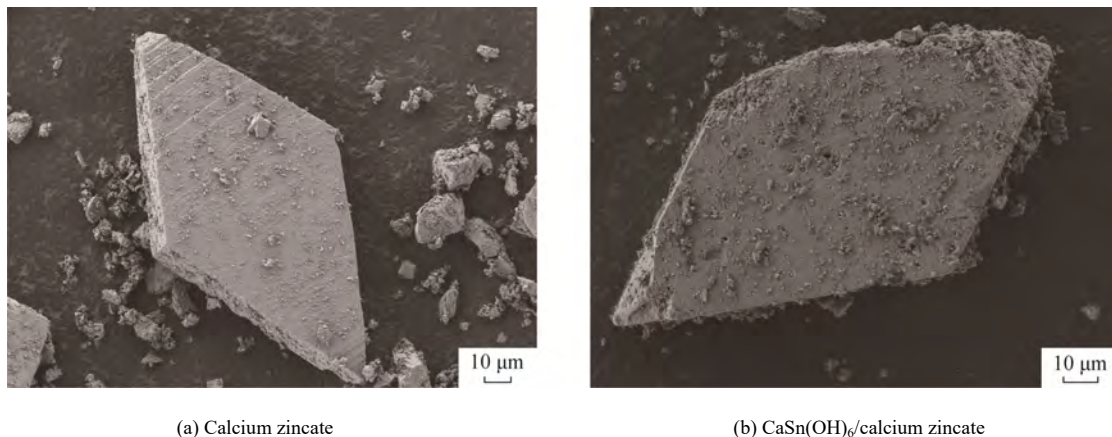


图 1 锌酸钙和 $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ /锌酸钙的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of calcium zincate and $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ /calcium zincate



(a) Calcium zincate

(b) $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ /calcium zincate

图 2 锌酸钙和 $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ /锌酸钙的 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of calcium zincate and $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ /calcium zincate

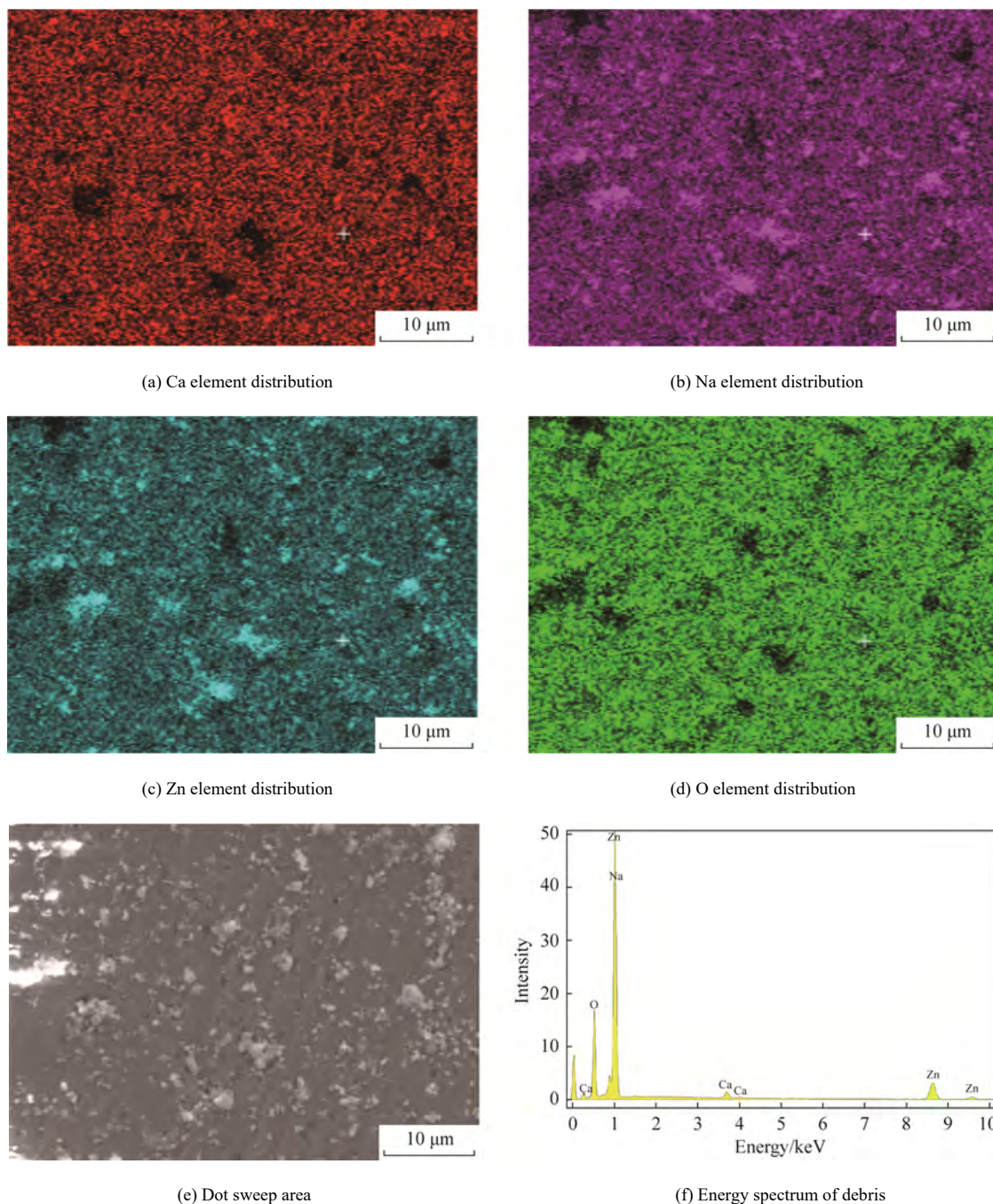


图3 锌酸钙的EDS分析结果

Fig. 3 EDS analysis results of calcium zincate

存在一些碎屑, 对这些碎屑进行能谱分析, 结果如图3e、图3f和表1所示。由图3e和图3f可见, 这类碎屑的主要组成元素为Ca、Zn、O、Na, 是部分未充分反应的药品附着在了锌酸钙的表面。

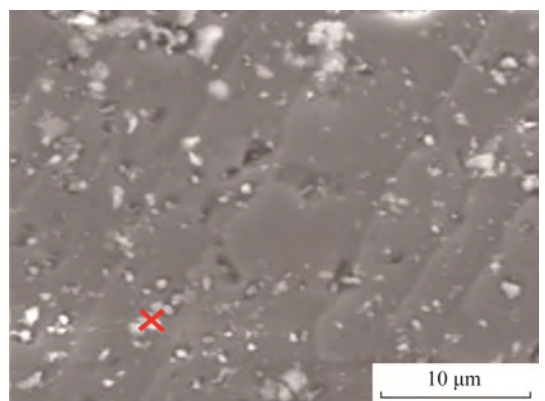
对 $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ /锌酸钙表面的碎屑进行EDS分析, 结果如图4和表2所示。由图4可见, 该样品表面的碎屑主要组成元素为Ca、Zn、O、Na、Sn, 将4种元素按照 $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ 进行拟合, 发现元素Zn含量较多, 可以说明所得

表1 锌酸钙标目碎屑的EDS分析数据

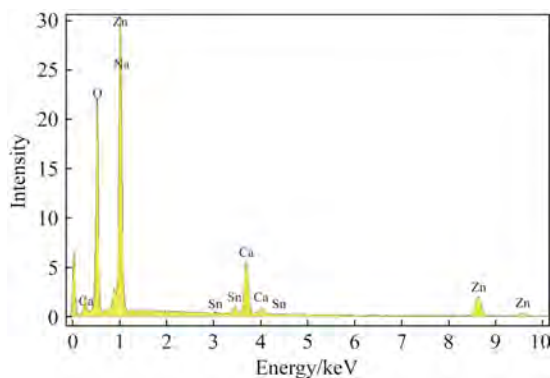
Table 1 EDS data of debris on calcium zincate

Element	Mass fraction/%
O	26.00
Na	7.68
Ca	1.95
Zn	64.37

产物为 $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ 和极少量ZnO, 即表明 $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ 成功沉积在了锌酸钙的表面。



(a) Dot sweep area



(b) Energy spectrum

图 4 $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ /锌酸钙表面碎屑的 EDS 谱Fig. 4 EDS spectrum of $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ /calcium zincate surface debris表 2 $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ /锌酸钙表面碎屑的 EDS 分析数据Table 2 EDS date of debris on $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ /calcium zincates

Element	Mass fraction/%
O	38.96
Na	4.97
Ca	8.37
Zn	45.10
Sn	2.61

2.4 循环伏安测试

为了研究纯锌酸钙和 $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ /锌酸钙在电化学反应中的可逆性, 对其进行循环伏安测试, 结果如图 5 所示。由图 5 可见, $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ /锌酸钙在 -1.17 V 出现氧化峰, 在 -1.24 V 出现还原峰; 纯锌酸钙在 -1.19 V 出现氧化峰, 在 -1.25 V 出现还原峰, $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ /锌酸钙还原峰的拐点电流相对于纯锌酸钙更低。由此可知, $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ 对还原反应起促进作用, $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ /锌酸钙阳极峰高出纯锌酸钙的原因是 $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ 中 Sn^{4+} 在充电的过程中被还原成锡单质, 并包覆在锌酸钙的表面, 减少了锌酸钙与电解液的直接接触, 从而提高了电极的性能。同时,

包覆在锌酸钙表面的 Sn 降低了锌酸钙的电荷转移电阻, 有利于加快锌酸钙在碱性电解液中的电化学反应速率, 使其在反应过程中放电速率更快。由图 5 还可以看出, 氧化峰的电流高于还原峰的电流, 说明在测试过程中, 氧化过程是一个快反应过程, 在较短的时间内就能完成并达到其峰值电流, 而还原过程是一个较慢的过程, 完成需要的时间较长。

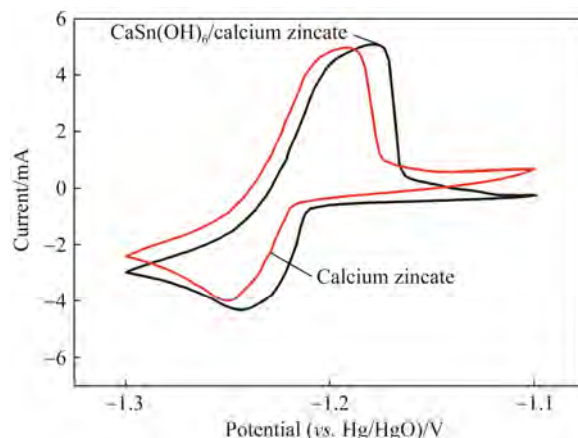
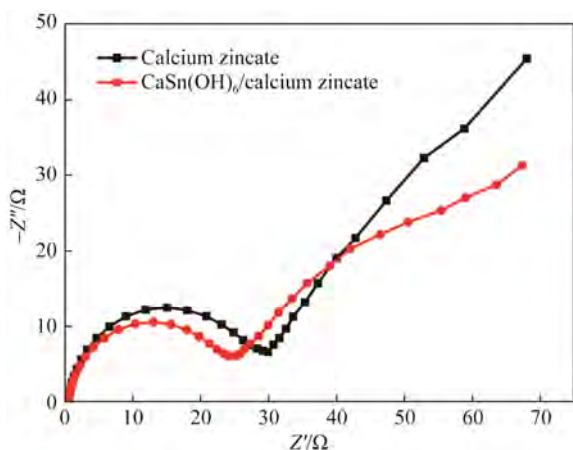


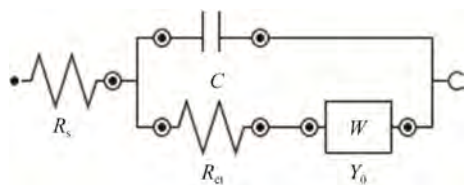
图 5 $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ /锌酸钙和纯锌酸钙电极的循环伏安曲线
Fig. 5 Cyclic voltammetric curves of $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ /calcium zincate and pure calcium zincate electrodes

2.5 交流阻抗测试分析

为了研究纯锌酸钙和 $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ /锌酸钙的交流阻抗大小对电化学性能的影响, 对其进行交流阻抗测试, 测试结果和等效电路图如图 6 所示。由图 6a 可见, 2 种电极材料的电化学阻抗谱的趋势基本相似, 中低频区呈直线, 其主要原因是锌酸钙电极表面 OH^- 的扩散, 而高频区呈半圆形, 其直径大小则表示锌酸钙电极的电荷转移电阻 (R_{ct}) 的大小。 $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ /锌酸钙和纯锌酸钙的 R_{ct} 分别是 24.1Ω 和 30.1Ω , 对比可知, 表面沉积的 $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ 可以减小锌酸钙的电荷传递阻抗。一般 R_{ct} 越大, 电化学反应就越困难, 电极的电化学极化越严重。反之, R_{ct} 越小, 电荷越容易传递, 化学反应速率越快。 $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ /锌酸钙相比于纯锌酸钙具有更低的 R_{ct} , 主要是由于表面沉积的 $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ 减少了电极活性物质与电解液的直接接触, 在一定程度上降低了电解液与锌酸钙活性位之间的电荷转移的阻力。虽然表面沉积 $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ 后 R_{ct} 减小了, 但是相比于未沉积的样品后面多了个固体电解质膜 (SEI) 的小半圆, 这可能是在充电时表面 $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ 中含有的少量 $\text{Sn}(\text{OH})_2$ 被还原成了金属 Sn 所致, 因为 $\text{Sn}(\text{OH})_2$ 的含量特别少, 所以对电池充放电的影响几乎可以忽略不计。



(a) Impedance spectra



(b) Equivalent circuit diagram

R_s is resistance of solution; R_{ct} is interfacial transfer resistance; C is constant phase angle element; Y_0 is capacitance; W is Warburg impedance.

图 6 $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ /锌酸钙和纯锌酸钙的交流阻抗谱和等效电路图

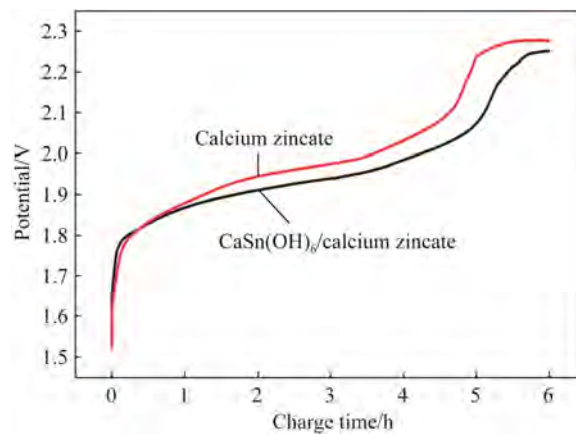
Fig. 6 Alternating current impedance spectra and equivalent circuit diagrams of $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ /calcium zincate and pure calcium zincate

2.6 充放电性能分析

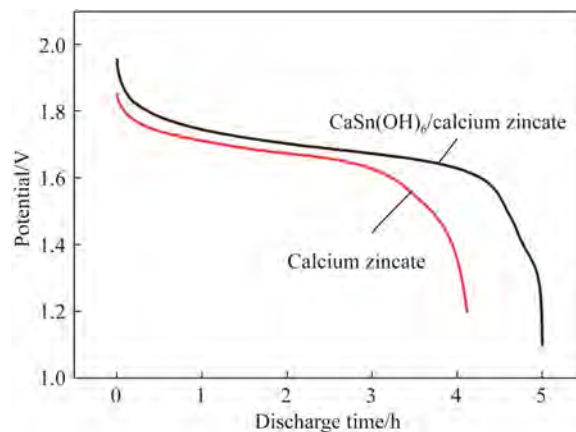
为了研究纯锌酸钙和 $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ /锌酸钙的充放电性能, 对其进行 70 次的 0.2 C 恒流充放电, 其中第 35 次的充放电曲线如图 7 所示。由图 7a 可见, $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ /锌酸钙电极的充电电压为 1.93 V, 低于纯锌酸钙的电极充电电压 1.97 V, 更低的充电电压有利于抑制析氢反应。充电平台的降低主要归因于 $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ 的添加使材料的抗腐蚀能力得到提高, 降低了锌电极的极化现象。 $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ /锌酸钙充电效率得到提高的原因是: 1) 由于在充电过程中, $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ 被还原为 Sn 单质包覆在锌酸钙表面, 而 Sn 元素具有较强的耐蚀性能, 使锌酸钙的耐蚀性能增强; 2) 由于锡元素增加了锌酸钙的电荷传递速率, 促进了反应过程的电荷传递。

由图 7b 可见, $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ /锌酸钙和纯锌酸钙电极的放电平台分别为 1.72、1.68 V, $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ /锌酸钙的放电平台高于纯锌酸钙, 表明 $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ /锌酸钙的放电容量较大, 功率和能量密度较高, 放电过程中的性能较好。导致 $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ /锌酸钙的放电平台高于纯锌酸钙的原因是: 1) 由于在充电过程中

$\text{CaSn}(\text{OH})_6$ 被还原为 Sn 单质包覆在锌酸钙表面形成一层致密的氧化膜, 在放电过程中不被氧化, 减小了锌电极的极化现象; 2) 由于锌酸钙本身导电性能较差, 而 Sn 元素具有较好的导电性能, 在锌酸钙表面形成较好的导电网络结构。



(a) Charge curves



(b) Discharge curves

图 7 $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ /锌酸钙和纯锌酸钙电极第 35 次充-放电曲线
Fig. 7 35th charge-discharge curves for $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ /calcium zincate and pure calcium zincate electrodes

2.7 循环稳定性分析

为了研究纯锌酸钙和 $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ /锌酸钙的循环稳定性, 对其进行循环充放电测试, 前 70 次的测试结果如图 8 所示。由图 8 可见, 经活化后 $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ /锌酸钙初始放电容量为 334.2 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$, 纯锌酸钙的初始放电容量为 307.7 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ 。经过 70 次循环后, $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ /锌酸钙和纯锌酸钙的放电比容量分别降为 285.2 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ 和 252.6 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$, 为最大容量的 85.34% 和 75.22%。由此说明 $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ /锌酸钙相比较纯锌酸钙作为活性物质的锌电极容量保持率更高。这主要是由于 $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ 中的 Sn 元素被还原为

Sn 单质包覆在锌酸钙表面, 提高了析氢过电位, 抑制了析氢反应, 在充放电过程中缓解了锌负极的形变、枝晶等问题, 从而提高了锌镍电池的循环寿命。

充放电结束后对 $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ /锌酸钙的放电产物进行 XRD 分析, 结果如图 9 所示。由图 9 可见, 表面沉积的 $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ 在循环充放电过程中会被还原成 Sn 单质包覆在锌酸钙表面, Sn 元素具有较强的耐蚀性能, 大大降低了锌酸钙的溶解度。与此同时, Sn 元素具有良好的导电性能, 循环过程中 Sn 包覆在锌酸钙表面形成一层致密的 Sn 膜, 对电极起到保护作用, 提高锌电极的循环稳定性。

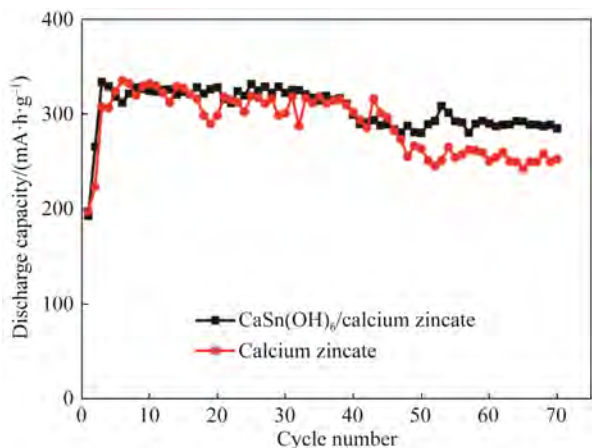


图 8 $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ /锌酸钙和纯锌酸钙的充放电循环测试性能
Fig. 8 Charge-discharge cycle test result of $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ /calcium zincate and calcium zincate

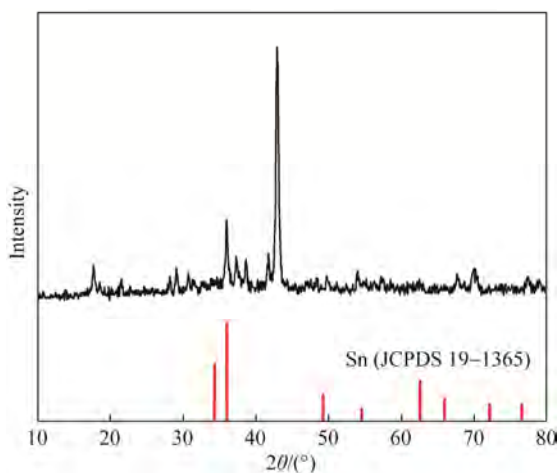


图 9 $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ /锌酸钙放电产物 XRD 谱
Fig. 9 XRD patterns of $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ /calcium zincate discharge product

2.8 Coulombic 效率分析

为了研究纯锌酸钙和 $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ /锌酸钙的充放电 Coulombic 效率, 对其进行 Coulombic 效率测试,

结果如图 10 所示。从图 10 可见, 与纯锌酸钙相比, 表面沉积 $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ 的锌酸钙具有更高的 Coulombic 效率。这主要是由于 $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ 中的 Sn 元素被还原为 Sn 单质包覆在锌酸钙表面, 减少了锌酸钙在充放电过程中的溶解, 抑制了因电极活性物质的溶解带来的电池比容量降低, 从而提高了 Coulombic 效率, 延长了电池的使用寿命。 $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ 的添加对电池性能和循环稳定性的提高都有着重要影响。

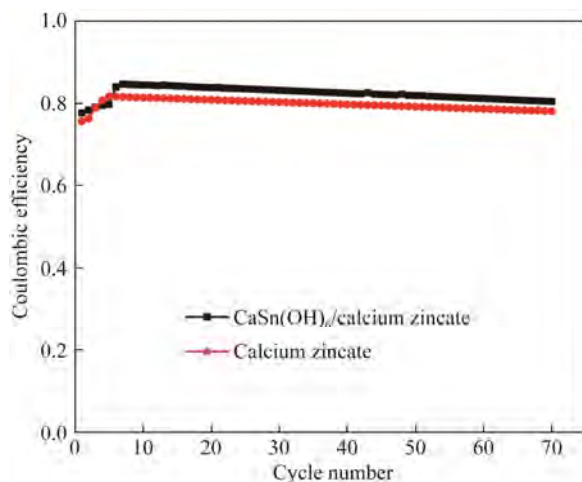


图 10 $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ /锌酸钙和纯锌酸钙的 Coulombic 效率
Fig. 10 Coulombic efficiency of $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ /calcium zincate and pure calcium zincate

2.9 倍率充放电测试

为了研究纯锌酸钙和 $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ /锌酸钙在不同电流下的放电性能, 对其进行了倍率放电测试, 结果如图 11 所示。由图 11 可见, 2 种材料具有相类似的倍率充放电特点, 当放电电流为 1 C 时, 电极材料获得较长的放电时间; 随着电流的不断增大, 放电时间逐渐减小。在大电流下放电, 所制备的 $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ /锌酸钙复合材料依然具有较为良好的放电性能。对比纯锌酸钙, $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ /锌酸钙在每个电流密度下的放电时间都更长, 表现出更好的电化学性能。

2.10 $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ 添加量对电化学性能的影响

为了研究修饰层厚度对 $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ /锌酸钙电化学性能的影响, 通过改变 $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ 的添加量来改变修饰层的厚度。对 $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ 添加量分别为 3%、4%、5% 的 $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ /锌酸钙和纯锌酸钙电极进行抗腐蚀测试, 所得 Tafel 极化曲线如图 12 所示。由图 12 可见, 与纯锌酸钙相比, $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ 的添加可以使腐蚀电位 E_{corr} 正向移动, E_{corr} 越大则表明电极

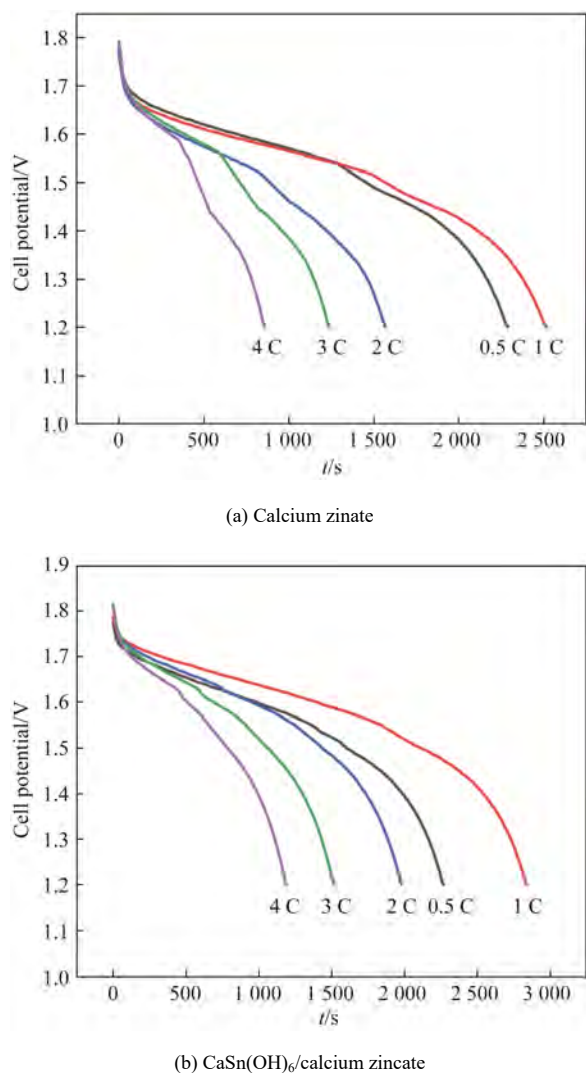


图 11 锌酸钙和 $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ /锌酸钙的倍率性能
Fig. 11 Rate performance of calcium zincate and $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ /calcium zincate

的抗腐蚀性能越好。比较 3 种不同 $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ 添加量的电极材料可见, 随着添加量的增加, 腐蚀电位

E_{corr} 逐渐增大, 腐蚀电流密度 J_{corr} 逐渐减小, $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ 添加量的增大可以降低电极的腐蚀程度, 提高电化学性能。

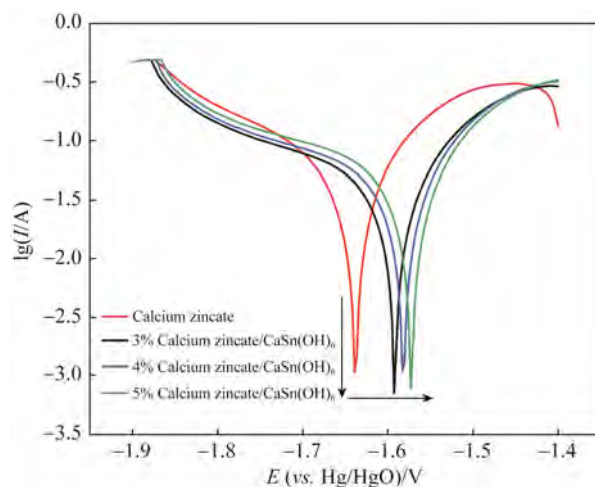


图 12 不同添加量 $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ /锌酸钙电极的 Tafel 曲线
Fig. 12 Tafel curves of different additions $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ /calcium zincate electrodes

2.11 表面沉积 $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ /锌酸钙电极与已有电极材料的性能对比

为了了解 $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ /锌酸钙的电化学性能, 将制备的 $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ /锌酸钙电极与已有电极材料进行电化学性能对比, 对比内容包括: 氧化峰电位(E_a)、还原峰电位(E_c)、氧化还原峰电位差($\Delta E_{a,c}$)、自腐蚀电位(E_{corr})、腐蚀电流密度(J_{corr})和电荷转移电阻(R_{ct}), 结果如表 3。由表 3 可见, 在循环伏安测试中, 本工作所制备的 $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ /锌酸钙的氧化峰和还原峰之间的电位差 $\Delta E_{a,c}$ 最小, 这说明该材料在充放电过程中的氧化还原反应的可逆性最好, 因此将其作为电极材料, 将会表现出较好的电化学可逆性。

表 3 不同材料锌电极的性能对比

Table 3 Performance comparison of different zinc electrodes

Sample	E_a/V	E_c/V	$\Delta E_{a,c}$	E_{corr}/V	$J_{\text{corr}}/(\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$	R_{ct}/Ω
$\text{CaSn}(\text{OH})_6$ /calcium zincate	-1.19	-1.25	0.06	-1.57	4.96	24.10
LDHs ^[11]	-1.13	-1.49	0.36	-1.37	1.21	4.65
High density microspheres ZnO ^[13]	-1.11	-1.55	0.45	-1.31	4.44	0.36

LDH is layered double hydroxide. E_a is oxidation peak potential; E_c is reduction peak potential; $\Delta E_{a,c}$ is potential difference between oxidation peak and reduction peak; E_{corr} is corrosion potential; J_{corr} is corrosion current density.

3 结论

采用水热-共沉淀法制备表面沉积 $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ 的锌酸钙并作为锌负极活性物质, 与纯锌酸钙作为

锌负极活性物质在锌镍电池中的性能相比较, 得出结论:

1) 采用水热-共沉淀法可以让 $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ 沉积在锌酸钙表面, 通过 XRD、SEM、EDS 分析表明,

Sn 以 $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ 形式沉积在锌酸钙表面, 结晶度较好;

2) 利用电化学工作站对表面沉积 $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ 的锌酸钙测试表明, 表面沉积 $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ 可以提高锌负极耐蚀性能, 减小电荷转移电阻(R_{ct});

3) 通过倍率充放电测试表明, 表面沉积 $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ 的锌酸钙的循环稳定性, 放电比容量, 充放电效率都得到了明显的提高, 其中, 表面沉积 $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ 的锌酸钙作为负极活性物质时, 锌镍电池具有较低的充电电压 1.93 V、较高的放电平台 1.72 V, 70 次循环后容量保持率可达 85.34%。

参考文献:

- [1] PARKER J F, CHERVIN C N, PALA IR, et al. Rechargeable nickel-3D zinc batteries: An energy-dense, safer alternative to lithium-ion[J]. *Science*, 2017, 356: 415–418.
- [2] LI H F, MA L T, HAN C P, et al. Advanced rechargeable zinc-based batteries: Recent progress and future perspectives[J]. *Nano Energy*, 2019, 62: 550–587.
- [3] TURNEY D E, GALLAWAY J W, YADAV G G, et al. Rechargeable zinc alkaline anodes for long-cycle energy storage[J]. *Chem Mater*, 2017, 29: 4819–4832.
- [4] HUANG H, GUO Y, CHENG Y. Ultrastable α phase nickel hydroxide as energy storage materials for alkaline secondary batteries[J]. *Appl Surf Sci*, 2018, 43: 635–640.
- [5] RONG Y, YANG Z, DENG L, et al. $\text{ZnO}@\text{Ag}$ microspheres used as the anodic materials of superior alkaline rechargeable Zn–Ni batteries[J]. *Ceram Int*, 2020, 46(10): 16908–16917.
- [6] CHEN X, YANG Z, WANG L, et al. Synthesis of rose-like ZnAl-LDH and its application in zinc-nickel secondary battery[J]. *Nanotechnology*, 2018, 30(1): 1361–6528.
- [7] 施学金, 汪云华, 张战胜. 锌镍二次电池用锌酸钙材料的研究进展[J]. *蓄电池*, 2019, 56(3): 114–119.
SHI Xuejin, WANG Yunhua, ZHANG Zhansheng. *Chin LABAT Man* (in Chinese), 2019, 56(3): 114–119.
- [8] CHEN L, YANG Z, WANG L, et al. Rational synthesis of 3D $\text{ZnO}-\text{Cu}-\text{C}$ yolk-shell hybrid microspheres and their high performance as anode material for zinc-nickel secondary batteries[J]. *Ceram Int*, 2019, 45(8): 10792–10799.
- [9] ZHAO T, SHANGGUAN E, LI Y, et al. Facile synthesis of high tap density ZnO microspheres as advanced anode material for alkaline nickel-zinc rechargeable batteries[J]. *Electrochim Acta*, 2015, 182: 173–182.
- [10] CUI C, LI M, ZHOU X, et al. Synthesis of ZnO/carbon nanotube composites for enhanced electrochemical performance of Ni–Zn secondary batteries[J]. *Mater Res Bull*, 2019, 112: 261–268.
- [11] WEN X, YANG Z, XIAO X, et al. The impact of hydrocalumites additives on the electrochemical performance of zinc–nickel secondary cells[J]. *Electrochim Acta*, 2016, 187: 65–72.
- [12] WANG L, YANG Z, CHEN X, et al. Formation of porous ZnO microspheres and its application as anode material with superior cycle stability in zinc-nickel secondary batteries[J]. *J Power Sources*, 2018, 396: 615–620.
- [13] LI J, ZHAO T, SHANGGUAN E, et al. Enhancing the rate and cycling performance of spherical ZnO anode material for advanced zinc–nickel secondary batteries by combined in-situ doping and coating with carbon[J]. *Electrochim Acta*, 2017, 236: 180–189.
- [14] JIANG Y, YANG Z, LIU L, et al. Zn-Al layered double hydroxide growing on the substrate of graphene and polypyrrole composite as anode material for Zn–Ni secondary battery[J]. *Mater Lett*, 2019, 255: 126558.
- [15] WEN X, YANG Z, XIE X. The effects of element Cu on the electrochemical performances of zinc–aluminum–hydrotalcites in zinc/nickel secondary battery[J]. *Electrochim Acta*, 2015, 180: 451–459.
- [16] LIU L, CHENG M, YANG Z. Improved performance of flower-like ZnAl LDH growing on carbon nanotubes used in zinc–nickel secondary battery[J]. *Electrochim Acta*, 2018, 277: 67–76.
- [17] MENG J, YANG Z, LIU L, et al. The *in-situ* growth of zinc–aluminum hydrotalcite on hollow carbon spheres and its application as anode material with long cycle life for zinc-nickel secondary battery[J]. *J Alloy Compd*, 2019, 809: 151842.
- [18] CUI F, YANG Z, LIU L, et al. Preparation of a peony-liked 3-D hydrotalcite and its electrochemical performance as a zinc negative electrode[J]. *Mater Res Bull*, 2019, 115: 130–139.
- [19] YANG H, YANG Z, WEN X, et al. The *in-situ* growth of zinc–aluminum layered double hydroxides on graphene and its application as anode active materials for Zn–Ni secondary battery[J]. *Electrochim Acta*, 2017, 252: 507–515.
- [20] CALDEIRA V, ROUGET R, FOURGEOT F, et al. Controlling the shape change and dendritic growth in Zn negative electrodes for application in Zn/Ni batteries[J]. *J Power Sources*, 2017, 350: 109–116.
- [21] FENG Z, YANG Z, HUANG J, et al. The superior cycling performance of the hydrothermal synthesized carbon-coated ZnO as anode material for zinc–nickel secondary cells[J]. *J Power Sources*, 2015, 276(15): 162–169.
- [22] SHANGGUAN E, LI L, WU C, et al. Microemulsion synthesis of 3D flower-like calcium zincate anode materials with superior high-rate and cycling property for advanced zinc-based batteries[J]. *J Alloy Compd*, 2020, 853: 156965.