

锌负极材料手性多孔磷酸锌钠的 制备及其电化学性能研究*

杨建文¹, 游海平¹, 邓型深¹, 潘筱瑾¹, 杨贵钧¹, 张灵芝^{1,2}

(1. 桂林理工大学, 广西电磁化学功能物质重点实验室, 化学与生物工程学院,
广西桂林 541006; 2. 中国科学院, 广州能源研究所)

摘要:采用固相法制备手性磷酸锌钠, 通过 XRD 和 TEM 对所制样品做了表征。结果表明, 产物属六方晶系 $P6_22$ 空间群, 且具有多孔结构。电化学方法测试表明, 手性多孔磷酸锌钠具有良好的电化学反应活性, 多次循环后氧化还原峰基本重合, 其放电中值电压随着循环次数的增加而提高, 经过 100 次充放电循环其比容量稳定在 $170 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ 左右。其良好的电化学稳定性主要得益于磷酸锌钠的多孔结构, 提高了电极反应的有效面积, 降低了电极极化。

关键词:手性磷酸锌钠; 多孔结构; 电化学性能; 锌负极材料

中图分类号: TQ126.35 **文献标识码:** A **文章编号:** 1006-4990(2016)02-0075-04

Preparation and electrochemical performances of chiral porous sodium zinc phosphate as anode material

Yang Jianwen¹, You Haiping¹, Deng Xingshen¹, Pan Xiaojin¹, Yang Guijun¹, Zhang Lingzhi^{1,2}

(1. Guangxi Key Laboratory of Electromagnetic Chemical Functional Substance, School of Chemistry and Biological Engineering, Guilin University of Technology, Guilin 541006, China; 2. Guangzhou Research Institute of Energy, Chinese Academy of Sciences)

Abstract: Chiral sodium zinc phosphate was prepared by solid state method. The X-ray diffraction (XRD) pattern and transmission electron microscope (TEM) images revealed that as-prepared sample was porous structure of chiral sodium zinc phosphate which belonged to hexagonal system and $P6_22$ space group. The electrochemical properties showed that synthesized sodium zinc phosphate had excellent electrochemical reaction activity, and the oxidation peak was basic anastomotic with the reduction peak after many times' cycles. With the increase of cycling times, the discharge voltage increase gradually and the capacity remain $170 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ after 100 cycles. The excellent electrochemical stability is mainly attributed to the porous structure of sodium zinc phosphate, which increased the effective area of electrode reaction and reduced the electrode polarization.

Key words: chiral sodium zinc phosphate; porous structure; electrochemical performance; zinc anode material

多孔磷酸盐类化合物是一类新型的分子筛材料, 其骨架可塑性很强, 大量过渡金属元素已被引入到磷酸盐的骨架中^[1-2]。由于过渡金属元素具有磁、光、电等性能, 所以磷酸盐类多孔材料在新型催化、光学、传感、储能、吸附分离、生物医药等领域具有潜在的应用价值^[3-5]。在众多的金属磷酸盐类化合物中, 磷酸锌盐具有丰富的化学组成和孔道结构, 已经有百余种具有零维、一维、二维、三维结构的磷酸锌盐被合成出来, 其中令人瞩目的是具有螺旋孔道的手性磷酸锌盐。手性多孔磷酸锌钠容易合成, 其催化、光反射、隔热、防腐、吸附等性能已经得到广泛研究^[3-4,6]。如果手性磷酸锌钠多孔结构骨架赋存的锌

离子具有电化学活性, 其孔道结构类似于微型反应器, 能够大幅提高电极材料的电化学反应效率, 并且其曲折孔道对抑制锌枝晶的生长有利, 将有望成为一种新型多孔锌负极材料, 使其用途得到扩展。笔者采用简单的低温固相法制备手性多孔磷酸锌钠, 并探讨了其用作锌镍电池负极活性材料的电化学性能。

1 实验部分

1.1 手性磷酸锌钠的制备

参考文献[7]制取磷酸锌钠。按 $n(\text{P}):n(\text{Zn})=1.18:1$ 称取硝酸锌 $[\text{AR}, \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 和磷酸钠

* 基金项目: 广西科学研究与技术开发计划项目(桂科能 1298025-9)、国家自然科学基金项目(51164006)。

(AR, $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$), 分别置于 2 个研钵中并研磨成粉末, 在磷酸钠研磨过程中加入适量的 PEG-400。再将研磨好的硝酸锌分 2 次加入磷酸钠的研钵中, 混合研磨约 30 min, 用保鲜膜封好, 置于 60 °C 烘箱中保温 6 h。取出后转入大烧杯中, 用蒸馏水充分洗涤 4~6 次, 抽滤, 再用适量无水乙醇洗涤, 在 110 °C 下干燥 2 h 即得到目标产物。

1.2 手性磷酸锌钠的材料表征及性能测试

用 X'Pert Pro 型 X 射线衍射仪对合成产物进行物相分析, Cu 靶, $K\alpha$ 辐射, 扫速速率为 $4(^{\circ})/\text{min}$, 扫描角度为 $10\sim 40^{\circ}$, 管电压为 40 kV, 管电流 10 mA; 用 JEM-2100F 型透射电子显微镜观察样品的微观表面形貌。

按质量比 8.0:1.0:0.9:0.1 称取手性磷酸锌钠、石墨、乙炔黑和黏结剂, 置于研钵中研磨 10 min, 使粉末混合均匀后加入无水乙醇和聚四氟乙烯 (PTFE) 乳液 (质量分数为 60%), 继续研磨成膏状浆料, 之后将浆料涂覆在除过油的细铜网 ($1\text{ cm} \times 3\text{ cm}$) 上, 在对辊机上辊压成型 (厚度约为 0.3 mm), 置于 60 °C 的烘箱中干燥 12 h, 得到手性磷酸锌钠电极片 (含 $\text{NaZnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 约 0.034 g)。

在室温下, 以手性磷酸锌钠电极片为研究电极、泡沫镍 ($3\text{ cm} \times 3\text{ cm}$) 为辅助电极、 Hg/HgO 为参比电极组成三电极体系放入质量分数为 25% 的 KOH 溶液 (含质量分数为 1% 的 LiOH) 中, 在 CHI660D 型电化学工作站上测试循环伏安 (扫速为 $1\text{ mV}/\text{s}$, 扫描范围为 $-0.8\sim -1.65\text{ V}$) 和电化学阻抗 (振幅为 5 mV, 频率范围为 0.1 Hz~100 kHz) 性能。采用同样的电解液, 以手性磷酸锌钠电极片作为负极, 与某电池公司提供的氢氧化镍电极和隔膜组成开放式电池, 用 Land2001A 型电池性能测试仪测试手性磷酸锌钠的充放电性能 (电流为 6 mA, 充电至 0.8 倍理论容量, 放电至 1.0 V)。

2 结果与讨论

2.1 XRD 及 TEM 分析

图 1 为实验制备的手性磷酸锌钠样品的 XRD 谱图。计算机检索表明, 图 1 衍射谱图与 PDF 卡片 (49-0621) 标准谱图相符, 属六方晶系 $P6_322$ 空间群, 对应化合物为手性磷酸锌钠, 分子式为 $\text{NaZnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。其晶胞参数 $a=b=1.045\ 249\text{ nm}$, $c=1.502\ 688\text{ nm}$, $V=1.421\ 8\text{ nm}^3$, $D_c=2.8220\text{ g}/\text{cm}^3$ 。XRD 谱图中衍射峰尖锐, 基线平滑, 说明产物的纯度和结晶度较高。在

9.794° 处存在 1 个衍射峰, 表明该合成产物为空旷多孔结构^[8]。

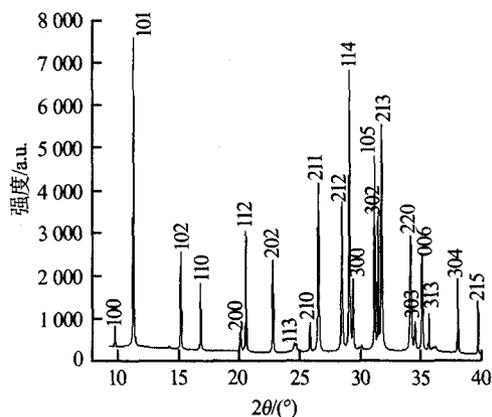


图 1 手性磷酸锌钠样品的 XRD 图

图 2 是实验制备的手性磷酸锌钠样品的 TEM 照片。从图 2 中可以观察到许多明暗斑驳的区域, 与周龙昌等^[7]所报道的结果相似, 表明该物质中存在孔洞结构, 这与 XRD 测定的手性多孔磷酸锌钠一致。图 2 中孔洞结构不够清晰, 可能与磷酸锌钠的导电性较差有关, 颗粒聚集严重, 或者受螺旋孔洞结构在电子照射方向上厚度不均匀所影响。

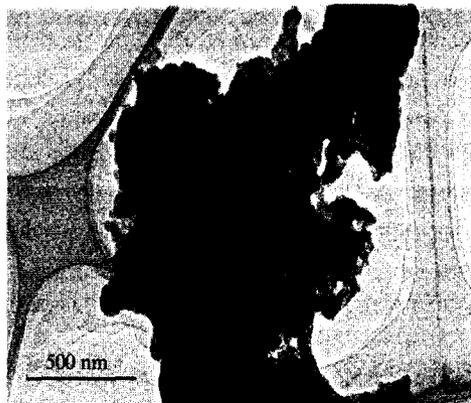


图 2 手性磷酸锌钠样品的 TEM 照片

2.2 循环伏安性能

图 3 是手性磷酸锌钠电极的循环伏安曲线 (CV)。由图 3 中可观察到明显的氧化还原峰, 表明磷酸锌钠中的锌离子具有电化学反应活性。经过多次循环伏安测试, 其第 1、20、50 次 CV 曲线的还原峰完全重叠, 峰电位为 -1.52 V , 其峰尾端上扬可能与电化学极化析氢有关。氧化峰电位分别为 -1.148 、 -1.162 、 -1.162 V , 第 20、50 次循环的氧化峰几乎完全重叠且氧化峰面积较第 1 次的变化不大, 表明该电极活性材料的电化学反应可逆性较好, 这可能由

于手性磷酸锌钠多孔结构具有高的比表面积, 能够提供较多的活性位, 增加了电极有效反应面积, 同时也为电解液中的反应离子 OH^- 进入活性材料内部提供了通道, 从而提高了锌离子的利用率和反应速率^[9]。图 3 中显示第 1 周循环电量面积较之后续循环略大, 这可能与首次电化学反应过程中少量锌元素的溶解有关。

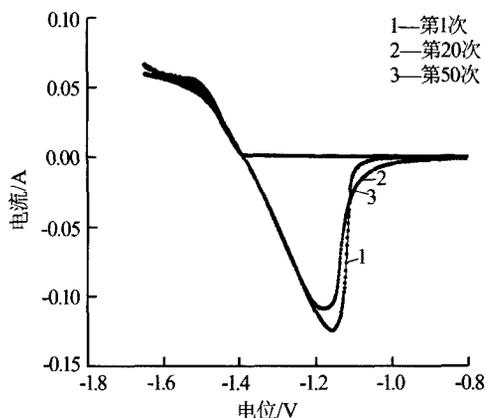


图 3 手性磷酸锌钠样品的 CV 曲线

2.3 循环充放电性能

图 4 是手性磷酸锌钠作为锌镍电池负极材料分别在第 1、20、50 次充放电循环时的电压-容量曲线。

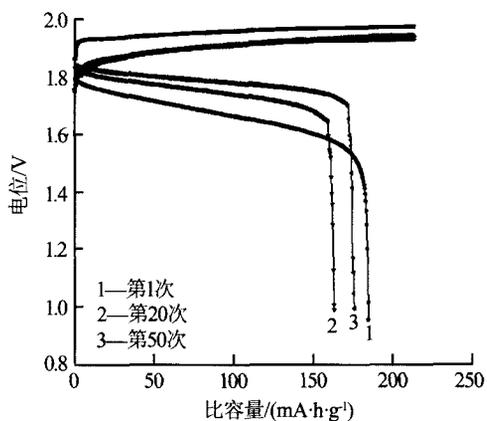


图 4 手性磷酸锌钠的循环充放电曲线

从图 4 可以看出, 第 1 次充放电过程中电位极化比较大, 这可能与首次充放电过程中手性磷酸锌钠的少量孔洞未被电解液完全浸透所导致。比较放电曲线可以看出, 第 1、20、50 次的放电平台中值电位顺次提高, 分别为 1.685、1.73、1.755 V, 这可能是因为随着充放电次数的增加, 手性磷酸锌钠的孔洞被电解液浸润得更加完全, 孔隙利用率和活性材料的有效反应面积增大, 因而极化程度减小。图 4 中

放电曲线显示, 第 1、20、50 次循环的放电容量分别为 184.8、163.3、175.9 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$, 首次放电容量较后续循环略大, 这与循环伏安实验结果基本一致。第 50 次较第 20 次放电容量大, 可能与实验室温度随环境温度升高有关。因为温度升高时电解液的电导率升高, 电极材料的电化学反应活性也提高。

图 5 为手性磷酸锌钠的循环次数对充放电性能的影响。从图 5 可以看出, 手性磷酸锌钠电极在前 15 次充放电循环中, 比容量从首次的 184.8 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$ 缓慢降至 171.3 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$, 容量衰减率约为 12.07%; 循环至第 100 次时, 比容量均为 170 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$ 左右, 表明电池具有良好的循环稳定性。这可能因为孔洞结构在提高活性材料电化学反应效率的同时, 也为电化学反应的进行提供了相对独立的动力学环境, 即类似于原位电化学反应, 对电化学反应产物如金属锌粉、锌离子、氢氧化锌等脱离电化学反应表面具有一定的阻滞作用, 减缓了孔洞中的锌离子进入电解液本体的速率, 从而抑制了电极表面枝晶的生长^[9], 提高了电极的充放电循环性能。

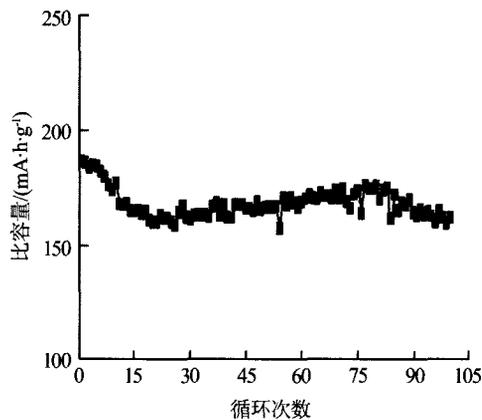


图 5 手性磷酸锌钠的循环充放电性能

2.4 交流阻抗性能

图 6 是氧化锌电极与手性磷酸锌钠电极在开路电位下的交流阻抗曲线。从图 6 可以看出, 手性磷酸锌钠是由高频区半圆弧和低频区 45° 斜线组成, 说明其电极反应受传荷过程和扩散过程控制, 主要由于其有效电化学反应面积大, 反应速率快, 同时多孔结构通道对反应离子的迁移有一定的限阻作用; 而氧化锌电极由半圆弧和不明显的短线组成, 主要表现为电荷转移过程, 这可能由于氧化锌颗粒大量表面与电解液直接接触, 电解液中反应离子 OH^- 的浓度较高, 能够满足电化学反应需要, 因而浓差极化不明显。

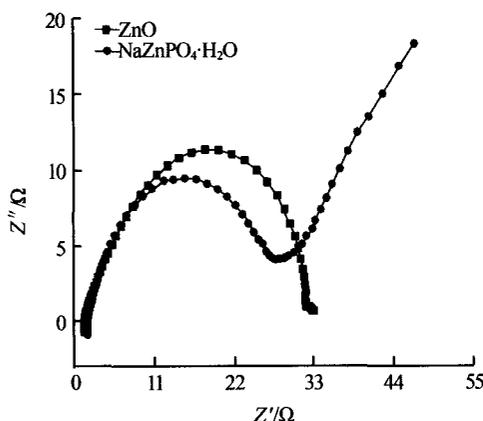


图 6 磷酸锌钠与氧化锌电极的交流阻抗曲线

3 结论

采用固相法制备磷酸锌钠,并对其物相特征及其电化学性能做了研究:1)实验制备的产物为多孔结构手性磷酸锌钠,属六方晶系 $P6_322$ 空间群,分子式为 $\text{NaZnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$,其结晶好,纯度较高。2)手性磷酸锌钠具有良好的电化学反应活性,在前 15 次充放电循环过程中比容量衰减率约为 12.07%,在之后至第 100 次充放电循环中比容量无明显下降,表现出良好的循环稳定性。3)手性磷酸锌钠的多孔结构提高了电极的有效反应表面,为反应离子提供了输入通道,并抑制了反应产物向电解液中的传输,提

高了电极的充放电循环性能。

参考文献:

- [1] Kazuyuki M. Metal phosphonate open-framework materials [J]. *Cheminform*, 2004, 73: 47-55.
- [2] 刘雷,董晋湘.金属磷酸盐骨架材料的离子热合成、结构调控与性能研究[D].太原:太原理工大学,2010.
- [3] 田媛,殷平,包冲荣,等.金属磷酸盐分子筛的催化性能研究[J]. *化工时刊*, 2009, 23(11): 56-62, 72.
- [4] 马少妹,王璟,宋宝玲,等.新型发光材料磷酸钾纳米片的制备[J]. *发光学报*, 2013, 34(1): 24-29.
- [5] 陈家达.磷酸盐的生产与应用[M].北京:科学技术出版社,2003.
- [6] Eiman A, Ebrahim G, Mohammad M. Sodium zinc phosphate as a corrosion inhibitive pigment [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2014, 77(7): 1155-1162.
- [7] 周龙昌,吴洪特,廖森等.手性磷酸锌钠的低热固相合成及调控[J]. *化工学报*, 2008, 59(9): 2401-2406.
- [8] 孙雅博,李璟,赵志才,等.微孔结构手性磷酸锌钠的制备及影响手性结构的研究[J]. *无机盐工业*, 2014, 46(12): 41-43, 60.
- [9] 孙德帅,王建明,皮欧阳,等.纳米多孔结构镍基复合膜电极的电化学法制备及其电容特性[J]. *物理化学学报*, 2011, 27(4): 764-768.

收稿日期:2015-08-17

作者简介:杨建文(1968—),男,教授,博士,主要研究方向为新型材料及电化学。

联系方式: yangjw@glut.edu.cn

(上接第 48 页)

- mud contaminated soil [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(4): 1616-1622.
- [7] 张乐观,王国贞,段璐淳.水洗处理赤泥初步脱碱[J]. *无机盐工业*, 2011, 43(2): 57-58.
 - [8] Zhang R, Zheng S, Ma S. et al. Recovery of alumina and alkali in Bayer red mud by the formation of andradite-grossular hydrogarnet in hydrothermal process [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 189(3): 827-835.
 - [9] 郭曦尧,马淑花,吕松青,等.以脱铝赤泥-脱铝粉煤灰为原料制备硬硅钙石[J]. *中国有色金属学报*[J]. 2015, 25(2): 534-540.
 - [10] 顾汉念,王宁,张乃从,等.赤泥天然放射性水平及在建材领域制约性研究[J]. *轻金属*, 2011(5): 19-21.
 - [11] Somlai J, Jobbágy V, Kovács J, et al. Radiological aspects of the usability of red mud as building material additive [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 150(3): 541-545.
 - [12] Akinci A, Artir R. Characterization of trace elements and radionuclides and their risk assessment in red mud [J]. *Materials Characterization*, 2008, 59(4): 417-421.
 - [13] Gu Hannian, Wang Ning, Liu Shirong. Radiological restrictions of using red mud as building material additive [J]. *Waste Management & Research*, 30(9): 961-965.
 - [14] 王亮亮.中州铝厂拜耳法赤泥碱物质分析[J]. *中国资源综合利用*, 2012, 30(9): 39-42.
- 收稿日期:2015-08-12
- 作者简介:顾汉念(1985—),男,博士,助理研究员,主要研究方向为废弃物改性利用。
- 通讯作者:王宁
- 联系方式: nwang@vip.gyig.ac.cn