

AgCuO₂: 制备及其在碱性溶液中的电化学行为

张婷锦 张校刚* 胡风平

(新疆大学应用化学研究所, 乌鲁木齐 830046)

关键词: 铜酸银(AgCuO₂); 硫粉; 改性添加剂; 放电容量

中图分类号: O646.21

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2005)07-1077-04

AgCuO₂: Preparation and Electrochemical Behaviors in Alkaline Electrolytes

ZHANG Ting-Jin ZHANG Xiao-Gang* HU Feng-Ping

(Institute of Applied Chemistry, Xinjiang University, Urumqi 830046)

Abstract: The silver cuprate AgCuO₂ powder was prepared by a chemical co-precipitation method and characterized by XRD, SEM and TEM techniques. The electrochemical behaviors of AgCuO₂ electrodes and AgCuO₂ modified by sulfur were studied by means of galvanostatic discharge and line sweep voltammetry experiments. The results indicated that the specific capacity of AgCuO₂ could reach 422.32 mAh·g⁻¹ at middle discharge rate and the addition of sulfur could significantly improve the discharge performance of AgCuO₂. The mechanism for this modified effect was also discussed.

Key words: AgCuO₂; sulfur; modified additive; discharge capacity

长期以来, 由于 MnO₂ 碱性电池具有放电容量较大, 比能量较高, 低温性能优良, 性能可靠等优点, 因此传统的碱性电池一直采用 MnO₂ 作为正极活性物质, 然而其容量的进一步提高受到了 MnO₂ 电极的限制^[1]。随着人们对化学电源需求的日益扩大和现有电极材料资源的日益萎缩, 寻求放电容量大、输出电压高的新材料成为广大电池研究者的重要课题。最近, Wang 等^[2]提出 Ag-Cu-O 三元化合物 AgCuO₂ 及 Ag₂Cu₂O₃ 可以作为碱性电池正极活性物质。AgCuO₂ 性质稳定, 不易受潮, 在空气中可以稳定存在数月之久^[3,4]。由于 AgCuO₂ 中的 Cu 为 +3 价, Ag 为 +1 价, 在放电中涉及四电子的还原过程, +3 价的 Cu 还原为金属铜, +1 价的 Ag 还原为金属银^[5], 而传统的 MnO₂ 电极是两电子的还原过程, 因此采用

AgCuO₂ 作为电池正极的活性物质有望给出比传统 MnO₂ 电极更高的比容量。

本文通过化学沉淀法^[4,5]合成制备了 AgCuO₂, 研究了以其作为碱性电池正极材料的电化学性质, 以及添加硫粉对电极性能的改善作用。

1 实验部分

1.1 AgCuO₂ 的制备

按文献^[4]所述方法, 称取 1.205 g Cu(NO₃)₂·3H₂O 和 0.850 g AgNO₃ 于烧杯中, 加蒸馏水至二者完全溶解, 形成溶液 A, 另称取 3.0 g KOH 和 1.5 g K₂S₂O₈, 加入 150 mL 蒸馏水, 形成溶液 B。在 90 ℃ 时, 向 A 液中缓慢滴加 B 液, 并不断搅拌, 沉淀完全后, 冷却, 过滤, 并用去离子水洗涤 3~4 次。将过滤

收稿日期: 2004-11-23。收修改稿日期: 2005-01-21。

国家自然科学基金资助项目(No.20403014)。

*通讯联系人。E-mail: azhangxg@163.com

第一作者: 张婷锦, 女, 32 岁, 硕士研究生; 研究方向: 电化学。

所得的固体物质放入烘箱中于 70 ℃ 条件下烘 2~3 h, 即得黑色粉末样品 AgCuO_2 。所用试剂均为分析纯。

1.2 样品的表面结构测试

用日本 Max (M18Xce) 型 X 射线衍射仪进行 XRD 测定。实验条件: $\text{Cu } K\alpha$ 辐射($\lambda=0.154\,056\text{ nm}$, 40.0 kV/100.0 mA), 扫描范围 $2\theta=10^\circ\sim 80^\circ$ 。用德国 Leo 1430 VP 扫描电子显微镜进行形貌分析, 加速电压为 100 kV; 用日本 Hitachi-600 型电子显微镜观察样品的形貌及颗粒大小, 加速电压为 20 kV。

1.3 电化学性能测试

1.3.1 恒流放电试验

1.3.1.1 AgCuO_2 电极的高、中、低倍率(1C, C/3, C/10)恒流放电试验

分别将所得 AgCuO_2 样品 16 mg, 48 mg, 160 mg 与石墨、乙炔黑按 5:2.1:1 的质量比混合, 加一滴 $9\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 KOH 溶液, 拌匀后装入电池模具中, 于一定压力下压片成型, 再滴加 4~5 滴 $9\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 KOH 溶液在室温下平衡 2~3 h。将此电极作工作电极, 镍片作集流体, 以自制的 Hg/HgO 电极作参比电极, 直径大约为 2 mm 的铂丝作辅助电极, 用带鲁金毛细管的盐桥与工作电极室相连, 以 $9\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH 溶液为电解液, 构成三电极测试体系。工作电极在 CHI660 电化学工作站上以 8.5 mA 恒流放电至 -1.0 V。

1.3.1.2 添加硫粉的 AgCuO_2 电极的恒流放电试验

48 mg AgCuO_2 样品 +30 mg 石墨 +10 mg 乙炔黑 +20 mg 硫粉, 在研钵中混合均匀, 装置及条件同上, 8.5 mA 恒流放电至 -1.0 V。

1.3.2 线性扫描伏安(LSV)测试

分别取 20 mg 样品 + 20 mg 石墨 + 10 mg 乙炔黑以及 20 mg 样品 + 20 mg 石墨 +10 mg 乙炔黑 + 10 mg 硫粉, 在研钵中混合均匀, 做线性扫描测试, 测试前平衡 2~3 h, 扫描范围为开路电压至 -0.8 V, 扫速为 $0.01\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 。测试在美国制造的 CHI660 电化学工作站上进行。

2 结果与讨论

2.1 AgCuO_2 样品的结构与形貌

图 1 为所得样品 AgCuO_2 的 SEM 图像(a)和 TEM 照片(b)。由图可以看出样品 AgCuO_2 尺寸为纳米级, 既有纳米棒状结构, 也有不规则的纳米颗

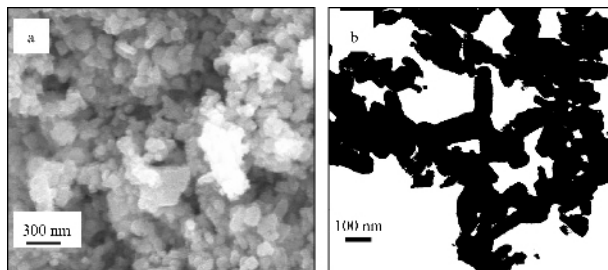


图 1 所得样品 AgCuO_2 的 SEM 图(a)和 TEM 照片(b)

Fig.1 SEM (a) and TEM (b) images of as-prepared AgCuO_2

粒结构。

制备的 AgCuO_2 样品的 XRD 如图 2 所示。在 2θ 为 15° 、 31° 、 32° 、 36° 、 38° 、 41° 、 57° 和 58° 皆有衍射峰出现, X 射线衍射测试数据与文献^[4]所给出的数值相对照基本一致, 说明所制样品为 AgCuO_2 。样品的衍射峰较锐, 表明其晶型良好。

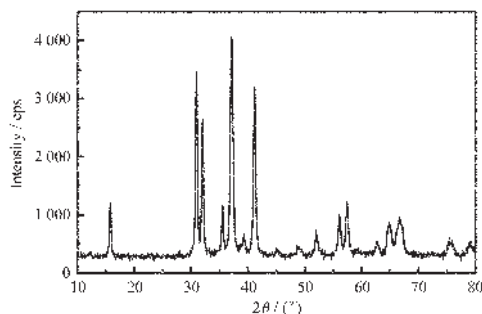
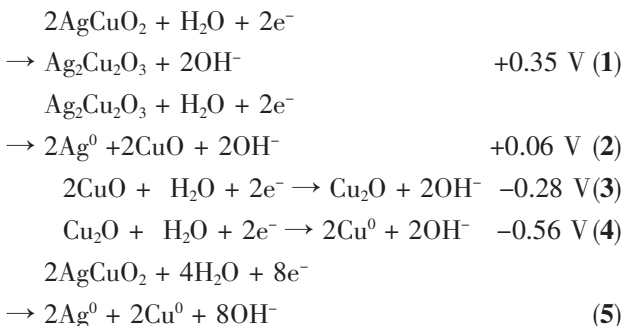


图 2 所得样品 AgCuO_2 的 XRD 图

Fig.2 XRD pattern of as-prepared AgCuO_2

2.2 恒流放电测试

图 3 是 AgCuO_2 电极在 $9\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH 溶液中不同放电制度下的放电曲线。从轻负荷放电曲线 C 可清晰看出, AgCuO_2 电极的放电过程主要呈四个放电平台, 分别位于 0.35 V, 0.06 V, -0.28 V, -0.56 V (vs Hg/HgO) 处, 相应的电极反应^[4]如下:



四个放电平台中, 除 0.35 V 处的平台较短外, 其余的三个长短相当, 表明电极反应 1 对电极的比容量贡献较小, 而电极反应 2, 3, 4 对电极的比容量

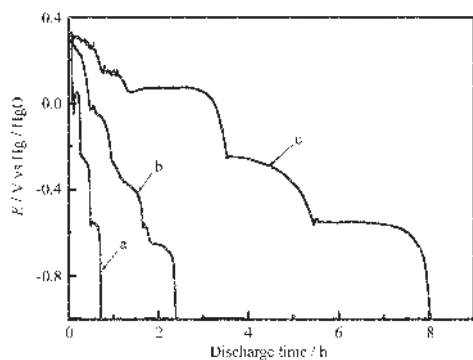


图 3 AgCuO_2 电极在 $9 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 溶液中的恒流放电曲线

Fig.3 Discharge curves of AgCuO_2 electrode in $9 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH at (a) 1C, (b) C/3, (c) C/10

贡献基本相等。在 0.18 V 处的短的、不稳定的放电平台,则是 Ag_2O 放电所致。

正如放电曲线 a, b 所示,当放电负荷加重,电流密度加大时,电极反应未能充分进行,放电平台就会变短。 AgCuO_2 电极在不同放电制度下其放电性能有所不同(见表 1)。

从表 1 看出,轻负荷放电时,电极表现出最大的比容量,理论比容量($526 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)的 81.08% 得到利

表 2 硫粉添加对 AgCuO_2 放电性能的影响

Table 2 Effect of sulfur on the discharge performance of AgCuO_2

S in cathode material / %	Open circuit voltage / V	Discharge time at different cut-off voltage / min				Discharge capacity / ($\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)	Increase of capacity / %
		0.2	-0.2	-0.6	-1.0		
0	0.386	18	56	106	143	422.34	0
18.5	0.401	17	117	186	291	605.38	43.34

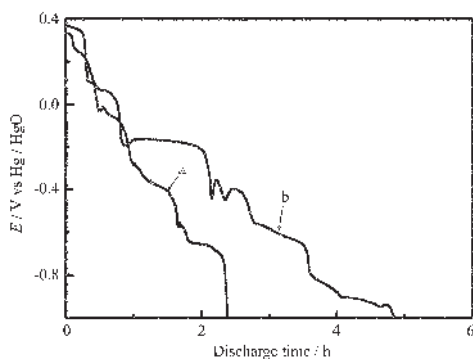


图 4 硫粉未添加(a)和添加(b)时 AgCuO_2 电极在 $9 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 溶液中的恒流放电曲线

Fig.4 Discharge curves of AgCuO_2 electrodes without (a) and with S (b)

2.3 线性扫描实验

AgCuO_2 及含硫粉 6.25% 的 AgCuO_2 样品的线性扫描伏安曲线如图 5 所示。 AgCuO_2 在 0.35 V 、 0.03

表 1 放电制度对 AgCuO_2 电极容量的影响

Table 1 Discharge capacity of AgCuO_2 electrode at different discharge rate

Discharge rate	1C	C/3	C/10
Open circuit voltage / V	0.396	0.386	0.392
Specific capacity / ($\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)	381.48	422.32	426.49
Efficiency of specific capacity / %	72.52	80.29	81.08

用。另外,值得注意的是,虽然在不同的放电制度下 AgCuO_2 电极的放电容量有差异,其数值都远远大于 MnO_2 电极的理论比容量($308 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)。

图 4 为添加及未添加硫粉的 AgCuO_2 电极在 $9 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 溶液中的恒流放电曲线。结果表明,在同样的放电制度(C/3)下,添加硫粉的 AgCuO_2 电极,放电开路电压更高,其放电电位下降趋缓,放电容量更大。表 2 的数据表明,二者在 -0.2 V 之前的放分相差不大; -0.2 V 之后,添加硫粉的 AgCuO_2 样品的放电性能则逐渐开始优于未添加硫粉的 AgCuO_2 样品。这说明硫粉对 AgCuO_2 样品的放电性能的影响主要在深度放电区,它可有效地提高 AgCuO_2 的深度放电容量。

V 、 -0.28 V 和 -0.56 V 处各有一个还原电流峰。它们分别对应于 AgCuO_2 到 $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$, $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ 到 Ag 和 CuO , CuO 到 Cu_2O , 和 Cu_2O 到 Cu 的还原过程,电极反应如 2.2 所示。 0.18 V 处的小峰为杂质峰,是

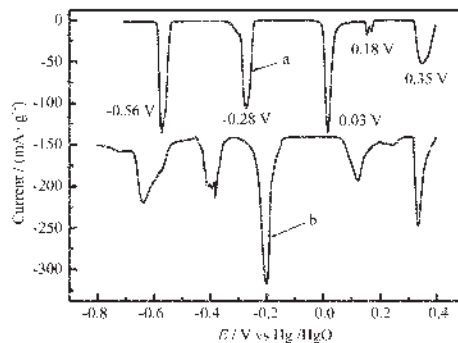


图 5 硫粉未添加(a)和添加 6.25% 时(b) AgCuO_2 电极的线性扫描曲线

Fig.5 Linear sweep curves of AgCuO_2 electrodes without (a) and with 6.25% S (b)

AgCuO₂ 合成过程中产生的 Ag₂O 的还原所致^[5]。从峰的强度上看, 0.35 V 处的还原峰较弱, 而其余三个还原峰强度相当, 这和恒流放电测试结果一致。

由图 5 可见, 加入硫粉后, AgCuO₂ 的 0.35 V 处的还原电流峰变化不大, 而 0.18 V 和 0.03 V 的峰宽化, 峰位正移, 从 -0.2 V 后峰位和峰形都出现较大变化, 峰的数目增加。显然, 硫粉自身也被还原, 并且参与了 AgCuO₂ 的放电反应。在碱性溶液中, $S(s) + 2e^- \rightarrow S^{2-}(aq)$ -标准电极电位为 -0.48 V (vs SHE), 还原产物 S²⁻与 Ag(+1), Cu(+1), Cu(+2) 可形成难溶的 Ag₂S, CuS, Cu₂S, 电极活性物质的结构发生改变, 使得电流密度减小, 从而 AgCuO₂ 的还原反应得以缓慢而充分地进行, 有效改善了 AgCuO₂ 的深度放电容量。

3 结 论

本文利用化学沉淀法制备了 AgCuO₂, X 射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)及透射电镜表征表明, 所制

样品为纳米级, 晶型良好。恒电流放电测试结果表明在不同放电制度下, AgCuO₂ 的放电容量均远远大于 EMD 的理论放电比容量, 而硫粉的掺杂明显改善 AgCuO₂ 的放电性能。线性扫描测试进一步考察了 AgCuO₂ 及添加硫粉后 AgCuO₂ 的电化学行为, 给出了硫粉掺杂改性的可能机理。

参考文献:

- [1] Shen Y W, Kordesch K. *J. Power Sources*, **2000**, **87**(1~2):162~166
- [2] Wang F P, Eylem C, Xue J S, et al. [P]. *US Pat.*, 6759166, **2004**.07.6
- [3] Gomez-Romero P, Tejada-Rosales E, Rosa Palacin M. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, **38**(4):524~525
- [4] Curda J, Klein W, Jansen M. *J. Solid State Chem.*, **2001**, **162**(2):220~224
- [5] Wang F, Eylem C, Nanjundaswamy K, et al. *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2004**, **7**(10):A346~A347