

有序结构 AgO 电极材料的制备与形成机理

张 贺, 屈 飞

(中国科学院电工研究所, 北京 100190)

摘 要: 利用电化学法制备了大尺寸有序结构的 AgO 电极材料, 对样品的晶体结构、物相组成、微观结构、形成机理以及放电性能进行了研究。结果表明: 制备的 AgO 材料具有较强的(002)取向, 无其他杂相存在。在电场力和气体析出的共同作用下, AgO 材料通过自组装定向排列形成有序柱状结构, 柱直径为 1~3 μm , 这种结构有利于电解质溶液在电极中的扩散, 降低极化效应, 使得大尺寸 AgO 电极的放电性能大幅度提高。AgO 电极在 770 mA/cm^2 的放电电流密度下, 放电截止电压 1.5 V 时的平均电压为 1.67 V, 电化学利用率为 75.6%, 提高了大倍率放电性能和利用率。实现大尺寸 AgO 电极材料小批量制备, 能够满足工业化生产和应用。

关键词: 氧化银; 电极材料; 有序结构; 大倍率放电

中图分类号: TB321; TQ152 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)08-2157-06

网络出版时间: 2022-07-04



Preparation and Formation Mechanism of Ordered Structure AgO Electrode Material

ZHANG He, QU Fei

(Institute of Electrical Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract: Large size ordered structure AgO electrode materials were prepared by an electrochemical method. The crystal structure, phase composition, microstructure, formation mechanism and discharge properties of samples were investigated. The results of crystal structure and phase composition show that AgO material synthesized has a strong (002) orientation and a relatively high purity phase. The results of microstructure indicate that AgO material has an ordered columnar arrangement structure with a straight-through hollow structure and a column diameter of 1–3 μm , which is conducive to the electrolyte diffusion. Based on the results of thermal analysis, the purity of AgO material is higher than 98.5%. Under the action of electric field force and gas evolution, AgO material forms an ordered columnar structure through self-assembly, which is conducive to the diffusion of electrolyte solution in the electrode and greatly improves the discharge performance of the large size AgO electrode. The average voltage of AgO electrode is 1.67 V and the electrochemical utilization ratio is 75.6% when the discharge current density is 770 mA/cm^2 and the cut-off voltage is 1.5 V, enhancing the high-rate discharge performance and utilization. Realizing a small-batch preparation of large-size AgO electrode material can meet the requirement of industrial production and application.

Keywords: silver oxide; electrode materials; ordered structure; high-rate discharge

随着人们对清洁、安全、高效能源的需求不断增加, 对先进、无毒的能源转换和存储设备的研究也越来越深入, 在这一领域, 用于产生、转化和储能电化学系统(电池、燃料电池和超级电容器等)发挥着关键作用^[1-3]。传统锂离子电池的实际能量密度由于其电极化学性质的影响, 使得锂离子电池技

术的发展受到限制。Al/AgO 电池作为一种新型化学动力电源, 具有高比能量、高功率等优点, 大电流放电性能优越, 且安全性高, 无毒, 无污染, 因此广泛应用于水下应用、空间应用、紧急电源等方面^[4-6]。

AgO 电极材料作为 Al/AgO 电池的正极, 以贵金属银作为主要原料, 该电池的高比能量和大电流

收稿日期: 2021-09-06。 修订日期: 2021-10-26。

基金项目: 国家重点研发计划(2019YFB1503502)。

第一作者: 张 贺(1984—), 男, 博士, 副研究员。

通信作者: 屈 飞(1980—), 硕士, 高级工程师。

Received date: 2021-09-06. Revised date: 2021-10-26.

First author: ZHANG He (1984—), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: zhanghe@mail.iee.ac.cn

Correspondent author: QU Fei (1980—), female, Master, Senior Engineer.

E-mail: qufei@mail.iee.ac.cn

放电性能等主要取决于 AgO 电极具备的良好电化学性能。尽管 AgO 电极材料电化学性能优异,但在实际生产和应用过程中,其热稳定性相对较差,制备的 AgO 电极活性物质含量低和放电极化大等问题,限制了其大电流放电性能和利用率,因此不利于 Al/AgO 电池的实际应用^[7-8]。

早在 20 世纪 70 年代,美国就开展了 Al/AgO 电池的研究,并研制出高性能双极性堆式电池,其后,法国在 1988 年同样研制该电池体系成功^[9]。国外对于 AgO 电极的研究较早,由于该电池在军事上的用途,一直对我国进行技术封锁。现阶段,在国际上,Al/AgO 电池已经在电动鱼雷上得到了广泛的应用。最具代表性的就是装备有 SAFT 公司 Al/AgO 电池的 MU90 轻型鱼雷和“黑鲨”重型鱼雷。国内从 20 世纪 80 年代起也开始了 Al/AgO 电池的研究工作,并取得了一定的进展。国内 AgO 电极材料主要通过化学法和电化学法制备^[10-12]。化学法制备的 AgO 电极材料纯度高,形貌易于调控,但热稳定性差,电阻较高,大电流放电时电化学极化较大,利用效率低。电化学法制备的 AgO 电极材料热稳定性好,电阻率小,是目前制备 AgO 电极材料的主要方法。目前广泛使用的 AgO 电极材料为无序晶粒密堆积结构,电极中的 AgO 晶粒排布杂乱无章,晶粒与晶粒间的空隙较少,不利于电解液在电极内部的扩散。大电流放电时,AgO 电极生成的 OH⁻ 扩散较慢,形成聚集,使得 AgO 电极材料大倍率放电时利用率较低^[10-11]。

西苏格兰大学的 Mojtaba Mirzaeian 等研究了具有不同氧化态的纳米氧化银薄膜,并将其作为超级电容器的电极材料^[13]。美国国防部的 Dallek 等通过热重分析方法对 AgO 自分解的动力学过程进行研究^[14]。Gagnon 等对多孔 AgO 电极在低温放电条件下放电性能进行了研究,并揭示了 AgO 电极的动力学过程和放电机理^[15]。在国内之前的研究中,刘延东等用化学方法制备了纯度为 95.6% 的 Ag₂O 粉末,其形貌为微米级球状颗粒,比表面积为 0.621 m²/g。电极在 4.7 C 和 14 C 恒流放电电压精度分别为 ±7.9% 和 ±9.8%,在 140 C 脉冲放电下电压高于 71.4% 负载最高电压,电极活性物质利用率可以达到 82% 以上^[16]。黄瑞霞等针对 AgO 电极材料存在孔隙率较低、活性物质利用率低等问题,通过在 Ag 粉中添加发孔剂,加热成型后制备了多孔 AgO 电极,通过材料中形成通孔结构,增加了电极的孔隙率和比表面积,使活性物质利用率提高 4%~5%,提高电池性

能^[17]。蔡镇锋等研究发现,利用电化学法制备纳米材料时,电场的引入会对表面分子的生长及自组装等产生很大影响,如在分子的吸附位点、构象、表面化学反应等方面,从而影响产物的形貌和结构,使表界面分子结构发生转变,包括无序-有序转变、位向转变、二维与三维相转变等^[18]。张志颖等通过电化学方法氧化银纳米颗粒制备得到 AgO 有序阵列结构电极材料,虽然性能要好于常规 AgO 电极材料,但尺寸较小,难以进行实际应用^[19]。在实际应用中,大尺寸 AgO 电极材料的电性能往往存在无法大倍率放电和活性物质利用率低等问题。

本工作通过构建具有有序结构大尺寸 AgO 电极材料,提高电解质溶液在电极中的扩散速度,降低溶液浓差极化,进而提高电化学反应速度,同时增加电极活性物质的利用效率,最终提高电池的大电流放电能力。同时,揭示了有序结构 AgO 电极材料的形成机理。此外,实现了大尺寸 AgO 电极材料小批量制备,能够满足实际工业生产和应用的需求。

1 实验

1.1 样品制备

采用纳米银粉为原料,以银网为骨架,压制尺寸 220 mm×195 mm,厚度 0.55 mm,带有双极耳的银电极。使用银片与极耳焊接在一起作为阳极,同尺寸稍大于银板面积的不锈钢片作为阴极,一个阳极对应 2 个阴极,阳极与阴极之间用碱性隔膜隔开,饱和 Ag/AgCl 电极作为参比电极,电解液采用 6 mol/L 的氢氧化钾溶液。采用 LAND 程控电源测试系统(CT2001D)电化学氧化制备 AgO 电极材料,电化学氧化电流密度为 8 mA/cm²,反应时间为 20 h。电化学氧化结束后,取出样品,用去离子水洗涤至中性,50 °C 真空干燥 12 h。

1.2 样品表征

利用 Bruker 公司生产的 D8 型 X 射线粉末衍射仪(XRD)对样品进行物相分析。利用 ZEISS 公司的 SIGMA500 场发射扫描电子显微镜(FESEM)进行微观结构的分析。利用美国 Thermal Analysis 公司生产的 DSC-Q200 型热流式差示扫描量热(DSC)仪进行样品的热重分析,实验在 N₂ 气氛中进行,升温速率为 5 °C/min。采用恒流放电模式,将制备的样品裁剪成尺寸为 90 mm×90 mm×0.55 mm,使用铝片为负极,AgO 电极材料为正极,组装成 Al/AgO 单体电池进行大倍率放电。放电曲线采用安捷伦 n3300a 型直流电子负载(60 V, 120 A)和 Agilent 数据采集器采集。

2 结果与讨论

2.1 物相结构

图1为电化学法制备的AgO电极材料的XRD谱。如图1a所示,电化学氧化后制备的AgO电极材料的衍射峰都与单斜晶系AgO标准卡片(00-043-1038)相符,未发现其他杂质衍射峰,说明制备的氧化银电极材料为单相。从图1a可以看出,AgO电极材料具有较强的(002)取向,表明制备材料中的晶粒具有垂直于样品表面定向排列的结构。将制备的AgO电极材料研磨成粉末后的XRD谱如图1b所示,所有衍射峰位置与强度均与单斜晶系AgO标准卡片(00-043-1038)相符,没有表现出明显的择优取向,这表明AgO电极材料研磨之后,定向排列的有序结构被破坏,晶粒随机排列。

2.2 微观结构

图2为电化学法制备的AgO电极材料的表面和断面的FESEM照片。从图2a可以看出,制备的AgO

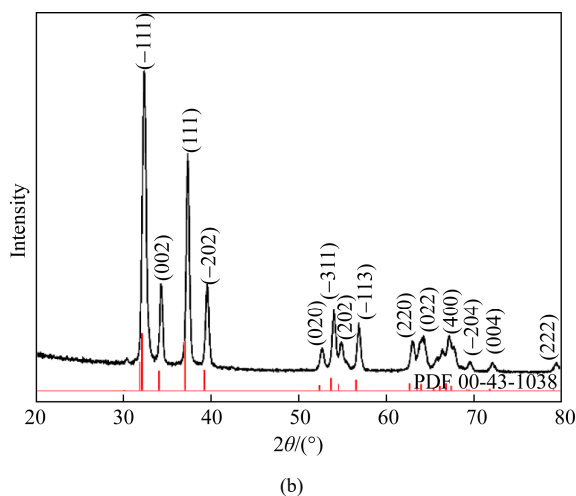
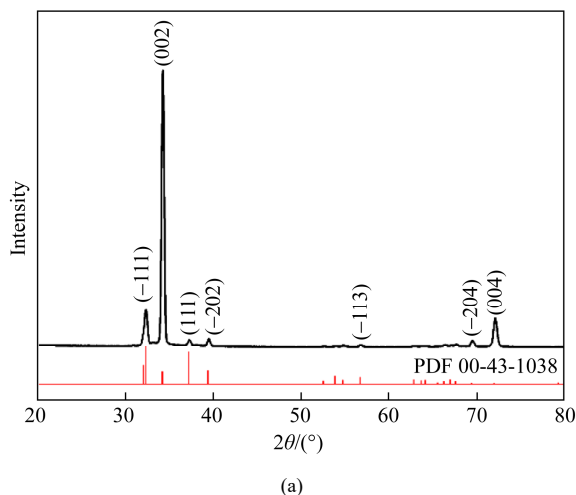
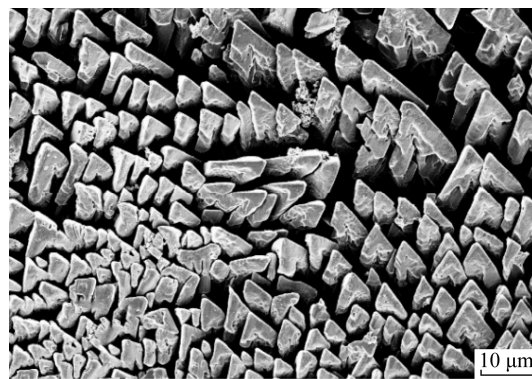
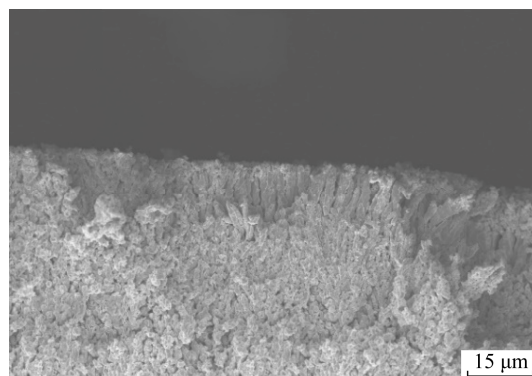


图1 AgO电极材料的XRD谱
Fig. 1 XRD patterns of AgO materials



(a) Surface



(b) Fracture surface

图2 AgO电极材料表面和截面的FESEM照片
Fig. 2 FESEM images of AgO materials

电极材料具有明显的有序柱状结构。该有序结构定向排列,垂直于样品表面,柱平均直径在1~3 μm之间。从图2b样品的截面可以看出,柱状结构高度有序排列,纵向贯通整个样品,一致性较好。表明制备的样品呈有序排列柱状排列,且内部为直通孔结构。直通孔空隙结构,有利电解质溶液在电极材料中的扩散速度,降低体系在电化学反应过程中的极化效应,有利于提高电化学反应速度,最终提高电池的大倍率放电能力^[20-21]。

2.3 活性物质含量

为了研究AgO电极材料中2价银离子的含量,利用DSC对样品进行了热重分析,所得结果如图3所示。从图3可以看出,在测量范围内(室温到580℃),热重曲线共有2个质量快速损失阶段。在温度低于150℃时,样品呈现出较好的热稳定性。当温度升高到165℃时,样品开始出现第1个大的质量损失,所对应的质量损失反应为AgO分解生成Ag₂O: $\text{AgO} \rightarrow \text{Ag}_2\text{O} + \text{O}_2$ 。当温度升高到400℃时,开始出现第2个大的质量损失阶段,这是由于Ag₂O分解生成单质银所造成的,对应的质量损失反应为: $\text{Ag}_2\text{O} \rightarrow \text{Ag} + \text{O}_2$ 。2次损失的质量基本一致,总质量

损失为 12.75%，与 AgO 中氧原子的含量的理论值接近(12.9%)，表明样品中 2 价银离子含量较高，经计算，制备 AgO 电极材料的纯度大于 98.5%。高纯度的 AgO 电极材料，意味着含有更多的活性物质 2 价银，有利于提高电极材料的利用率^[17–19]。

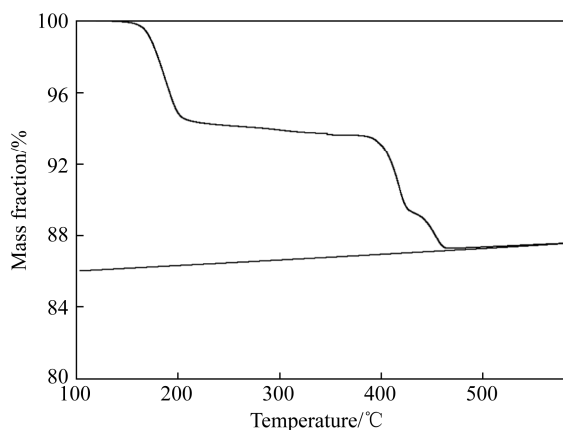


图 3 氧化银电极材料的热重曲线

Fig. 3 TG curves of AgO materials

2.4 放电性能

将制备的大尺寸 AgO 电极裁剪成尺寸为 90 mm×90 mm×0.55 mm，与铝合金电极组装成 Al/AgO 单体电池，在电解液为 4.5 mol/L 的氢氧化钠溶液中进行大倍率的恒流放电。恒流放电曲线如图 4 所示。AgO 电极在 770 mA/cm² 的电流密度下，放电截止电压 1.5 V 时的平均电压为 1.67 V，电化学利用率为 75.6%，如表 1 所示。电极尺寸较大，相应的大倍率放电性能和活性物质利用率提高条件更为苛刻。试验结果表明，放电截止电压提高到 1.5 V 时，大倍率放电性能仍然有明显的提高，不仅有利于放

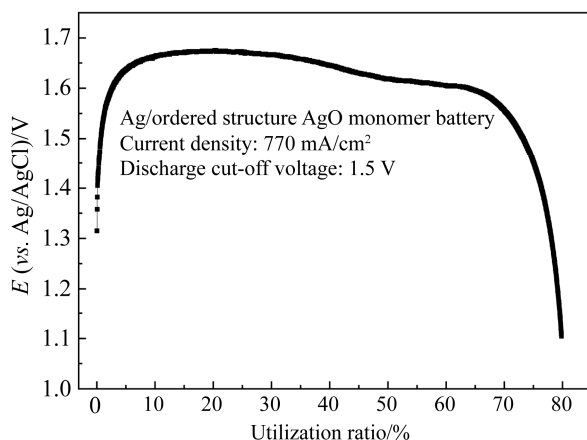


图 4 AgO 电极材料恒流放电曲线

Fig. 4 Constant current discharge curve of AgO material

表 1 AgO 电极材料电化学性能

Table 1 Electrochemical properties of AgO materials			
Initial activation potential/V	Discharge current density/(mA·cm ⁻²)	Average voltageat cut-off voltage 1.5 V/V	Utilization rate at cut-off voltage 1.5 V/%
1.315	770	1.67	75.6

电利用率的提升，同时解决了大尺寸 AgO 电极材料放电性能差的问题，有助于实现实际应用。

图 5 为小批量制备的大尺寸有序结构 AgO 电极材料的照片。根据实际需要，制备了大尺寸的 AgO 电极材料，通过稳定工艺条件，实现了样品批量制备，为工业批量化生产和实际应用奠定了基础。



图 5 大尺寸有序结构 AgO 电极材料

Fig. 5 Large size ordered structure AgO material

2.5 形成机理

本工作中构建的有序结构 AgO 电极材料，内部具有直通孔结构，能够提高电解质溶液在电极中的扩散速度，降低溶液浓差极化，进而提高电化学反应速度，实现电池的大电流放电能力的提升。柱状有序结构是提升 AgO 电极材料电性能的关键，柱状结构的形成与电场和气体析出密切相关。

银电极在化成过程中，阳极析氧，阴极析氢。反应起始阶段，阳极析出的活性氧原子优先跟阳极溶解的 Ag 离子反应生成 Ag₂O，进一步氧化生成 AgO，此过程阳极基本无气泡析出。当阳极大部分的 Ag 生成 AgO 时，AgO 进入分解和生成的动态平衡过程，AgO 分解较快的区域局部 Ag⁺和[O]浓度较高，在电场作用下 Ag⁺向负极定向迁移，同时氧气析出过程可以促进 Ag⁺的迁移。银电极化成反应如下：





阴极:



由于前期生成的 AgO 缺陷较多, 这些 Ag^+ 迁移进入 AgO 缺陷位置, 并氧化生成 AgO, 从而促使 AgO 晶粒长大。电化学反应过程中的电场方向

示意图如图 6a 所示。在电场和气体析出的综合作用下, 溶解的 Ag^+ 在电场作用下在 AgO 表面自组装长大, 从而形成柱状结构。但随着柱状结构生长, 溶液扩散条件恶化, AgO 分解逐渐停止, 其不再生长。如图 6b 所示, 柱状结构以银网丝梗为中心, 沿电力线方向呈放射性生长, 最后垂直于样品表面。

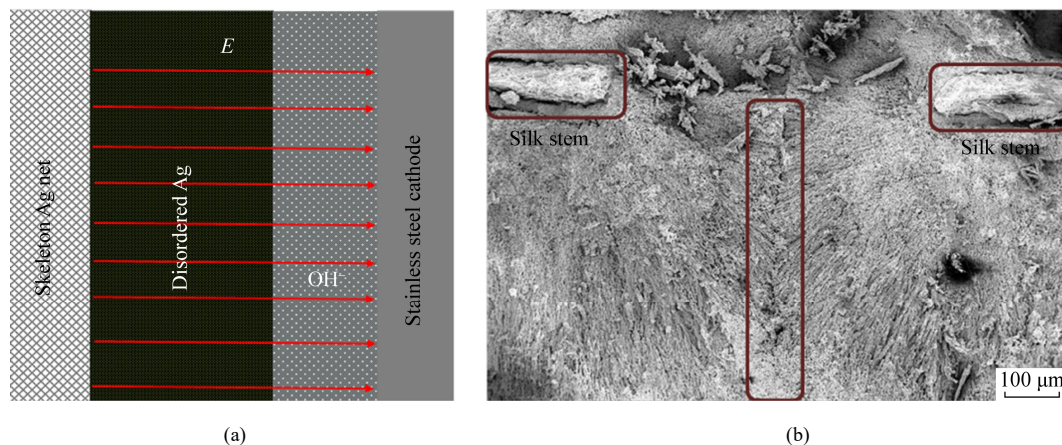


图 6 (a)电场方向示意图及(b)柱状结构生长方向

Fig. 6 (a) Schematic diagram of electric field direction and (b) Growth direction of columnar structure

3 结论

通过电化学法制备了大尺寸 AgO 电极材料, XRD 和 FESEM 测试结果表明, 制备的 AgO 电极材料具有有序柱状定向排列结构。有序结构的形成与电场力和气体析出有关, 有序结构和电场力方向一致, 垂直于样品表面。由于 AgO 电极材料中 2 价银含量大于 98.5% 和有序结构的存在, 在 770 mA/cm^2 的电流密度下, 放电截止电压 1.5 V 时的平均电压为 1.67 V, 电化学利用率为 75.6%。实现了大倍率放电性能的明显提高, 解决了大尺寸 AgO 电极材料电性能差的问题。实现了大尺寸 AgO 电极材料小批量制备, 有助于未来实现工业化生产, 满足实际应用。

参考文献:

- [1] YE Y H, SAW L H, SHI Y X, et al. Numerical analyses on optimizing a heat pipe thermal management system for lithium-ion batteries during fast charging[J]. Appl Therm Eng, 2015, 8(6): 281–291.
- [2] KAUR M, PAL K. Review on hydrogen storage materials and methods from an electrochemical viewpoint[J]. J Energ Chem, 2019, 23: 234–249.
- [3] ZHANG Y X, WU B R, MU G, et al. Recent progress and perspectives on silicon anode: Synthesis and prelithiation for LIBs energy storage[J]. J Energy Chem, 2021, 64: 615–650.

- [4] NAJAFI M, ABEDINI A. The critical role of polymeric binders on AgO cathodes in high rate batteries[J]. Thin Solid Films, 2021, 721: 138532.
- [5] PAN J Q, SUN Y Z, WANG Z H, et al. Nano silver oxide (AgO) as a super high charge/discharge rate cathode material for rechargeable alkaline batteries[J]. J Mater Chem, 2007, 17: 4820–4825.
- [6] ZHANG X G. Fibrous zinc anodes for high power batteries[J]. J Power Sources, 2006, 163(1): 591–597.
- [7] 吕霖娜, 林沛, 韩雪荣. 铝氧化银电池正极材料 AgO 的分解动力学研究[J]. 电源技术, 2011, 35(8): 976–978.
LÜ Linna, LIN Pei, HAN Xuerong. Chin J Power Sources (in Chinese), 2011, 35(8): 976–978.
- [8] 张辉, 朱立群. 用于锌银蓄电池氧化银电极的研究进展[J]. 稀有金属材料与工程, 2008, 37(6): 1124–1125.
ZHANG Hui, ZHU Liqun. Rare Metal Mat Eng (in Chinese), 2008, 37(6): 1124–1125.
- [9] DESCROIX J P, CHARLOT Y. Progress in Advanced Batteries for Underwater Vehicle Propulsion[J]. Maritime Defence, 1991(3): 89–90.
- [10] 黄瑞霞, 张祥功, 余波. 多孔 AgO 电极的研究[J]. 船电技术, 2017, 37: 20–23.
HUANG Ruixia, ZHANG Xianggong, YU Bo. Marine Electric Electron Eng (in Chinese), 2017, 37: 20–23.
- [11] 谷芝元, 鲁道荣, 许明, 等. Al/AgO 电池的制备及性能研究[J]. 金属功能材料, 2010, 17: 27–30.
GU Zhiyuan, LU Daorong, XU Ming, et al. Metal Funct Mater (in Chinese), 2010, 17: 27–30.
- [12] 沈文宁, 冯拉俊, 孔珍珍. AgO 超细粉末的制备及银的价态变化研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2011, 40: 1961–1965.
SHEN Wenning, FENG Lajin, KONG Zhenzhen. Rare Metal Mat Eng

- (in Chinese), 2011, 40: 1961–1965.
- [13] MOJTABA M, ABRAHAM A O, HASSAN F J, et al. Surface characteristics of silver oxide thin film electrodes for supercapacitor applications[J]. *Colloid Surface A*, 2017, 519: 223–230.
- [14] DALLEK S, WEST W A, LARRICK B F. Decomposition kinetics of AgO cathode material by thermogravimetry[J]. *J Electrochem Soc*, 1986, 133(12): 2451–2454.
- [15] GAGNON E G, AUSTIN L G. A description of the discharge mode of porous Ag/Ag₂O electrodes at low temperatures in KOH[J]. *J Electrochem Soc*, 1972, 119(7): 807–811.
- [16] 刘延东, 刘孟峰. 锌银贮备电池超高倍率氧化银电极研究[J]. *电源技术*, 2016, 40(8): 1622–1623.
LIU Yandong, LIU Mengfeng. Chin J Power Sources (in Chinese), 2016, 40(8): 1622–1623.
- [17] 黄瑞霞, 张祥功, 余波. 多孔 AgO 电极的研究[J]. *船电技术*, 2017, 37: 20–23.
- HUANG Ruixia, ZHANG Xianggong, YU Bo. Marine Electric Electron Eng (in Chinese), 2017, 37: 20–23.
- [18] 蔡镇锋, 王栋, 万立骏. 电场调控表面组装结构的 STM 研究进展[J]. *中国科学: 化学*, 2017, 47(5): 517–523.
CAI Zhenfeng, WANG Dong, WAN Lijun. *Sci Sin Chim* (in Chinese), 2017, 47(5): 517–523.
- [19] 田华, 张志颖, 刘春艳. AgO 有序阵列结构电极材料的制备与表征[J]. *化工学报*, 2018, 69(8): 3711–3716.
TIAN Hua, ZHANG Zhiying, LIU Chunyan. *CIESC J* (in Chinese), 2018, 69(8): 3711–3716.
- [20] SMITH D F, GRAYBILL G R, GRUBBS R K, et al. New developments in very high rate silver oxide electrodes[J]. *J Power Sources* (in Chinese), 1997, 65: 47–52.
- [21] KOEAREVA T, GROZDANOV I, PEJOVA B. Ag and AgO thin film formation in Ag⁺-triethanolamine solutions[J]. *Mater Lett*, 2001, 47: 319–323.