

碱性溶液中 Ag_2O_4 的电化学性质及反应机理

程 岩, 于 明, 严曼明, 江志裕 *

(复旦大学化学系, 上海 200433)

摘要: 首次研究高价银氧化物 Ag_2O_4 (可看作为由 $\text{Ag}(\text{I})$ 和 $\text{Ag}(\text{II})^*$ 组成) 在碱性水溶液中的电化学性质和反应机理. 循环伏安和 XRD 测试表明, Ag_2O_4 在碱性溶液中的电化学还原过程比较复杂: 在较慢的放电条件下, Ag_2O_4 中的 $\text{Ag}(\text{I})$ 按照 $\text{Ag}(\text{I}) \rightarrow \text{Ag}(\text{I}) \rightarrow \text{Ag}(\text{I}) \rightarrow \text{Ag}$ 反应途径逐步还原为单质银; 在较快的放电条件下, $\text{Ag}(\text{I})$ 可以直接被还原为 $\text{Ag}(\text{I})$, 即 $\text{Ag}(\text{I}) \rightarrow \text{Ag}(\text{I}) \rightarrow \text{Ag}$ 而 $\text{Ag}(\text{II})^*$ 可直接还原成金属 Ag . Ag_2O_4 的理论放电容量可以达到 553.1 mAh/g, 比普通锌-氧化银电池所用 Ag_2O 的容量高出 27.8%. 在 119°C 放电倍率下, Ag_2O_4 的放电容量依然达到理论容量的 83%. 显示了作为新型化学电源材料的应用前景.

关键词: 高价氧化银; Ag_2O_4 ; 银锌电池; 碱性电池

中图分类号: O 646, TM 911

文献标识码: A

银锌电池具有放电电压平稳、比容量高及自放电小等优点, 得到了广泛的商品化应用. 多年来, 大量的研究集中于银-氧化银电极的化学性质及其电极过程 Ag_2O 和 Ag_2O_3 的形成机理^[1-9]. 虽然, M. Jansen 小组早在 1986 年就由电化学方法合成了高价态的 Ag_2O_4 和 Ag_2O_3 ^[10-12], 并对其晶体结构作了表征, 但关于它们的电化学性质至今未见报道. 本文进一步探索 Ag_2O_4 的电化学合成条件, 着重研究 Ag_2O_4 在碱性溶液中的电化学行为, 并提出相关的电极反应机理.

1 实验部分

Ag_2O_4 电极的制备及性能测试均使用 CH 1660 工作站. 三电极体系, 工作电极为 Pt 片 (面积 0.3 cm^2), 辅助电极为 Pt 丝, 参比电极为自制 Ag/AgF 电极, 其电极电位相对于饱和甘汞电极 (SCE) 为 0.534 V, 电解液为 0.1 mol/L 的 AgF 水溶液. 在恒定电位 1.38 V 下, 于 Pt 片上沉积 0.16 mg Ag_2O_4 即得 Ag_2O_4 电极. 循环伏安和放电性能测试的工作电极为 Ag_2O_4 电极, 对电极为 Pt 丝, 参比电极为 Hg/HgO (1 mol/L KOH) 电极, 电解液为 1 mol/L KOH 水溶液. X 射线衍射实验使用 Bruker D8 型

XRD 测试仪器, Cu K 入射线波长为 0.15418 nm. 产物形貌由 Philips XL30 型扫描电子显微镜 (SEM) 和透射电子显微镜 (TEM) 表征. 室温下实验.

2 结果与讨论

2.1 Ag_2O_4 结构表征

实验发现, 应用恒电位法, 沉积电位 > 1.15 V, 即可在 Pt 电极上得到黑色产物 Ag_2O_4 . 图 1 分别示出 1.38 V 下电沉积 Ag_2O_4 的结构和形貌表征.

从图 1a 看, 除了基底 Pt 的峰 (* 标记) 外, 其余的衍射峰均可归属为单斜晶系 Ag_2O_4 , 而且没有杂质峰的出现, 表明该电沉积产物当为纯相 Ag_2O_4 . 图 1b 是放大了 1000 倍的 Ag_2O_4 扫描电子显微镜照片. 如图, 该晶体结构完整, 晶面平整. 图 1c 是 Ag_2O_4 的高分辨率透射电子显微镜照片 (HR-TEM) 以及选区电子衍射 (SAED) 图. HR-TEM 显示该产物高度晶化, 测得其晶面间距为 0.243 nm, 这对应于 $11\bar{2}$ 晶面, SAED 映像呈现有规律的点状排布, 说明在此电位下沉积得到的 Ag_2O_4 具有单晶结构.

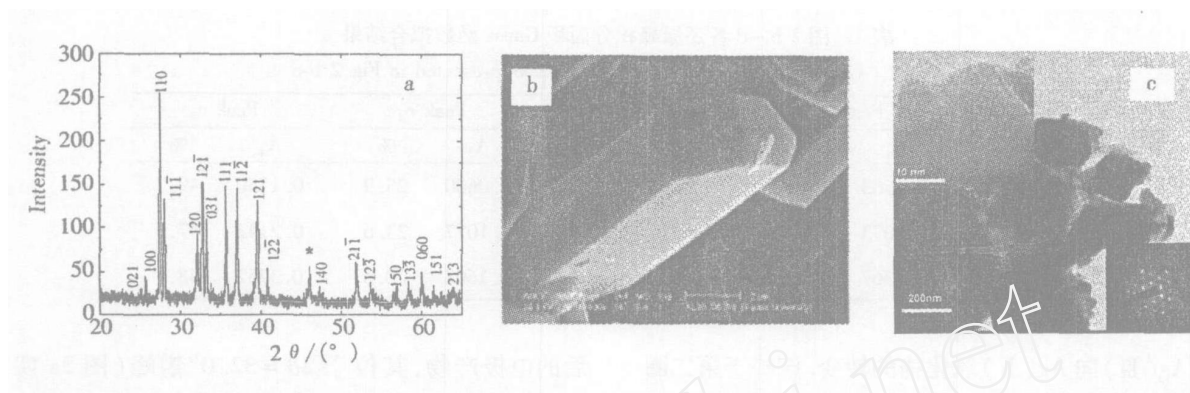


图 1 在 1.38V (vs SCE) 下形成的 Ag_2O_4 结构表征 a) X 射线衍射图, b) 扫描电子显微镜照片, c) 透射电子显微镜照片 (左上角插入图为高分辨透射电镜照片, 右下角为选区电子衍射图)

Fig 1 Structural characterization of Ag_2O_4 prepared at 1.38 V (vs SCE) a) XRD pattern, b) SEM image, c) HRTEM image accompanied by SAED

2.2 碱性溶液中 Ag_2O_4 的电化学行为和反应机理

将沉积了 Ag_2O_4 的 Pt 电极从 AgF 溶液中取出, 用去离子水冲洗电极表面残留的 AgF , 转移至 1 mol/L KOH 溶液中作循环伏安测试, 并以纯银电极的 $I \sim V$ 曲线作对比, 结果如图 2 所示. 根据 Ag 的 $I \sim V$ 特性可知, 图 2a 显示的两对氧化/还原峰 (各位于 0.426 V/0.155 V 和 0.659 V/0.437 V), 当分别对应于 $\text{Ag} \rightleftharpoons \text{Ag}_2\text{O}$ 和 $\text{Ag}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ag}_2\text{O}_3$ 可逆的氧

化还原反应^[3-9]. 图 2b 给出在低扫速 0.5 mV/s 下, 其首圈 $I \sim V$ 曲线 (实线) 阴极过程中出现了 3 个还原峰, 依次位于 0.591 V, 0.467 V 和 0.119 V, 和两个氧化峰, 分别位于 0.290 V 和 0.658 V; 但 0.591 V 的还原峰却在第 2 圈扫描 (虚线) 时消失. 对照图 2a 可知, 上述 0.467 V 及 0.119 V 的还原峰和 0.290 V 及 0.658 V 的氧化峰当可分别指认为 $\text{AgO} \rightleftharpoons \text{Ag}_2\text{O}$ 和 $\text{Ag}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ag}$ 的可逆氧化/还原反应. 至于 0.591 V 处的还原峰似可认为是 Ag_2O_4 中

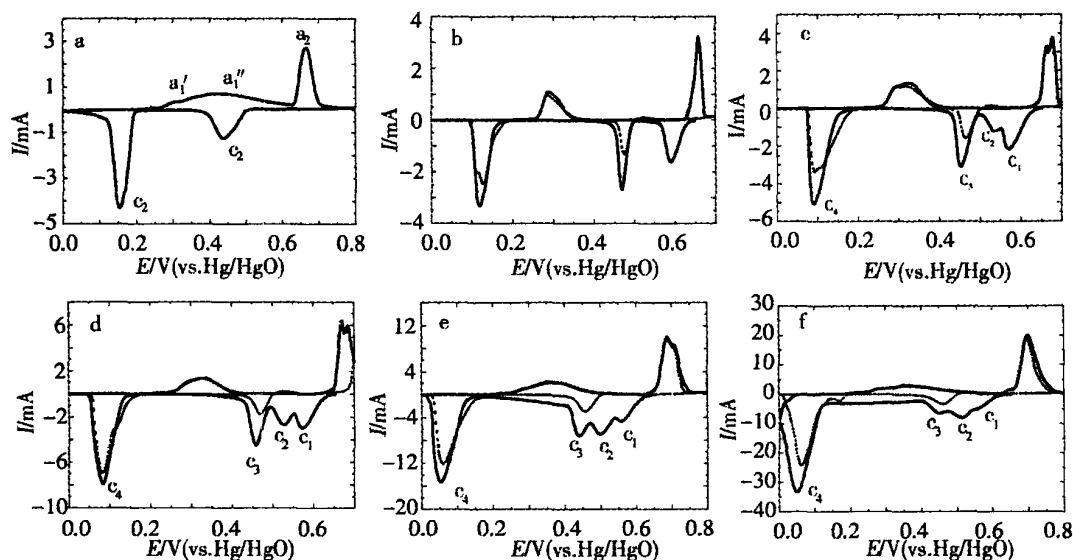


图 2 金属 Ag 电极 (a) 和 Ag_2O_4 电极 (b ~ f) 在 1 mol/L KOH 溶液中的循环伏安曲线

Fig 2 Cyclic voltammograms of Ag electrode (a) and Ag_2O_4 electrode (b ~ f) in 1 mol/L KOH solution

scan rate/ mV s^{-1} : a) 10, b) 0.5, c) 1, d) 2, e) 5, f) 10

表 1 图 2 b~d各还原峰积分面积 Gauss函数拟合结果

Tab 1 Gauss fitting results for cathodic peaks presented in Fig 2 b-d

Scan rate /mV · S ⁻¹	Peak c ₁		Peak c ₂		Peak c ₃		Peak c ₄	
	A ₁	%	A ₂	%	A ₃	%	A ₄	%
0.5	0.0563	24.3	0	0	0.0600	25.9	0.1150	49.7
1.0	0.1073	23.5	0.0271	5.9	0.1077	23.6	0.2142	47.0
2.0	0.1367	17.5	0.1068	13.7	0.1608	20.6	0.3752	48.1

的 Ag() 向 Ag() 氧化物的转变. 该峰于第二圈扫描时消失, 说明在碱性水溶液中, Ag() 氧化物不能于其逆反的氧化过程中再次生成, 即 Ag() Ag() 是不可逆的.

增加扫速即如图 2c~f 所见, 各 $I \sim V$ 曲线首圈 (实线) 均出现了 4 个还原峰 c_1 , c_2 , c_3 和 c_4 , 但对应的阳极过程依然只有两个氧化峰; 同时, 随着扫速的增加, c_2 峰的相对强度相应增加, 而 c_1 和 c_3 峰的相对强度减小. 根据各峰值电位可以判断, c_1 , c_3 , c_4 及其对应的 2 个氧化峰可分别指认为 Ag_2O , AgO 和可逆的 $AgO \rightleftharpoons Ag_2O$ 和 $Ag_2O \rightleftharpoons Ag$ 过程.

但在此只能根据 c_2 峰于第二圈扫描时消失的实验事实, 推断它可能与 Ag() 氧化物的氧化/还原性质有关.

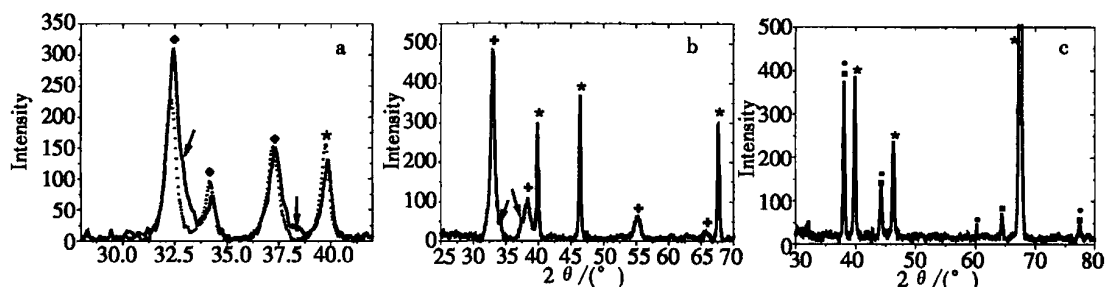
图 3 为循环伏安扫描在 2 mV/s 扫速下于每一还原步骤结束后的电极产物的 XRD 谱图, 图中标有 * 的为基底 Pt 的谱峰. 而以 () 标记的均可归属为单斜晶系 AgO 衍射峰.

图 3a 示明, 经过 c_1 峰电位 (参看图 2, 下同) 后的电极产物 (虚线) 当为 AgO , 即 c_1 过程应该是 Ag() 还原为 Ag() 的过程. 而经过 c_1 再经 c_2 还原

后的电极产物, 其位于 $2\theta = 32.0^\circ$ 谱峰 (图 3a 实线) 较之单经 c_1 还原的 (虚线) 明显宽化, 且在 $2\theta = 32.8^\circ$ 处出现一个肩峰; 同时在 $2\theta = 38.0^\circ$ 处出现一个较弱的宽峰. 此二峰均为立方相 Ag_2O 的晶体衍射峰. 表明该电极上产物乃由 AgO 和 Ag_2O 共同组成. 显然 Ag_2O 是在 c_2 峰的电位下还原生成的. 根据 c_2 的峰电位高于 $AgO \rightarrow Ag_2O$ 还原的电位, 而且该峰与 c_1 峰在第二圈扫描时均不再出现, 因此可以推断上述 c_2 过程生成的 Ag_2O 应为 Ag() 的直接还原.

图 3b 给出经过 c_1 , c_2 和 c_3 峰电位还原后电极的 XRD 谱图. 图中以 + 号标记的均为立方相 Ag_2O 的晶体衍射峰, 而以 () 标注的两个肩峰则归属为 AgO . 该电极产物组成为 Ag_2O 及部分 AgO . 据此, 推断在 c_3 峰电位下对应的电化学还原反应当为 $AgO \rightarrow Ag_2O$, 但不彻底, 过程之后依然有部分 AgO 存在.

图 3c 表明, 经过 c_1 , c_2 , c_3 和 c_4 峰还原后的电极, 分别生成了两种立方相 Ag 单质晶体 (分别以 + 和 () 标注). 根据上文的讨论, 当 c_3 还原步骤结束后, 电极上存在两种价态的银氧化物, 即 Ag_2O 和

图 3 Ag_2O_4 电极首圈循环伏安还原扫描 (见图 2) 于不同还原电位下电极产物的 XRD 谱图

对应的电极电位分别为 c_1 峰后 (图 a 虚线), c_2 峰后 (图 a 实线), c_3 峰后 (图 b), 和 c_4 峰后 (图 c), 扫速为 2 mV/s

Fig 3 XRD patterns of the samples obtained at potential just lower than that of cathodic peak c_1 (a, dashed line) and c_2 (a, solid line); peak c_3 (b); and peak c_4 (c) in cyclic voltammogram as Fig 2 scan rate: 2 mV/s

Ag_2O . 而这两种氧化物均在 c_4 过程中被还原为单质银,即 $\text{Ag}_2\text{O} \rightarrow \text{Ag}$ 和 $\text{AgO} \rightarrow \text{Ag}$ 附带指出,此二过程生成的 Ag 单质,其晶态可能略有差别.

应用 Gauss 函数对图 2b~d 循环伏安曲线各还原峰面积作近似拟合. 结果如表 1 所列. 其中 A_1, A_2, A_3 和 A_4 分别代表 c_1, c_2, c_3 和 c_4 峰的积分面积, % 为该峰面积占全部峰面积之和的百分数.

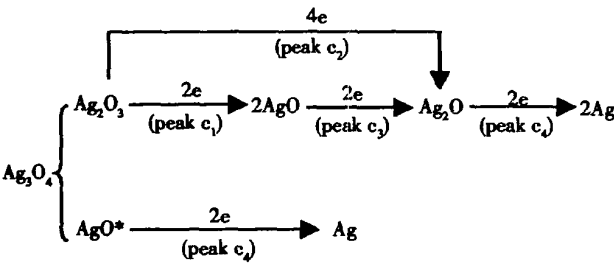


图 4 Ag_3O_4 在 1 mol/L KOH 溶液中的电化学还原机理示意图

Fig 4 Schematic drawing of the electrochemical reduction mechanism for Ag_3O_4 in 1 mol/L KOH solution

表 1 示明, 尽管扫速不同, 但 c_1 峰峰面积总是近似等于 c_3 峰峰面积; 同时 c_4 峰的峰面积总是接

近全部峰面积之和的 50%. 据此本文提出 Ag_3O_4 的电化学还原机理如图 4 所示. 其中 AgO^* 乃表示原先存在于 Ag_3O_4 中的 AgO . 如图, 从 Ag_3O_4 完全还原为单质 Ag , 总共有 8e 转移, 过程之中 $\text{Ag}(\text{I})$ 通过 c_1 峰还原为 $\text{Ag}(\text{I})$, 再由 $\text{Ag}(\text{I})$ 通过 c_3 峰还原为 $\text{Ag}(\text{I})$, 此二过程均伴随 2e 转移, 故 c_1 峰的峰面积总是近似等于 c_3 峰的. 另外, $\text{Ag}(\text{I})$ 还可以通过 c_2 峰直接转化 $\text{Ag}(\text{I})$, 无论 $\text{Ag}(\text{I})$ 通过 $(c_1 + c_3)$ 或者仅通过 c_2 还原为 $\text{Ag}(\text{I})$, 对应的电子转移数总是 4e 反应生成的 $\text{Ag}(\text{I})$ 与原先存在于 Ag_3O_4 的 $\text{Ag}(\text{I})$ 可同时通过 c_4 峰还原为单质 Ag , 此过程亦为 4e 转移, 因此 c_4 峰峰面积总是接近全部峰面积之和的 50%. 但实验结果表明, c_4 峰的峰面积大多略低于 50%, 而 c_3 峰的峰面积又略高于 c_1 峰, 这一现象似可解释为: 少量的 AgO^* 在 c_4 峰还原过程之前就已通过 c_3 被还原. 作者的这一推测在 Ag_3O_4 放电性能测试中得到了进一步证实.

图 5 为 Ag_3O_4 在不同放电倍率下的放电曲线. 图中共出现 4 个放电平台, 分别对应于图 2(b~f) $I \sim V$ 曲线的 4 个还原峰. 随着放电电流的增大, 平台 2 渐次增宽, 而平台 1 和 3 却相应变窄; 至放电电流为 9 mA 时 (图 5d), 平台 1 和 3 同时消失. 据

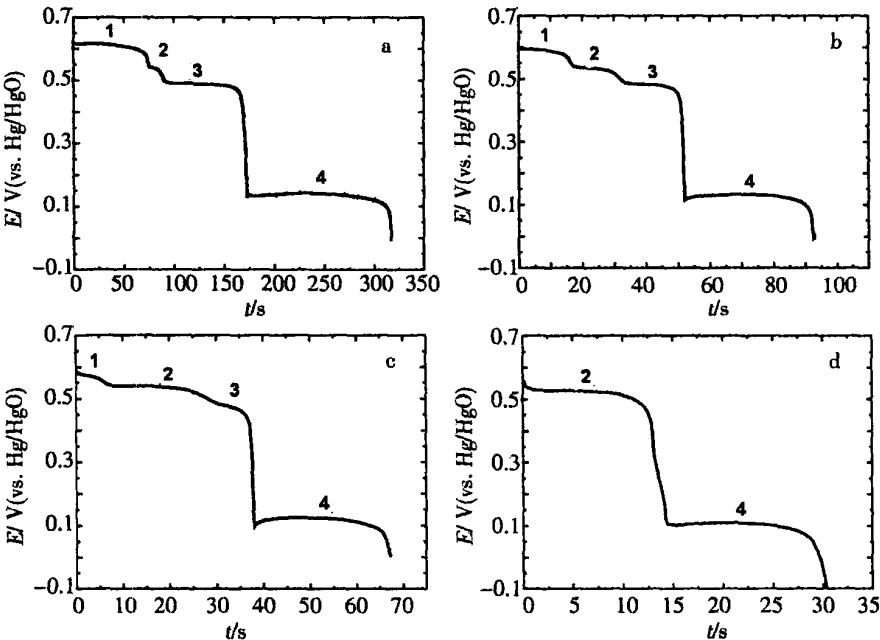


图 5 Ag_3O_4 电极在 1 mol/L KOH 溶液中不同放电电流下的放电曲线.

Fig 5 Discharge profiles of the Ag_3O_4 electrodes in 1mol/L KOH sultion at different discharge current
a) 1mA, b) 3mA, c) 4mA, d) 9mA in 1 M KOH solution

表 2 由图 5 各放电平台计算的放电容量及其百分比

Tab 2 Discharge capacities and its share ratio at various discharge plateaus calculated from discharge profiles in Fig 5

Discharge current /mA	Plateau (1)		Plateau (2)		Plateau (3)		Plateau (4)	
	discharge		discharge		discharge		discharge	
	capacity	%	capacity	%	capacity	%	capacity	%
	/mAh · g ⁻¹		/mAh · g ⁻¹		/mAh · g ⁻¹		/mAh · g ⁻¹	
1.0	128.4	23.2	29.0	5.2	128.7	23.3	266.9	48.3
3.0	89.8	18.5	82.0	16.9	91.3	18.8	221.8	45.7
4.0	50.8	10.8	156.5	33.3	52.0	11.1	210.0	44.7
9.0	0	0	225.0	49.0	0	0	234.1	51.0

图 5, 计算各平台于不同放电电流下的放电容量及其占总放电容量的百分比, 结果如表 2 所列。

由表 2 可见, 在不同放电电流条件下, 平台 1 和平台 3 的放电容量都近似相等; 而除了 9 mA 的放电外, 平台 4 的放电容量总是接近并略低于总容量的 50%。这些结果与前面的循环伏安测试相一致, 可按照图 4 给出的反应机理得到合理解释。而在 9 mA 放电条件下, 平台 1 和 3 消失, 即 c_1 和 c_3 峰反应过程完全被抑制, 此时平台 2 和平台 4 反应过程各有 4e 的转移, 因此放电容量之比理论上应为 1:1, 即各占总容量的 50%, 实际测试得到的平台 4 放电容量占总容量的 51%, 亦与我们提出的反应机理相一致。

另外, 值得一提的是, Ag_2O_4 的理论容量为 553.1 mAh/g, 比目前银锌电池中广泛使用的正极材料 Ag_2O (432.7 mAh/g) 高出 27.8%。由表 2 数据可算得, Ag_2O_4 在 6.22, 18.7, 24.9 和 56.0 A/g 的放电条件下, 对应的放电比容量分别为 553.0, 484.9, 469.3 和 459.1 mAh/g。即使在 119C 放电倍率下, Ag_2O_4 的放电容量依然可达到理论容量的 83%。因此, Ag_2O_4 作为一种新型化学电源正极材料, 有着诱人的应用前景。

3 结 论

Ag_2O_4 在碱性溶液中, 其循环伏安过程表现为: 扫速较慢时, Ag_2O_4 中的 $\text{Ag}(\text{I})$ 银首先被还原为 $\text{Ag}(\text{I})$ 银, 再进一步被还原为 $\text{Ag}(\text{I})$ 银和单质银; 当扫速较快时, 除了上述反应步骤以外, $\text{Ag}(\text{I})$ 银还可以直接被还原为 $\text{Ag}(\text{I})$ 银。而 Ag_2O_4 分子中原本存在的 $\text{Ag}(\text{I})$ 银则几乎全部在低电位下直接还原为单质银。 Ag_2O_4 电极具有较高的比容量, 而且具有高倍率放电特性, 因此具有一定的应

用前景。

参考文献 (Reference):

- [1] Hoar T P, Dyer C K. The silver/silveroxide electrode-Development of electrode by slow ac cycling [J]. *Electrochim. Acta*, 1972, 17: 1563.
- [2] Droog J M M, Huisman F. Electrochemical formation and reduction of silver oxides in alkaline media [J]. *J. Electroanal. Chem.*, 1980, 115: 211.
- [3] Teijeb M L, Vilche J R, Arvia A J. The electroformation and electroreduction of anodic films formed on silver in 0.1 M sodium hydroxide in the potential range of the $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{O}$ couple [J]. *J. Electroanal. Chem.*, 1984, 162: 207.
- [4] Hepel M, Tomkiewicz M. Relaxation spectrum analysis of galvanostatic oxidation of silver electrodes [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 1986, 133(8): 1625.
- [5] Becerra J G, Salvarezza R C, Arvia A J. The role of a slow phase formation process in the growth of anodic silver oxide layers in alkaline solutions- Electroformation of $\text{Ag}(\text{I})$ oxide layer [J]. *Electrochim. Acta*, 1988, 33(10): 1431.
- [6] Becerra J G, Salvarezza R C, Arvia A J. Kinetic study of silver(I) oxide layer electroreduction [J]. *Electrochim. Acta*, 1990, 35(3): 595.
- [7] Dirkse T P. Open circuit voltages of electrolytically prepared Ag_2O [J]. *Electrochim. Acta*, 1991, 36(10): 1533.
- [8] Jiang Zhiyu, Huang Siyu, Qian Bin. Semiconductor properties of Ag_2O film formed on the silver electrode in 1 M NaOH solution [J]. *Electrochim. Acta*, 1994, 39(16): 2465.
- [9] Savinova E R, Zamyatnov D, Pettinger B, et al. On the mechanism of $\text{Ag}(111)$ submonolayer oxidation: a

- combined electrochemical, in situ SERS and ex situ XPS study[J]. *Electrochim. Acta*, 2000, 46: 175.
- [10] Standke B, Jansen M. Ag_2O_4 , the first silver(IV) oxide [J]. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1986, 25 (1): 77.
- [11] Standke B, Jansen M. Darstellung und kristallstruktur von Ag_2O_4 [J]. *J. Solid State Chem.*, 1987, 67: 278.
- [12] Fischer P, Jansen M. Cyclovoltammetrische und röntgenbeugungsuntersuchungen zur anodischen abscheidung höherer silberoxide[J]. *Solid State Ionics*, 1990, 43: 61.

Electrochemical Behavior and Reduction Mechanism of High Valence Silver Oxide Ag_2O_4 in Alkaline Solution

CHENG Yan, YU Ming, YAN Man-ming, JIANG Zhi-yu*

(Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai 200433, China)

Abstract: The electrochemical properties of high-valence silver oxide Ag_2O_4 in alkaline solution were investigated for the first time and the reduction mechanism of Ag_2O_4 was proposed. It can be recognized that Ag_2O_4 consists of $\text{Ag}(\text{I})$ and $\text{Ag}(\text{IV})$. From the results of voltammetry and XRD experiments it was found that the reduction process of Ag_2O_4 was more complicated. It could be electrochemically reduced through the series reactions of $\text{Ag}(\text{I}) \rightarrow \text{Ag}(\text{II}) \rightarrow \text{Ag}(\text{III}) \rightarrow \text{Ag}(\text{O})$ at low discharge rate or $\text{Ag}(\text{I}) \rightarrow \text{Ag}(\text{II}) \rightarrow \text{Ag}(\text{O})$ at higher discharge rate. And the $\text{Ag}(\text{IV})$ could be reduced to Ag directly at low potential region. In addition, it is interesting to note that Ag_2O_4 presents the theoretical specific discharge capacity of 553.0 mAh/g at high discharge rate, which is 27.8% higher than that of the commonly used cathodic material Ag_2O in zinc/silver oxide battery. Under high discharge rate of 119C, Ag_2O_4 still presents the specific discharge capacity as high as 83% of theoretical value. Ag_2O_4 may have the attractive future for the use in alkaline batteries.

Key words: High valence silver oxide, Ag_2O_4 , Silver-zinc battery, Alkaline battery