.

· · ·



2011's Master thesis

Institution Code: 10269 Student ID: 51080606013

East China Normal University

The Performance and Synthesis of functional material by Mechanochemical Process

- Academy: Department of Chemistry
- Major: Inorganic Chemistry
- Direction: Inorganic Functional Material
- Advisor: Qiang Li
- Student: Jie Song

Apr. 2011

.

华东师范大学学位论文原创性声明

郑重声明:本人呈交的学位论文《机械化学法合成纳米功能材料及性能研究》,是 在华东师范大学攻读硕士/博士(请勾选)学位期间,在导师的指导下进行的研究工作及 取得的研究成果。除文中已经注明引用的内容外,本论文不包含其他个人已经发表或撰 写过的研究成果。对本文的研究做出重要贡献的个人和集体,均已在文中作了明确说明 并表示谢意。

作者签名: 17 日期: 2011年 5月 70日

华东师范大学学位论文著作权使用声明

《 机械化学法合成纳米功能材料及性能研究》系本人在华东师范大学攻读学位期 间在导师指导下完成的硕士/博士(请勾选)学位论文,本论文的研究成果归华东师范大 学所有。本人同意华东师范大学根据相关规定保留和使用此学位论文,并向主管部门和 相关机构如国家图书馆、中信所和"知网"送交学位论文的印刷版和电子版;允许学位 论文进入华东师范大学图书馆及数据库被查阅、借阅;同意学校将学位论文加入全国博 士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索,将学位论文的标题和摘要汇编出版,采用 影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于(请勾选)

导师签名 🧳

()1.经华东师范大学相关部门审查核定的"内部"或"涉密"学位论文*,于 年月 日解密,解密后适用上述授权。

(↓ 2.不保密 ⊾适用上述授权。

本人签名

2011年5月30日

"涉密"学位论文应是已经华东师范大学学位评定委员会办公室或保密委员会审定过的学位
论文(需附获批的《华东师范大学研究生申请学位论文"涉密"审批表》方为有效),未经上
述部门审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的,默认为公开学位论文,均适用
上述授权)。

· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
理学硕士学位论文答辩委员会成员名单

姓名	职称	单位	备注
丁旵明	教授	华东师范大学	主席
杨帆	副教授	华东师范大学	委员
岳琦	副教授	华东师范大学	委员

摘要

机械化学法采用机械能活化原料,改变原料粉体结构,从而形成新的物相。因其 工艺简单,成本低廉,制备过程温度低,对环境友好,被称为一种绿色环保合成工艺. 李强教授基于对机械化学法理论的理解,设计发明了新型剪切力研磨机。我们利用这 种新型剪切力研磨机,以氧化物为原料,经过几个小时的研磨过程就可以得到所需物 相。本论文探究了原料粉体填充率,研磨时间,研磨功率等不同因素对合成物相的影 响,并成功总结出一系列的工艺参数。并利用XRD,SEM,BET等测试手段表征反应 过程中物相的转化与形貌变化。

LiMn₂O₄材料因其特有的结构被广泛用作锂电池的正极材料和超级电容器的电 极材料,本论文选用Li₂CO₃和Mn₂O₃为原料粉,初步混合均匀后投入新型剪切力研磨 机,数小时后可成功得到尖晶石结构的LiMn₂O₄超细粉体。研究发现,在功率为3.0kw, 填充率为88%时,研磨8h即可得到较纯的LiMn₂O₄物相,但是所得产品粒径分布不均 匀,分散性差,存在一定的团聚现象。为克服团聚,将产品投入砂磨机,2h后可得到 分散均匀,且颗粒为纳米级的粉体。此外,我们将LiMn₂O₄粉末、乙炔黑、聚四氟 乙烯乳液按一定质量比混合后制备了泡沫镍电极,研究其在1mol/L(NH4)₂SO₄及 1mol/LLi₂SO₄电解液中的电化学性能。循环伏安曲线显示LiMn₂O₄电极材料具有较好 的电容性能和动力学可逆性。充放电测试显示LiMn₂O₄材料在0.5mol/LLi₂SO₄ +MgSO₄溶液中具有较高的比容量,经过20次充放电循环之后,比容量衰减较少,充 放电效率稳定,表现了良好的循环性能。

Zn2SnO4材料是一种优良的半导体功能材料,在气体传感器、光电装置、光催化 降解等方面有广阔的应用前景。本文采用ZnO和SnO2为原料,通过新型剪切力研磨机 成功合成了尖晶石结构的Zn2SnO4超细粉体。研究发现在3.0kw功率下,填充率为82% 时,研磨2h可直接合成较纯的Zn2SnO4物相。所得材料粒径分布不均匀,大约在 20nm-500nm之间。再经过2h砂磨后,粉体分散性得到改善,一定程度上消除了团聚 现象。另外,我们选用甲基橙和茜素红两种染料为目标污染物,分别在紫外光和可见 光下下进行催化氧化实验,研究Zn2SnO4材料的光催化活性。同时为了研究其光电性 能,我们用doctor blade法制备薄膜电极,选用N719和蓝莓花青素两种染料吸附后组 装成染料敏化太阳能电池,初步测量了日光灯下和模拟太阳光下电池的开路电压 (Voc)、短路电流(Isc)。并研究改进制备电极和组装电池的工艺,以提高染料敏 化太阳能电池的效率。

关建词: 机械化学法 LiMn₂O₄ Zn₂SnO₄

I

.

ABSTRACT

The theory of mechanochemical method is to activate raw materials by mechanical energy, change powder structure, and consequently form new phase. Because of its simple process, low cost, low temperature, and friendly to environment, it is called a synthetic process of green environmental protection. Based on the understanding of mechanochemical method theory, a new mechanochemical grinding machine designed by Professor Li Qiang was employed. By using this new machine, we can obtain products only after a few hours of grinding with oxide as the raw materials. In this paper, we research different factors which influence the formation of new phase, such as raw powder filling rate, grinding time, grinding power. And a series of technological parameters are confirmed successfully. The methods of XRD, SEM, BET are used to study phase transformation and morphology.

LiMn₂O₄ has been widely used as the anode materials in lithium ion batteries and supercapacitor electrode materials because of its unique structure. After homogeneously mixing pure Li₂CO₃ and Mn₂O₃, we synthesized spinel structure of ultra-fine LiMn₂O₄ powder successfully by new mechanochemical method. We can obtain pure LiMn₂O₄ phase under the conditions of 3.0 kw power, 88% filling rate and 8h grinding. At the same time, we find out the powder distribute unevenly and the particle size is bigger. To overcome the reunion, we put the product into sanding machine, well-dispersed nano-powders are obtained after 2h' sanding. We make foam nickel electrodes by mixing LiMn₂O₄ powder, acetylene black and PTFE emulsion according to a certain quality, and research the electrochemical performance in the electrolyte of 1mol/L (NH₄)₂SO₄ and 1mol/L Li₂SO₄. Circulation voltammetric curves show LiMn₂O₄ electrode material has a good capacitance performance and dynamics of reversible. Charging and discharging tests show that $LiMn_2O_4$ materials have a higher specific capacity in 0.5 mol/L Li_2SO_4 + MgSO₄ solution. The specific capacity reduces less, and charge-discharge efficiency keep stable after 20 recharge cycles. It's means that the supercapacitor show a better circulation performance.

As a kind of excellent semiconductor functional materials, Zn₂SnO₄ have broad prospect in gas sensors, photoelectric device, photocatalytic degradation etc. After homogeneously mixing pure SnO₂ and ZnO, We synthesized spinel structure of

ultra-fine Zn_2SnO_4 powder successfully through mechanochemical grinding machine. We can obtain Zn_2SnO_4 under the conditions of 3.0kw power, 82% filling rate and 2h grinding. But the powders distribute uneven and the particle size range from 20nm to 500nm. After 2h' sanding, well dispersive and nanoscale powder was received. In addition, we research photocatalytic activity of Zn_2SnO_4 by using methyl orange and alizarin red solution for goal pollutant in ultraviolet and visible light respectively. We also make film electrod by doctor blade method, assemble DSSC after absorbing N719 or Blueberries anthocyanidins dye to study the electro-optical property. The voltage (Voc) and short-circuit current (Isc) are measured initially. We will study the technology to raise DSSC efficiency through improving preparation electrode and assembling battery technology.

Key words: Mechanochemical method LiMn₂O₄ Zn₂SnO₄

摘要·······I
ABSTRACT······II
第一章 绪论1
1.1机械化学法
1.2 锰酸锂粉体的合成及应用
1.2.1 锰酸锂粉体的合成方法4
1.2.2 锰酸锂材料的实际应用5
1.3 锡酸锌粉体的合成及应用7
1.3.1 锡酸锌粉体的合成方法7
1.3.2·锡酸锌材料的实际应用······9
1.4 本论文的选题思路
参考文献
第二章 机械化学法合成锰酸锂及性能研究
2.1 前言
2.2 实验部分
2.2.1 实验仪器及试剂17
2.2.2 实验过程······18
2.2.3 表征方法
2.3 结果与讨论
2.3.1 LiMn ₂ O ₄ 的合成
2.3.2 性能测试26
2.4 小结
参考文献
第三章 机械化学法合成锡酸锌及其性能研究
3.1 前言
3.2 实验部分
3.2.1 实验仪器及试剂
3.2.2 实验过程
3.2.3 表征方法
3.3 结果与讨论
3.3.1 Zn ₂ SnO ₄ 的合成42

华东师范大学 2011 届硕士学位论文

、3.3.2 性能测试	46
3.4 小结	50
参考文献	51
第四章 结论······	
发表论文及专利······	53
致谢	54

•

.

•

第一章 绪 论

材料是人类社会进步的基础,材料的开发和应用在人类文明史上起了非常重 要的作用。功能材料是指具有优良的电学、磁学、光学、声学、热学、力学、化 学、生物医学功能,特殊的物理、化学、生物学效应,能完成功能相互转化的材 料,主要用于制造各种功能元件而被广泛应用于各高科技领域,同时对传统产业 的改造和升级,实现跨越式发展,也起着重要的促进作用。随着材料科学的发展 及微加工技术的进步,功能材料的组成已开始由单一型向复合型、杂化型转化, 颗粒粒径由微米级向纳米级过渡。纳米(nanometer)是一个度量单位, $1nm=10^{-9}m$, 相当于45个原子排列起来的长度。当物质在三维空间中至少有一维处于纳米尺寸 范围(1-100nm)时,物质的性能就会发生突变,出现不同于原来组成的原子、分 子,也不同于宏观物质的特殊性能,我们把这种材料称为纳米功能材料[1]。纳米 功能材料的基本特性包括表面与界面效应、小尺寸效应、量子尺寸效应和宏观量 子隧道效应。正是由于这些特征使它与常规结构材料相比具有高强度、高韧性[2]、 高比热和热膨胀系数[3]、异常电导率和扩散率和高磁化率[2],从而使它在微电子、 陶瓷、冶金、化工、电子、国防、核技术、航天、医学和生物工程等领域得到了 广泛的应用。它已经成为世界各国新材料研究发展的重点,也是世界各国高新技 术发展中战略竞争的热点。

纳米功能材料的制备方法传统上可分为物理法和化学法。物理法可制备出几 纳米的氧化物粉体,并且可保证纳米颗粒具有较为洁净的表面。它主要是通过机 械力将较大的颗粒粉碎,主要包括低温粉碎法、水锤粉碎法、超声波粉碎法、冲 击波破碎法、高能球磨法、喷雾法、蒸汽油面冷却法、蒸汽快速冷凝法、蒸汽快 速冷却法、分子束外延法等^[4]。但是通过物理法制备出来的纳米粉体往往具有较 宽的粒度分布和较严重的团聚现象^[5]。化学法包括干化学法和湿化学法。干化学 法主要包括高温自曼延法、化学气相沉积法、固相反应法等,但是干化学法需要 较高的能耗和反应温度,成本高,不利用大规模推广与生产。湿化学方法主要包 括共沉淀法、溶胶-凝胶法、金属醇盐水解法、喷雾干燥热解法、水热法、声化 学反应法、微乳液法、模板法、自组装法等^[4]。而湿化学方法的缺陷在于制备出 的纳米粉体很难避免表面羟基的存在,而表面羟基将对颗粒的性质起着严重的破 坏作用,以致于限制了它的应用^[6]。为此,科学家们一直致力于寻找一种经济、 温和、简单、无污染的合成路线来制备有应用价值的纳米功能材料,机械化学法 就是其中一种^[2]。

1.1 机械化学法

机械化学研究的是物料在机械力作用下发生的结构及物理化学性质的变化. 20世纪初,Ostwald首次提出了机械力诱发化学反应的机械化学分支,而当时只 是从化学分类角度提出这一概念,对其原理并不清晰。1962年,Peters 和 Pajoff 在第一届欧洲粉体会议上发表了"机械力化学反应"的论文,文中详细阐述了机 械化学与粉碎工程的关系,指出机械化学反应是在机械力诱发下的反应,强调机 械力的作用。1988年,我国研究机械化学的工作正式开始,在国家自然科学基金 委员会的资助下,机械化学的研究取得了令人瞩目的进展,并在冶金、化工、新 材料、纳米材料领域得到实际应用。近年来,机械化学理论和技术迅速发展,在 新材料的研制中显现了诱人的前景。机械化学法合成的材料在电学,磁学、热学 性能上均不同于普通方法制备的材料,是一种使材料性能具有更多设计可能性的 新工艺。

传统机械化学法是一个没有外部热能供给的高能球磨过程,也可叫做高能球 磨法。主要是通过高能球磨的作用,使不同元素或化合物相互作用形成超细粉体 的方法。其合成原料一般选用微米级的粉体或小尺寸条带碎片,同时需要控制温 度、功率、球磨时间等,正确选用硬球的材料。其基本过程是将原料粉末混合后 与研磨介质一同装入高能球磨机进行研磨,经过反复形变后达到破裂和冷焊平 衡,从而获得表面粗糙、内部结构精细的超细粉末。球磨过程中颗粒尺寸、成分 和结构变化通过不同时间段取样的粉体的X射线图谱,扫描电镜照片等方法进行 观测。

其原理是在球磨过程中,粉体颗粒塑性变形,产生大量的应变和缺陷(空位 和错位)。空穴的产生会降低元素的扩散激活能,使组元间进行了原子或离子的 扩散,同时颗粒在碰撞过程中不断细化产生新鲜表面,扩散距离也变短。应力、 应变、缺陷、纳米晶界、相界的产生,颗粒在碰撞过程中的瞬间升温,都使粉末 产生诱发相变^[7]。总之,机械力作用不仅使颗粒破碎,增大反应物接触面积,还 可使物质的晶格产生各种缺陷,有利于离子的迁移,使新生表面活性增大,表面 自由能降低,促进化学反应的进行。

因此,高能球磨法能够使一些只能在高温高压下发生的化学反应得以在低温 下顺利进行,它使材料远离平衡状态,获得其他技术难以获得的特殊组织和结构, 扩大了材料的性能研究范围。它的优点如下所述:

1、经机械研磨处理过的原料粉末,颗粒粒度减小,比表面积增大,反应活

性提高,使后面的热处理烧结温度大幅度降低。

2、机械研磨处理的同时还有混合作用,使多组分原料在颗粒细化时得到均 匀化,特别是微均匀化程度提高,使合成的产品性能更好。

3、该方法的设备及工艺简单,污染少,制备出的样品量比较大,易于推广 和实现工业化生产。

但是高能球磨法基于粉碎理论设计,在合成材料时往往需要几十个小时的研 磨,得到的物相通常为无定形相,必须通过附加退火工艺才能获得所需物相,且 所耗时间长,耗能高。

李强教授基于对机械化学理论的理解,发明了新型剪切力机械化学设备。我 们利用这种新型剪切力研磨机,以氧化物为原料,仅几个小时的研磨就可以得到 所需物相。新型螺杆式研磨机的主要部件及工作原理示意图如图1.1 所示。研磨 时通过控制变频器带动铣刀逆时针旋转,铣刀刀刃对样品粉产生轴向的分力、径 向分力及摩擦力。因此,样品粉与铣刀刀刃、样品粉、研磨罐内壁之间产生碰撞、 挤压、摩擦,最终完成粉体颗粒的粉碎及物相的转变;当铣刀进行顺时针旋转时, 铣刀带起研磨罐底部的粉体向上移动,主要作用使粉体混合搅拌均匀。

吴皓^[8]等人经过研究发现原料粉体质量,研磨时间,研磨功率,填充率等不同因素对合成物相有重要的影响,并成功得出一系列的工艺参数。通过分析发现,研磨功率对于缩短合成时间,提高物相纯度有积极的促进作用。



图1.1 新型螺杆式研磨机示意图

4.

1.2 锰酸锂粉体的合成及应用

1.2.1 锰酸锂粉体的合成方法

我国锰资源丰富^[9],尖晶石型LiMn₂O₄ 安全性好,污染少,耐过充性好,工 作电压高,近年来被广泛用于锂离子电池正极材料^[10]。合成方法是影响材料性能 和结构的重要因素,传统尖晶石型LiMn₂O₄的合成方法主要包括固相法和液相 法,合成工艺已基本成熟,能够得到结构稳定性能良好的材料,但工艺复杂,需 要大量的能量和后续处理,也会带来一定的环境问题。软化学法是近年来国际上 制备无机非金属材料的重要方法,通过反应原料的液相混合,在较低的温度及较 温和的环境下,就可以得到纯度高、化学成分配比准确、各组分分布均匀、颗粒 大小可控的纳米粉体。主要包括有高温固相法、溶胶-凝胶法、共沉淀法、水热 法等^[11-14]。下面介绍几种重要的锰酸锂粉体的合成方法:

1.2.1.1 高温固相合成法

固相法是合成 LiMn₂O₄ 的传统方法,将固相的锂化合物与锰化合物充分混 合均匀后直接加热到700°C-800°C,煅烧即得到较纯的 LiMn₂O₄物相。另外采用 固相分段加热法^[15]、熔盐浸渍法、控制结晶法^[16]等对固相法进行改进,可得到 性能比较优越的 LiMn₂O₄。但固相法有其自身无法克服的缺陷,如温度高,耗能 多,扩散不完全^[17],晶体粒度和形貌较难控制^[18]等,而晶体粒度和形貌决定着 材料的性能。

1.2.1.2 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法是在相对温和的条件下制备无机功能材料的方法,在制备陶瓷、 玻璃、纤维、薄膜、复合材料等方面具有重要应用。黄吉儿等人采用该方法在450°C 下合成了纯相的LiCr_xMn_{2-x}O₄。近年来,溶胶-凝胶法制备LiMn₂O₄材料结合一些 辅助方法如微波辅助,超声辅助,模板辅助等,形成改进的溶胶-凝胶工艺,这 些方法简化了实验过程,节约了能源,改善了粉体的性能。螯合剂的选用也出现 多样化,如酒石酸,己二酸,甘氨酸等螯合剂的引用降低了烧结温度,节约了能 源。

溶胶-凝胶法合成的 LiMn₂O₄颗粒化学均匀性好,且无需机械搅拌;颗粒细 小,可达纳米水平;反应过程简单,易于控制^[19]。但其也存在了一定的缺点,如 原料价格比较昂贵,有些原料为有机物,对环境和人体有害。工艺过程所耗时间 长,常需要几天或几周,生产效率低凝胶中存在大量微孔,在干燥过程中会逸出 气体和有机物,并产生收缩,影响产品的结构和形貌。--

1.2.1.3 共沉淀法

共沉淀法是指在溶液中均相存在的两种或多种阳离子,加入沉淀剂后,各组 分的溶质按比例沉淀出来,即可得到各种成分的均一沉淀。它是制备两种和两种 以上金属元素的复合氧化物超细粉体的重要方法。在硝酸锂和硝酸锰的甲酸溶液 中,加入沉淀剂草酸四甲铵,便可得到草酸盐沉淀,再经过煅烧,就可得到 LiMn₂O₄粉体。

共沉淀法制备的LiMn₂O4粉体颗粒细小,成分均一化程度高、表面活性高、 性能稳定等优点。但是共沉淀法合成的LiMn₂O4,由于各组分之间的沉淀产生的 浓度及沉淀速度存在差异,溶液原始的原子水平的均匀性会部分地失去,造成 LiMn₂O4性能有所降低^[19]。

1.2.1.4 水热法

水热法是指原料在高温高压下的水溶热或水蒸气流体中进行化学反应,制备 纳米材料的一种新方法。Kanasaku 等^[20]用 γ-MnOOH 与 LiOH 为原料在150°C 下水热反应48h 得到了 LiMn₂O4粉体。Li 等^[21]用 LiOH 和经过360°C 焙烧4h 得到 的 MnO₂ 为原料在180°C 下水热反应96 h,合成了纳米结构的尖晶石 LiMn₂O₄。 Wu^[22]用 LiOH·H₂O, Mn(NO₃)₂, MnO₂ 为原料, 280°C 下水热反应36 h 得到 LiMn₂O₄。

与其他方法相比,水热法流程简单,可在较低温度下直接合成纳米氧化物, 避免了固相反应法中高温焙烧形成稳定晶相的过程,极大地降低乃至避免了团聚 现象,对控制多元氧化物的形貌和晶粒度有很大优势,所得产品物相均一、颗粒 粒径小^[23]。但是水热反应需要高温高压反应釜,反应条件要求苛刻,成本较高^[19]。

总之,高温固相合成法的操作流程简单、设备成本低,方便进行规模化生产, 但是产品的晶体粒度和形貌控制均比较困难^[23],性能受原料配比、升降温速率、 反应温度及气氛的影响很大。而软化学法可制备出高性能的材料,产品的晶体粒 度和形貌可以人为控制,往往能够得到颗粒均匀粒径小,结晶度高的产品,能使 起始反应物在分子态尺寸上混合均匀,可大大缩短热处理时间和降低处理温度, 合成的材料具有良好的电化学性能。但是软化学法对生产设备的要求很高,成本 昂贵,不易于实现规模化生产。

1.2.2 锰酸锂材料的实际应用

1.2.2.1 锂离子电池正极材料

自二次锂离子电池商业化以来,因其具有输出电压高、比能量高、循环寿命

长、无记忆效应、自放电小、安全性好等优点,在动力电源市场中占据了相当的 份额^[24-27]。锂离子电池中能量的存储和输出是通过锂离子在电极材料中的嵌入和 脱出来实现的。因此,材料的充放电容量、充放电倍率、循环稳定性等均与锂离 子的脱出和嵌入过程密切相关。正极材料是锂离子电池整个体系的锂源,目前对 它的研究主要集中在层状LiCoO2、LiNiO2、LiFePO4和尖晶石LiMn2O4及其衍生 物上,层状LiCoO2价格较高,耐过充性能较差,层状LiNiO2合成困难。尖晶石结 构的LiMn2O4具有合成工艺简单、成本低廉、资源丰富、结构稳定、毒性小、对 环境污染少等特点,而且具有大三维隧道结构,可以供锂离子自由地嵌入或脱出, 被认为是最具发展潜力的锂离子电池正极材料^[17]。但其循环性能差,比容量相对 已商业化的LiFePO4(170 mAh/g)和LiCoO2(274 mAh/g)要低^[19],大量研究表明主要 是由于充放电过程中Mn 的溶解及材料结构稳定性问题导致了容量衰减迅速,从 而使其大规模应用受到一定的限制。

当前,LiMn2O4的研究方向主要是合成方法、掺杂及表面改性^[16]等,但是在 掺杂和表面改性过程中由于LiMn2O4制备原料的纯度及在制备过程中都有可能 带人部分化学杂质,另外,掺杂元素如果不能全部进入晶格之中,也可能会出现 多余的化学杂质,从而制约LiMn2O4正极材料电化学性能。而材料的形貌、粒度、 比表面积、结晶度、晶格缺陷等性质对初始容量和充放电循环性能等电化学性能 有较大的影响,而这些性质又取决于材料的制备工艺,因此通过寻找新的方法和 路径,优化合成工艺,可以有效地改善它的电化学性能,对锂离子电池的研究开 发和商业化具有重要的理论研究和现实意义。

1.2.2.2 超级电容器电极材料

近年来,随着高性能的电化学超级电容器在移动通讯、信息技术、航空航天 和国防科技等领域的不断应用,超级电容器越来越受到人们的关注。特别是环保 电动汽车的出现,大功率的超级电容器更显示了其前所未有的应用前景^[28]。超级 电容器(supercapacitor),又称电化学电容器,是20世纪七八十年代发展起来的一 种基于电极/溶液界面电化学过程^[31],介于电池和传统电容器之间的新型储能器 件,具有高功率、高能量密度、长循环寿命和对环境无污染等优点^[29-31]。正缘于 此,西方国家纷纷制定出电化学超级电容器的发展计划,将其列为国家重点战略 研究项目^[32]。

根据储能机理的不同,超级电容器可分双电层电容器和法拉第电容器^[33]。根据电解质分为水系电解液、有点电解液和固体电解质、凝胶电解质超级电容器^[34]

其中水系电解液应用较早,但是强酸性电解液腐蚀性大碱性电解液又存在爬碱难 密封的问题^[15]。电极材料一直是作为提高电化学超级电容器电化学性能的重点研 究内容^[19]。双电层电容器电极材料主要包括高比表面积的活性炭粉末、碳气溶胶、 炭黑、纳米碳纤维、玻璃碳和碳纳米管等。过渡金属氧化物因其本身的赝电容现 象而用作法拉第电容器^[36-37],如RuO₂、MnO₂,NiO,Fe₃O₄,CoO,V₂O₅等^[38-40]。 混合超级电容器是利用两种不同的电极材料作为正负极产生电容。其储能机理 为,一极利用金属氧化物在充放电过程中发生的可逆氧化还原反应产生赝电容; 另一极通过多孔活性炭空隙对电解质的物理吸附形成的界面双电层电容^[41]。制备 同时具有双电层电容和法拉第电容的复合电容器,将同时具备前两者的优点^[42], 将电极组合的概念最早源于锂离子电池,因此将锂离子电池的正极材料作为超级 电容器的电极材料,将为超级电容器的发展开辟新的方向。尖晶石型LiMn₂O4资 源丰富,安全性好,对环境友好,WangYG等^[43]研究的水系AC/LiMn₂O4超级电 容器的工作电压为1.8 V,比能量为35 Wh/kg。超级电容器的组装如图1.2所示。



图1.2 超级电容器示意图

1.3 锡酸锌粉体的合成及应用

1.3.1 锡酸锌粉体的合成方法

Zn₂SnO₄(ZTO)是一种优良的半导体功能材料,室温下禁带宽度为Eg=3.6 eV^[48]。由于具有高电子迁移率,高导电率,优良的吸附性能和化学稳定性,被 广泛应用于燃料电池、锂电池的透明导电电极、光电装置、薄膜晶体管、气体传 感器、光声学和光催化降解等领域^[49-56]。同时Zn₂SnO₄作为一种重要的透明导电 氧化物材料(TCO),与传统的锡酸镉和铟锡氧化物相比,具有价格低廉,无毒对 环境友好等优点,是未来TCO材料的理想选择^[57]。从实际应用来看,Zn₂SnO₄ 薄 膜能有效提高ZnO掺杂薄膜的热稳定性和化学耐腐蚀性,特别是从发现Zn₂SnO₄ 薄膜可以作为CdS /CdTe太阳能电池的缓冲层后,能有效提高电池在整个可见区 域的量子产率,同时还能提高制备高性能电池的重复性^[58]。

Zn₂SnO₄材料的制备大多采用传统的机械化学球磨法, 近年来, 机械化学法, 低温固相法、水热法、共沉淀法、溶胶-凝胶法^[59]等得到了进一步发展。下面介 绍几种重要的合成Zn₂SnO₄材料的方法:

1.3.1.1 机械化学法

传统的机械化学法需要先将原料进行球磨,再经过高温煅烧才能得到较纯的物相。N.NIKOLIC^[60]以ZnO和SnO₂为原料按照一定的配比球磨160min后,在马弗炉中1200℃煅烧后得到了纯的Zn₂SnO₄物相。但此法对温度要求较高,能耗大,容易引进杂质,粒子团聚严重,颗粒不均匀,反应难以控制。

1.3.1.2 低温固相法

低温固相法设备简单,相比高温固相法降低了锡酸锌物相形成的温度,计量 比易于控制,符合绿色化学的要求,能有效避免液相法团聚、操作过程烦琐的缺 点,是材料合成法中一种廉价、简单、有效的方法。董维广^[61]等利用 Zn(NO₃)2·6H₂O、SnCla·5H₂O和NaOH为原料,在玛瑙研钵中研磨1h,将得到的前 驱体继续干燥后在600°C煅烧2h后可以得到单相的锡酸锌粉体。但低温固相法需 要前躯体的合成,原料费用较贵,产物粒径较大。

1.3.1.3 水热法

水热法是指专门以水为介质的热液合成方法,它提供了与常温常压下完全不同的合成条件,合成晶体的纯度高、热应力小^[62]。裴翠锦^[63]等采用Zn(H₃COO)₂、 SnC1₄·5H₂O,NaOH为原料,230℃下保温72h可制得Zn₂SnO₄粉体。李子荣^[64]等 利用SnC1₄·5H₂O、ZnC1₂、NaOH、PVP为原料,230℃下保温24h得到沉淀物,洗 涤后在烘箱中100℃干燥1h,最终得白色产物为所需样品。水热法虽然反应温度 低,实验条件易控制,但反应时间较长,操作过程繁琐,设备投资大,产物分散 性差。

1.3.1.4 共沉淀法

共沉淀法具有设备简单、产物颗粒小而且均匀、能耗低的特点而备受科研工 作者的重视。刘凤敏等利用醋酸锌和氯化锡为原料,以稀氨水作为沉淀剂,控制 溶液的pH=8,24h后可得到沉淀物,沉淀在马弗炉中烧结2h即得到目标产物 Zn₂SnO₄粉末,同时掺杂氧化物MnO₂,Li₂O能够显著提高Zn₂SnO₄对乙醇气体的 敏感性^[65]。郑秀君^[66]采用SnCl₄·SH₂O和ZnSO4·7H₂O为原料,调节溶液pH值为7 后可产生大量絮状沉淀,抽滤干燥后得到Zn₂SnO₄的前躯体,700℃焙烧4h可得粉 %_Zn₂SnO₄。但是由于共沉淀法合成的材料各组分之间的沉淀产生的浓度及沉淀

速度存在差异,溶液原始的原子水平的均匀性会部分地失去,造成材料性能降低。

总之,这些制备方法不是需要高温条件和贵重设备,就是得到的产物颗粒不 均匀,分散性差^[61]。因此,寻求一种经济,高效,所得材料颗粒均匀,结晶度高 的合成方法是科研工作者的目标。

1.3.2 锡酸锌材料的实际应用

1.3.2.1 染料敏化太阳能电池的光阳极

随着社会的迅猛发展,人类对能源的需求日益增加,而过度开发使用化石能 源造成的能源危机和环境问题逐渐突显出来,因此发展新能源是解决上述问题的 有效途径。太阳能电池是一种将太阳能转换成电能的光电转换器件,它可以为小 型电器提供电能,有着十分广阔的应用前景。硅基太阳能电池是最早发展起来也 是发展最成熟的太阳能电池。而染料敏化太阳能电池因其较高的光电转换效率、 简单的制备工艺、低廉的制造成本^[67-73],越来越受到人们的关注。

染料敏化太阳能电池(DSSC)主要包括三部分:吸附染料的多孔半导体光阳极、电解质和对电极。多孔光阳极是染料分子的载体,起着分离、传输电荷的作用。可用作光阳极的半导体材料很多,如TiO₂、ZnO、SnO₂、Nb₂O₅^[74]、CdS 和 CdSe^[75]等。复合金属氧化物Zn₂SnO₄也开始被用作光阳极材料,Wu Yiying等^[76] 采用锡酸锌颗粒制作的DSSCs电池转换效率达到了3.8%。染料分子是电池中的光 子马达,它对光子的响应驱动了整个电池的运转。目前以N719、N3和黑染料为 敏化剂的电池代表着DSSC的最高效率^[77]。电解质在DSSC电池中起着还原染料正 离子及传输电荷的作用。目前最常用最有效的电解质都含有I₅-/r电对,因为它优 异的可逆性、动力学性能且复合反应较慢。对电极起着收集外电路电子、催化还 原I³⁻、再生I⁻的作用。Pt是最佳的催化材料,但Pt是贵金属,电池成本较高。碳材 料资源丰富,价格便宜,热稳定性和化学稳定性好,导电能力强,对I³-/r电对催 化活性高,一种理想的Pt替代物,可用其开发高效低成本的DSSC电池^[78]。三明 治结构的染料敏化太阳能电池示意图如图1.3所示。

DSSC电池的工作原理是染料吸收光子后发生电子跃迁,电子注入到半导体 的导带并通过集流体进入外电路流向对电极。失去电子的染料分子成为正离子, 被还原态的电解质还原再生,还原态电解质被氧化扩散到对电极,与外电路流入 的电子复合,如此就完成了一个循环。整个过程中通过染料来吸收光能,通过动 力学反应速率控制电荷的分离传输,电荷在光阳极的运输由载流子完成。光能直 接转换电能,电池内部没有发生净的化等变化,因此DSSC电池的制备工艺及材

料纯度的要求并不苛刻,使得成本大幅降低。此外,染料较高的吸光系数使我们 仅需几到十几微米的薄膜就可满足光的吸收,使DSSC成为真正的薄膜电池^[79]。



图1.3 染料敏化太阳能电池示意图

1.3.2.2 光催化降解材料

光催化反应是在光和催化剂同时作用下所进行的化学反应,是光反应和催化 反应两种反应的结合。1972年,A.Fujishima和K.Honda^[80]报道了在光照射下TiO₂ 电极可发生光分解水并产生H₂的现象,开创了光催化研究的新纪元。1976年, Carey^[81]发现在紫外光照射下,水中的有机污染物联苯和氧化联苯能够被光催化 氧化分解,这一研究被认为是光催化技术在消除环境污染物方面的首创性的工 作,并且很快被应用于环境治理。

近年来,光催化正在逐步形成一个独立的研究领域,尤其是半导体光催化氧 化法自用于处理水中有机污染物以来,越来越受到人们的关注,现已成为水处理 工作者们极感兴趣的课题和研究的热点^[82]。该技术工艺简单,成本较低,在常温 下能使大多数难于生物降解的毒性有机物彻底氧化分解,使其转化为H₂O、CO₂、 PO4³⁻、NO3⁻和卤素离子等,使污染物完全无机化^[83],光催化剂易于重复使用。 根据国内外研究的现状和发展,目前研究的主要内容包括:探索反应机理,设计 和制造新型光源,反应器,鉴别中间产物及最终降解产物,合成新型载体及光催 化剂或对其进行修饰,探索光催化技术与其他技术的耦合^[84,87]。因此,光催化氧 化技术作为一项很有前途的新技术,在基础理论和实际应用等方面还有许多工作 有待我们进一步去完善和实践。

目前人们对TiO2已进行了系统研究,并取得了丰硕的成果^[88],但对尖晶石型 粉体光催化性能的研究刚刚起步。尖晶石型Zn2SnO4具有氧缺位结构形式,Choil 曾采用金属离子掺杂会在半导体表面引入缺陷位置或改变结晶度,成为电子或空 穴的陷阱,或生成复合中心而加快复合过程,提高光催化材料性能^[89]。

1.4 本论文的选题思路

本论文主要研究一种新型机械化学设备(螺杆式研磨机),快速制备无机功 能材料的超细粉体,有效的避免高温固相扩散制备工艺的高能耗,解决传统高能 球磨机械化学法低效率的弊端。探讨原料填充率、研磨时间、研磨功率对合成物 相的影响,建立新型剪切力机械化学法制备无机功能材料的固相反应理论和工艺 参数。另外利用XRD、SEM等测试手段表征反应过程中的物相转化与形貌变化。

尖晶石结构的 LiMn₂O₄ 是一种优良的锂离子电池正极材料和超级电容器电 极材料,其合成方法众多,但这些方法不是工艺复杂,设备成本高,耗能高,就 是所得产品纯度不高,组分分布不均匀,存在环境问题。本论文采用新型螺杆式 研磨机合成尖晶石结构的 LiMn₂O₄ 可以克服这些缺点,然后对制备出的锰酸锂材 料进行结构表征,并研究其在超级电容器中的应用,测量电容性能,充放电循环 性能。

Zn₂SnO₄(ZTO)是一种重要的半导体功能材料,由于具有高电子迁移率,高 导电率,优良的吸附性能和化学稳定性,被广泛应用于燃料电池、锂电池的透明 导电电极、光电装置、薄膜晶体管、气体传感器、光声学和光催化降解等领域。 本论文仍然采用新型螺杆式研磨机研磨得到Zn₂SnO₄材料,克服其他合成方法存 在的成本高,污染大,颗粒分散性差等缺点,对制备出的锡酸锌材料进行结构表 征。同时通过光催化实验研究其对茜素红、甲基橙两种有机污染物的降解作用, 通过制备染料敏化太阳能电池研究其光电转化性能。

参考文献

- [1] 张立德,牟季美. 纳米材料与纳米结构. [M]北京:科学出版社. 2001
- [2] 张万金等. [J]中国建材科技. 2001(04): 44-45
- [3] 王艳峰. [J]化工时刊. 2005(08): 14-25
- [4] Jansson Paterica. [J]Adv. Powder Matall. Part.Mater. 1999,13(8): 3-9
- [5] 陈志民. [J]世界科技研究与发展. 2008, 30(5): 527-533
- [6] Armstrong R W. [J]Nano Lett. 2002(2): 253-256
- [7] 施利毅等. 纳米科技基础, [M]华东理工大学出版社.2005
- [8] 吴皓, 陈诚, 蒋丹宇, 李强. [J]无机材料学报. 2010,25(5):541-545
- [9] 蒙冕武, 江恩源, 廖钦洪等, [J]金属热处理. 2008,33(11):27-31
- [10]薛云,陈野,张密林. [J]材料热处理学报. 2008(29)1:12-15
- [11] 于桂贤等. [J]化工新型材料. 2001,29(6):1-5
- [12] 唐新村,杨幼平,李立清等.[J] 中国有色金属学报. 2004,14(5):871-876.
- [13]王要武, 蔡砚, 何向明等. [J]无机材料学报. 2004, 19(01):1-8.
- [14] Nakayama M, Watanabe K, Ikuta H, et al.[J]Solid State Ion.2003,164(1-2):35-42.
- [15]李文成, 卢世刚, 阚素荣, 吴国良. [J]电池. 2009.39(3):126-128
- [16]孙永明,何涌.[J]电池. 2009.39(2):74-76
- [17]李俊涛, 张密林, 王君, 刘俊国. [J]应用科技. 2004,31(4):65-66
- [18]孙淑英, 张钦辉, 于建国. [J]化工学报. 2007,58(7): 1757-1761
- [19]向汝明. [J]广东华东. 2009,36(9):169-170

[20]Kanasaku T, Amezawa K, Yamamoto N. [J]Solid State Ionics. 2000,133(1/2):51-56.

[21]Li X L, Xiang R M, Su et al. [J] Mater.Let. 2007,61(17): 3597-3600.

[22] Wu H M, Tu J Yuan Y E et al. [J] J. Power Sources. 2006,161(2):1260-1263.

[23] 孙淑英, 张钦辉, 于建国. [J] 过程工程学报. 2010, 10(1): 185-189

[24] 王玉棉, 邹杰, 侯新刚, 包飞燕. [J]兰州理工大学学报. 2009,35(1):10-12

[25] 李智敏.尖晶石锰酸锂作为锂离子电池正极材料的研究. [D]北京:北京科技大学, 2003.

[26]NAOAKI K, TAKAYuKI F, KAzuO T, et al. [J] J.Electrochem Soc. 1996,143(3):1007-1013.

[27]郎俊伟, 孔令斌, 罗永春等. [J]兰州理工大学学报. 2008,34(3):29-32.

[28]江奇,陈召勇,霍美臻等.[J]功能材料增刊,2001,10:1060-1061

[29] M.Mastragostino.et.al.[J] J.Electrochem.Soc.2000,147(2):407-412.

[30] Burke A. [J] J.Power Sources, 2000, 91 (1): 37 - 50.

[31] Winter M, Brodd R J, [J] J.Chem Rev, 2004, 104 (10): 4245-4270.

[32]B. E. Convey, W. G. Pell. [J] Florida Educaitonal Seminars, Deerfield Beach, FL. 1998, Dec7-9

[33]Conway B E. [J] Journal of the Electrochemical Society, 1991,138(6): 1539-1548

[34] 殷金玲, ZHANG B H. [J]应用科技. 2004, 31(10): 46-48.

[35] 殷金玲, 张宝宏, 于立娟. [J] 电子元件与材料. 2007,26(4):40-42

[36]Cheng J, Cao G P, Yang Y S. [J]Journal of Power Sources, 2006, 159(1):734-741.

[37]Subramanian V. Zhu H, Wei B. [J] Journal of Power Sources, 2006,159(1):361-364.

[38]T.Moromoto.et a1.[J] J.Power Saurces. 1996,60:239

[39]T.R.Jow, J.P.Zheng, [J]J.Electrochem.Soc. 1998,145(1):49-52

[40]S.C.Pang, M.A.Anderson, T.W. Chapman. [J] J.Electrochem.Soc. 2000,147(2): 444-450.

[41]高飞,李建玲,李文生,王新东,[J] 电 池. 2009,39(2):62-64

[42] Wang YG, Xia YY. [J]Electrochem Commun, 2005,7(11):1138-1142.

[43]刘献明, 张校刚, 王永刚等. [J]功能材料. 2003, 34(5):550-552.

[44]薛云,陈野,张密林. [J]功能材料. 2007,38(4):586-589

[45]张莉, 宋金岩, 邹积岩. [J]无机材料学报. 2005, 20(3): 745-749.

[46] Hu C C, Chen W C. [J] Electrochimica Acta, 2004, 49(21):3469-3477.

[47] 徐榕青, 李悦, 陈艾等. [J]电子学报, 2004, 32(8):1399-1401

[48] Coutts, T. J.; Young, D. L.; Li, X.; Mulligan, W. P.; Wu, X.[J] J. Vac.Sci. Technol.,

A: Vac., Surf., Films 2000, 18:2646

[49] Seo, S. J.; Choi, C. G.; Hwang, Y. H.; Bae, B. S. [J] Phys. D-Appl. Phys. 2009, 42, 035106

[50] Tan, B.; Toman, E.; Li, Y. G.; Wu, Y. Y. [J] Am.Chem.Soc. 2007,129:4162

[51] Rong, A.; Gao, X. P.; Li, G. R.; Yan, T. Y.; Zhu, H. Y.; Qu, J.

Q.; Song D. Y. [J] J. Pbs. Chem. B 2006,110, 14754

[52] Teresa, L. V.; Gerrit, B.; Anders, Y. [J] J.Phys.Chem. c 2007,111:5549

[53] Yu, J. H.; Choi, G. M. [J] Electroceram. 2002,8:249

- [54] Stambolova, I.; Konstan tinov, K.; Kovacheva, D.; Peshev, P.; Donchev, T. [J] Solid State Chem. 1997,128:305
- [55] Ivetic, T.; Nikolic, M. V.; Young, D. L.; Vasiljevic-Radovic, D.; Urosevic,D. [J]Mater. Sci. Forum. 2006,518:465
- [56] Zeng, J.; Xin, M. D.; Li, K. W.; Wang, H.; Yan, H.; Zhang,

W. J. [J]J. Phys. Chem. C . 2008,112:4159

[57] Young, D. L.; Moutinho, H.; Yan, Y. F.; Coutts, T. J. [J] App. Phys. 2002,92:310

[58]Wu, X.; Asher, S.; Levi, D. H.; King, D. E.; Yan, Y.; Gessert, T. A.; Sheldon, P. J.

[J] App. Phys., 2001, 89: 4564

[59] Xu Jia-qiang, Jia Xiao-hua, Lou Xiang-Dong, et al. [J]Chinese journal of sensors and Actuators,2005,18(4):693-696

[60]N. NIKOLIC.[J] Journal of materials science, 2004, 39:5239-5242

[61]董维广, 贾林艳. [J]无机盐工业. 2008,40(7):19-21

[62]徐甲强, 贾晓华, 娄向东, 沈嘉年. [J]传感技术学报. 2005, 18(4):693-696

[63] 裴翠锦,姚国光,马红等. [J] 西安邮电学院学报. 2010,15(4):1-3

[64]李子荣,李学良.[J]安徽科技学院学报.2006.20(2):31-34

[65]刘凤敏, 钟铁钢, 梁喜双等. [J] 仪表技术与传感器增刊. 2009,10:105-106

[66]郑秀君. [J]自然科学, 2008, 19:5-6

[67]M.K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R.H. Baker, E. Miiller, P. Liska, N. Vlachopoulos, M. Gratzel, [J]J. Am. Chem. Soc. 1993, 115, 6382.

[68] B. Oregan, M. Grzel, [J]Nature (Lond.) 1991, 353, 737.

[69]M. Okuya, K. Nakade, D. Osa, T. Nakano, G.R. Asoka Kumara, S. Kaneko, J. Photochem. [J] Photobiol. A. 2004, 164, 167.

[70] H. Lindstrom, A. Holmberg, E. Magnusson, S.E. Lindquist, L. Malmqvist, A. Hagfeldt. [J] Nano. Lett. 2001, 1:97.

[71]J. M. Nugent, K. S. V. Santhanam, A. Rubio, P. M. Ajayan. [J]Nano. Lett. 2001, 1: 87.

[72]W.J. Lee, D.Y. Lee, I.S. Kim, S.J. Jeong, J. S. Song, Trans. [J]Electrical Electronic. Mater. 2005, 6, 140.

[73]K. Sayama, H. Sugihara, H. Arakawa. [J] Chem. Matu: 1998, 10, 3825.

[74] KatohR, FurubeA, YoshiharaT, et a1. [J] Journal of Physical Chemistry B, 2004, 108(15): 4818-4 822

[75]G. Hodes, D.J. Howeh, L. Peter. [J] J. Electrochem. Sne. 1992, 139, 3136.

[76]Bing Tan, Elizabeth Toman, Yanguang Li, Yiying Wu. [J] J. Am. Chem. Soc., 2007, 129 (14): 4162 -4163

[77] Wang Kongjia, Dai Songyuan. [J] Physics, 2007,36(11):853-861.

[78]Murakami T N, ho S, Wang Q, et al. [J] Journal of the Electrochemical Society, 2006,153(12):2255-2261.

[79]于哲勋, 李冬梅, 秦达等. [J]中国材料进展, 2009, 28 (7-8): 9-15

[80] Fujishma A, Honda K. [J]Nature. 1972,37: 238

[81] Carey J H, Lawrence J, Tosine H M, Bull Environ. [J] Contom Toxicol. 1976,16:697

[82] Wei G, Zhang Y J, Xiong R. [J] Science in China B,2003,33(2):74-79.

[83] 徐甲强, 高巧欢, 王培义等. [J]硅酸盐学报, 2007, 35(6):741-745

[84] Dvoranova, Brezova V, Mazur M, etal. [J] Applied Catalysis B, 2002,37(2):91-105

[85] Ranjit K T, willner 1, Bossmann S H, et al. [J] Jounal of catalysis 2001, 204(2):305-313

[86] Irie H, Watanabe Y, Hashimoto K. [J] Chemistry Letters 2003,32(8):772-773

[87] Dawson, Kamat P V. [J] J Phys Chem B, 2001, 105(5):960-966.

[88] 张慧,陈建华,陈鸿博等. [J] 分子催化 2006,20(3):249、264.

[89]Choi wt Termi n A, 1 t of fma nn M R. Phys. Chem. B[J]. 1994, 98(51):3669, 3679.

第二章 机械化学法合成 LiMn₂O₄ 及性能研究

2.1 引言

尖晶石结构的 LiMn₂O₄ 具有成本低廉、资源丰富、结构稳定、毒性小、对环 境污染少等特点,且具有大三维隧道结构,可以供锂离子自由地嵌入或脱出,被 认为是最具发展潜力的锂离子电池的正极材料^[1]和超级电容器电极材料^[2]。

材料的形貌、粒度、比表面积、结晶度、晶格缺陷等对材料性能有较大的 影响,而材料的制备工艺对材料结构的影响是至关重要的,因此通过寻找合适的 方法和路径,优化合成工艺,可以有效地改善它的电化学性能,对锂离子电池和 超级电容器的研究开发和商业化具有重要的意义。传统尖晶石型LiMn2O4的合成 方法主要为高温固相法,合成工艺已基本成熟,且能够得到结构稳定、性能良好 的粉体,但工艺复杂,需要大量的能量和后处理,也会带来一定的环境问题。软 化学法主要是通过反应原料的液相混合,在较温及较温和的环境下,就可得到纯 度高、化学成分配比准确、组分分布均匀、颗粒大小可控的纳米粉体。主要包括 有熔盐浸渍法、溶胶凝胶法、共沉淀法、水热法等^[3-6]。但是软化学法对生产设 备的要求很高,成本昂贵,不易于实现规模化生产。机械化学合成法是一种经济、 温和、简单、无污染合成纳米功能材料的有效方法。传统的机械化学法需先将原 料进行球磨,再经过高温煅烧才能得到较纯的物相。但此法对温度要求高,能耗 大,容易引进杂质,所得产品粒子团聚严重,颗粒不均匀。

本文采用李强教授设计发明的新型剪切力研磨机合成尖晶石结构的 LiMn₂O₄材料,目的在于克服了其他合成方法存在的缺陷,制备出颗粒分散均匀, 结晶度好,性能优良的产品。同时确定最佳的工艺参数,包括研磨时间,研磨功 率,填充率等,为我们进一步合成其他功能材料奠定基础。为研究其性能优劣, 利用合成材料组装成简易的超级电容器,探究其在水系电解液中的充放电性能。

2.2 实验部分

2.2.1 实验仪器及试剂

实验仪器:

CHI760C型电化学工作站,上海辰华仪器有限公司

FA2004N型电子天平,河南豫华仪器厂

DHG-9053A 型电热恒温鼓风干燥箱,上海精宏试验设备有限公司

SX2-4-10 型箱式电阻炉,上海贺德试验设备厂

CT2001A LAND 电池测试系统,武汉市金诺电子有限公司

SK2200H 型超声波清洗器,上海科导超声仪器有限公司

HIDD1I 型砂磨机,青岛联瑞精密机械有限公司

新型螺杆式研磨机, 李强教授发明, 专利号: 200710170826.2

玛瑙研钵 南京大学仪器厂

试剂:

碳酸锂(Li₂CO₃), AR 级,国药集团化学试剂有限公司 二氧化锰(MnO₂), AR 级,上海试剂四厂昆山分厂 泡沫镍,AR 级,上海试剂四厂昆山分厂 活性炭颗粒,AR 级,上海化学试剂有限公司 聚四氟乙烯,AR 级,上海汇锦化工有限公司 乙炔黑,AR 级,上海汇锦化工有限公司 石墨,AR 级,上海汇锦化工有限公司 无水乙醇,AR 级,国药集团化学试剂有限公司 克酮,AR 级,国药集团化学试剂有限公司 硫酸铵 ((NH₄)₂SO₄),AR 级,国药集团化学试剂有限公司 硫酸锂(Li₂SO₄),AR 级,国药集团化学试剂有限公司 硫酸镁(MgSO₄),AR 级,国药集团化学试剂有限公司

17

. -{• 2.2.2 实验过程

ŀ

2.2.2.1 锰酸锂粉体的机械化学法制备



图 2.1 新型螺杆式研磨机研磨罐



图 2.2 新型螺杆式研磨机铣刀

首先将一定量的 MnO₂ 装入坩埚放入马弗炉中,以 3℃/min 速率升温至 800℃, 煅烧 6h,即得纯的 Mn₂O₃ 粉体。

称取适量三氧化二锰(Mn2O3)、碳酸锂(Li2CO3)按摩尔比为2:1的比例 混合,在塑料瓶内快速摇匀混合,移入烧杯中加入能将其浸没的去离子水,然后 转移到玛瑙研钵中,研磨 1h 使得原料充分混合均匀后放入烘箱中在 80℃下烘至 微干。再将微干的原料粉放入研磨罐内(如图 2.1),启动螺杆研磨机使铣刀(如 图 2.2 所示)顺时针旋转 2min,将研磨罐内的样品混合搅拌均匀。调节变频器使 铣刀顺时针旋转,开始研磨过程,每隔 1h 取样。

研磨过程中采用 2:1 的摩尔比是按照 LiMn₂O₄ 的化学计量比来确定的,加 入能将原料粉浸没的去离子水是保证原料粉混合均匀,在 80℃的烘箱中烘至微 干是增大研磨过程中的作用力,使固相反应更容易进行,同时可以避免干粉在研 磨过程中粉末飞溅。同时我们发现研磨机的功率是影响合成物相的主要因素,较 高的功率会缩短研磨时间,对研磨起积极的影响。研磨罐的填充率也是一个要考 虑的因素,填充率过高,部分粉体会自动逸出,但有一部分会沉积在罐底,在研 磨过程中结块,影响研磨。填充率过低,粉体太少,导致铣刀、粉体、研磨罐之 间的空隙较大,作用力减小,不利用物相的形成。所以选用合适的功率和填充率 也是研磨过程中必须要考虑的问题。

2.2.2.2 锰酸锂粉体的砂磨

称取上述所得产品 5g,加入适量去离子水和氧化锆小球,放入砂磨机的砂 磨罐,设置转速为 1200r/h,砂磨 2h 后取出样品,过滤烘干,得到砂磨后的样品。 2.2.2.3 泡沫镍电极的制备

首先将活性炭粉末(比表面积约1300m²/g)用lmol/L的稀硝酸浸泡10h,洗涤烘 干后待用。再将泡沫镍集流体剪成面积约lcm²的圆片,放入丙酮,去离子水,3M 盐酸,去离子水中依次超声10min,拿出后烘干待用。 LiMn₂O4电极的制作:

将LiMn₂O₄、乙炔黑、聚四氟乙烯乳液按一定的质量比例(85: 10: 5)混合均 匀,加入适量的无水乙醇,水浴加热使乙醇微沸破乳,用玻璃棒将混合物搅成团 状,取出适量样品均匀刮涂在泡沫镍集流体(孔径0.1-0.15mm,孔率>95,厚度 1.8-2.0mm)上,在20MPa 压力下制成厚度约0.5mm,面积约lcm²的泡沫镍电极, 然后将电极在烘箱中100℃下烘干待用,所得电极如图2.3所示。 活性炭电极的制作:

将活性炭、乙炔黑、聚四氟乙烯乳液按一定的质量比例(85:10:5)混合均 匀,加入适量的无水乙醇,水浴加热使乙醇微沸破乳,用玻璃棒将混合物搅成团 状,取出适量样品均匀刮涂在泡沫镍集流体(厚度1.8-2.0mm,孔径 0.1-0.15mm, 孔率>95)上,在 20MPa 压力下制成厚度约 0.5mm,面积约 lcm² 的泡沫镍电极, 然后将电极在烘箱中 100℃下烘干,备用^[7]。

19


图 2.3 自制的研究电极

2.2.3 表征方法

2.2.3.1 X射线衍射(XRD)分析

采用日本岛津6000型X射线衍射仪表征材料的结构。以Cu Ka射线作为X射线 的光源,管电压40kV,管电流40mA,扫描速率10°/min,扫描范围10-80°。每种 晶体都有不同的XRD图,对照PDF卡片,确定材料中晶相的种类和结晶度。将适 量样品放在毛玻璃基体上,通过涂膜制样进行分析测试。

根据XRD衍射峰的宽化,用Scherrer公式计算粉体粒径大小:

D=Kλ/(Bcosθ) 其中 D 粒径 (nm);

K 常数, 一般取 0.89; λ X 射线波长 (nm);

B 衍射峰的半高宽; θ 衍射角(换算成弧度)

2.2.3.2 场发射扫描电镜 (FE-SEM)分析

采用日本日立F-4800场发射扫描电子显微镜观察样品的微观形貌,从而比较不同样品的尺寸大小及形状。

用牙签蘸取少许样品粉末,涂在粘有导电碳膜的样品台上,然后进行测试。 2.2.2.3 N₂吸脱附平衡等温线(BET)

采用量压法,利用美国康塔公司生产的 NOVA 4000 型表面积测定仪测量,测定前样品在 423 K 脱附 5 h,吸脱附温度为 77 K。

根据 BET 数值,也可用 Barrett-Emmett-Tellter 公式计算出粉体粒径大小:

设粉体粒子为刚性球,则其 BET 比表面积 Sw(m*m/g)与平均粒子直径 D(nm) 的关系为:

Sw=6*1000/(D*p) 则 D=6*1000/(Sw*p) 其中p是粒子的密度

2.2.3.3 电化学工作站三电极体系测试

采用CHI760C电化学工作站进行循环伏安曲线的扫描,由工作电极、辅助电极铂片电极,参比电极甘汞电极构成。研究电极材料的电容性和动力学可逆性。 2.2.3.4 蓝电电池测试

采用蓝电电池测试系统(CT2001A CT2001D)进行充放电的扫描,由锰酸锂 电极做负极和活性炭电极做正极组成两电极体系。研究锰酸锂材料的首次充放电 容量和循环性能。

2.3 结果与讨论

2.3.1 LiMn₂O₄粉体的合成

传统高温固相法制备 LiMn₂O₄ 采用 Li₂CO₃ 和电解 MnO₂ 为原料,按照 Li: Mn 为 1:2 的比例混合,800°C 恒温 4h,可得到较纯的物相。但我们在机械化 学法合成过程中以 Li₂CO₃ 和电解 MnO₂ 为原料进行研磨并没有得到产物,由此 我们推测反应过程应该是首先 MnO₂ 形成 Mn₂O₃,然后再发生 Li 到 Mn 的扩散. 形成 1:2 的物相。于是我们选择用 Li₂CO₃ 和 Mn₂O₃ 为原料进行研磨。研磨过程 为:按摩尔比为 2:1 的比例称取适量 Li₂CO₃ 和 Mn₂O₃,充分混合均匀后放入烘 箱中在 80℃下烘至微干。再将微干的原料粉放入研磨罐内,启动螺杆研磨机研 磨。同时为探究新型剪切力研磨机的工艺条件,我们首先选择在相同填充率、不 同功率进行研磨,比较物相形成的过程,得到纯物相的时间及结晶度。下图为填 充率为 88%,功率为 2.4kw 或 3.0kw 时不同时间段取样所得样品的 XRD 图:



图 2.4 填充率为 88% 功率为 2.4kw 矿 遵不同时间段取样所得样品的 XRD 图



图 2.5 填充率为 88% 功率为 3.0kw 研磨不同时间段取样所得样品的 XRD 图

从图2.4, 2.5中我们可以看到以2.4kw的功率研磨到3h时晶相已基本形成, 但 是有层状正交结构的LiMnO2存在,随着时间的延长, o-LiMnO2物相逐渐消失, LiMn2O4物相越来越明显。以3.0kw的功率研磨到2h时晶相已基本形成,同样有 杂相o-LiMnO2的存在,随着时间延长到8h时到得纯的锰酸锂物相。o-LiMnO2为 有序岩盐结构,即Z-型层状β-NaMnO2结构,氧原子分布为扭变四方密堆结构, [LiO₆]八面体和[MnO₆]八面体构成的锯齿型层,间隔排列。Mn³⁺、Li⁺离子半径 比约为1:1,不能形成稳定的层状结构。所以随着研磨的继续,逐渐转化为尖晶 石结构的LiMn2O4物相,最终形成纯的LiMn2O4粉体。

由此我们推断,新型机械化学法合成 LiMn₂O₄ 的机理应该是发生 Li 和 Mn 之间的互相扩散,先形成 1:1 的物相,由于机械力的作用,Mn 会继续扩散,最 终转化为 LiMn₂O₄。

由上我们可以得知在 3.0kw 的功率可以在较短时间内得到较纯的物相,于是 我们继续采用 3.0kw 的功率,研究不同填充率,研磨 8h 对物相形成的影响。取 样所得样品的 XRD 图 2.6、2.7 所示。

.从图 2.7 可以看出 XRD 曲线与标准 JCPDS 图 (35-0782) 一致,说明合成的 LiMn₂O₄ 晶型结构完整,属于 Fd3m 面心立方结构,衍射峰的峰形比较尖锐,衍 射峰强度较强,说明制备出的 LiMn₂O₄ 的晶型结构比较完整^[1]。图 2.6 显示的 XRD 曲线中出现其他杂相,得到的物相不纯。由此可以推断,较高的填充率更加有利 于在较短的时间内形成较纯的物相。经过研究后确定 88%的填充率为新型剪切力 机械化学法研磨最佳填充率。



有较多的小颗粒,颗粒呈不规则形状,表面比较疏松,而且颗粒的粒径分布在 0.1-1μm,分布不均匀,团聚严重。



图 2.8 为机械化学法合成 LiMn₂O₄ 粉体的 SEM 图

由于机械化学法研磨存在不可避免的团聚现象,因此必须通过一种方法来解决此问题,我们选用砂磨机将在填充率为 88%, 3.0kw 功率研磨 8h 条件下得到的样品在 1200r/min 频率下砂磨 2h,下图为砂磨前后的 XRD 图比较:



图 2.9 3.0kw 研磨 8h 填充率为 88%制得样品砂磨前后的 XRD 图 通过图 2.9 我们可以看到, 砂磨后物相并没有发生变化,仍然是 LiMn₂O₄, 与标准卡片一致。但是砂磨后样品的衍射峰发生了宽化,说明粉体颗粒粒径减小, 克服了机械化学法合成存在的团聚问题。为验证这个结果,又对砂磨后的粉体进 行了 SEM 测试,图 2.10 为机械化学法合成 LiMn₂O₄ * 体砂磨后的 SEM 照片。



图 2.10 机械化学法合成 LiMn2O4 粉体砂磨后的 SEM 图

从图可以看出,粒度分布比较均匀,分散均匀,外观形貌也较平整,粒径大概在 20nm 左右,达到了纳米级水平。说明我们利用砂磨机的作用使产品消除了 团聚,使粉体分散性更好。

再比较砂磨前后SEM 照片,可以看出砂磨后的样品具有良好的形貌和均匀 度。用作电极材料时,分布均匀的颗粒制备的电极具有更好的空隙结构,有利于 传质,并且锂离子的嵌入和脱出深度较小,行程短,嵌入和脱出比较容易,有利 于提高比容量,并且疏松的表面更有利于电解液的渗透。反之,若电极材料粒度 不均匀,在充放电循环时会造成局部小颗粒过度放电,大颗粒由于局部成分不均 匀则易造成较大内应力,从而导致电池的容量衰减^[3]。由此可见,砂磨后的样品 具备良好的容量保持能力。

下表为分别 Scherrer 公式及 BET 结果计算出的砂磨前后粉体颗粒粒径,由计 算结果可知: 砂磨之后粉体粒径明显减小,与 SEM 图显示结果吻合。说明砂磨 解决了机械化学法合成存在的团聚现象。

	BET	BET结果计算粒径	谢乐公式计算粒径
锰酸锂砂磨前	1.973m ² /g	710nm	26nm
锰酸锂砂磨后	94.85m²/g	15nm	17nm

表 2.1 砂磨前后粒径计算结果

2.3.2 性能测试

2.3.2.1 循环伏安测试

我们采用自制的 LiMn₂O₄泡沫镍电极为工作电极, 铂电极为辅助电极, 甘汞 电极做参比电极, 组成三电极体系。选用 1mol/L (NH₄)₂SO₄ 和 1mol/L Li₂SO₄ 为 电解液在 CHI760C 型电化学工作站进行 CV 曲线的扫描。

下面是自制的泡沫镍 LiMn₂O₄ 电极在两种不同水溶液电解液中不同电压范 围内不同扫描速率下的 CV 曲线:



图 2.11 1mol/L(NH4)2SO4 溶液中不同扫速的 CV 曲线



图 2.12_1mol/L Li2SO4 溶液中不同扫速的 CV 曲线

图 2.11 为 LiMn₂O₄ 电极在 1mol/L(NH₄)₂SO₄ 的溶液中,-0.2-1.0V 电位范围 内不同扫描速率下的 CV 曲线。可以看出扫描速率较小时,CV 曲线出现了两对 氧化还原峰,对应于锂离子的嵌入和脱出,当扫描方向发生改变时有快速的电流 响应,具有一定的动力学可逆性^[4]。随着扫描速率增加,曲线稍偏离矩形,但仍 有很好的可逆性,这可能是由于在大扫描速度下,存在电化学极化和浓差极化,使 得电极活性物质利用率不高,而在低扫描速度下呈现出更好的对称矩形,是由于 在较小的扫描速度时,快速、可逆的电极反应不仅发生在电极表面,而且发生在 体相中,增大了活性物质的利用率,使得电极反应比较完全。同时阴极过程和阳 极过程基本上对称,说明 LiMn₂O₄ 电极具有良好的电容行为,适合用作超级电 容器的电极材料^[7]。

图 2.12 为 LiMn₂O₄ 电极在 1mol/L Li₂SO₄ 的溶液中,-1.5-1.5V 电位范围内 不同扫描速率下的 CV 曲线。可以看出,曲线呈现的规律与用 1mol/L (NH₄)₂SO₄ 作电解液时相同。扫描速率较小时出现明显的氧化还原峰,对应于锂离子的嵌入 和脱出。扫描方向发生改变时有快速的响应,电流具有一定的动力学可逆性。但 是在 1mol/L Li₂SO₄电解液中 CV 曲线中对应的电流值明显增大。因为根据公式 C=I/V (I 为电流,V 为扫描速度,C 为容量)可以粗略估计电容器容量^[5]。因此 我们预测,组装的电容器在 Li₂SO₄电解液中应该具有较大的比容量。

锂离子的嵌脱过程[6]可表示为:

 $LiMmO_4 \Leftrightarrow Li(1-\delta)MmO_4 + \delta Li^+ + \delta e(\delta \le 0.5)$

 $Li(1-\delta)MmO_4 \Leftrightarrow MmO_4 + (1-\delta)Li^+ + (1-\delta)e^- (\delta \ge 0.5)$ 2.3.2.2 充放电测试

下图为实验室自组装的混合超级电容器示意图:



图3.1 自制混合超级电容器示意图

我们根据图3.1的基本结构组装混合超级电容器,并对电容器的充放电性能进行测试。由于Li₂SO₄和(NH₄)₂SO₄溶液对泡沫镍电极有一定的腐蚀性,故我们选用 MgSO₄ 溶液为添加剂,可以大幅降低对泡沫镍的腐蚀程度^[8]。 Li₂SO₄在室温下的溶解度约为3.25mol/L,且随温度的升高溶解度降低。若采用更高浓度的Li₂SO₄电解液,在电池充放电测试过程中温度升高,会使电解液中水分流失从而导致Li₂SO₄极易析出。因此对电池的组装过程的工艺条件和测试条件都提出了更高的要求。综合考虑电解液浓度最大为2mol/L。综合上述原因,我们选用以1mol/L Li₂SO₄和1mol/L MgSO₄溶液等体积混合后的溶液为电解液^[9]。

测试前要将电极在电解液中浸泡24h,以便使电解液完全进入电极材料的微 孔中,与电极表面充分接触使活性物质的利用率达到最大电容器比容量。

采用LAND电池测试系统分析样品的充放电性能,LiMn₂O4电极做正极,活 性炭电极做负极。测试前先将电极在电解液中浸泡1h,以使电解液充分浸润到电 极当中。充电条件为:以0.2A/g的电流密度恒流充电到1.8V后,以相同的电流密 度放电,放电截止电压为0V。所有实验均在室温条件下进行。

充放电过程中,若在电极/电解质界面层仅发生锂离子的吸附和脱出,而没有 任何化学反应,充放电曲线应为理想直线,表现为典型的双电层电容行为。若伴随 发生质子的嵌入和脱出等电化学氧化还原反应,使表现出法拉第赝电容,就会使 电容器的充放电曲线发生不同程度的弯曲,充放电曲线斜率变小,偏离直线,使得 超级电容器比容量得到提高^[10]。



图3.2 混合电容器在Li₂SO₄+MgSO₄溶液中首次恒流充放电曲线 图3.2是混合电容器在Li₂SO₄+MgSO₄溶液中首次恒流充放电曲线图。由图可

知,充放电曲线呈现出较规整的三角形对称分布,但有些许的弯曲,显示了一定 的赝电容现象,这体现了超级混合电容器两种电容叠加的结果,使其具有较好的 电容性能。图中放电起始瞬间有一明显电压降,这是电极材料内部等效电阻大所 引起的极化现象^[11]。

可以通过下列公式来计算混合电容器的比容量(式中: i为充放电电流(A); Δt为放电时间(s); m是活性物质的质量(g); ΔV为放电期间电压降(V))。经过计 算可以得出混合电容器在0.2A/g下的初始比容量为71F/g。

$$C_{s} = \frac{dQ}{mdV} = \frac{dQ}{mdV} \bullet \frac{dt}{dV} \approx \frac{i\Delta t}{m\Delta V} \quad \cdots \quad \cdots \quad \cdots \quad C \neq 1 2.1$$

再利用下列公式计算充放电效率,式中η:充放电效率,td:放电时间,tc: 充电时间。



图3.3 混合电容器在Li₂SO₄+MgSO₄溶液中充放电效率曲线

从图3.3中可以看出,该体系首次充放电效率为98.3%,之后均在接近100%左 右,曲线表现出良好的循环性能。说明以LiMn₂O₄作为电极活性材料具有充放电 效率高,循环性能稳定的优点。

从图 3.4 可以看出,首次放电比容量为 71F/g,20 次 循环以后比容量仍有 56F/g,衰减了 20%。与文献^[12]相比比容量衰减较快,一方面可能是由于材料在

充放电过程中产生了 Jahn-Tellar 效应,致使锰溶解于电解质中,材料结构被破坏, 因为这一过程在温度较高时速度加快,其结果是使锂锰电池高温下充放电循环和 存放稳定性变坏,这也是影响尖晶石 LiMn2O4 电极材料广泛应用的主要障碍。既 然造成锰酸锂电极高温性能差的原因是电极材料与电解质界面的化学反应,所以 对材料进行表面处理和选择合适的电解质是解决问题的途径之一。另一方面,机 械化学法制备出的粉体表面缺陷多,以至表面活性较高,使得循环过程衰减较快, 因此寻找一种可以钝化表面活性的方法是也我们研究的方向。



图 3.4 混合电容器在 Li₂SO₄+MgSO₄溶液中比容量曲线

采用 LAND 电池测试系统分析样品的充放电性能,LiMn₂O₄ 电极做正极,活 性炭电极做负极,以 1mo1/L(NH₄)₂SO₄和 1mol/L MgSO₄溶液等体积混合后的溶 液为电解液。测试前先将电极在电解液中浸泡 1h,以使电解液充分浸润到电极 当中。充电条件为:以 0.1A/g 的电流密度恒流充电到 1.0V 后,以相同的电流密 度放电,放电截止电压为 0V。所有实验均在室温条件下进行。

在本实验中选用较小电流密度是因为电流密度增大时比容量会有所下降。因 为大电流充电时,离子在较短的时间内从溶液迁移到电极表面,没有充足的时间 进入电极内部较小的孔中,导致电极材料有一部分表面积没有被利用;而大电流 放电时,电容器等效串联电阻初始电压降非常明显,使放出能量急剧降低,从而 导致电容器容量损失。图 3.5 是混合电容器在(NH4)2SO4+MgSO4 溶液中首次恒流 充放电曲线图。

华东师范大学 2011 届硕士学位论文



图 3.5 混合电容器在(NH4)2SO4+MgSO4 溶液中首次恒流充放电曲线

由图3.5可知, 充放电曲线呈现出较规整的三角形对称分布, 电极的放电曲线 有些许的弯曲, 但基本上是直线关系, 表现出一定的双电层电容特性。即电极电 位随时间呈线性变化, 也就是说恒流充放电曲线的斜率基本上是恒定, 具有较好 的电容性能。同样因为电极材料引起的极化现象使放电起始瞬间有一明显电压 降。由比容量计算公式可以得出混合电容器在0.1A/g下的初始比容量为34F/g。薛 云等研究的LMO电极在2mol/L的(NH4)2SO4电解液中初始比容量为141F/g,故我们 可以通过增加电解液浓度来提高比容量。



图3.6混合电容器在(NH4)2CO4+MgSO4溶液中充放电效率曲线

根据充放电效率公式计算充放电效率,从图3.6可以看出首次充放电效率为 136%,之后充放电效率缓慢降低,15次循环之后基本稳定,保持在100%左右, 前15次循环充放电效率超过100%,分析原因可能是活性物质中存在的杂质在电 解液中发生了氧化还原反应,形成了化学电池。



图3.7 混合电容器在(NH4)2SO4+MgSO4溶液中比容量曲线

从图3.7中可知在(NH4)2SO4+MgSO4电解液中首次放电比容量为44F/g,20次 循环后变为17F/g,比容量衰减了61%,衰减严重,与文献报导相差较大^[13-15]。 首先电极材料表面缺陷多,活性高,循环过程易发生变化,另外随着循环次数的 增加,LMO的极化越来越明显,晶格的稳定性降低,电解液更易发生氧化副反 应,形成了化学电池,加剧了超级电容器容量的衰减。上述结果说明在 (NH4)2SO4+MgSO4电解液中的超级电容器的比容量较低,循环性能较差。

为提高 LiMn₂O₄ 超级电容器的寿命,除了要寻找钝化电极材料表面活性的方 法外,还可通过涂覆的方法将 LiMn₂O₄ 晶粒包裹起来,隔绝晶粒与电解液,阻止 锰离子的溶解,稳定材料结构;或者掺杂过渡金属离子来提高材料的稳定性;还 需严格控制超级电容器制备的工艺条件,排除电极表面可能吸附的水,组装时保 证封装良好。 2.4 小结

利用 Li₂CO₃, Mn₂O₃ 为原料, 采用新型剪切力机械化学设备制取尖晶石结构的 LiMn₂O₄ 电极材料,并通过实验研究合成过程中不同因素对物相形成的影响,并对材料进行了电性能方面的研究。得到以下结论:

(1)新型机械化学法合成尖晶石 LiMn2O4,确定 Li2CO3, Mn2O3 摩尔比为 2:1, 填充率为 88%,研磨功率 3.0kw,研磨时间 8h 为最佳工艺参数。制得的材料颗 粒大小在 1um 左右,属于 Fd3m 面心立方结构。经过 2h 砂磨后可得到分散均匀, 颗粒粒径为 20 纳米的粉体。

(2) 循环伏安曲线测试结果表明LiMn₂O4电极在1mo1/L(NH4)₂SO4和 Li₂SO₄溶液 中具有良好的电容性能。阴极过程和阳极过程基本上对称,电流响应值几乎为恒 定,具有很好的可逆性。

(3) 恒流充放电结果表明充放电曲线呈现出较规整的三角形对称分布, Li₂SO₄+MgSO₄电解液中首次充放电比容量为71F/g,20次循环后,容量衰减为20 %左右。在(NH₄)₂SO₄+MgSO₄电解液中首次放电比容量为44F/g,20次循环后, 容量衰减了61%。由此可见混合电容器在Li₂SO₄+MgSO₄ 溶液中具有较稳定充放 电效率,和循环性能稳定。本文的研究对LiMn₂O₄ 的实际应用具有一定的价值。

33

参考文献

[1] 薛云,陈野,张密林. [J]材料热处理学报. 2008,29(1):12-15

[2] 江奇,陈召勇,霍美臻等.[J]功能材料增刊.2001,10:1060-1061

[3] 王玉棉, 邹杰, 侯新刚, 包飞燕. [J]兰州理工大学学报 2009, 35(1):10-12

[4] ZHANG Zhi-An, YANG Bang-Chao, HU Yong-Da, et al. Wuli Huaxue Xuebao, 2005,21(3):389-393

[5] 殷金玲,张宝宏,于立娟. [J]电子元件与材料Vol.26 No.4 2007.4 40-42

[6] 吴显明, 李润秀, 何则强等. [J]人工晶体学报 2009, 38(1): 222-225

[7] 薛云,陈野,张密林. [J]无机化学学报. 2007.23(1):109-112

[8]张密林,杨晨,陈野等. [J]电源技术研究与设计. 2004,28(10):626-629

[9]李仁贵, 苗小丽, 邓正华. [J]电源技术, 2003, 27 (3): 308-310

[10] 张伟, 刘开宇, 张莹等. [J]化学通报. 2007(3):217-221

[11]文建国,周震涛,阮湘元等.[J]电子元件与材料.2007.26 (5):55-57

[12] Shengyao Chen, Changhuan Mi, Linghao Su, Bo Gao, Qingbin Fu, Xiaogang Zhang.[J]J Appl Electrochem (2009) 39:1943–1948

[13]高飞,李建玲,李文生,王新东,[J] 电 池. 2009,39(2):62-64

[14] Wang Y G, Xia Y Y. [J]Electrochem Commun, 2005,7(11):1138-1142.

[15]J. T. SON, K. S. PARK, H. G. KIM. [J]JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE, 2004(39): 3635 – 3639

第三章 机械化学法合成锡酸锌及其性能研究

3.1 前言

Zn₂SnO₄作为一种优良的半导体功能材料,具有高电子迁移率,高导电率, 优良的吸附性能和化学稳定性,在燃料电池、锂电池的透明导电电极、光电装置、 薄膜晶体管、气体传感器、光声学和光催化降解等方面有广阔的前景^[1]。同时 Zn₂SnO₄价格低廉,无毒,对环境友好,是未来透明导电氧化物材料(TCO)材料 的理想选择。

从实际应用来看,Zn2SnO4被用作染料敏化太阳能电池的光阳极材料越来越 多,室温下的禁带宽度为Eg=3.6 eV,与锐钛矿二氧化钛接近,被看作是有前景 的TiO2的替代品。同时Zn2SnO4 薄膜可以作为CdS /CdTe太阳能电池的缓冲层, 能有效提高电池在整个可见区域的量子产率,还能提高制备高性能电池的重复性 ^[2]。光催化正在逐步形成一个独立的研究领域,尤其是半导体光催化氧化法用于 处理水中有机污染物,该技术工艺简单,成本较低,在常温下能使大多数难于生 物降解的毒性有机物彻底氧化分解,且光催化剂易于重复使用。尖晶石型Zn2SnO4 具有氧缺位结构形式,金属离子掺杂能够提高光催化材料性能。

Zn2SnO4材料的制备大多采用传统的机械化学球磨法,近年来,低温固相法, 气相沉积法、共沉淀法、溶胶-凝胶法、水热法^[3]等得到了进一步发展。但是, 这些制备方法不是需要高温条件和贵重设备,就是得到的产物颗粒不均匀,分散 性差^[4]。因此,寻求一种经济,高效,所得材料颗粒均匀,结晶度高的合成方法 是科研工作者的目标。

本文的目的在于利用实验室自制的新型剪切力研磨机合成尖晶石结构的 Zn₂SnO₄粉体。利用X射线衍射仪、扫描电镜、比表面分析等测试技术对合成材 料的结构、尺寸和形态进行表征以确定机械化学法合成的最佳工艺参数。同时研 究砂磨对粉体团聚现象,分散性改善的效果,通过对比实验验证砂磨前后粉体光 催化性能及光电性能的优劣。

3.2 实验部分

3.2.1 实验仪器及试剂

实验仪器:

CHI-760型电化学工作站,上海辰华仪器公司

FA2004N型电子天平,河南豫华仪器厂

DHG-9053A 型电热恒温鼓风干燥箱,上海精宏试验设备有限公司

SX2-4-10 型箱式电阻炉,上海贺德试验设备厂

85-1A 型磁力搅拌器, 巩义市予华仪器有限责任公司

KenKo L41 滤色镜,日本肯高公司

UV1102型紫外可见分光光度计,上海天美仪器厂

螺杆式研磨机 自制 专利号: 200710170826.2

管型照明卤钨灯 500W 飞利浦亚明照明有限公司

TG16-WS 台式高速离心机 长沙湘仪离心机有限公司

FK830L 万用表 上海公牛插座

SK2200H 型超声波清洗器 上海科导超声仪器有限公司

光催化反应容器

HIDD1I 型砂磨机,青岛联瑞精密机械有限公司 试剂:

氧化锌(ZnO), A.R., 国药集团化学试剂有限公司 二氧化硅(SiO₂), A.R., 国药集团化学试剂有限公司 无水乙醇(C₂H₅OH), A.R., 国药集团化学试剂有限公司 碘化钾(KI), A.R., 国药集团化学试剂有限公司 乙酰丙酮, A.R., 上海科丰化学试剂有限公司 乳化剂 OP(TXT-100), A.R., 上海凌峰化学试剂有限公司 碘(I₂), A.R., 国药集团化学试剂有限公司 甲基橙,指示剂, 国药集团化学试剂有限公司 古素红,指示剂, 国药集团化学试剂有限公司 乙腈, A.R., 国药集团化学试剂有限公司 DHS-N719, 七色光科技有限公司 丙酮, A.R., 国药集团化学试剂有限公司 3.2.2 实验过程

3.2.2.1 机械化学法合成锡酸锌

称取适量氧化锌(ZnO)、氧化锡(SnO₂)按摩尔比为 2:1 的比例混合,按 照 2.1.2 的方法混合原料后投入研磨罐。

启动螺杆研磨机使铣刀顺时针旋转 2min,再调节变频器使铣刀逆时针旋转, 开始研磨过程,每隔 0.5h 取样。2h 后,关闭变频器停止研磨,取出罐底散落的 疏松的样品作为研究对象。

3.2.2.2 锡酸锌粉体的砂磨

称取上述得到的产品 5g,加入适量去离子水和氧化锆小球,放入砂磨机的 砂磨罐,设置转速为 1200r/h,砂磨 2h 后取出样品,过滤烘干,得到砂磨后的样 品。

3.2.2.3 光催化实验

本论文中我们采用蒽醌类染料茜素红溶液和偶氮类染料甲基橙溶液模拟工 业废水,探索其在紫外光和可见光下的光催化活性。茜素红分子式为 C14H7NaO7S·H2O,甲基橙分子式为C14H14N3SO3Na,在酸性和碱性条件下的偶氮 和蒽醌结构是染料化合物的主体结构,故其大量存在于工业染料废水中^[5]。因此, 选用甲基橙和茜素红作为染料具有一定的代表性。 光催化实验方法一

用分析天平准确称取一定量的光催化剂于光催化反应容器(双层反应容器) 中,隔层通有循环水以保持室温。移取一定量染料于光催化反应容器,同时在容 器底部加磁力搅拌,在暗处反应2min,使催化剂均匀悬浮于试液中,边搅拌边用 波长365nm的低压汞灯(9W)作为紫外光源,竖直放置于反应容器中,直接与染料 接触如图3.1所示。

光催化实验方法二

用分析天平准确称取一定量的光催化剂于光催化反应容器(双层反应容器) 中,隔层通有循环水以保持室温。移取一定量染料于光催化反应容器,同时在容 器底部加磁力搅拌,在暗处反应 30min,使催化剂均匀悬浮于试液中,边搅拌边 用 500W 卤钨灯作为可见光光源进行照射,将其水平放置于反应容器上方约 20cm 处,并在反应容器上方 2cm 处放置滤光镜以屏蔽 400nm 以下的紫外光,以保证 照射到染料中的光为可见光,反应装置如图 3.2 所示。 光催化实验条件:

37

室温,催化剂用量为5g/1.5L,

茜素红溶液浓度20mg/L, λmax=260nm, A₀=1.2433

甲基橙溶液浓度10mg/L, λmax=260nm, A₀=0.7377

吸光度A的测定:

4.

光催化反应有暗反应和光反应两个过程,首先在反应容器中,分别加入 20mg/L茜素红染料或10mg/L甲基橙染料150ml和0.5g催化剂,在黑暗条件下搅拌 2min以达到吸附平衡。然后开灯进行光反应,每隔10min取4-5ml溶液于离心管中, 离心后静置,取上层清液,将上层清液注入lcm石英比色皿,置于紫外-可见分光 光度计进行波长扫描,确定最大吸收波长λmax,在此波长下测定其吸光度A。



图 3.1 紫外光催化反应体系



图 3.2 可见光催化反应体系

500W 卤钨灯的相对光谱能量分布^[6]如图所示。从图 3.3 可看出,卤钨灯的 波长范围基本在可见光区。



图 3.3 卤钨灯的相对光谱能量分布

染料脱色率的计算方法[7]:

C(%)= (Ao-A/Ao) *100%.....公式 3.1

式中C表示脱色率

Ao表示染料初始吸光度

A 表示光催化后染料的吸光度

3.2.2.4 染料敏化太阳能电池的制备

染料制备:

(1)将 100g 蓝莓放入烧杯中捣碎,加入 30ml 丙酮浸泡 48h,抽滤得花青素染料。

(2) 将 8.9mgN719 染料溶于 100ml 乙醇中配置成 0.089g/L N719 乙醇溶液。 电解液制备:

用乙腈配置物质的量浓度为 0.5mol/LKI 和 0.05 mol/LI₂溶液各 25mL, 混合 均匀后待用。

电极制备:

将 3.0*2.0cm² 的导电玻璃依次用洗洁精、丙酮、无水乙醇、去离子水超声 20min,洗涤干净后待用。

浆料制备:

称取 0.3g 样品粉于玛瑙研钵中,用胶头滴管滴入 4 滴乙酰丙酮作为分散剂,

2 滴乳化剂 OP 做为粘结剂,边研磨边逐滴加入去离子水,研磨 30min 后使样品 形成具有一定粘度的糊状物质^[8]。

取上述导电玻璃用 № 气流吹干,用万用表检测确定其导电面。用透明胶带 盖住电极的四边,形成一个深 40-50um 的平面。取少量调好的浆料于导电玻璃 上,用刀片在平面上小心的慢慢刮动,使浆料涂成均匀的薄膜。待薄膜自然凉干 后,撕去胶带,放入马弗炉中,以 3°C/min 的升温速度升至 450°C,保温 0.5h, 冷却备用。另取一片导电玻璃,用万用表判断导电面,然后用 9B 画图铅笔在导 电面上涂上一层致密碳膜,放入马弗炉中,以 3°C/min 的升温速度升至 400°C, 煅烧 1h。碳膜主要对溶剂 I⁻/I³起催化作用以及增加 ITO 的导电性。

将制好的样品多孔膜趁热浸泡于 N719 染料/蓝莓染料中,24h 后取出,用乙 醇将表面粘附的染料冲洗干净,晾干后与涂碳对电极组装电池,两片 ITO 之间注 入电解质溶液,由于虹吸原理,电解质很快在两个电极间均匀扩散,制成电池面 积为 1.2cm²/2.4cm²。再用聚四氟乙烯密封胶将电池四周密封,防止电解液在光 照下挥发,影响测试结果。



图 3.4 所组装的太阳能电池的结构

由图可知 DSSC 主要由透明导电基片,半导体薄膜,敏化剂,电解质溶液和碳膜对电极组成。染料敏化太阳能电池的结构及具体组装与测试过程如下图 3.5 所示:



图 3.5 太阳能电池的组装与测试图

3.2.2 表征方法

3.2.2.1 X-射线衍射(XRD)分析

采用日本岛津 6000 型 X 射线衍射仪表征产品材料的结构。以 Cu Ka 射线作 为 X 射线的光源,管电压 40kV,管电流 40mA,扫描速率 10°/min,扫描范围 10-80°。 3.2.2.2 场发射扫描电镜 (FE-SEM)分析

采用日本日立F-4800场发射扫描电子显微镜观察样品的微观形貌,从而比较不同样品的尺寸大小及形状。

3.2.2.3 N2吸脱附平衡等温线(BET)

采用量压法,利用美国康塔公司生产的 NOVA 4000 型表面积测定仪测量,测定前样品在 423 K 脱附 5 h,吸脱附温度为 77 K。

通过 Barrett-Emmett-Tellter 方程式计算样品比表面积。

3.2.2.4 紫外--可见吸收光谱(UV-Vis)

4.

采用天美UV1102型紫外~可见分光光度计测量样品的紫外—可见吸收光谱, 光谱扫描速度为400nm/min,狭缝宽1.0nm,可比较不同样品的吸光度曲线。制 样方法:取液体2ml于石英比色皿中,并用样品分散剂为参比溶液进行测量。

7

.

3.3 结果和讨论

3.3.1 Zn₂SnO₄的合成

按摩尔比为 2:1 的比例称取适量氧化锌、氧化锡,按照 2.1.2 的方法混合原料后投入研磨罐。启动螺杆研磨机开始研磨过程,每隔 0.5h 取样。图 3.6 为填充率为 82%, 3.0kw 研磨功率研磨时不同时间段取样所得样品的 XRD 图,从图中可以看出 0.5h 时已开始形成,但却含有大量原料 SnO₂ 的随着时间的增长,2h 时形成了较纯的物相。为研究 Zn₂SnO₄ 物相在形成过程中的转化率,我们利用 XRD 图计算晶相百分比,公式为:

$$W_{A} = \frac{R_{A}/S_{A}}{\frac{R_{A}}{S_{A}} + \frac{R_{A}}{S_{B}}}$$

其中: R_A 为 A 相的 RIR 值, R_B 为 B 相的 RIR 值

S_A为A相的最强峰面积,S_B为B相的最强峰面积

根据晶相百分比作图如图 3.7 所示,从下面两图我们可以看出,随着时间的 增长 Zn₂SnO₄ 物相逐渐形成,0.5h 有接近 70%的物相出现,随着时间增长 Zn₂SnO₄ 物相逐渐增多,2h 时已接近 100%。2h 时形成物相与 PDF 卡片 24-1470 基本一致,说明我们得到的是纯的 Zn₂SnO₄ 粉体。



图 3.6 为 3.0kw 时不同时间段样品的 XRD 图

华东师范大学 2011 届硕士学位论文



图 3.7 为锡酸锌在上述研磨过程中物相转化的比例

从第二章我们可知研磨功率对物相形成起积极的作用,且功率越大,形成物 相的时间越短,所以在本章中我们就没有对功率进行继续研究,而是直接选择了 最大功率进行研磨。但为研究填充率对物相形成的影响,我们选用了两种不同的 填充率进行研磨,同时确定研磨功率 3.0kw 和研磨时间 2h 不变,以确定最佳填 充率。下面是不同填充率研磨两小时后所得物相的 XRD 图:



图 3.8 填充率 72%, 3.0kw 功率下研磨 2h 中所得物相的 XRD



图 3.9 填充率 82%, 3.0kw 功率下研磨 2h 中所得物相的 XRD 图

比较上面两图可知,填充率为 72%时研磨 2h 得到的物相不纯,存在一定的 SnO2 杂相,而填充率为 82%时可达到最佳工艺,得到了纯的物相,且衍射峰强 度较高说明结晶度较好。为观测粉体的形貌,我们将最佳条件下得到的产品进行 SEM 扫描,从图 3.10 可看到粉体颗粒粒径大约在 200nm 左右,分散不均匀,存 在团聚现象。



图 3.10 砂磨前锡酸锌物相的 SEM 图

为克服机械化学法存在的不可避免的颗粒团聚问题,提高所得产品的性能, 我们选用 HIDD1I 型砂磨机对已经合成出的纯的 Zn₂SnO₄ 粉体进行砂磨,选定砂 磨频率为 1200r/min,时间为 2h。下图为砂磨前后锡酸锌的 XRD 图谱。



图 3.11 砂磨前后锡酸锌物相的 XRD 图

从图 3.11 可看出,砂磨前后物相并没有发生变化,说明砂磨过程并没有对 Zn₂SnO₄物相产生影响,而衍射峰发生了宽化,说明粉体颗粒粒径减小,达到了 我们消除团聚的目标。为了更直观的观察粉体的分散性,我们将砂磨后的产品进 行了扫描电子显微镜的拍摄,图 3.12 砂磨后锡酸锌物相的 SEM 照片。



图 3.12 砂磨后锡酸锌物相的 SEM 图

从图中我们可以看出,从砂磨之后样品分散性得到改善,一定程度上消除了 团聚。再比较砂磨前后样品,我们可以得出,新型剪切力机械化学法可以在较短 的时间内合成了样品,但粉体存在一定团聚现象,再通过砂磨可以解决这一问题, 为以后解决机械化学法存在的问题提供了依据。

另外,我们分别利用谢乐公式及 BET 测试结果计算所得产品砂磨前后的粒径,如表所示,砂磨后粉体粒径明显变小,达到了纳米级水平,计算结果与 SEM 图显示的结果吻合。故砂磨对消除机械化学法产生的团聚现象有积极的促进作用,形成分散性较好的粉体。

	BET	由BET结果计算粒径	谢乐公式计算粒径
锡酸锌砂磨前	1.845m ² /g	507nm	25nm
锡酸锌砂磨后	20.80m²/g	45nm	16nm

表 3.1 Zn2SnO4 砂磨前后粒径计算结果

3.3.2 性能测试

3.3.2.1 光催化降解有机染料的测试

以新型剪切力机械化学法得到的 Zn₂SnO₄ 材料做催化剂,分别用紫外光和可 见光降解甲基橙、茜素红两种有机染料,同时比较砂磨前后两种粉体降解染料的 效果。我们进行了如下两组实验:

实验(1):光催化降解茜素红

÷.

配置的茜素红溶液最大吸收波长 260nm,吸光度 1.2433,分别用紫外光和可 见光降解砂磨后粉体,比较降解率再降解砂磨前粉体,最后不加催化剂的做对比 试验。反应过程:暗反应 2min,每隔 10min 取样 实验(2):光催化降解甲基橙

配置的甲基橙溶液最大吸收波长 464nm,吸光度 0.7377,分别用紫外光和可 见光降解砂磨后粉体,比较降解率再降解砂磨前粉体,最后不加催化剂的做对比 试验。反应过程:暗反应 30min,每隔 30min 取样



- 图 3.13 光降解茜素红过程中不同实验条件下的脱色率曲线
 - a 紫外光降解,催化剂:砂磨后粉体
 - b 紫外光降解,催化剂: 砂磨前粉体
 - c 紫外光降解,不加催化剂

从图 3.13 的 a 曲线可以看出,降解时间为 100min 时,紫外光条件下砂磨后 粉体的降解率达到 90%以上,与文献数值接近。郑秀君^[9]用化学共沉淀法制备 Zn₂SnO₄做为催化剂,紫外光(312nm)下降解茜素红在催化剂用量 5g/1.5L 时,脱 色率达到最高,为 95.8%。两者数值有一定差距可能因为所用紫外光波长的不同, 对降解率会有一定的影响。

将 a, b 曲线对比可以看出,紫外光下砂磨后样品的脱色率要明显高于砂磨 前的样品。由此可以说明砂磨后的样品光催化性能优于砂磨前的样品,即粉体颗 粒的减小,比表面积增大,分散性的改善有利于降解染料。c 曲线显示在紫外光 不加催化剂的条件下,100min 时降解率大概在 20%,可说明紫外光对染料有一 定的降解作用。但这个数值明显低于相同条件有催化剂存在的降解率,可以证明 催化剂才是染料降解的关键。由图 3.13 可以说明 Zn2SnO4 材料作为催化剂对茜 素红的降解有积极的促进作用。

47

由于不加催化剂对染料降解较少,因此在下面的实验中我们不再做空白实验,下图显示 Zn₂SnO₄ 材料不同条件下降解甲基橙的降解率:



图 3.14 光降解甲基橙过程中不同实验条件下脱色率曲线

a 紫外光降解,催化剂:砂磨后粉体 b 紫外光降解,催化剂:砂磨前粉体 c 可见光降解,催化剂:砂磨后粉体

图 3.14 中 a 曲线可以看出, 砂磨后的粉体在紫外光下降解甲基橙 5h 时,达 到最大降解率为 88%, 2h 时为 65%, 与文献结果接近。李锦州^[7]等在紫外光 (312nm)下降解甲基橙 2h, 催化剂用量 5g/1.5L 时, 脱色率为 69%, 催化剂用 量 7g/1.5L 时, 脱色率为 89%。所以较高催化剂的用量对降解甲基橙有促进作用, 在以后的试验中我们可以通过提高催化剂用量来提高降解率。

另外,比较 a, c 曲线可以得出,紫外光降解砂磨后的粉体的降解率明显高 于可见光的降解,说明紫外光对染料的降解有一定的促进作用。再比较 a, b 曲 线可知,紫外光降解砂磨前样品的降解率明显低于砂磨后的样品,说明分散性好, 比表面积大的材料光催化性能好。

在光催化测定实验中,用降解有机染料溶液来评价催化剂的光催化性能。暗 反应中,催化剂与染料已经完全达到吸附平衡,催化剂并不能降低有机染料溶液 的浓度。然后分别在紫外光和可见光下降解。光催化反应主要发生在催化剂表面 ^[10-11],被降解物在催化剂表面的吸附浓度对降解速度产生很大的影响^[12-13],被降 解物的吸附性能越强,降解速度越快。同时光照时间也是影响有机物降解率的最 直接因素,在其他条件相同的情况下,延长光照时间,有利于有机物降解率的提 高。然而,降解率不可能随光照时间的延长无限增加。从上图可以看出:反应初 期,染料的降解率随着反应时间的增长而增大。这是因为随着光照时间延长,催 化剂获得的能量增多,产生了更多的电子-空穴对。当反应进行到后期时,降解 率趋于稳定,这可能由于在光催化反应中生成的中间产物在催化剂表面的附着积 累会引起光催化活性下降。

3.3.2.2 染料敏化太阳能电池的光电转换性能测试

用万用表对组装好的 DSSC 电池进行光电流光电压的初步测试,模拟太阳光 为 500w 高压汞灯。比较不同染料,不同有效光电面积对光电流光电压的影响。 表 3.2 为太阳能电池分别在黑暗和模拟太阳光照下,得出的一系列参数。

	有效光电池	日光灯下的	日光灯下的	模拟太阳光下	模拟太阳光下
染料	面积(cm²)	闭路电流	开路电压	的闭路电流	的开路电压
		(uA)	(mV)	(uA)	(mV)
N719	2.4cm ²	3.0uA	45mV	5.4uA	101.7mV
N719	1.2cm ²	0.1uA	0.2mV	0.2uA	0.4mV
蓝莓	2.4cm ²	0.9uA	245mV	6.5uA	404mV
蓝莓	1.2cm ²	1.1uA	3.0mV	2.0uA	2.7mV

表 3.2 染料敏化太阳能电池参数

开路电压 Voc (open circuit current)是当太阳能电池不放电时,所测得的电压, 表现在 I-V 曲线中是曲线与 X 轴的交点,其值即为 Voc 短路电流 Isc (short circuit current)是太阳能电池在负载为零时的输出电流,此时的输出电压为零,是电池 受光照后产生的光生电流。从表 3.2 可以明显看出,光照对于各样品的太阳能电

池的电流有很大的影响,尤其是当我们外界所施加的电压为0时,所得到的电流 值就认为是光电流。这初步验证了我们所制备的太阳能电池对太阳光有很好的光 响应性。

在用 N719 为染料, 2.4cm² 有效面积制备的电池, 模拟太阳光下的开路电压 为 101.7mV, 短路电流为 2.25uA/cm²。而 Yiying Wu^[14]等在用 N719 做为染料时 得出 DSSC 电池的开路电压为 620mV, 短路电流为 8.9mA/cm²。比较可知我们得 出的 Isc 和 Voc 数值不高,分析原因一方面我们用 doctor blade 方法制备出的薄 膜厚度较高,透光率差,另一方面涂覆法制备出的 C 电极不够均匀,导电性差. 所以我们要进一步改进制备太阳能电池的方法,增强半导体薄膜的透光率,减小 薄膜厚度,以提高染料对太阳光的利用率。同时改进制备对电极碳电极的方法, 或者选用导电性能较好的 Pt 电极,以提高光电效应。另外我们的原料低廉易得, 制备方法简单,为以后的太阳能电池的低价获得提供了依据。

从表中对比试验结果可以发现,2.4cm² 有效面积的电池光电响应值要远高于 1.2cm² 有效面积,用蓝莓做染料的 Isc 和 Voc 数值要高于用 N719 做染料时的数 值。所以在下一步的染料敏化太阳能电池的制备过程中,选用大面积,天然染料, 将是我们研究的方向。

3.4小结

利用 ZnO, SnO₂ 为原料,采用新型剪切力机械化学设备制备的 Zn₂SnO₄ 半导体功能材料,并通过实验研究合成过程中不同因素对物相形成的影响。并对材料进行了光催化及电性能方面的研究。得到以下结论:

(1) 新型机械化学法合成尖晶石 Zn₂SnO₄,确定 ZnO, SnO₂ 摩尔比为 2:1,填充 率为 82%,研磨功率 3.0kw,研磨时间 2h 为最佳工艺参数。制得的材料颗粒大 小在 200nm 左右,结晶度较好。经过 2h 砂磨后可得到分散均匀,颗粒较小的粉 体,克服了机械化学法存在的团聚现象。

(2)光催化实验测试结果表明Zn₂SnO₄粉体具有较好的光催化性能,降解甲基橙和 茜素红染料溶液时,在365nm紫外光下显示了较好的催化活性,反应进行100min 后茜素红的脱色率达到95.8%。

(3) 自组装的DSSC电池对太阳光有一定的光响应性,但是其I_{SC}和V_{oc}都不高, 需要进一步改进电池的制备方法,增强半导体薄膜的透光率,减少薄膜厚度,同 时选择合适的染料和对电极。

参考文献

[1] Tan, B. ;Toman, E. ;Li, Y. G. ;Wu, Y. Y. [J] Am.Chem.Soc. 2007,129:4162

[2]Wu, X.; Asher, S.; Levi, D. H.; King, D. E.; Yan, Y. ; Gessert, T. A.; Sheldon, P. J.

[J] App. Phys., 2001, 89: 4564

[3] Xu Jia-qiang, Jia Xiao-hua, Lou Xiang-Dong, et al. [J]Chinese journal of sensors and Actuators,2005,18(4):693-696

[4]董维广, 贾林艳. [J]无机盐工业. 2008,40(7):19-21

[5] 张敏. 硕士学位论文. 上海: 华东师范大学, 2009

[6] 王莹. 硕士学位论文. 上海: 华东师范大学, 2008

[7] 郑秀君, 李锦州, 李刚等. [J]分子催化. 2008,22(1): 65-69

[8] 黄光胜,杨芸,阮晓莉. [J]功能材料. 2009,40: 132-134

[9] 郑秀君. [J]自然科学, 2008, 19:5-6

[10]J.Y. Lee, K. Liang, K.H. An, Y.H. Lee. [J] Synthetic Metals. 2005(150):153-157.

[11]M .R .Hoffmann, S .T .M artin, W .Choi, D .W .B ahnemann. [J]Chem. Rev. 1993(93):267

[12]V. Subramanian, V. C. Pangarkar, A. Beenackers. [J]Clean Products and Processes 2000(2):149

[13]T. Noguchi, A. Fujishima, P. Sawanyama, K. Hashimoto, [J]Environ. Sci. Technol 1998(32):3831

[14]Bing Tan, Elizabeth Toman, Yanguang Li, Yiying Wu. [J] J. Am. Chem. Soc., 2007, 129 (14): 4162 -4163

ų.

.

第四章 结论

 本文利用李强教授发明的新型剪切力研磨机,通过剪切力机械化学法快速低 温高效合成了锰酸锂,锡酸锌超细粉体,在对一系列影响合成因素的研究中,得 出结论:研磨功率越高,填充率越大,所需研磨时间越短,产品的分散性越好, 纯度越高。通过实验我们基本确立了一套剪切力机械化学法合成超细粉体的工艺 参数,研磨功率 3.0kw,研磨时间 2-6h,粉料填充率 80-90 %。

本文对机械化学法合成出的锰酸锂粉体进行电学性能方面的测试,循环伏安曲线显示锰酸锂电极具有较好的电容性能和动力学可逆性。充放电曲线显示混合水系电容器在 Li₂SO₄ 电解液中具有较好的循环性。但是,我们仍需从提高比容量和降低衰减率方面来提高电容器的性能,主要可以通过改性电极材料和选择合适的电解液等方法。

3. 对机械化学法合成的锡酸锌粉体进行了光催化测试和光电转化性能测试,通 过光催化降解有机染料研究得到,锡酸锌材料对茜素红染料有良好的降解作用. 在365nm紫外光下反应进行100min后茜素红的脱色率到90%左右。通过自组装染 料敏化太阳能电池,选用不同的染料和有效光面积的电极,显示了一定的光响应 性。同时我们需要进一步改进电池的制备方法,增强半导体薄膜的透光率,减少 薄膜厚度,同时选择合适的染料和对电极,来提高DSSC电池的光响应型和光电 转化率。

论文情况

_

发表专利:

1.一种氟化钡纳米粉体的制备方法

李强*,宋洁,丽丽,李彩霞,夏金峰	专利申请号: 200910200297.5			
2.一种锡酸锌半导体功能材料的制备方法				
李强*,宋洁,李彩霞,夏金峰,丽丽	专利申请号: 200910199904.0			
3.一种锰酸锂电极材料的制备方法				
李强*,宋洁,张琳,吕晴,陈银娟	专利申请号: 201010228216.5			
发表论文:				

 Synthesis, Structure and Properties of Super Fine LiMn₂O₄. Jie Song, Bing Xu, Dexin Huang, Caixia Li and Qiang Li. Advanced Materials Research, Vol. 177 (2011) p9-11.

2. 水热法合成 Sr₄Al₁₃O₂₅: Eu³⁺,Dy³⁺长余辉发光材料及性能研究. 宋洁,徐晓, 张娜,李彩霞,李强.中国稀土学报,Vol.29 NO.1(2011.2)P82-87

, . . 4.

致谢

本文是在李强教授的悉心指导下完成的。李老师渊博的学识、开阔的眼界和 思维,严谨的治学态度使我终身受益。非常有幸师从李老师,是李老师带领我踏 入探究科学的殿堂,让我能够在科学研究的道路上踏踏实实地走好每一步,感谢 李老师三年来对我无微不至的关怀。在此,谨向李老师致以最深切的谢意!

在研究生的学习期间,我系无机教研组的单永奎老师、丁旵明老师、吴良平 老师等传授了我许多专业知识,使我受益匪浅。在这里向他们表示诚挚的谢意和 美好的祝愿!

另外,感谢李彩霞、丽丽、夏金峰、张琳、吕晴、郇昌天、郭军等同学对我 生活及学习上的关心与帮助。

感谢上海中国科学院研究所得蒋丹宇老师和上海应用技术学院的张娜老师 在实验测试方面给予的帮助,以及其他老师和同学在学业和生活上给予的关心和 鼓励。

> 宋洁 2011 年 4 月

54

4-
÷ , , 4.•