

Effect of Ethylene Glycol on the Electrochemical Properties of Nano Fumed Silica Gel

Mei-qiong Chen, Fa-liang Cheng, Min Zhang, Cheng-fang Sun, Zhi-quan Cai

City College of Dongguan University of Technology, Dongguan, China

Email: chengfl@dgut.edu.cn

Abstract: The morphology of the fumed silica was observed under Transmission Electron Microscope (TEM). It was found that the diameter of Aerosol A200 was about 10nm, and the fumed silica aggregates easily. The effects of ethylene glycol (EG) on the electrochemical properties of gel electrolytes have been investigated by means of cyclic voltammetry (CV) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The results show that adding 1% EG helps to improve the electrochemical property of gel electrolyte. The optimum dispersion times of fumed silica in sulfuric acid solution decrease greatly with the adding of EG.

Keywords: fumed silica; ethylene glycol; gel electrolyte; lead-acid batteries

乙二醇对纳米 SiO₂ 胶体电解质电化学性能的影响

陈妹琼, 程发良, 张敏, 孙成访, 蔡志全

东莞理工学院城市学院, 东莞, 中国, 523106

Email: chengfl@dgut.edu.cn

摘要: 利用透射电子显微镜观察了纳米气相二氧化硅的表面形貌, 发现其粒径在 10nm 左右, 团聚严重。运用循环伏安等方法研究了添加乙二醇 (EG) 对纳米气相二氧化硅胶体电解质电化学性能的影响。结果表明, 添加 1% 的乙二醇 (EG), 能大大降低纳米二氧化硅胶体电解质的最佳分散时间, 也有利于形成电极容量高, 电化学电阻低的胶体电解质溶液。

关键词: 纳米二氧化硅; 乙二醇 (EG); 胶体电解质; 铅酸蓄电池

1 引言

气相二氧化硅又称气相白炭黑, 是极其重要的超微细无机新材料之一, 具有粒径小 (原生粒径为 7-40nm), 比表面积大, 表面吸附力强, 表面能大, 化学纯度高, 优点, 以其优越的稳定性、补强性、增稠性和触变性, 在众多领域中有着不可取代的作用^[1]。气相二氧化硅应用于胶体蓄电池中是利用其增稠触变性。气相二氧化硅分散于硫酸溶液中, 静置后其表面硅羟基通过氢键结合, 形成凝胶结构, 硫酸和水包裹在其中, 可以固定电解液, 当施加剪切力时, 又恢复到液体状态, 蓄电池正极产生的氧气通过微裂纹进入负极, 在负极复合成水, 从而达到免维护的目的^[2]。

纳米二氧化硅的比表面积极大, 容易发生团聚。要使纳米二氧化硅在实际应用中体现出其特殊性能, 首先要将其进行有效分散^[3]。纳米二氧化硅在纺织、油墨、

硅橡胶、涂料等的应用中, 其适度分散对性能的影响已经引起了一定的重视^[4]。虽然, 气相二氧化硅在二十世纪四十年代就已经被德国成功应用于胶体蓄电池中, 并获得很好的性能^[5]。然而, 由于技术保密等原因, 国内厂家一直没掌握胶体核心技生产的胶体电池电解液普遍存在粘度大, 难以灌胶, 胶体水化, 内阻大, 容量低等缺点。主要原因之一是气相二氧化硅的分散未得到充分重视, 其性能没有充分发挥出来。气相二氧化硅在硫酸溶液中充分分散, 是获得容量高, 电阻低的胶体电解质的重要决定因素^[6]。合适分散所需要的时间与纳米二氧化硅的粒径、粒度分布, 分散温度等因素有关^[7]。然而, 对于凝胶能力强的气相二氧化硅 (粒径约为 10nm), 获得高性能电解质所需的高速分散时间约为 80—90 分钟, 这在工业生产中难以实现, 且成本过高。因此, 开发合适的添加剂, 降低其最佳分散时间具有重要的研究意义。本文选取了一种纳米粉体中广泛应用的分散剂乙二醇为添加剂, 研究其对气相二氧化硅分散性能的影响。

基金项目: 东莞市科技计划项目 (2008108151074)。

2 实验

2.1 实验仪器和试剂

本实验所用的气相 SiO_2 是德国 Degussa 公司的 Aerosil200; 乙二醇是分析纯, 天津大茂化学试剂厂; 浓硫酸为分析纯, 广州化学试剂厂。本实验所用实验仪器包括: PARSTAT 2273 advanced electrochemical system; LK2005 型电化学工作站; JEM-2010HR 透射电子显微镜; Nikon LV-UEPT 偏光显微镜。

2.2 实验方法

三电极体系的制备。工作电极是面积为 0.5cm^2 的纯铅电极。铂片电极作为辅助电极, $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ 电极作为参比电极。将气相 SiO_2 与密度为 $1.28\text{g}/\text{cm}^3$ 的硫酸混合, 加入不同的添加剂, 以 3000—4000rpm 的速度分散不同时间配制成胶体电解液, 其中, 硫酸含量均为 36%, 气相二氧化硅的含量为 5%。待凝胶稳定后进行电化学实验。循环伏安图在 $-1.3\sim-0.7\text{V}$ 的电位范围内进行三角波扫描, 扫描速度为 $10\text{mV}/\text{s}$, 每次均记录第 25 次循环的循环伏安曲线。交流阻抗谱在开路电位和 $0.01\sim 10^5\text{Hz}$ 频率下扫描。

3 结果与讨论

3.1 气相二氧化硅形貌表征

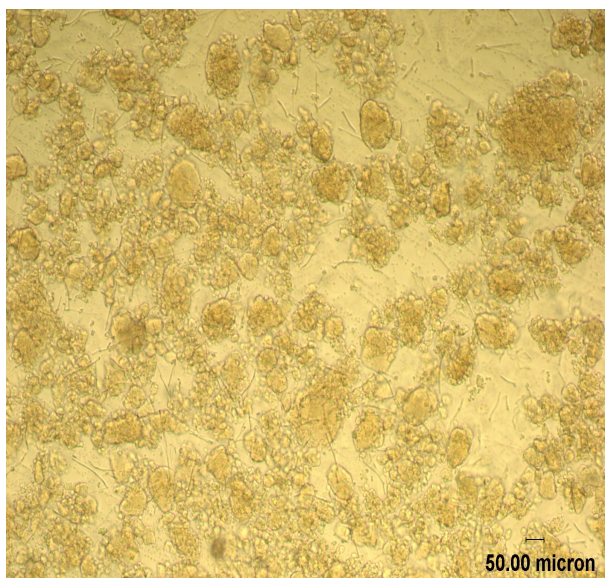


Figure 1. Micrograph of fumed silica ($\times 100$)

图 1. 气相二氧化硅粉末的显微照片 ($\times 100$)

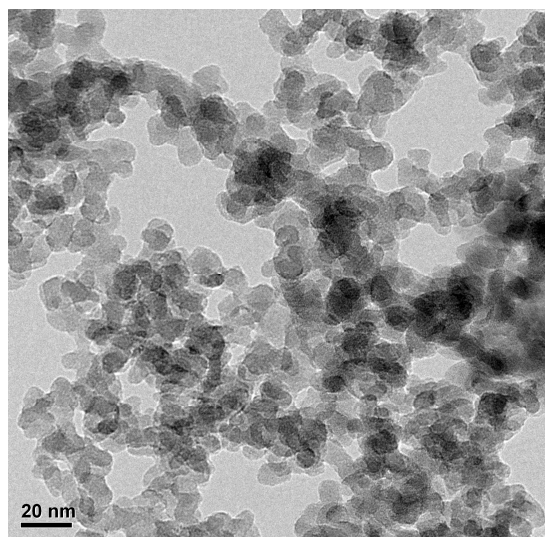


Figure 2. TEM image of fumed silica ($\times 100,000$)

图 2 气相二氧化硅粉末的 TEM 照片 ($\times 100,000$)

图 1 和图 2 分别是放大不同倍数的 A200 气相二氧化硅的显微镜 (图 1) 和透射电子显微镜 (图 2)。从图上可见观察到的气相二氧化硅颗粒之间相互连接, 是几微米至二十几微米大的团聚体, 其单个粒子的粒径约为 10nm 。纳米粒子由于其粒子尺寸很小, 因此有非常大的表面能, 易于团聚, 成为大颗粒, 并失去纳米粒子的功能。研究表明, 气相二氧化硅的表面羟基很容易与相邻粒子中的氧形成氢键, 粒子间的作用力非常大, 从而使粒子团聚严重, 造成气相二氧化硅在基体中分散困难^[8]。

3.2 乙二醇对纳米 SiO_2 胶体电化学性能的影响

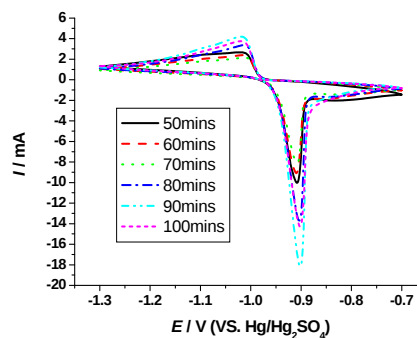


Figure 3. CV plots of the lead electrode in gels prepared with different dispersion times, contained no ethylene glycol

图 3. 纯铅电极在不含添加剂分散不同时间制备的胶体电解质中的循环伏安图

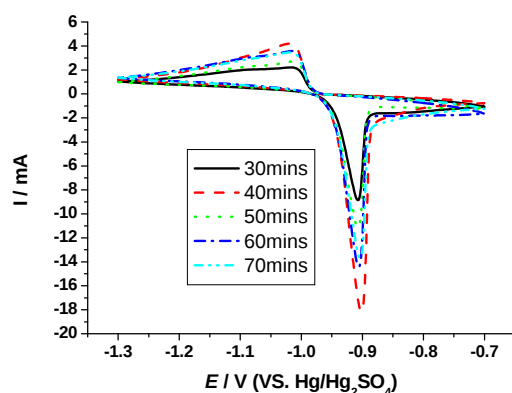


Figure 4. CV plots of the lead electrode in gels prepared with different dispersion times, contained 1wt. % ethylene glycol

图 4. 纯铅电极在含 1% 乙二醇分散不同时间制备的胶体电解质中的循环伏安图

图 3 和图 4 分别是纯铅电极在不含任何添加剂和含有 1% 乙二醇的胶体电解质溶液中的循环伏安曲线, 配制胶体的温度为 $30 \pm 1^\circ\text{C}$, 分散速率为 4000rpm。图 3 和图 4 上, 在 -0.9V 附近观察到的峰的是铅转变成硫酸铅的氧化峰, 在 -1.02V 附近观察到的峰反映的是硫酸铅转变成铅的还原峰。

从图上可以看出, 铅电极的氧化、还原峰电流随着分散时间的增大, 呈现有规律的变化: 分散时间较短时, 铅的氧化、还原峰电流也较低, 当分散时间到达一定程度时, 铅的氧化、还原峰电流大幅度增大, 达到最佳分散时间后, 继续增加分散时间, 铅的氧化、还原峰电流反而下降。这是由于纳米二氧化硅团聚严重。当其在基体中分散时, 二氧化硅表面的孤立硅羟基互相连接, 形成三维凝胶结构, 形成的凝胶结构是否均匀, 决定了其电化学性能的好坏。当团聚的纳米颗粒在基体中分散达到一定程度时, 形成微孔适中的凝胶结构, 这时的胶体电解质具有最大的氧化、还原峰电流。同时具有最低的电化学转移电阻。当达到最佳分散时间后如果继续分散则会打乱微孔适中的凝胶结构, 导致氧化、还原峰电流下降, 电解质电阻增大。

从图 3 和图 4 上也可以观察到, 不含任何添加剂的胶体其形成最佳电化学性能的电解质所需时间为 90 分钟, 这在工业生产中往往难以达到, 且成本很高; 一般的企业基本做不到, 从而限制的纳米材料性能的发挥。含有 1% 乙二醇的胶体形成最佳电化学性能的电解质所需要的时间仅为 40 分钟。

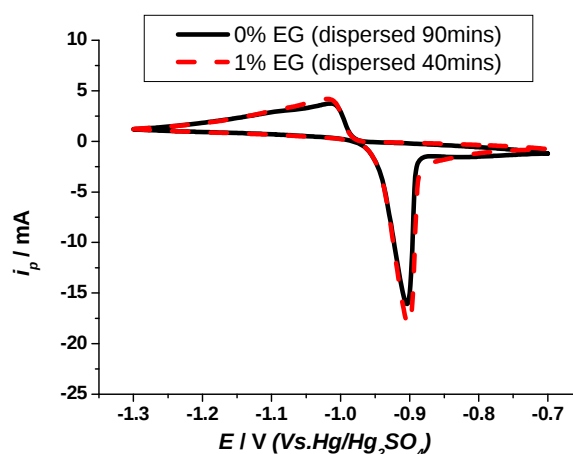


Figure 5. CV plots of the lead electrode in different gels

图 5. 纯铅电极在不同胶体电解质中的循环伏安图

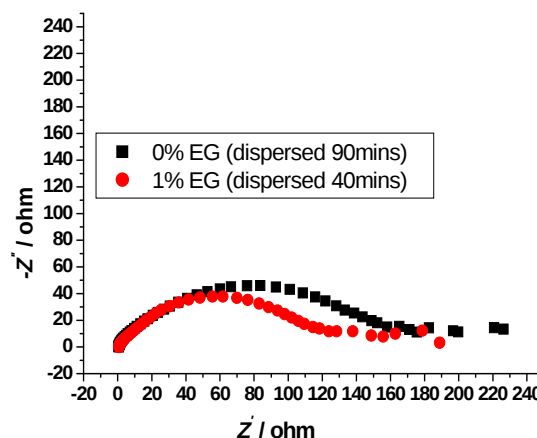


Figure 6. EIS of the lead electrode in different gels

图 6. 纯铅电极在不同胶体电解质中的交流阻抗谱

图 5 是最佳分散时间下纯铅电极在含有 1% 乙二醇和不含乙二醇胶体电解质中的循环伏安比较。从图上可见, 同样是最佳分散时间下, 含有乙二醇添加剂的胶体电解质其电极容量比不含添加剂的电解质略高。图 6 是最佳分散时间下纯铅电极在含有 1% 乙二醇和不含乙二醇胶体电解质中的电化学阻抗谱。高频半圆半径长短反应的是胶体电解质电化学转移电阻的大小。由图上可见, 同样是最佳分散时间下, 含有乙二醇添加剂的胶体电解质其电化学转移电阻比不含乙二醇的低。因此可以说添加 1% 乙二醇在不降低甚至增加电解质的电化学性能的情况下, 大大减少了纳米二氧

化硅的最佳分散时间。

乙二醇的添加能大大降低气相二氧化硅在硫酸溶液中的最佳分散时间,其可能的原因是乙二醇的加入,改善了纳米二氧化硅的分散性。纳米颗粒之间的团聚一般同时由化学键力、氢键作用力、范德华引力以及毛细管作用力引起。要避免颗粒间的团聚,最重要的是应该尽量避免或减少颗粒间的化学键力和氢键作用力,其次才是减少范德华引力和毛细管作用力。团聚集体的强度主要是取决于相邻颗粒表面上的吸附水分子、以氢键键合的表面羟基团相互间形成桥接或键合的程度,因此,克服硬团聚的关键在于尽可能地除去水分子和表面自由非桥接羟基,以改善胶体的均匀性和分散性。有研究指出,乙二醇有阻止纳米二氧化硅团聚的作用^[9]。乙二醇添加在纳米气相二氧化硅中,乙二醇的部分羟基可能与二氧化硅表面的孤立硅羟基互相结合,从而扩展了凝胶的网络结构,有利于合适微孔凝胶结构的形成;也有可能是乙二醇的羟基取代了本来互相键合的硅羟基,从而提高了纳米粉体的分散性

4 结论

在纳米二氧化硅胶体电解质中添加 1% 的乙二醇,可以大大降低二氧化硅的最佳分散时间,也有利于形成电极容量高,电化学电阻低的胶体电解质溶液。

5 致谢

感谢东莞市高等学校科研机构科技计划项目基金对本研究的支持(项目编号:2008108151074)。

References (参考文献)

- [1] Qinbang Feng, Xianjian Duan. Properties of fumed silica [J]. *Silicone and Fluorine Information*, 2007, 3:33-35.
冯钦邦,段先健.气相二氧化硅的性质[J].有机硅氟资讯, 2007, 3:33-35.
- [2] Chengkun Long, Li Liu, Xianjian Duan, Yuelin Wang. Application of fumed silica in gel battery [J]. *Chinese Labat Man*, 2006, 2:70-72.
龙成坤, 刘莉,段先健,王跃林.气相二氧化硅在胶体蓄电池中的应用[J].蓄电池, 2006, 2:70-72.
- [3] Min Wu, Xiuping Cheng, Mingqiao, Ge. Research on the dispersing method of nanometer SiO₂ [J]. *Journal of Textile Research*, 2006, 27(4):80-82.
吴敏, 程秀萍, 葛明桥. 纳米 SiO₂ 的分散研究[J]. 纺织学报, 2006, 27(4):80-82.
- [4] Li Liu. The factors affecting the dispersion of fumed silica in the media of liquid [J]. *Silicone and Fluorine Information*, 2005, 10: 35-37.
刘莉.气相法白炭黑在液体介质中分散的影响因素[J].有机硅氟资讯,2005,10: 35-37.
- [5] D. Berndt. Valve-regulated lead-acid batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2001, 100: 29-46.
- [6] Meiqiong Chen, Dong Shu, Aiju Li, Xianjian Duan, Yuelin Wang, Liu Li, Xinyu Tan, Yuan Zhen, Bin Peng, Hongyu Chen. Effects of dispersion of fumed silica on the electrochemical behavior of gelled electrolyte [J]. *Chinese Labat Man*, 2007, 3: 117-120.
陈妹琼, 舒东, 李爱菊, 段先健, 王跃林, 刘莉, 谭新宇, 袁镇, 彭彬, 陈红雨. 气相二氧化硅的分散对胶体电解质电化学行为的影响[J]. 蓄电池, 2007, 3: 117-120.
- [7] M. Q. Chen, H. Y. Chen, D. Shu, A. J. Li, D. E. Finlow. Effects of preparation condition and particle size distribution on fumed silica gel valve-regulated lead-acid batteries performance [J]. *Journal of Power Sources*, 2008, 181:161-171.
- [8] C.C.Liu, G.E.Maciel. The fumed silica surface: A study by NMR [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1996, 118: 5103-5119.
- [9] Yan Liu, Jialin Wu. Gel-phenomena of nano-SiO₂/EG system and it's application [J]. *Synthetic Technology and Application*, 2003, 18(4):20-22.
刘艳,吴嘉麟. 纳米二氧化硅-乙二醇体系的凝胶现象及其应用[J]. 合成技术及应用,2003,18(4):20-22.