

文章编号: 1000-324X(2000)05-0802-05

纳米 α - MnO_2 的制备及其性能研究

努尔买买提, 夏 熙

(新疆大学应用化学所, 乌鲁木齐 830046)

摘 要: 用溶胶-凝胶法制备纳米级 α - MnO_2 , 并对实验条件进行了讨论. 对所得的样品进行了 XRD、ICP、TEM、化学分析、恒流放电、循环伏安等一系列测试, 并与国际一号样 (I.C.No.1 电解二氧化锰) 相比较. 虽然纳米级 α - MnO_2 的单独放电性能并不好, 但是当纳米级 α - MnO_2 以一定比例与 I.C.No.1 号样混合时, 在浅度和深度放电区内的放电容量都比 I.C.No.1 高.

关 键 词: 纳米 α - MnO_2 ; 合成; 性能

中图分类号: TF 123 **文献标识码:** A

1 引言

目前纳米材料的研究非常广泛, 其作为电极材料的研究也逐渐增多. 过去对纳米级 γ - MnO_2 的电化学行为作过一些工作^[1~5], 但是其它晶型如纳米级 α - MnO_2 的研究并不多. 本文采用溶胶-凝胶法合成出纳米级的 α - MnO_2 , 并对其理化性质及电化学性能做了研究, 且与 I.C.No.1 号样混合以考察混合样的电化学性能.

2 实验部分

2.1 样品的制备

称取 0.6g 硝酸钾溶解在蒸馏水中, 24.2g 醋酸锰加入其中完全溶解后, 再加入 10.5g 柠檬酸完全溶解后稀释到 100ml, 用氨水调节 pH=5.5~6.6 之间, 倒入干净的培养皿中, 置于 50~60°C 的干燥箱里脱水得到湿凝胶, 然后在 100~110°C 下进一步失水得到的干凝胶, 用玛瑙研钵磨碎, 在 400°C 下灼烧 24h, 得到样品标记为纳米 E 号样品; 或在 350°C 下灼烧 36h 后, 在 90°C 下, 用 1:9 的硫酸 (体积比) 酸化 1~2h 后, 过滤, 洗涤到滤液中性为止, 在 105~110°C 下干燥箱中干燥 24h, 得到的样品标记为纳米 F 号样品, 保存在干燥器里.

2.2 XRD 分析实验

仪器: 美国菲利普公司与丹东仪器厂合作生产 Y-4Q 型 X 射线衍射仪. 测试范围: $2\theta=10^\circ \sim 70^\circ$, 测试条件: 扫描速度为 0.1°/s, 电压为 35kV, 铜靶: $\lambda=1.5418\text{\AA}$.

2.3 样品的成分分析

样品的有效氧及总锰含量和二氧化锰含量用硫酸亚铁法测定^[1]. 样品中的钾、钠、锂、

收稿日期: 1999-11-08, 收到修改稿日期: 1999-12-14

作者简介: 努尔买买提 (1971-), 男, 硕士, 讲师.

铜、铁等离子的含量, 采用等离子体光谱法测定.

2.4 透射电镜 (TEM) 实验

仪器: 日本电子公司 1200-EX 型透射电镜照相机.

2.5 62.5mA/g 恒电流放电测试

实验用模拟电池采用三电极体系. 放电电流为 5mA/80mg, 放电截止电位为 -0.8V (vs Hg/HgO). 样品由 80mg 待测活性物、20mg 石墨、10mg 乙炔黑组成, 混合均匀后装入电池测试模具里, 压片成形, 滴加电解液平衡 12h 后进行测试. 以铂丝做辅助电极, Hg/HgO 电极做参比电极, 9mol/L 的 KOH 电解液, 铂片做集流体. 仪器: Arbin BT2024, 美国 Arbin 电化学仪器公司生产.

2.6 循环伏安实验

将 20mg 待测样品, 20mg 石墨和 10mg 乙炔黑混合均匀, 装入测试模具里, 压片成形. 其它构成同上. 将测试电极平衡 3~4h 后, 进行循环伏安测试, 电位扫描范围为 $-1.0\sim 0.6\text{V}$, 扫描速率为 1mV/s . 仪器: CHI660 电化学工作站, 美国 CH 仪器公司生产.

3 实验结果与讨论

3.1 合成条件的选择

采用溶胶-凝胶法制备纳米级 α - MnO_2 , 实验结果表明, 在其它条件不变的情况下, 大的阳离子 (K^+), 灼烧时间和灼烧温度及酸处理步骤, 对 α - MnO_2 生成有很大的影响. 灼烧时间为 24h 时, 最佳温度为 400°C ; 如其它条件不变, 在 350°C 灼烧 36h 所得到的样品主晶相也是 α - MnO_2 . 但 X 射线衍射结果表明, 除 α - MnO_2 的特征峰 (4.9065, 2.4830, 1.6459 处) 外, 还存在 Mn_2O_3 的衍射峰 (在 2.7511 处), 经过酸化以后, Mn_2O_3 的特征峰消失了, 也出现了 α - MnO_2 的其它特征峰, 得到主晶相为 α - MnO_2 的样品. 如未加入钾盐最后得到的样品. X 射线衍射分析结果表明, 除存在 α - MnO_2 的特征峰外, 也存在 γ - MnO_2 的特征峰, 得到的是混合晶型的 MnO_2 .

3.2 样品的成分分析结果

用硫酸亚铁法对所制备出的 E、F 号样品的二氧化锰含量, 锰含量及 MnO_x 中的氧化度 x 的值进行了化学滴定及电位滴定分析, 以及用等离子体光谱法对样品中其它少量及微量金属元素进行分析, 结果如表 1 所示. 从表 1 可以看出, 有些样品二氧化锰的含量较低, 这表明样品中含有一定数量的低价锰成分, 样品中存在钾离子的含量较高, 这正是 α - MnO_2 的钾离子选择性吸附作用引起的. 其通式为 $R_2X_8\text{O}_{16} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ ($R=\text{K}^+$, $X=\text{Mn}^{4+}$).

表 1 样品成分分析结果

Table 1 Results for sample composition analysis

| Sample | $\text{MnO}_2/\%$ | $\text{Mn}/\%$ | x value in MnO_x | Composition/% | | | | |
|--------|-------------------|----------------|-----------------------------|---------------|--------|---------|---------|--------|
| | | | | K | Na | Li | Cu | Fe |
| E | 88.91 | 59.84 | 1.90 | 4.92 | 0.0310 | 0.00043 | 0.00062 | 0.0067 |
| F | 87.15 | 59.75 | 1.88 | 3.76 | 0.0180 | 0.00043 | 0.00031 | 0.0032 |

3.3 X 射线衍射 (XRD) 分析结果

不同方法制备出的样品的 XRD 结果如图 1 所示. 从 XRD 图看, E、F 号样品在 7.01、4.89、3.10、2.39、2.15、1.54 附近都出现特征峰, 与文献上报道的结果基本相同^[6], 因此样品主晶相为 $\alpha\text{-MnO}_2$.

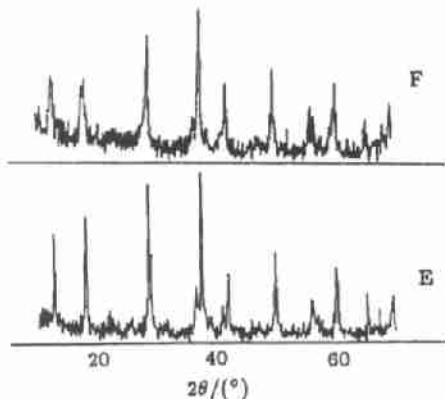


图 1 样品 E、F 的 XRD 图

Fig. 1 XRD patterns of samples E and F

3.4 透射电镜分析结果

图 2 为不同方法制备出样品的 TEM 照片. 从各样品的 TEM 相片可以看出, 得到的样品是纳米级的. 粒径 $<60\text{nm}$, 粒子中有球形的、长形、粒度分布不太均匀. E 号样品平均粒径为 $40\sim50\text{nm}$, F 号样品平均粒径为 30nm 左右. 根据 XRD 数据, 用 Scherrer 公式计算出的平均粒径分别为: E 号样品为 34.7nm , F 号样品为 25.4nm , 结果符合较好.

3.5 62.5mA/g 恒电流放电结果

不同方法制备出的样品的放电曲线如图 3 所示. 从图中可以看出, 虽然纳米级样品的开路电位高, 但是放电性能差. 从开路

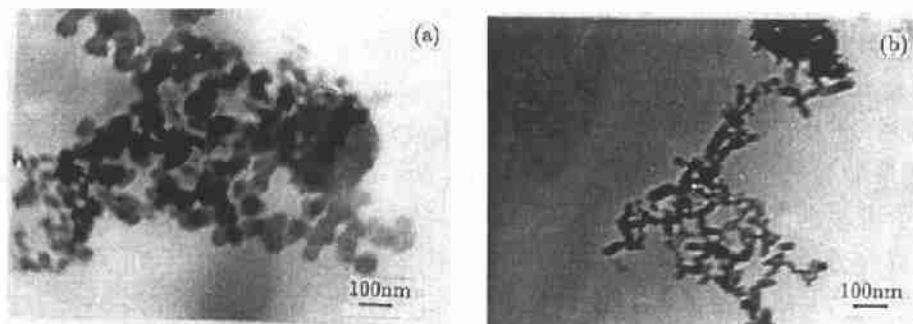


图 2 样品 E、F 的 TEM 图

Fig. 2 TEM photographs of samples E(a) and F(b)

电位放至 -0.3V 左右, 电位迅速下降, 是均相还原过程; $-0.3\sim-0.45\text{V}$ 之间有一个长的平台, 是非均相还原过程. 由于纳米级样品的粒径很小, 表面积非常大, 表面活性高, 反应接触面积大, 所以活性应该高于常粒样品, 虽然纳米级样品的晶粒小, 质子和电子在纳米粒子中的扩散经过的路程短, 晶粒电阻较小, 但是粒子数目增多, 晶界含量高, 接触电阻增加, 总阻力增大, 放电时, 过电位大, 电位迅速下降. 如果二氧化锰的隧道或空穴中存在杂质离子, 放电时杂质离子的存在将影响质子的扩散, 使质子不能迅速向内层扩散, 并与 O^{2-} 结合, 从而降低了活性物质的放电性能, 因此作为电池材料的二氧化锰, 晶格内的通道必须是畅通的. 对样品进行 ICP 分析, 结果表明其中钾离子的含量较高, 这将阻碍质子在二氧化锰晶格内的扩散; 虽然每个样品的主晶相为 $\alpha\text{-MnO}_2$, 但各个样品的均相放电区 (即平台) 时的 MnO_x 中的氧化度 x 并不完全相同. 从放电曲线可计算 x 值, E 号样品 x 值约为 1.78.

3.6 不同配比混合样品的恒流放电结果

纳米级样品与 I.C.No.1 号样品混配, 不同配比混合样品的放电曲线如图 4 所示, 从图中可以看出, 将纳米级样品以一定比例与 I.C.No.1 号样混合放电时, 具有混配效应. 当以 25% 的比例混合时, 混合样品的放电性能较好. 无论在一个电子当量浅度放电区或第二个电子当量深度放电区内, 都会对 I.C.No.1 的放电容量有所改善. 由于 EMD 的粒径绝大多数是微米级, 随机分布的 EMD 粒子间存在空隙, 当它与纳米粒子混合均匀时, 纳米粒子有可能占据这些空隙, 从而有利于传质和传荷^[1]. 因而虽然纯的 α - MnO_2 在碱性溶液中的放电性能不好, 但是通过与 EMD 以一定比例混合使用, 可以提高电解二氧化锰的利用率.

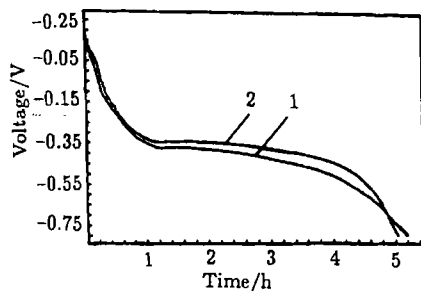


图 3 样品 E、F 的放电曲线

Fig. 3 Discharge curves for samples E and F

1. E; 2. F

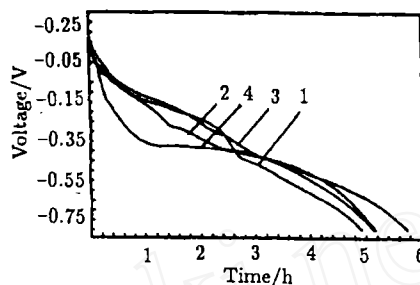


图 4 E 号样在 EMD 中不同配比下的放电曲线

Fig. 4 Discharge curves of EMD in different ratios

1. EMD; 2. 50%E; 3. 25%E; 4. E

3.7 α - MnO_2 的 CV 测试结果

图 5 是 E 样品循环伏安图. 对 E 号样品来说, 第一周循环时 -0.075V 处有一个还原峰, 是 α - MnO_2 还原为三价锰的还原峰. -0.080V 和 0.512V 处有两个氧化峰, 分别是 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 氧化成三价锰和由三价锰氧化成四价锰的氧化峰. 第二周循环时, 在 -0.295V 和 -0.545V 处有两个还原峰, 认为这两个分别为 α - MnO_2 还原成 MnOOH 及由 MnOOH 结晶变化成 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 的生成峰. 随着循环次数的增加, 还原峰电位逐渐正移, 氧化峰电位逐渐负移, 且随着循环次数的增加, 氧化及还原峰电流值迅速减小, 说明其可逆性逐渐降低. 由于在氧化还原过程中会生成非电化学活性的 Mn_3O_4 , 生成的 Mn_3O_4 覆盖在电极表面, 电极极化增大, 电极的内阻增大, 因此二氧化锰活性迅速下降. 从 CV 图中可以看出, 与第一个氧化峰相比, 第二个氧化峰的峰电流降低得更快, 第四、第五周循环时, 第一个氧化峰仍存在, 但第二个氧化峰基本上消失了. 可认为在氧化过程中也生成了非电化学活性的物质 (Mn_3O_4). Mn_3O_4 是电化学惰性物质, 它不能被氧化, 只能被部分还原成 $\text{Mn}(\text{OH})_2$, 这就是电极可逆性丧失的原因. 充放电过程中 Mn_3O_4 的积累一方面消耗了活性材料, 另一方面使电极内阻迅速增大. 不管二氧化锰的充放电机理如何, 二氧化锰还原放电是二氧化锰颗粒结合质子的过程, 氧化充

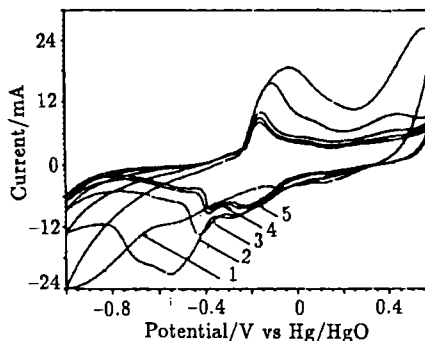


图 5 样品 E 的 CV 曲线

Fig. 5 CV curves of sample E

电则是还原的二氧化锰颗粒释放质子的过程. 任何影响质子嵌脱的因素, 均会影响二氧化锰电极的充放电性能, 这些因素包括 $\alpha\text{-MnO}_2$ 中的大阳离子和氧化还原过程中生成的非电化学活性的 Mn_3O_4 .

4 结论

1. 在溶胶凝胶法制备纳米级 $\alpha\text{-MnO}_2$ 的过程中, 加入钾盐是使之易于生成纳米 $\alpha\text{-MnO}_2$ 的重要因素. 热处理时间和温度及酸处理等是决定生成 $\alpha\text{-MnO}_2$ 的因素.

2. 纳米 $\alpha\text{-MnO}_2$ 在碱性条件下放电性能不好, 电位迅速下降. 如以一定配比混入 EMD 后, 浅度和深度放电区内, 均能使 EMD 的放电容量提高.

参考文献:

- [1] 门传玲, 夏 熙. 电池, 1997, **27** (5): 205-208.
- [2] 夏 熙, 门传玲. 应用化学, 1998, **15** (1): 13-18.
- [3] 刘 玲, 夏 熙. 电化学, 1998, **4** (3): 328-333.
- [4] 夏 熙, 刘 玲. 电池, 1998, **28** (4): 147-151.
- [5] 李 娟, 李清文, 夏 熙. 高等学校化学学报, 1999, **20** (9): 1434-1437.
- [6] Parida K M, Kanungo S B, Sant B R. *Electrochim acta*, 1981, **26**: 435-442.

Synthesis and Performance of Nano Phase $\alpha\text{-MnO}_2$

Nurmainaiti, XIA Xi

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

Abstract: A nano-grade $\alpha\text{-MnO}_2$ was prepared by a sol-gel method. The optimum condition to form $\alpha\text{-MnO}_2$ was discussed. The measurements such as XRD, TG, SEM, ICP, TEM, chemical analysis, constant current discharge, cyclic voltammetry test, were performed and compared with that of I.C.No.1 (international common MnO_2 sample No.1EMD). Although the discharge performance of the nano-grade $\alpha\text{-MnO}_2$ is not better, the discharge capacity of the nano-grade $\alpha\text{-MnO}_2$ mixed with I.C.No.1 at a certain weight ratio is higher than that of I.C.No.1 in shallow and deep discharge stages.

Key words nano-phase $\alpha\text{-MnO}_2$; synthesis; performances