

文章编号: 1004-0609(2004)10-1736-05

纳米 MnO_2 的制备及电化学性能研究^①

马淳安, 楼颖伟, 赵峰鸣, 褚有群, 朱英红

(浙江工业大学 应用化学系, 纳米科学与技术工程研究中心, 杭州 310032)

摘 要: 采用溶胶-凝胶法(sol-gel)制备了纳米 MnO_2 , 并对其进行了酸化和高温处理。采用化学分析、XRD、红外光谱、循环伏安、恒流放电等测试方法对处理前后的样品进行分析。研究表明, 酸化后的样品氧化度和表面积增大, 粒径减小, 放电容量增大; 经过 500 °C 高温及酸化处理后的样品, 其氧化度更高, 粒径更小, 其原因可能是高温酸化后, 样品中的质子与 O^{2-} 更易结合, 从而使样品的活性提高。制备的纳米 MnO_2 与电解二氧化锰(EMD)相比, 在 -0.4 V 处, 其放电容量高出 52%。

关键词: 溶胶-凝胶法; 纳米尺寸; MnO_2 ; 电化学性能

中图分类号: TM 911

文献标识码: A

Synthesis and characterization of nano-size manganese dioxide

MA Chun-an, LOU Ying-wei, ZHAO Feng-ming, CHU Your-qun, ZHU Ying-hong

(Department of Applied Chemistry, Research Center of Nano Science and Technology

Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032, China)

Abstract: Nano-size MnO_2 power was prepared by sol-gel method, and it was acidified and thermal acidified respectively. Samples were analyzed by chemical analysis, XRD, IR, constant current discharge and cyclic voltammetry. The results indicate that the acidification increases sample's oxidation, decreases particle's diameter, enlarges the surface area and the discharge capacity. The thermal acidified treatment at 500 °C makes the oxidation of sample higher and particle diameter smaller. The proton of sample combines with O^{2-} more favorably, so it improves the activity and the discharge capability remarkably. Compared with EMD, the discharge capacity of the sample after thermal acidified treatment is about 52% larger than that of EMD at -0.4 V.

Key words: sol-gel method; Nano-size; MnO_2 ; electrochemical performance

MnO_2 是一种重要的电极材料, 广泛应用于干电池、碱锰电池、锂锰电池等化学电源中。开发高性能的 MnO_2 以提高传统电池的性能是电池工作者的长期研究目标之一^[1-3]。纳米材料因其小尺寸效应和表面效应而具有独特的物理化学特性, 与常规 MnO_2 材料相比, 纳米 MnO_2 在可逆性、大电流放电等方面有很大的提高, 其制备及性能研究日益增多。目前众多学者采用多种方法制得了纳米 MnO_2 , 如溶胶凝胶法^[4]、微乳液法^[5]、低热固相法^[6]、流变相法^[7]、湿化学法^[8]等, 但关于其制备过程中热

处理及酸化对产物性能影响的研究报道不多。Muraki^[9]指出, 在一定条件下经过适当热处理的 EMD 比未进行热处理的具有更大的放电容量。因此, 本文作者采用溶胶-凝胶法制备了纳米 MnO_2 , 对其物理化学性质和电化学性能开展了较为系统的研究, 并将制备的样品与 EMD(微米级 MnO_2) 进行比较, 考察了它们的电化学性能。

1 实验

1.1 样品的制备

按 1:0.5 的摩尔比称取柠檬酸和醋酸锰, 加入

① 基金项目: 浙江省重大科技计划资助项目(021101718)

收稿日期: 2004-01-18; 修订日期: 2004-04-20

作者简介: 马淳安(1951-), 男, 教授, 博士生导师。

通讯作者: 马淳安, 教授; 电话: 0571-88320830; E-mail: Science@zjut.edu.cn

适量去离子水, 用磁力搅拌器搅拌至完全溶解后, 用氨水调节 pH ≈ 6, 置于 80 ℃ 的烘箱中 20 h; 待溶液呈湿凝胶状后, 升温至 110 ℃, 烘 10 h 后变成干凝胶; 取出后碾细, 在 380 ℃ 下焙烧 10 h, 得到样品 A。取适量样品 A, 加入到浓度为 2.0 mol/L 的 H₂SO₄ 溶液中, 在 90 ℃ 水浴中酸化处理 2 h, 冷却后抽滤, 用去离子水反复洗涤至滤液呈中性, 经干燥、碾细, 得样品 B。另取适量样品 A 于 500 ℃ 焙烧 5 h, 酸化处理方法同样品 B, 制得样品 C。

1.2 样品的表征

样品的有效氧、总锰含量和 MnO₂ 含量采用马子川等^[10]提出的连续两步滴定法测定。样品的相结构采用 Philips X'pert MPD X 射线衍射仪测定, 测试时采用 Cu K_α(λ= 0.154 06 nm) 辐射, 以连续扫描方式采样, 扫描速度为 2.4(°)/min, 2θ 为 20°~75°。粒度分布用 Mastersizer2000 激光粒度分析仪(Malvern 公司, 英国)测定。红外分析采用 Nicolet Nexus 670 型红外光谱仪(Nicolet 公司, 美国), 测试范围为 400~4 600 cm⁻¹。

1.3 电化学性能测试

1.3.1 电极制备

称取样品 40 mg、石墨 20 mg 和乙炔黑 10 mg, 滴加适量 9 mol/L KOH 溶液和 10% PTFE 乳液, 混合均匀, 涂于 1.5 cm × 1.5 cm 的泡沫镍基体上, 在红外灯下烘干, 然后在油压机上通过 12 MPa 的压力下冷压成型。

1.3.2 中倍率(62.5 mA/g)恒电流放电测试

本实验采用三电极电解池, 对电极为大面积 Pt 片, 参比电极为 Hg/HgO, 电解液为 9 mol/L KOH。待测电极在电解液中浸泡 3 h 后于 CHI660A 型电化学工作站(CHI 公司, 美国)上以 2.5 mA 的电流放电至 -1.0 V(vs SCE)。

1.3.3 循环伏安实验

循环伏安实验在 EG&G 公司的 273A 型恒电位仪上进行。待测电极于电解液中浸泡 3 h 后进行测试, 电位扫描范围为 0.5~ -1.0 V, 扫描速率为 1 mV/s, 在常温常压下测试。

2 结果与讨论

2.1 样品的成分分析

样品中 MnO₂ 含量、锰含量及 MnO_x 中 x 值的测定结果列于表 1 中。从表 1 中可以看出, 热分解产

物样品 A 中锰的含量较高, MnO₂ 含量以及氧化度都较低, 表明样品 A 中锰元素大量以低价态锰(Mn(II)和 Mn(III))的形式存在; 酸化后得到的样品 B 中 MnO₂ 含量明显提高, 这可能是由于低价态的 Mn(III)在酸性条件下发生歧化反应, 转化为 Mn(IV), 反应方程式如下:



经 500 ℃ 高温和酸化处理后的样品 C, 其纯度和氧化度均得到提高, MnO₂ 的含量可达 92.1%。

表 1 样品的成分分析结果

Table 1 Results for sample composition analysis			
Sample	w (MnO ₂) / %	w (Mn) / %	x (MnO _x)
A	60.2	75.3	1.51
B	88.9	58.8	1.90
C	92.1	60.2	1.97

2.2 XRD 分析

图 1 所示为样品 A、B 和 C 的 XRD 谱。由图 1 可见, 样品 A 出现的主要衍射峰为 Mn₃O₄, 未出现明显的 MnO₂ 的特征峰, 与文献[11]报道有所不同, 这可能是由于该样品中 MnO₂ 晶相较弱或尚未形成晶相所致^[5], 同时也说明样品 A 中低价锰的含量较高。样品 B 出现了 α-MnO₂ 特征峰, 此样品的主晶相为 α-MnO₂, 但是峰强度较弱, 样品中杂质含量较高。样品 C 比样品 B 多了 3 个 α-MnO₂ 特征峰, 而且峰强度增加, 说明样品物相的单一性得到改善, 其主要成分是 α-MnO₂。另外样品中还出现了微弱的 ε-MnO₂ 的特征衍射峰, 其原因可能是经 500 ℃ 高温和酸化处理后, 部分样品发生晶型转变,

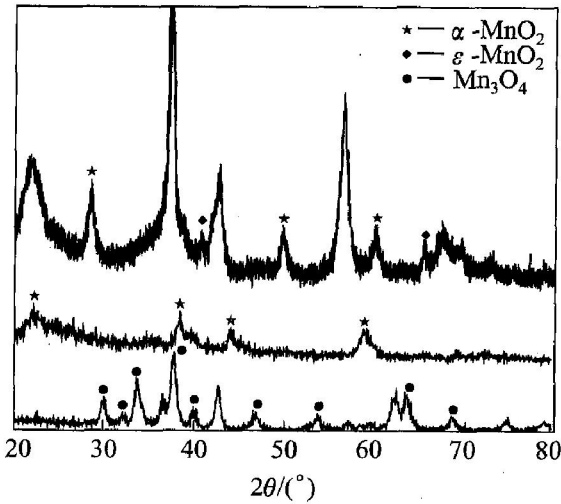


图 1 样品 A、B 和 C 的 XRD 图
Fig. 1 X-ray diffraction patterns of samples A, B and C

而得到少量的 ϵMnO_2 。

2.3 粒径分布测试

样品经激光粒度分析仪测试后其结果列于表 2。从表 2 中可知, 样品 C 的粒径最小, 10% 的颗粒粒径分布在 35 nm 以下, 90% 的颗粒粒径分布在 129 nm 以下。样品 A 和 B 的粒度相对较大, 10% 的颗粒分布分别在 66 nm 和 46 nm 以下。三个样品平均粒径都在 100 nm 以下。从以上分析可知, 样品经过高温和酸化处理后, 粒径减小非常明显。

表 2 样品的粒径分布结果

Table 2 Results for sample particle distribution

Sample	Particle size distribution		
	$d(0.1)/\text{nm}$	$d(0.5)/\text{nm}$	$d(0.9)/\text{nm}$
A	66	97	165
B	46	78	145
C	35	65	129

2.3 红外光谱分析结果

图 2 所示为样品 A、B、C 的红外光谱图。从图 2 中可以看到, 样品 A、B、C 在 $3\,400\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\,600\text{ cm}^{-1}$ 均出现了 O—H 的伸缩振动吸收峰和弯曲振动吸收峰, 这是 O—H 和 H_2O 分子缔合的特征峰。在三个样品中都含有一定的结合水, 而样品 B 和 C 经过酸化处理, 样品中 O—H 峰更明显。已有文献报道, 峰强度越大对应的活性也越高^[12]。在 $1\,600\text{ cm}^{-1}$ 附近, 样品 C 的 O—H 峰最明显, 强度最大, 这是高性能样品在 IR 谱上的特征。根据文献[13]报道, $400\sim 1\,000\text{ cm}^{-1}$ 波数范围内给出的是 MnO_6 八面体的特征峰, 在图 2 中这一范围内三种样品出现的峰均不同于正常的 MnO_6 八面体的特征峰, 而在高性能的样品中由于结合水的存在使得 MnO_6 八面体结构发生一定程度的扭曲, 扭曲的程度越大性能越高^[2]。样品 A 中, $400\sim 600\text{ cm}^{-1}$ 范围内出现多个很强的尖峰, 样品 B 中也有较强的吸收峰, 但比样品 A 强度小, 峰的宽度较大。但是与样品 C 相比, 样品 A、B 的特征峰仍接近于正常的 MnO_6 八面体的特征峰, 样品 C 出现了一个完全不同的特征, 在这一范围的 IR 谱上, 无吸收峰出现。这可能是 MnO_6 八面体的扭曲程度较大或者已经完全转变成不同的结构, 这种现象因样品 C 的 XRD 谱中出现了少量的 ϵMnO_2 而得到验证。因此三个样品 MnO_6 八面体扭曲程度为: 样品 C > 样品 B > 样品 A。

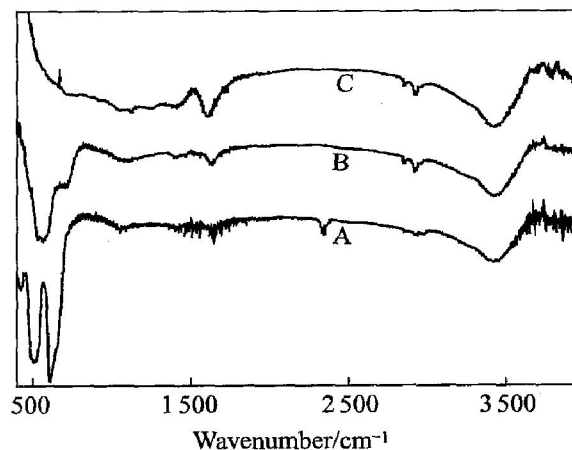


图 2 样品 A、B 和 C 的红外光谱图

Fig. 2 FT-IR spectra of samples A, B and C

2.4 恒电流放电曲线

图 3 为 A、B、C、E 四种样品的恒电流放电曲线, 其中样品 E(EMD) 为市售电解 MnO_2 。由图 3 可见, 样品 A、B 的开路电位低, 放电性能差, 这可能是由于两样品中低价态锰 Mn(II) 和 Mn(III) 的含量较高的缘故。由 XRD 分析可知, 样品 B 的主晶相是 αMnO_2 , 为双链结构, 其隧道横截面积较大, 但易在其隧道中发生大分子的堵塞现象, 使质子不能迅速向内层扩散, 从而降低了活性物质的放电性能^[5, 14]。而经过高温酸化处理的样品 C, 去除了大量的杂质, 低价锰能更充分地氧化成 MnO_2 , 而且颗粒更细, 表面积更大。因此, 其放电性能明显优于样品 A 和 B。样品 C 与样品 E 相比, 其放电容量也明显提高, 在放电电位 -0.4 V 处样品 C 比样品 E 的容量高出 52%。从以上分析可知, 四个样品的电

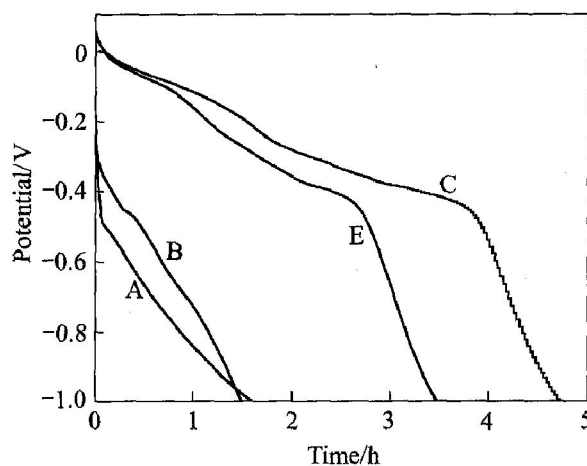


图 3 样品 A、B、C 和 E(EMD) 的放电曲线

Fig. 3 Discharge curves for samples A, B, C and E(EMD)

化学活性顺序为: 样品 C > 样品 E > 样品 B > 样品 A。由此可见, MnO_2 中 MnO_6 八面体的扭曲程度越大, 其电化学性能越高。这与文献[7]报道一致。

2.5 循环伏安图

图 4 所示为样品 A、B、C 和 E 的循环伏安图。从图 4 中可以看到, 在第一循环中, 样品 A 在其负向扫描过程中几乎没有明显的还原峰出现, 而在 -0.18 V 时, 有一个很强的氧化峰; 样品 B 的循环伏安行为与样品 A 相似, 其区别是样品 B 在 -0.58 V 开始还原电流明显增大, 出现一个宽化的还原峰, 而其氧化峰电位比样品 A 略有正移。在第二循环时样品 A 和 B 的还原过程差别较大, 样品 A 只在 -0.53 V 有一个还原峰, 样品 B 分别在 -0.20 V 和 -0.58 V 各有一个还原峰, 而且峰电流较大, 峰形较明显。这一过程说明两样品在第一循环时, 对应的是 $\text{Mn(III)} \rightarrow \text{Mn(II)}$ 的还原过程, 在经过回扫过程的氧化后, 提高了电极的电化学活性; 第二循环中, -0.20 V 处的还原峰对应的是 $\text{Mn(IV)} \rightarrow \text{Mn(III)}$ 过

程, 第二个还原峰对应的是 $\text{Mn(III)} \rightarrow \text{Mn(II)}$ 的过程^[15]。在两次循环中样品 B 的峰电流大于样品 A, 由此也可以说明样品 B 的放电性能优于样品 A。样品 C 的循环伏安行为与前两者不同, 在第一循环中即有两个还原峰, 并对称出现两个氧化峰; 第二循环时, -0.20 V 处的还原峰电流变大, -0.41 V 处的还原峰正移至 -0.35 V , 且峰电流减小; 而其氧化峰迅速收缩, 一个消失, 另一个峰电流减小非常明显。样品 E 的趋势与前三者均不同。在两次循环中, 都只有一个还原过程和一个氧化过程。其第一循环中在 -0.19 V 处的还原峰特别明显, 峰电流比前三者大; 第二循环中 -0.19 V 处的还原峰消失, 在 -0.41 V 处出现一还原峰。

由此可见, 样品 E 的放电电位主要在 -0.19 V 处, 其放电过程对应的是 $\text{Mn(IV)} \rightarrow \text{Mn(III)}$ 的还原; 样品 C 的第一个放电电位在 -0.20 V 处, 与样品 E 相似, 但在 $-0.35 \text{ V} \sim -0.41 \text{ V}$ 处还有一个放电过程, 其放电平台要比样品 E 更低, 总的放电性能要比样品 E 高。而样品 A、B 的还原峰电流更

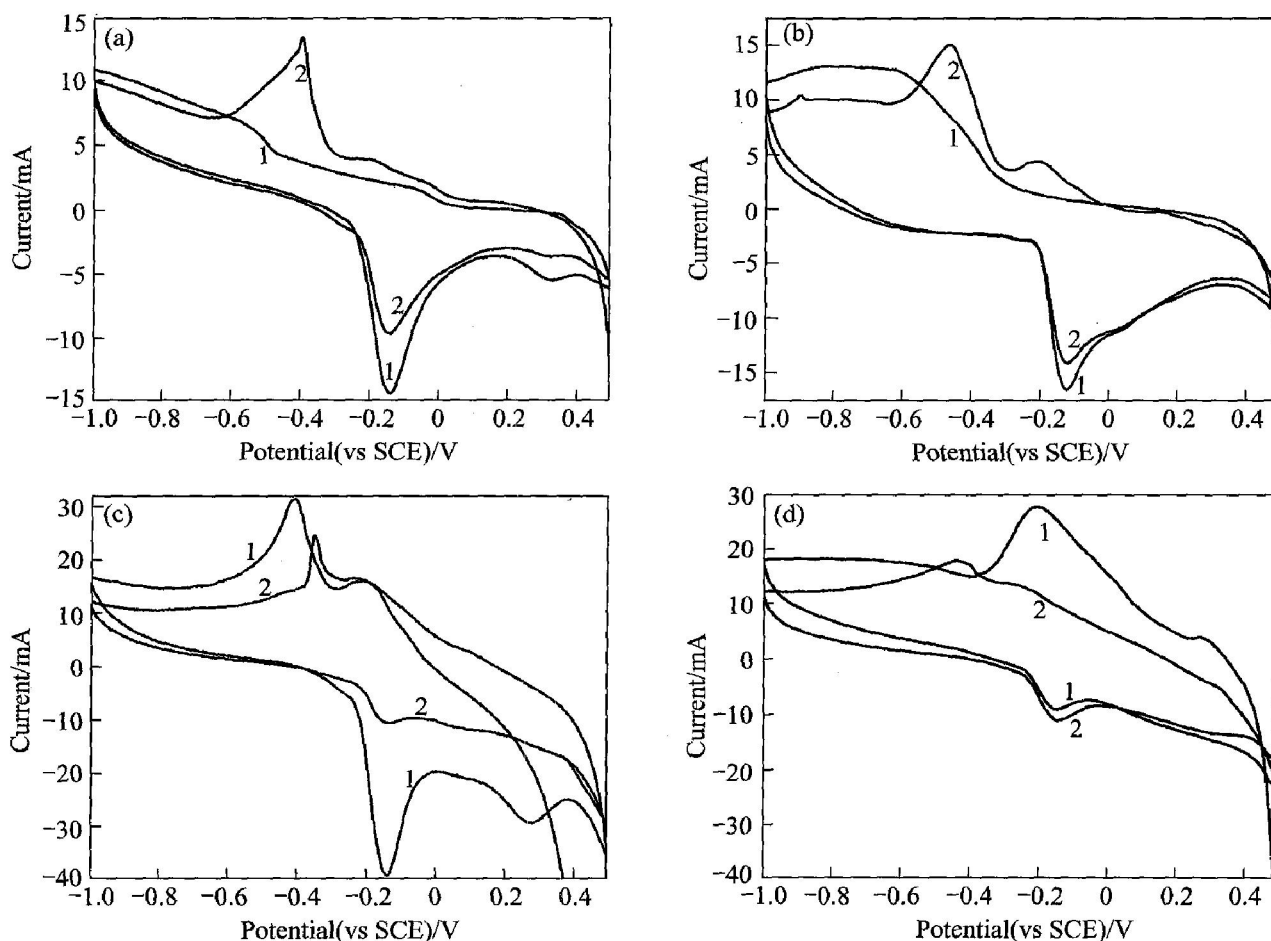


图 4 样品的循环伏安图

Fig. 4 Cyclic voltammogram curves of samples (scanning cycle number: 1, 2)

(a) —Sample A; (b) —Sample B; (c) —Sample C; (d) —Sample E

小, 电位更低, 放电性能较差。这与恒电流放电实验的分析结果一致。

3 结论

采用溶胶凝胶法制备的初始纳米 MnO_2 样品 A 和 B, 由于样品中 MnO_2 含量较低, Mn(II) 和 Mn(III) 的含量较高, 致使其开路电压低, 放电性能差。对其进行酸化处理后, 样品氧化度 x 值变大, MnO_2 含量提高, 粒径减小, 表面积增大, 放电容量提高。经 500°C 高温和酸化处理后的纳米 MnO_2 样品 C, 杂质去除较彻底, 低价锰氧化成 MnO_2 更充分, 颗粒更细, 表面积更大。由于经过高温和酸化处理, 纳米 MnO_2 活性提高, 在 -0.4 V 处其放电容量比电解 $\text{MnO}_2(\text{EMD})$ 高出 52% 。

REFERENCES

- [1] 黄 坤, 刘 煦, 纳米级电池活性材料的研究进展 [J]. 电池工业, 2001, 6(3): 133 - 136.
HUNG Kun, LIU Xu. Development and research of nanophase active materials of battery [J]. Batteries Industry, 2001, 6(3): 133 - 136.
- [2] DA Jir-xiang, Sam F Y Li, Kok Siong Siow, et al. Synthesis and characterization of the hollandite-type MnO_2 as a cathode material in lithium batteries [J]. Electrochemical Acta, 2000, 45: 2211 - 2217.
- [3] 李志光, 刘素琴, 黄可龙. 不同锰源合成尖晶石型 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 及性能 [J]. 中国有色金属学报, 2003, 13(2): 526 - 529.
LI Zhi-guang, LIU Su-qin, HUANG Ke-long. Synthesis of spinel typed $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ and its properties [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metal, 2003, 13(2): 526 - 529.
- [4] Sugantha M, Ramakrishnan P A, Hermann A M, et al. Nanostructured MnO_2 for Li batteries [J]. International J Hydrogen Energy, 2003, 28: 597 - 600.
- [5] 刘 玲, 夏 熙. 纳米电极材料的制备及其电化学性能研究 [J]. 电化学, 1998, 4(2): 329 - 330.
LIU ling, XIA Xi. Studies on the preparation of nanophase electrode materials and its electrochemical properties (III) [J]. Electrochemistry, 1998, 4(2): 329 - 330.
- [6] 夏 熙, 李 娟, 李文清. 纳米 MnO_2 的固相合成及其电化学性能研究 [J]. 高等学校化学学报, 1999, 20(10): 1584 - 1588.
XIA Xi, LI Juan, LI Wen-qing. Synthesis and electrochemical properties of nanophase MnO_2 by solid phase reaction (II) [J]. Chemical J Chinese Universities, 1999, 20(10): 1584 - 1588.
- [7] YUAN Liang-jie, LI Zi-cheng, SUN Juang, et al. Synthesis and characterization of activated MnO_2 [J]. Materials Letters, 2002, 4093: 1 - 4.
- [8] Kim Hyung-Sun, Kim Hyur-Joong, Cho Worr-Il, et al. Discharge characteristics of chemically prepared MnO_2 and electrolytic MnO_2 in non-aqueous electrolytes [J]. J Power Sources, 2002, 112: 660 - 664.
- [9] Kordesch K V. Batteries Vol. 1 [M]. New York, 1974. 313 - 409.
- [10] 马子川, 谢亚勃, 张雪荣. 二氧化锰分析方法的改进 [J]. 河北师范大学学报(N), 2001, 25(1): 83 - 85.
MA Zi-chuan, XIE Ya-bo, ZHANG Xue-rong. Improvement of analysis method of manganese dioxide [J]. Journal of Hebei Normal University(N), 2001, 25(1): 83 - 85.
- [11] 努而买买提, 夏 熙. 纳米 αMnO_2 的制备及其性能研究 [J]. 无机材料学报, 2000, 15(5): 804 - 805.
Nurmainaiti, XIA Xi. Synthesis and performance of nanophase αMnO_2 [J]. J Inorganic Materials, 2000, 15(5): 804 - 805.
- [12] Cao H, Suib S L. Highly efficient heterogeneous photooxidation of 2-propanol to acetone with amorphous manganese oxide catalysts [J]. J Am Chem Soc, 1994, 116(2): 5334 - 5342.
- [13] Ananth M V, Sushama P, Dakshinamurthi K. Distortion of MnO_6 octahedral and electrochemical activity of Nstutite-based MnO_2 polymorphs for alkaline electrolytes-an FTIR study [J]. J Power Sources, 1998, 75: 278 - 282.
- [14] Donne S W, Lawrance G A, Swinkels D A. Redox processes at the manganese dioxide electrode [J]. J Electrochem Soc, 1997, 144: 2949 - 2953.
- [15] Moinet C. Transferts de masse sur une electrode de mercure de grande surface et forme des courbes courant-tension [J]. Electrochimica Acta, 1975, 5: 525 - 527.

(编辑 何学锋)