

# 电解二氧化锰在 $\text{MgSO}_4$ 溶液中的电化学行为

余丹梅, 司玉军, 陈昌国\*, 刘渝萍, 刘 艳

(重庆大学化学化工学院, 重庆 400044)

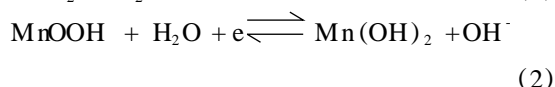
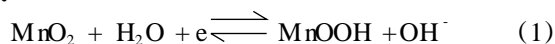
**摘要:** 应用循环伏安法、恒流充放电、X 射线衍射研究了电解二氧化锰在  $\text{MgSO}_4$  溶液中的可充性和充放电过程晶体结构的变化. 结果表明: 电解二氧化锰具有一定的电化学循环性能; 经过初始几次充放电循环后, 达到稳定状态; 充放电过程电解二氧化锰的  $\text{MnO}_2$  晶体结构可逆地发生变化, 保证了电解二氧化锰的可充性.

**关键词:** 电解二氧化锰; 可充性;  $\text{MgSO}_4$  电解

**中图分类号:** TM 911

**文献标识码:** A

电解二氧化锰 (EMD) 是锌锰电池使用最广的正极材料之一, 具有原材料易得、价格低廉、电化学生活性好、比能量高等优点. 但是 EMD 现今尚只用于一次电池, 因为使用寻常的电解质溶液 (如  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (Leclanché 电池)、 $\text{ZnCl}_2$  和  $\text{KOH}$  (碱性电池)), EMD 的循环可充性较差. 研究指出, EMD 只有在放电深度小于  $0.35\text{e}/\text{Mn}$  时才具有有限的可充性, 当放电深度大于  $0.5\text{e}/\text{Mn}$  时, 反应的可逆性遭到破坏而失去可充性<sup>[1]</sup>. 李伟善等<sup>[2-3]</sup>指出, 在传统的 Leclanché 电池中,  $\text{NH}_4^+$  离子的存在使得  $\text{MnO}_2$  电极放电后不可再充电, 因为再充电后  $\text{MnO}_2$  颗粒的表面会生成难溶性氮络盐, 阻碍质子的通过. 关于 EMD ( $\text{MnO}_2$  晶型) 在碱性电解液体系中的放电机理, 普遍认为其放电过程由以下两个连续步骤组成<sup>[4,5]</sup>:



以上第 1 步是异相固态反应,  $\text{MnOOH}$  逆反应 (氧化) 后,  $\text{MnO}_2$  的基本结构保持不变, 故是一个可逆的过程; 而第 2 步反应乃为异相不可逆过程, 生成的  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  不能再氧化成  $\text{MnOOH}$ , 而是生成  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , 这  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  也不能氧化回  $\text{MnO}_2$ , 可见  $\text{MnO}_2$  只有一电子反应时才具有可充性.

对 EMD 的掺杂是改善其可充性的常用方法,

Kb<sup>[5]</sup>、Binder<sup>[6-7]</sup> 等用钛掺杂, 所得样品表现出了更好的电荷保持能力和充放电循环性能. 目前认为, 掺杂是比较有效的改进方法<sup>[8,9]</sup>. Ghaemi 等<sup>[10]</sup> 的最新研究则表明, 对  $\text{MnO}_2$  作表面改性也能改善其在碱性电解液中的可充性.

本文以电解液为重点, 研究 EMD 在  $1.2\text{mol/L}$   $\text{MgSO}_4$  溶液中的电化学行为.

## 1 实验部分

### 1.1 电化学测试

电化学测试使用 CHI 660A 工作站 (美国), 三电极体系. 参比电极、辅助电极分别为饱和氯化钾甘汞电极 (SCE)、石墨棒. 工作电极的制备是以 EMD、试剂石墨、乙炔黑、10% PTFE 乳液作原料, 按 70:20:10:10 (质量比) 配方在玛瑙研钵内研磨混合均匀后, 称取定量的电极物填入如图 1 所示的集流模具的样品室中而后作循环伏安和恒流充放电测试.

用于 XRD 测试的电极制备: 称取定量电极物压在尺寸约  $20\text{mm} \times 20\text{mm}$  的泡沫镍上, 经放、充电后直接将电极放在衍射仪的样品架上测试.

### 1.2 XRD 测试

XRD 测试仪器为 Shimadzu XRD-6000, 使用  $\text{CuK}\alpha$  靶, 管压  $40\text{kV}$ , 管流  $30\text{mA}$ , 扫描速率  $1^\circ/\text{min}$ .

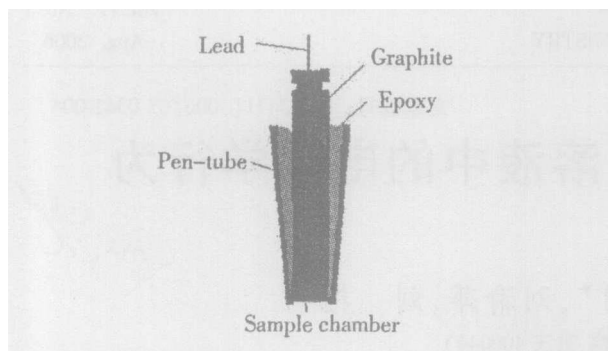


图 1 EMD电极集流模具示意

Fig 1 Schematic diagram of the current-collecting mould for EMD electrode

## 2 结果与讨论

### 2.1 循环伏安行为

图 2 示出 EMD 电极在 1.2 mol/L  $\text{MgSO}_4$  溶液中以 1 mV/s 速率经 25 周次的循环伏安扫描曲线。如图,在 0.0 V 附近有一还原峰,0.5 V、1.0 V 附近有两个氧化峰,这些峰都具有宽化的特点。

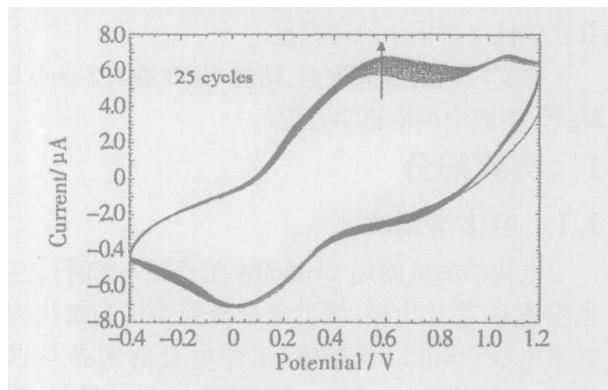
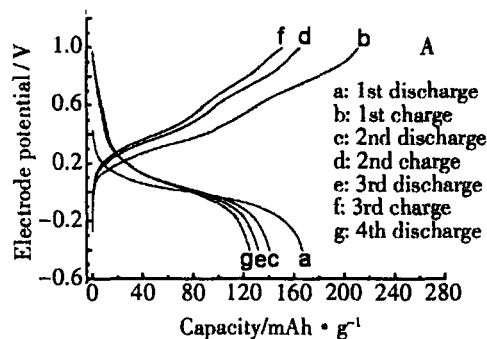
图 2 EMD在  $\text{MgSO}_4$  溶液中的循环伏安曲线

Fig 2 Cyclic Voltammogram of EMD in  $\text{MgSO}_4$  solution



由于在这一电解液体系中,同时有  $\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{H}^+$  存在,  $\text{Mg}^{2+}$  的电荷密度大,溶液中的  $\text{Mg}^{2+}$  因其水化作用强而以大水合离子团的形式存在,它在溶液和晶体中的迁移都较  $\text{H}^+$  困难,故在  $\text{MnO}_2$  晶格中起电荷传递作用的仍是  $\text{H}^+$ 。据此推断,图 2 中与 0.0 V 处还原峰对应的当是  $\text{H}^+$  嵌入  $\text{MnO}_2$  晶格的过程,并伴随  $\text{Mn}(\text{IV}) \rightarrow \text{Mn}(\text{III})$  的转化,而两个氧化峰之出现说明该阳极过程是分步进行的,并且氧化过程包括  $\text{H}^+$  的脱出和  $\text{Mn}(\text{III}) \rightarrow \text{Mn}(\text{IV})$  的转化。此外氧化峰较还原峰宽也表明该过程中  $\text{H}^+$  的脱出更困难。

从图 2 还可看出, EMD 电极经 25 次循环后,还原峰没有变化;而在 0.5 V 处的氧化峰电位稍有正移,同时峰电流也略有增大,但是整个体系基本保持稳定,说明 EMD 在  $\text{MgSO}_4$  溶液中具有一定的循环性能。鉴于只有通过 1.0 V 处的氧化才能使 0.0 V 处的还原容量保持恒定,不难推断在  $\text{MgSO}_4$  电解质溶液体系中,作为二次电池的正极材料的 EMD,其于在充电时将会面临电位过高导致水分解的副效应。

### 2.2 恒流充放电特性

按纯 EMD 计,以 0.03 mA/mg (约 1 mA/cm<sup>2</sup>) 的中等电流密度在 -0.4 ~ 1.0 V 区间作恒流充放电,结果如图 3 所示。可以看出, EMD 在  $\text{MgSO}_4$  溶液中表现出了明显的充放电行为。同时,放电过程中只有一个电位平台,而充电过程出现两个电位平台,这与循环伏安图中出现一个还原峰和两个氧化峰是一致的。如图,循环初期充放电容量衰减都较快,之后逐渐达到稳定状态,这可能是因为放电过程中,随着  $\text{H}^+$  嵌入  $\text{MnO}_2$  晶格内部,在  $\text{MnO}_2$  表面

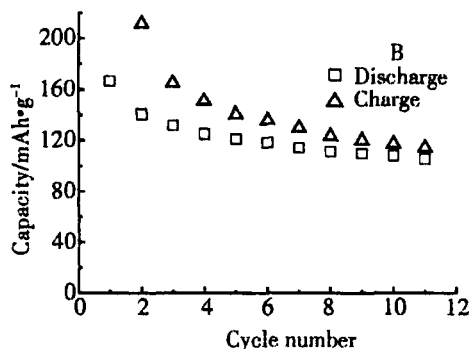
图 3 EMD 在  $\text{MgSO}_4$  溶液中恒流充放电行为 (A) 及其循环特性 (B)

Fig 3 Galvanostatic charge/discharge behavior (A) and cyclic characteristics (B) of the EMD in  $\text{MgSO}_4$

将出现  $\text{OH}^-$  局部过剩并与  $\text{Mg}^{2+}$  结合生成  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  沉淀沉积于  $\text{MnO}_2$  表面,给后续的  $\text{H}^+$  迁移造成障碍并导致容量损失.但至一定程度后,这一影响不再是主要决定因素,充放电达到稳定状态.

### 2.3 XRD 物相分析

EMD 电极混合物在放电前、放电到  $-0.4\text{ V}$ 、再分别充电到  $0.6\text{ V}$ 、 $1.0\text{ V}$  的 XRD 图谱如图 4 所示.图中  $2\theta = 18^\circ, 27^\circ, 55^\circ$  处的强峰系由 PTFE 和石墨产生.可以看出,EMD 的晶型为  $\text{MnO}_2$ ,  $22^\circ$  附近有 1 个特征宽峰,  $37^\circ, 42.5^\circ, 56^\circ$  附近有 3 个较锐的主峰.放电后 (b) EMD 尖锐的特征峰消失,充电后 (c、d) EMD 尖锐的特征峰重新出现,但是,晶格的完善程度与充电截止电位有关:若只充电到  $0.6\text{ V}$  时,则  $56^\circ$  处的主峰不完整,继续充电到  $1.0\text{ V}$  后,显示其  $\text{MnO}_2$  晶型完整. XRD 物相分析说明了 EMD 的可充性依据是  $\text{MnO}_2$  的晶型可逆转化.

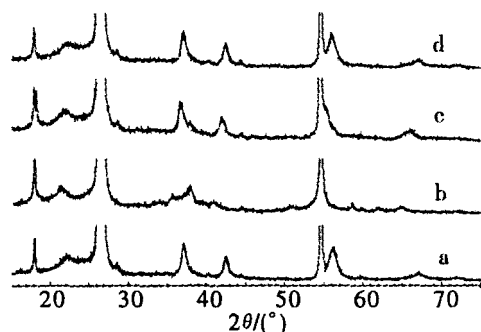


图 4 EMD 充放电前后的 XRD 图

Fig 4 XRD patterns of the EMD before discharge (a), after discharge (b), after recharge to  $0.6\text{ V}$  (c) and recharge to  $1.0\text{ V}$  (d)

### 3 结 论

EMD 在  $\text{MgSO}_4$  电解液中具有一定的循环性能,表现出明显的可充性,其依据是  $\text{MnO}_2$  晶型的可逆转化,充放电过程中在  $\text{MnO}_2$  晶格中起电荷传递作用的是  $\text{H}^+$ ,但充电时  $\text{H}^+$  的脱出较放电时的嵌入更困难.

### 参考文献 (References):

- [1] Binder L, Jantscher W, Hofer F, et al. Production and characterization of electrolytically doped manganese dioxide[J]. J. Power Sources, 1998, 70: 1~7.
- [2] Li W S (李伟善), Jiang L C (江琳才), Huang Z T (黄仲涛). Rechargeability of manganese dioxide electrode in  $\text{ZnCl}_2$  solution[J]. Battery B monthly (in Chinese), 1996, 26(1): 10~13.
- [3] Li W S (李伟善), Jiang L C (江琳才), Huang Z T (黄仲涛). Non-rechargeability of manganese dioxide electrode in  $\text{NH}_4^+$  solution [J]. Chemistry Bulletin (in Chinese), 1996, 2: 39~41.
- [4] Chabre Y, Pannetier J. Structural and electrochemical properties of the proton/  $\text{MnO}_2$  system [J]. Prog Solid State Chem., 1995, 23: 1~13.
- [5] Kib M, Rahner D, Plieth W. The effect of alkaline earth titanates on the rechargeability of manganese dioxide in alkaline electrolyte[J]. J. Power Sources, 1997, 69: 137~143.
- [6] Jantscher W, Binder L, Fiedler D A, et al. Synthesis, characterization and application of doped electrolytic manganese dioxides[J]. J. Power Sources, 1999, 79: 8~18.
- [7] Nartey V K, Binder L, Huber A. Production and characterisation of titanium doped electrolytic manganese dioxide for use in rechargeable alkaline zinc/manganese dioxide batteries[J]. J. Power Sources, 2000, 87: 205~211.
- [8] Li J (李娟), Xia X (夏熙), Li Q W (李清文). Synthesis of bismuth doped manganese dioxide nanopowders with solid-state reaction and study on their electrochemical properties [J]. Battery B monthly (in Chinese), 1999, 29(2): 47~50.
- [9] Sun F (孙峰), Yuan Z Z (袁中直), Li W S (李伟善). Mechanism for improving rechargeability of  $\text{MnO}_2$  by doping  $\text{Bi}^{3+}$  [J]. Chinese Journal of Power Sources (in Chinese), 2003, 27(4): 409~412.
- [10] Ghaemi M, Khosravi-Fard L, Neshati J. Improved performance of rechargeable alkaline batteries via surfactant-mediated electrosynthesis of  $\text{MnO}_2$  [J]. J. Power Sources, 2005, 141: 340~350.

## Electrochemical Behavior of Electrolytic Manganese Dioxide in $\text{MgSO}_4$ Solution

YU Dan-mei, SI Yu-jun, CHEN Chang-guo<sup>\*</sup>, LU Yu-ping, LU Yan

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

**Abstract:** The rechargeability and crystal structure changing of electrolytic manganese dioxide (EMD) in  $\text{MgSO}_4$  electrolyte were investigated by cyclic voltammetry, galvanostatic charge/discharge and X-ray diffraction. The results have shown that the EMD has good rechargeability; after several initial cycles, the charge and discharge became stability; after discharge, the  $\text{MnO}_2$  structure of EMD was changed, the production was reversible and could be recharged to  $\text{MnO}_2$  structure again which ensured the rechargeability of EMD.

**Key words:** Electrolytic manganese dioxide (EMD),  $\text{MgSO}_4$  electrolyte, Rechargeability