

纳米电极材料的制备及其电化学性质研究()

—微乳液中通氧气制备 MnO_2 及其性能

刘 玲 夏 熙*

(新疆大学应用化学所 乌鲁木齐 830046)

摘要 本文采用锰盐微乳液中通氧气法成功制备了超细粉末 MnO_2 , 对所得样品进行了化学分析, XRD, TEM 测试, 证明为 $\gamma\text{-MnO}_2$, 平均粒径在纳米级范围内. 再经恒电流放电, 循环伏安, 分形维数, 交流阻抗等测试, 发现在适当制备条件下所得纳米 MnO_2 具有良好的放电性能, 并对此作了初步的理论探讨.

关键词 微乳液法, 纳米微粒, MnO_2 , 电化学活性

当前纳米 MnO_2 制备仅限于溶胶法^[1], 溶胶凝胶法^[2~4]. 而微乳法有其特殊的结构, 乃将金属盐溶解在油相, 被表面活性剂包围着的水核中, 在水核中发生化学反应所产生的微粒可以十分微小, 而且也比较均匀. 本文用微乳液中通氧气法首次成功地制备出了纳米 MnO_2 , 并对其电化学性能做了研究.

1 实验方法

1.1 样品的制备

微乳液体系采用正己醇/ Triton X-100 (简称为 TX-100)/ 环己烷/ 水溶液^[5]. 先将正己醇和 TX-100 以 3:2 (重量比) 配制, 再加入环己烷, 比例为正己醇/ TX-100/ 环己烷 = 1:5 (体积比), 搅拌充分, 将锰盐溶液与其混合, 使锰盐增溶于微乳液体系中, 滴加氨水, 形成透明稳定的 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 微乳液体系, 再通氧气, 使之形成 MnO_2 , 然后用丙酮使沉淀分离, 超速离心, 分别用丙酮和水反复清洗, 90℃ 恒温十几小时, 然后于 300℃ 下灼烧 24 h, 所得样品记为 A.

取 A 样 1 份, 用 1:9 H_2SO_4 (体积比) 于 90℃ 下处理 1 h, 分离, 用蒸馏水洗至中性, 90℃ 干燥十几小时, 所得样品记为 B.

取 A 样品 1 份, 650~700℃ 下灼烧 5 h, 然后用 1:9 H_2SO_4 (体积比) 于 90℃ 下处理 1 h, 分离, 用蒸馏水洗至中性, 90℃ 干燥十几个小时, 所得样品记为 C.

1.2 X 射线衍射分析

日本理学 D/MAX-A 型 XRD 仪, 电压 35 kV, 电流 20 mA, 扫速 2°/min. 将实验所得 XRD 图中的最强峰宽化后, 与 SiO_2 标准谱图进行比较, 用 Scherrer 公式计算平均粒径 (D_{hkl}).

本文 1997-10-13 收到, 1998-01-13 收到修改稿

* 通讯联系人

1.3 样品成分分析

用硫酸亚铁法^[6]测各样品中 Mn 的含量, MnO_2 含量及 MnO_x 的 x 值。

1.4 电镜实验

将样品置于乙醇中,通过超声波分散取样.用日本电子公司 1200-EX 型透射电镜拍片。

1.5 恒电流放电实验

模拟电池采用三电极结构,用恒电流放电测试系统测试.研究电极:将 80 mg 样品, 20 mg 石墨, 10 mg 乙炔黑,用玛瑙研钵混合均匀后压成片状,装入电池模具,滴加电液平衡.辅助电极:将 80 mm 长的铂丝绕成螺旋状.参比电极: Hg/HgO 电极. 9 mol/L KOH 溶液作电解液.所用仪器为电化学常规仪器。

1.6 循环伏安实验

仪器为 M660 Electrochemical Workstation. 研究电极:与上节同.扫描范围从 +0.4 ~ -1.0 V,扫描速度 1 mV/s,用 Chi660 软件自动记录。

1.7 分形维数^[7]

研究电极同上,用 Chi660 电化学工作站及软件系统测阻抗,采集数据并进行处理, $|\ln|Z|$ 与 $|\ln|W|$ 呈线性关系,斜率为 (恒相位角元),与分形维数 (D_f) 有如下关系: $D_f = 3 -$ 。

2 实验结果与讨论

2.1 样品的成份分析

表 1 微乳液通氧制备 MnO_2 样品的化学分析结果

Tab.1 Chemical analysis data of the MnO_2 samples synthesized by microemulsion method

样品	Mn/ % *	MnO_2 / % *	$x(\text{MnO}_x)$
A	65.8	80.8	1.9
B	59.4	90.8	2.0
C	59.8	92.1	2.0

* 相对于样品总量的 %

表 1 列出上述各样品的化学分析结果,可看出, A 样中 MnO_2 含量最低,而含 Mn 量却高,表

明样品中含有一定量的 $\text{Mn}()$ 和 $\text{Mn}()$,并未氧化为 $\text{Mn}()$ 。酸化处理后 B 样的 MnO_2 含量增大是由于部分低价 Mn 通过 $\text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{MnO}_2 + \text{MnSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ 反应被转化为 $\text{Mn}()$,部分 $\text{Mn}()$ 在酸化后及后处理时被洗去,而 C 样则由于在 650 ~ 700 °C 下灼烧,除去了更多的杂质,此际部分 $\text{Mn}()$ 以及部分 MnO_2 均可形成 Mn_2O_3 ,再于热硫酸作用下按上式生成 $\gamma\text{-MnO}_2$,即所谓的晶型重整.作为电池的正极材料应是 $\gamma\text{-MnO}_2$.因此可判断, B, C 的性能要优于 A。

2.2 XRD 分析结果

图 1 示出上述各样品的 XRD 分析结果.由图可见 B, C 两个样品的 XRD 谱很相似,出现

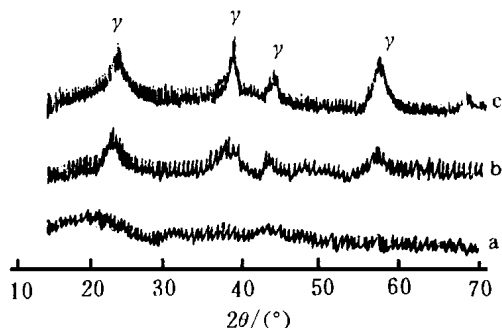


图 1 MnO_2 样品的 XRD 谱图

Fig.1 XRD pattern of the MnO_2 samples synthesized by microemulsion method

a) Sample A, b) Sample B, c) Sample C

四个特征峰,峰位在 22.5° , 37.5° , 42.5° 及 56.8° 处,说明主晶相为 $\gamma\text{-MnO}_2$. 且 C 样峰更强,而灼烧酸处理后晶型发生了重整. 但 A 样未出现特征峰,这可能是由于该样品尚未形成晶相(即非晶态)所致.

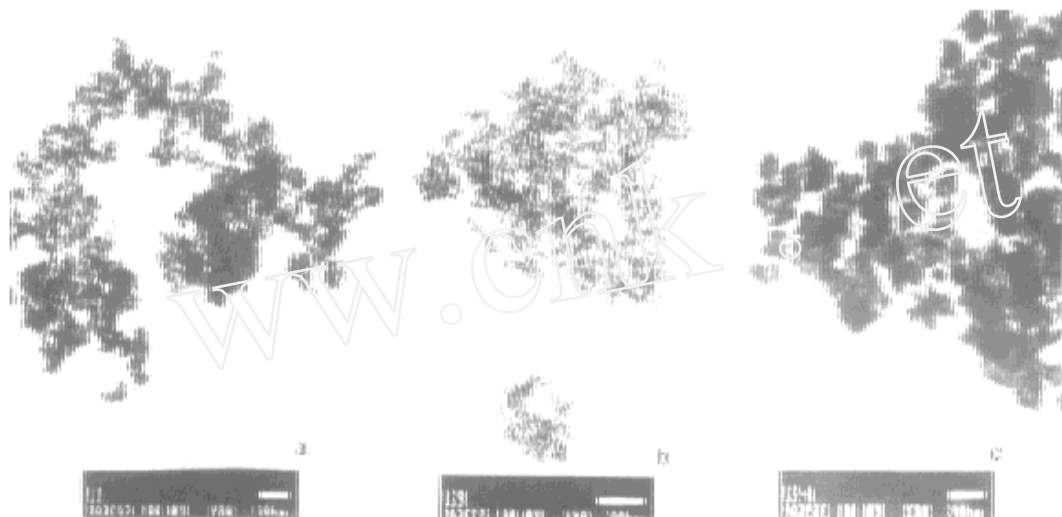


图 2 微乳液通气法制得的 MnO_2 样品 TEM 照片

Fig. 2 TEM photos of the MnO_2 samples synthesized by microemulsion method

a) Sample A, b) Sample B, c) Sample C

2.3 透射电镜分析

图 2 示出上述各样品的透射电镜分析,由图 2 可见, A 样为球形颗粒,有少量针状物,分布均匀,颗粒为 5 nm 左右,形成圆形链状. 而 B 样为枝状,平均粒径约为 50 nm,也形成圆形链状. C 样则为不规则的结晶,颗粒有所增大,但仍属于纳米级. B 样为酸化处理后的样品,在水溶液中进行转型时,粒子长大. C 样在高温灼烧中粒子彼此粘结有所长大. 粒子大小顺序与用 Scherrer 公式计算结果一致. 见表 2 所示,图中所示的粒径大于计算值,这是团聚所致.

表 2 微乳液通气法制备 MnO_2 样品的平均粒径 D/nm

Tab. 2 Average grain size (D) of samples

样品	A	B	C
D/nm	8.63	12.67	15.60

2.4 纳米 MnO_2 样品的电化学性能

为了比较,我们同时研究了 I. C. No. 1-EMD(为国际 MnO_2 标样第一号——电解 MnO_2 , 粒径主要在微米级,下简称 S 样), A, B 和 C(vs Hg/HgO) 的放电行为. 图 3 为四种样品的恒电流放电曲线,放电电流为 $I = 7.5 \text{ mA}/80 \text{ mg}$ (活性物质). 不同放电电位下的放电时间(min)见表 3. 由表 3 和图 3 可见, A 样放

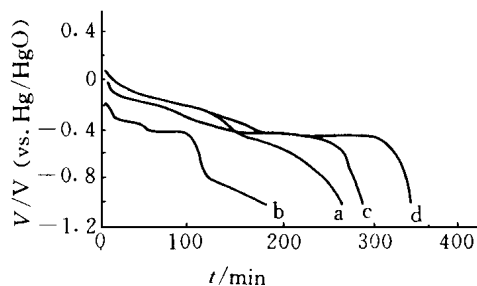


图 3 样品在 $I = 7.5 \text{ mA}$ 下恒电流放电曲线

Fig. 3 Galvanostatic discharge curves of samples ($I = 7.5 \text{ mA}$). a) Sample A, b) Sample B, c) Sample C

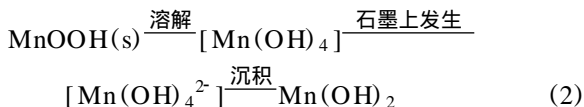
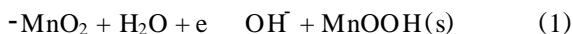
电性能最差,开路电位也低.开路电位低,是因为 Mn()和 Mn()含量较多之故.

表3 样品在不同电位下的放电时间(min)

Tab.3 Discharge time (min) at different cut off voltage of samples

样品	截止电位/ V (vs Hg/ HgO)						
	- 0.2	- 0.4	- 0.45	- 0.5	- 0.6	- 0.8	- 1.0
S	102	139	158	184	210	221	273
A	8	87	100	105	110	120	177
B	72	139	224	248	258	269	289
C	108	170	290	310	318	328	334

B 样和 C 样放电曲线很相似,都是从开路电压缓慢降至 - 0.4 V,在 - 0.4 V 出现一个平台,放至 - 0.45 V 时电压迅速降落,只是两个样品间存在一定的电位差,故 C 样优于 B 样.但从放电机理看,两者却是一样, - 0.4 V 之前为均相还原过程, - 0.4 V 之后为异相还原过程,表明放电过程中涉及到二种质子扩散过程.目前公认 MnO₂ 的放电经历为二步:



张虹等^[8]认为:当 $x > 1.75$ 时,质子以 A type 方式填入 $[1 \times 2]$ 隧道中.当 $1.6 < x < 1.75$ 时,质子以 B type 方式填充在 $[1 \times 2]$ 隧道中. C 样对应的正是质子的 B type 方式填充在 $[1 \times 2]$ 隧道中.该平台很长,纳米粒子表面积很大,而 S 样的平台很短,因此从放电曲线来看, C 样放电性能最好,同是放至 - 0.45 V, C 样比 S 样提高了 83.5 %, B 样也比 S 样提高了 41.8 %.

图4是各种试样的循环伏安图.可以看出第一循环中, B 的电流峰峰位与 C 样很相似,但电流小于 C 样,由此也可以说明 C 的放电性能最好.比较图 4-1 和图 4-3 可以看出, C 样与 S 样的循环行为略有不同,第一次循环时, C 样出现了两个还原峰, - 0.35 V 的还原峰峰位与 S 一致,还原电流 30 mA,几乎是 S 的两倍,对应的反应为: $-\text{MnO}_2 \rightarrow -\text{MnOOH}$, 第二个

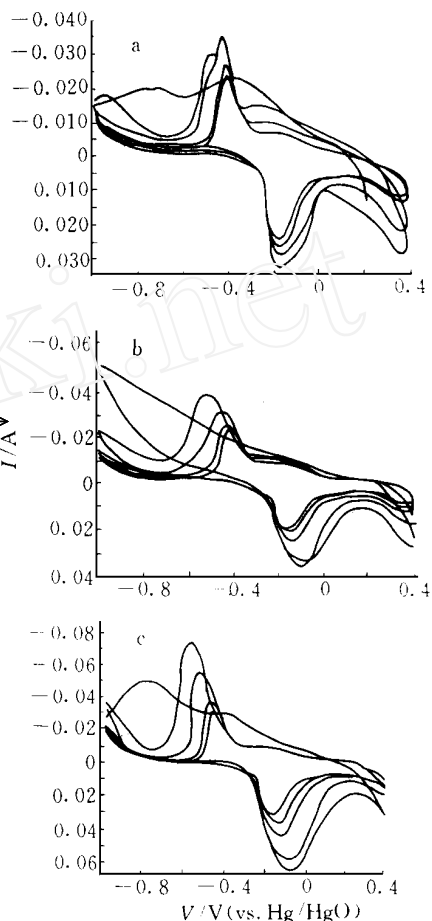


图4 样品的循环伏安图

Fig. 4 The cyclic voltammography of samples

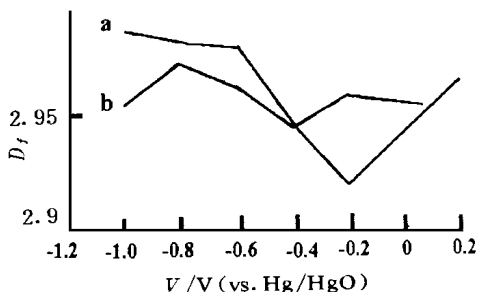


图5 不同电位下的分形维数(Df)

Fig. 5 Fractal dimension at different potential of samples. a) Sample S, b) Sample C

还原峰出现在 -0.8 V , 比 S 的第二个还原峰 (-0.65 V) 负移了 0.15 V , 对应的反应为 $\text{MnOOH} \rightarrow \text{Mn}(\text{OH})_2$, 还原电流 50 mA , 约为 S 的一倍, 从还原电流来看, 可估计该方向的放电容量也比 S 的大了一倍, MnO_2 的利用率远大于 S 样, 这与放电数据相吻合. 氧化峰一个出现在 -0.1 V 左右, 比 S 样的氧化峰 -0.17 V 左右有所正移, 对应于 MnOOH 氧化成 $\beta\text{-MnO}_2$ 的峰值电流峰.

从以上可以看出, C 样的放电性能优于 S 样是由于放电机理不同, 这从分形维数^[7]的测量得到验证, 如图 5 所示. 图中显示 S 和 C 样在不同放电电位下的分维值. S 随着电位降低, 分维值先减小再增大, 在 -0.2 V 时分维值最小, 而在 -0.2 V 对应的是 S 的第一步反应, 见式 (1). 此时晶格只发生膨胀, 但未破裂, 故分维值最小, 接着, 晶格破裂, 部分进入第二步反应, 见式 (2), 体系中 Mn^{4+} , O^{2-} , Mn^{3+} , OH^- 的含量变化较大, 无序性增加, 分维值也增大. 而 C 样随着电位降低, 分维值变化不大, 然后减小, 再缓慢增大, 最后有所减小, 在 -0.2 V 分维值没有多少变化, 说明 C 样晶格变化不大, 质子, 电子的扩散并未影响 MnO_2 的晶格的破裂. 在 -0.4 V 时分维值最小, 质子, 电子以 Type B 方式填入 $[1 \times 2]$ 隧道中, 在此时才终止晶格破裂, 分维值大, 体系中离子种类和含量变化大, 完全生成 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 后分维值有所减小, 无序性减小, 是由于 $\text{Mn}(\text{OH})_4^{2-}(\text{aq}) \rightarrow \text{Mn}(\text{OH})_2(\text{s})$ 成为晶体所致.

3 结 论

综上所述, 结论如下:

1) 制备纳米级 MnO_2 与烧结温度关系极大, 温度过低, 杂质不易除去, $\text{Mn}(\text{O})$ 难以安全氧化成 MnO_2 , 如 A 样, 尽管所得的粒子仅几个纳米范围, 由于 MnO_2 含量低, $\text{Mn}(\text{O})$ 和 $\text{Mn}(\text{O})$ 含量高, 因而开路电位低, 异常大的晶界电阻给传荷传质带来巨大阻力, 使其放电性能差.

2) 高温灼烧处理的样品, 杂质除去较彻底, 低价锰氧化成 MnO_2 较充分, 复经过酸化处理后, 晶型重整, 所得的 $\beta\text{-MnO}_2$ 粒子在几十个纳米范围, $\beta\text{-MnO}_2$ 含量高. 放电性能优于 S 样, 且适于大电流放电.

Studies on the Preparation of Nanophase Electrode Materials and Its Electrochemical Properties() —Performance of $\text{nm}^{\text{r}}\text{-MnO}_2$ Obtained by Microemulsion Method

Liu Ling Xia Xi *

(Department of Chemistry, Xinjiang University, Urumqi 830046)

Abstract A nanophase MnO_2 was synthesized using w/o microemulsion as reaction media, The most favorable experiment conditions for the preparation of $\text{nm}^{\text{r}}\text{-MnO}_2$ were researched. XRD, TEM, AC-impedance, cyclic voltammetry etc. examinations were used to characterize the

sample comparison with the classical MnO_2 (I. C. No. 1 EMD, electrolytic manganese dioxide). Sample shows that the crystal structure of the synthesized samples are mainly $\gamma\text{-MnO}_2$, with average particle size in the nanometer as shown by TEM. It was found that the discharge capacity of $\gamma\text{-MnO}_2$ obtained is significantly higher than that of the I. C. No. 1 EMD.

Key words Microemulsion process, Nanophase particle, MnO_2 , Electrochemical activity

References

- 1 王晓慧,王子忱,李熙等.超微粒 MnO_2 的合成.吉林大学学报(自然科学版),1992(1):99
- 2 Bach S, Henry M, Baffier N et al. Sol-Gel synthesis manganese oxides. J. Solid State Chem., 1990, 88(2): 325 ~ 333
- 3 Bach S, Pereira Ramos J P, Baffier N et al. Birnessite manganese dioxide synthesized via Sol-Gel process: A new rechargeable cathodic material for lithium batteries. Electrochim Acta, 1991, 36(10): 1595
- 4 门传玲,夏熙.纳米级电极材料制备与电化学性质研究()—溶胶-凝胶法制备纳米级 MnO_2 的性能. 电池, 1997, 27(5): 205
- 5 陈龙斌,甘礼华,岳天仪等.微乳液反应制备 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 超细粒子的研究. 物理化学学报, 1994, 10(8): 750
- 6 Kordesch 等编,夏熙等译,电池组(第一卷).轻工出版社,1981:396
- 7 郭源,刘玲,夏熙. The fractal behavior of manganese dioxide electrode in alkaline electrolyte. 电池, 1995, 25(4): 153 ~ 158
- 8 Zhang Hong, Xia Xi. Diffusion model and filling mechanism of proton in alkaline for MnO_2 . J. Electrochem. Soc. 1989, 136(10): 2771