

改性电解二氧化锰研究^①

袁国辉 褚德威 申日辉 潘宏伟 张翠芬*

(哈尔滨工业大学应用化学系 150001)

摘要 用电解法制备一种掺杂铋的改性二氧化锰材料(Bi-EMD)。通过X射线衍射及光电子能谱分析,Bi-EMD属于 γ - MnO_2 ,Bi以 Bi_2O_3 形式存在于改性材料中,且材料中Bi含量随电解时 Bi^{3+} 浓度增加而增加。当电解液中 Bi^{3+} 浓度为 $0.008 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,材料中Bi含量高达14.3%(重量百分比)。用Bi-EMD装配成AA型Zn/ MnO_2 试验电池。通过循环寿命实验,Bi-EMD表现出良好的可逆性。

关键词 电解二氧化锰,改性电极,可充性

自70年代以来,可充碱锰电池的研究集中在改善二氧化锰电极的可逆性问题上。其有关改性方法大体有物理改性法、化学改性法和电化学改性法三类。总的说来,都是添加某种化合物,使 MnO_2 电极耐过放能力增强^[1~6]。本文在改进电解 MnO_2 工艺基础上制备改性电解二氧化锰,使之适用于可充碱锰电池。

1 实验

1.1 改性电解二氧化锰的制备

电解槽为 5 dm^3 槽,两个碳电极作阴极,阳极为喷砂处理过的钛电极,置于两阴极中间。电解液含 MnSO_4 (浓度 $0.8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)和 H_2SO_4 (浓度 $0.7 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)。阳极电流密度 50 A/m^2 ,电解温度 $94 \pm 2^\circ\text{C}$ 。

以 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ 为添加剂,浓度分别为 $0.002 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $0.004 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $0.006 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $0.008 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。在上述电解条件下制备不同浓度添加剂的改性电解 MnO_2 ,电解时严格控制 MnSO_4 、 H_2SO_4 和添加剂的浓度。每隔两个小时排出1/3电解液,由高位槽补充新液。

1.2 改性电解 MnO_2 物化性能测试

改性材料中Bi含量 利用S-570扫描电镜和TN-5502 X射线能谱仪进行测定。

改性材料敲实密度 将过325目筛的改性材料放入5 mL试管中至1 mL处,敲击100次;再加改性材料至2.5 mL,再敲100次。由加入的净重和所占体积算得敲实密度。以上两项结果均见表1。

改性材料结构 利用日本理学电机株式会社D/max自动X射线衍射仪和美国PHI 5300型光电子能谱仪进行测试,结果见图1、图2。

① 本文1995-04-27收到,1995-06-22收到修改稿。

1.3 改性 MnO_2 电极及AA型 Zn/MnO_2 试验电池性能测试

改性 MnO_2 电极性能 称

取80 mg改性的Bi-EMD和20 mg胶体石墨,混合均匀后滴加适量PVA溶液调成粘稠状,涂抹在发泡镍极片上压成片状。对电极为镉电极,参比电极为 $9 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KOH}$ 的 Hg/HgO 电极。采用 $I_{\text{放}} = 2 \text{ mA}$ 恒流放电,终止电位为 -0.2 V (Vs Hg/HgO 电极,下同)充电时先以 $I_{\text{充}} = 5 \text{ mA}$ 恒流充电,当正极电位达到 $+0.44 \text{ V}$ 时改用 $V_{\text{充}} = 1.40 \text{ V}$ 恒压充电,总充电时间为5 h。测试结果如图3。

AA型 Zn/MnO_2 试验电池

性能 取5 g过325目筛的Bi-EMD材料加一定量的胶体石墨和乙炔黑,经调粉、涂覆、干燥、浸胶、干燥、滚压,制得 $92 \times 37 \text{ mm}^2$,厚 $0.64 \sim 0.66 \text{ mm}$ 的二氧化锰正极。负极采用粘接式锌电极,隔膜用聚乙烯接枝膜和尼龙无纺布复合膜,电解液为 KOH 、 LiOH 溶液。制成卷式AA型试验电池,采用正极限容。设计容量为500 mAh。电池的循环寿命以 0.25 C 恒流放电至终止电压 1.0 V ,再以 1.75 V 恒压充电10 h进行测试。

2 结果与讨论

如表1,改性材料中Bi含量随电解液中添加剂浓度的增加而增加。当电解液中 Bi^{3+} 浓度为 $0.008 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,Bi含量高达14.3%。样品的敲实密度也证实了上述规律。

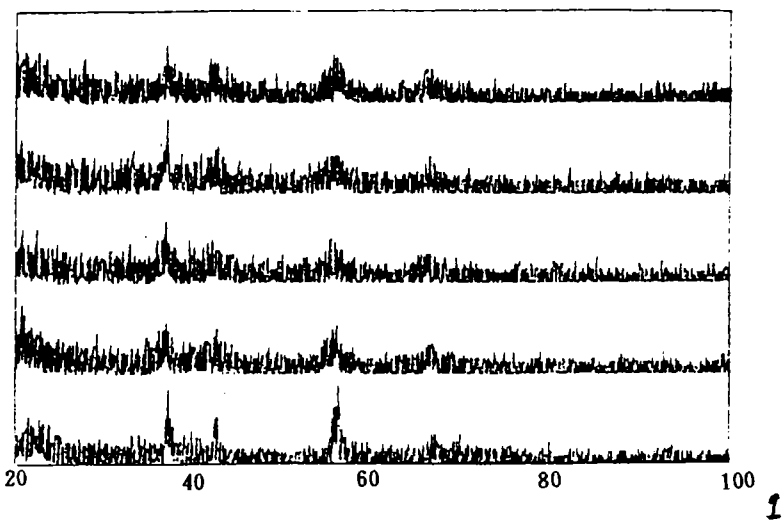


图1 不同改性的Bi-EMD与EMD的X射线衍射图

Fig. 1 XRD drawings of various Bi-EMD and EMD materials

Note: 0# indicates the market available EMD which wasn't modified, 1#, 2#, 3#, 4# indicate the modified Bi-EMD materials when the Bi^{3+} concentration in the electrolyte was $0.002 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $0.004 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $0.006 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $0.008 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ respectively.

1#, 4# in the Fig. 3. Fig. 4 indicate the same meaning.

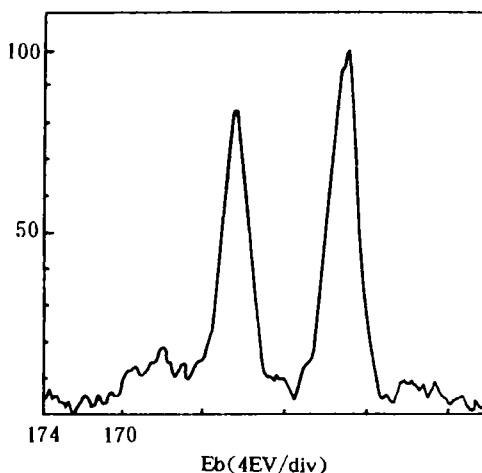


图2 电解液中 Bi^{3+} 浓度 $0.006 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时的Bi-EMD光电子能谱图

Fig. 2 XRD graphs of Bi-EMD, the concentration of Bi^{3+} in the electrolyte is $0.006 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

表1 改性材料的敲实密度及Bi含量

Tab. 1 Full compacted density of the modified material and content of Bi in Bi-EMD

电解液中添加剂浓度($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	0.002	0.004	0.006	0.008
改性材料的敲实密度(g/mL)	1.89	1.99	2.12	2.18
Bi-EMD 中Bi 含量(wt%)	5.4	8.5	9.9	14.3

又按图1,制备的改性材料当属 $\gamma\text{-MnO}_2$,但图中衍射峰较弥散,衍射强度低,这可能是由于所制的改性材料结晶度差、晶格缺陷多的缘故.此外,未检测出 Bi_2O_3 的衍射峰,Bi可能存在于 MnO_2 晶格中.

光电子能谱分析(图2)表明,Bi是以 Bi_2O_3 形式存在于改性材料中的.文献[7]认为电液中存在的少量 BiO^+ 可在阳极上氧化为不稳定的 Bi_2O_4 ,其氧化性较强,能缓慢地将 Mn^{2+} 氧化为 MnO_2 ,而本身则被还原为 Bi_2O_3 .

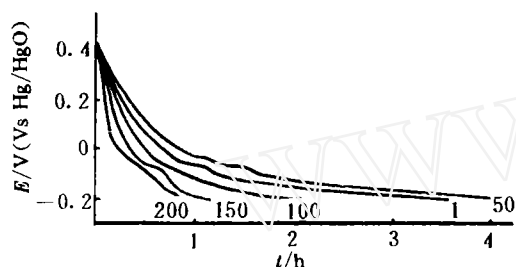


图3 4# Bi-EMD 电极的放电电压与放电时间曲线
(曲线上标明循环次数)

放电电流为 25 mA/g MnO_2

Fig. 3 The voltage of 4# Bi-EMD electrode as a function of discharge time and cycle number
(indicate on the curves)

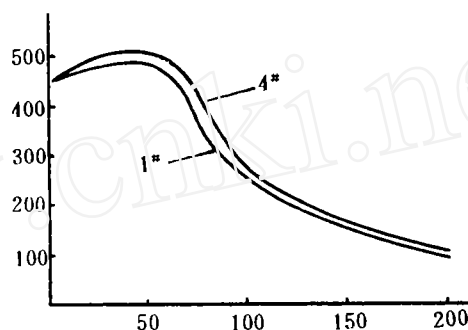


图4 1#、4# Bi-EMD 试验电池的放电容量与循环次数关系

Fig. 4 The discharge capacity of prototype batteries made with 1# and 4# Bi-EMDs vs cycle number

由图3和图4可知,在前50次循环中,电极及电池的放电容量均随循环次数的增加而增加.可能的原因是电极中部分“惰性” MnO_2 由于Bi的加入而逐渐被激活,同时Bi-EMD中的 Bi_2O_3 参与了电极反应^[7],并且由于同晶效应,抑制了 MnO_2 还原时 Mn_3O_4 的生成和积累,从而改善了电极的可充性,也提高了电池的放电容量.

图4及表2示出电池的放电容量随电解时电液中添加剂浓度的增加而增加,但差别不显著.实验中发现,添加剂浓度越高,越容易引起钛阳极钝化.本实验表明,添加剂浓度为 $0.008 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时制备的改性Bi-EMD放电性能最好.

表2 电解液中 Bi^{3+} 浓度对Bi-EMD电池放电容量的影响

Tab. 2 Relationship between the additive concentrations in the electrolyte and discharge capacity of various Bi-EMD batteries

电解液中添加 剂浓度 (mol · L ⁻¹)	放电容量 (mAh)					
	循环周次	1	50	100	150	200
0.002		450	491	249	151	93
0.004		450	495	254	154	96
0.006		451	500	260	160	100
0.008		452	508	263	164	105

3 结 论

1) 用电解法制备一种以 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ 为添加剂的改性电解二氧化锰(Bi-EMD)。本实验表明,电解液中 Bi^{3+} 浓度为 $0.008 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,Bi-EMD放电性能最佳。

2) 通过XRD和XPS分析,改性Bi-EMD属于 $\gamma\text{-MnO}_2$,并且Bi以 Bi_2O_3 形式存在于EMD中。

3) 实验表明,以Bi-EMD装配成AA型碱性Zn/MnO₂电池,Bi-EMD表现出良好的可逆性。

Study of the Modified Electrolytic Manganese Dioxide

Yuan Guohui Chu Dewei Shen Rihui Pan Hongwei Zhang Cuifen*

(Department of Applied Chemistry, Harbin Institute of Technology, Harbin, 150001)

Abstract A modified electrolytic manganese dioxide doped with Bi (Bi-EMD) was prepared and examined by XRD and XPS. It is predominantly $\gamma\text{-MnO}_2$ and the Bi exists as Bi_2O_3 in the modified material. The content of Bi in Bi-EMDs increased with the increasement of Bi^{3+} concentration in electrolyte, and reached 14.3 (wt)% from the bath of $0.008 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Bi}^{3+}$ used. Some Zn/Bi-EMD prototype batteries of AA size were assembled, and which cycle life tests showed that the Bi-EMD has better reversibility.

Key words Electrolytic manganese dioxide, Modified electrode, Rechargeability

References

- 1 夏熙. 可充碱锰电池发展与展望. 电池, 1994, 24(2): 78
- 2 Prabhakar Rethinaraj J, et al. Preparation and properties of electrolytic manganese dioxide. *J. Power Sources*, 1993, 42: 335
- 3 张胜利等. 碱液中的改性二氧化锰的可逆性. 电池, 1993, 23(3): 116
- 4 Dieciuch M A. Rechargeable cells with modified MnO_2 cathodes. *J. Electrochem Soc*, 1988, 135: 2415
- 5 Wroblowa H S. Rechargeable manganese dioxide electrodes. *J. Electroanal Chem*, 1987, 238: 94
- 6 Roberge P R. Rechargeable manganese dioxide electrodes. *J. Power Sources*, 1991, 34: 233
- 7 舒东, 夏熙. 改性电解锰制备及可充性研究. 电池, 1993, 23(2): 51

www.cnki.net