

2006-08-28

Electrochemical Behavior of Electrolytic Manganese Dioxide in MgSO₄ Solution

Dan-mei YU

Yu-jun SI

Chang-guo CHEN

Yu-ping LIU

Yan LIU

Recommended Citation

Dan-mei YU, Yu-jun SI, Chang-guo CHEN, Yu-ping LIU, Yan LIU. Electrochemical Behavior of Electrolytic Manganese Dioxide in MgSO₄ Solution[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2006 , 12(3): 341-344.

DOI: 10.61558/2993-074X.1750

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol12/iss3/22>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

文章编号: 1006-3471 (2006) 03-0341-004

电解二氧化锰在 $MgSO_4$ 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)

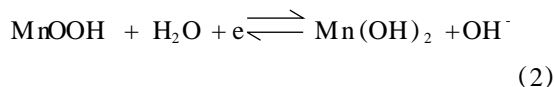
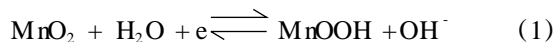
摘要: 应用循环伏安法、恒流充放电、X射线衍射研究了电解二氧化锰在 $MgSO_4$ 溶液中的可充性和充放电过程晶体结构的变化. 结果表明: 电解二氧化锰具有一定的电化学循环性能; 经过初始几次充放电循环后, 达到稳定状态; 充放电过程电解二氧化锰的 MnO_2 晶体结构可逆地发生变化, 保证了电解二氧化锰的可充性.

关键词: 电解二氧化锰; 可充性; $MgSO_4$ 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、电化学反应性好、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 NH_4Cl (Leclanché 电池)、 $ZnCl_2$ 和 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 $0.35e/Mn$ 时才具有有限的可充性, 当放电深度大于 $0.5e/Mn$ 时, 反应的可逆性遭到破坏而失去可充性^[1]. 李伟善等^[2-3]指出, 在传统的 Leclanché 电池中, NH_4^+ 离子的存在使得 MnO_2 电极放电后不可再充电, 因为再充电后 MnO_2 颗粒的表面会生成难溶性氨络盐, 阻碍质子的通过. 关于 EMD (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^[4,5]:



以上第 1 步是异相固态反应, $MnOOH$ 逆反应 (氧化) 后, 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 $Mn(OH)_2$ 不能再氧化成 $MnOOH$, 而是生成 Mn_2O_3 , 这 Mn_2O_3 也不能氧化回 MnO_2 , 可见 MnO_2 只有在 1 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^[5]、Binder^[6-7] 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^[8,9]. Ghaemi 等^[10] 的最新研究则表明, 对 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 $1.2 \text{ mol/L } MgSO_4$ 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 CHI660A 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 $CuK\alpha$ 靶, 管压 40 kV , 管流 30 mA , 扫描速率 $1^\circ/\text{min}$

收稿日期: 2005-12-30, 修订日期: 2006-03-01 * 通讯作者, E-mail: cgchen@cqu.edu.cn

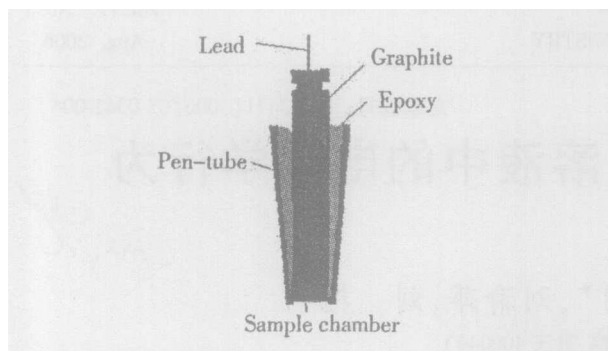


图 1 EMD 电极集流模具示意

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 MgSO₄ 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。

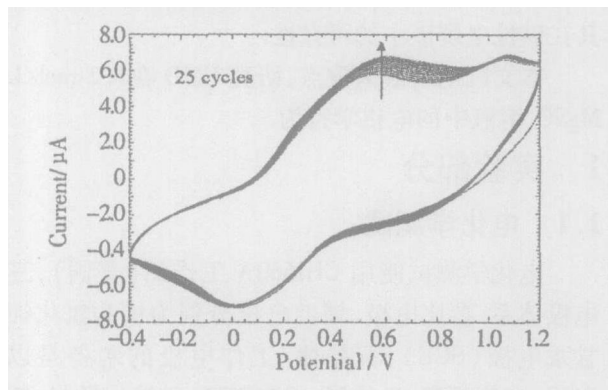


图 2 EMD 在 MgSO₄ 溶液中的循环伏安曲线

Fig 2 Cyclic Voltammogram of EMD in MgSO₄ solution

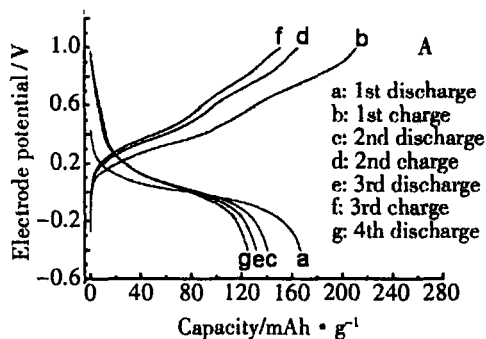


图 3 EMD 在 MgSO₄ 溶液中恒流充放电行为 (A) 及其循环特性 (B)

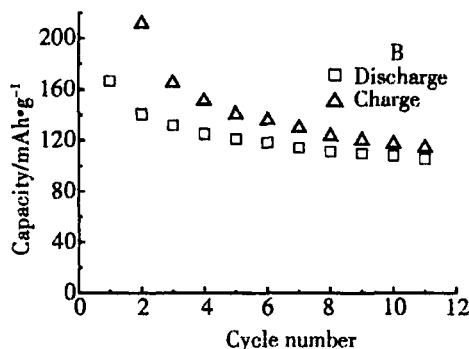
Fig 3 Galvanostatic charge/discharge behavior (A) and cyclic characteristics (B) of the EMD in MgSO₄

由于在这一电解液体系中,同时有 Mg²⁺ 和 H⁺ 存在, Mg²⁺ 的电荷密度大,溶液中的 Mg²⁺ 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 H⁺ 困难,故在 MnO₂ 晶格中起电荷传递作用的仍是 H⁺。据此推断,图 2 中与 0.0 V 处还原峰对应的当是 H⁺ 嵌入 MnO₂ 晶格的过程,并伴随 Mn() Mn() 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 H⁺ 的脱出和 Mn() Mn() 的转化。此外氧化峰较还原峰宽也表明该过程中 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 MgSO₄ 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 MgSO₄ 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/cm²) 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 MgSO₄ 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 H⁺ 嵌入 MnO₂ 晶格内部,在 MnO₂ 表面



将出现 OH^- 局部过剩并与 Mg^{2+} 结合生成 $Mg(OH)_2$ 沉淀沉积于 MnO_2 表面,给后续的 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 $-0.4 V$ 、再分别充电到 $0.6 V$ 、 $1.0 V$ 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 $\gamma-MnO_2$, 22° 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 $0.6 V$ 时,则 56° 处的主峰不完整,继续充电到 $1.0 V$ 后,显示其 $\gamma-MnO_2$ 晶型完整. XRD 物相分析说明了 EMD 的可充性依据是 $\gamma-MnO_2$ 的晶型可逆转化.

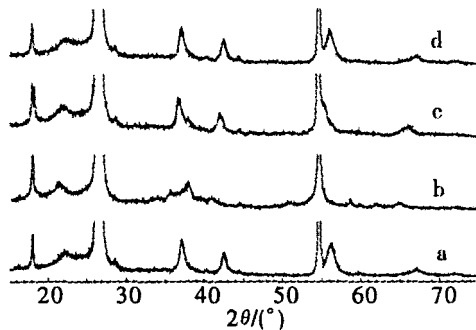


图 4 EMD 充放电前后的 XRD 图

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

3 结 论

EMD 在 $MgSO_4$ 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 $\gamma-MnO_2$ 晶型的可逆转化,充放电过程中在 MnO_2 晶格中起电荷传递作用的是 H^+ ,但充电时 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 $ZnCl_2$ 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 NH_4^+ solution [J]. *Chemistry Bulletin (in Chinese)*, 1996, 2: 39 ~ 41.
- [4] Chabre Y, Pannetier J. Structural and electrochemical properties of the proton/ $\gamma-MnO_2$ system [J]. *Prog Solid State Chem.*, 1995, 23: 1 ~ 13.
- [5] Klo 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 MnO_2 by doping 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 MnO_2 [J]. *J. Power Sources*, 2005, 141: 340 ~ 350.

Electrochemical Behavior of Electrolytic Manganese Dioxide in $MgSO_4$ Solution

YU Dan-mei, SI Yu-jun, CHEN Chang-guo^{*}, 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 $MgSO_4$ 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 MnO_2 structure of EMD was changed, the production was reversible and could be recharged to MnO_2 structure again which ensured the rechargeability of EMD.

Key words: Electrolytic manganese dioxide (EMD), $MgSO_4$ electrolyte, Rechargeability