

2007-05-28

## Modification of Electrolytic Manganese Dioxide

Shu-rong DING

Xin-hai LI

Zhi-xing WANG

Hua-jun GUO

---

### Recommended Citation

Shu-rong DING, Xin-hai LI, Zhi-xing WANG, Hua-jun GUO. Modification of Electrolytic Manganese Dioxide[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2007 , 13(2): 165-170.

DOI: 10.61558/2993-074X.1801

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol13/iss2/11>

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.

# 电解二氧化锰的改性研究

丁淑荣,李新海\*,王志兴,郭华军

(中南大学 冶金科学与工程学院,湖南 长沙 410083)

**摘要:** 应用液相表面处理法在电解二氧化锰表面包覆一层化学二氧化锰与铋的氧化物,形成 EMD/CMD-Bi 复合物. X 射线衍射分析和扫描电镜显示,改性后的二氧化锰仍然保持 EMD 的  $\gamma$ - $\text{MnO}_2$  晶型,表面明显包覆了一层絮状物质,表面孔状结构增多. 电化学测试表明,以改性后的二氧化锰作电极,其 CV 扫描第 2 电子还原峰电流约增大了 1.5 倍,电极放电容量和倍率性能显著提高,在截止电压为  $-0.8 \text{ V}$  (vs.  $\text{HgO}/\text{Hg}$  电极) 和电流密度分别为  $30.8 \text{ mA/g}$  和  $102.7 \text{ mA/g}$  条件下,放电容量较改性前的各提高了 40.8% 和 78.3%.

**关键词:** 改性二氧化锰; 二氧化锰铋复合物; 表面改性

**中图分类号:** TM 911

**文献标识码:** A

碱性锌锰电池自 20 世纪 60 年代商品化以来,就以其工艺简单、电化学性能平稳、耐漏性好等优势在民用一次电池领域占据了绝对优势<sup>[1]</sup>. 电解二氧化锰(EMD)是公认的最适合用作碱锰电池正极的活性物质,而二氧化锰电极的性能则是决定了整个碱锰电池的电化学性能,但其缺点是倍率性能较差,而且大多数情况下只能利用其第 1 电子放电反应<sup>[2]</sup>. 国内外众多研究者借助对二氧化锰材料的改性<sup>[3-4]</sup>、二氧化锰电极的掺杂<sup>[5-6]</sup>以及配方的优化<sup>[7-8]</sup>等途径来提高碱锰电池的电化学性能,但大多是注重电池的循环性能,而针对二氧化锰电极的一次放电性能的研究却较少.

本文应用液相表面处理的方法,在电解二氧化锰表面包覆一层  $\text{MnO}_2$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合物,考察表面形貌和掺杂改性对电解二氧化锰电化学性能的影响,以期改善电解二氧化锰的倍率性能和提高其放电容量.

## 1 实验

### 1.1 EMD/CMD-Bi 复合物的制备及表征

按计量比溶解一定质量的硫酸锰、过硫酸钠、硝酸铋于去离子水,再于此混合溶液加入一定质量球磨过的电解二氧化锰粉末,控制混合体系电解二

氧化锰与硫酸锰的摩尔比为 9:1, Mn/Bi 摩尔比为 15~30. 经搅拌 1 h 后,在 65℃ 恒温水浴下反应 6~8 h,反应过程控制体系的 pH 值 10 左右,反应完后将产物洗涤至中性,80℃ 真空干燥 12 h 后得到样品.

样品的物相分析使用 Rigaku D / max 2550 VB<sup>+</sup> 18 kV 转靶 X 射线衍射仪(日本), CuK $\alpha$  辐射, 40kV, 300mA, 步宽 0.02°, 扫描速率 4.5°/min, 扫描范围  $2\theta$  为 10°~90°.

### 1.2 二氧化锰电极电化学性能测试

#### 1) 恒流放电

将 360 mg 上述二氧化锰样品与 40 mg 乙炔黑混合,加入 160 mg 10% 的 PTFE 乳液搅拌均匀,涂覆在压平的 Ni 网上,80℃ 真空干燥 24 h 后,冲成直径为 14 mm 的小圆片,在油压机上以 8 MPa 压力将圆片压成研究电极,每片的二氧化锰样品量约为 40 mg. 以 Ni 网为对电极, Hg/HgO 电极为参比电极, 40% KOH 溶液为电解液, 组装成三电极模拟电池,常温下静置 24 h 后,用 Land 电池测试系统(武汉)以 30.8 mA/g 和 102.7 mA/g 电流密度恒流放电至  $-0.8 \text{ V}$ .

#### 2) 循环伏安测试

将 40 mg 上述二氧化锰粉末与 40mg 乙炔黑在

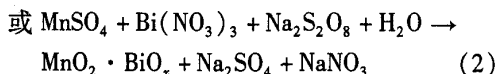
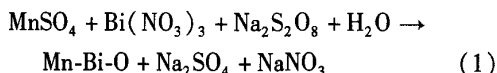
玛瑙研钵中混合均匀,按 1) 所述方法制成研究电极,并组装成三电极系统,静置平衡 24h 后,用 CHI660 电化学工作站(上海辰华)作循环伏安测试,扫描电势区间  $-0.8 \sim 0.4$  V,扫描速率  $0.5$  mV/s,循环一周。

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品的物相分析与形貌特征

电解二氧化锰(EMD)与化学二氧化锰(CMD)的电化学性能有较大差别<sup>[9]</sup>。一般而言,由电解二氧化锰制成的电池短路电流大、负荷电压高,适用于重负荷连续放电,而化学二氧化锰的电阻较大,短路电流和负荷电压较低,但放电容量较高,电压恢复能力强,适用于轻负荷间歇放电。结构上,电解二氧化锰具有良好的  $\gamma$ - $\text{MnO}_2$  晶型,而化学二氧化锰则依其制备工艺而异,其晶型大部分为  $\gamma$ - $\text{MnO}_2$ ,也有少量是  $\beta$ - $\text{MnO}_2$ 。就颗粒形貌而言,电解二氧化锰为参差不齐的尖锐棱角颗粒,而化学二氧化锰一般呈现出“云状”颗粒,化学二氧化锰平均粒径比电解二氧化锰小,比表面积比电解二氧化锰大,内部孔隙率也比电解二氧化锰大。

为了提高电解二氧化锰表面的反应活性,本研究先将 EMD 球磨,得到粒度约为  $20\mu\text{m}$  的细粒二氧化锰,另外再用液相表面处理的方法,于水溶液中以过硫酸钠氧化硫酸锰,并将制得的化学二氧化锰沉积在电解二氧化锰表面,同时加入硝酸铋以  $\text{Mn-Bi-O}$  化合物或铋氧化物  $\text{BiO}_x$  的形式包覆在电解二氧化锰表面,得到改性的电解二氧化锰 EMD/CMD-Bi 复合物。反应式如下所示:



电解二氧化锰作为改性基体同时起到晶核的作用,在适当的反应条件下,沉积在其表面的化学二氧化锰能够保持  $\gamma$ - $\text{MnO}_2$  结构<sup>[10-11]</sup>。况且化学二氧化锰因其颗粒小,比表面积大,也能增加电解二氧化锰表面的电化学反应界面,同时铋以  $\text{Mn-Bi}$  复合物或  $\text{Bi}$  化合物的形式均匀沉积在它的表面,更有利于提高电解二氧化锰的放电容量<sup>[12-14]</sup>。

图 1 为电解二氧化锰及其改性后的 XRD 图谱。由图可见,改性后的二氧化锰仍然保持  $\gamma$ - $\text{MnO}_2$  晶型,衍射图谱中出现少量杂峰(见图中箭头所

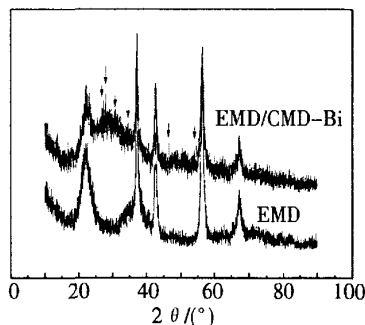


图 1 电解二氧化锰 EMD 与改性后的 EMD/CMD-Bi 的 XRD 图谱,图中箭头所指衍射峰表示由 Bi 化合物引起的杂峰

Fig. 1 XRD profiles of the modified EMD/CMD-Bi and electrolytic manganese dioxide. The arrows show the additional diffraction peaks brought by Bi compound

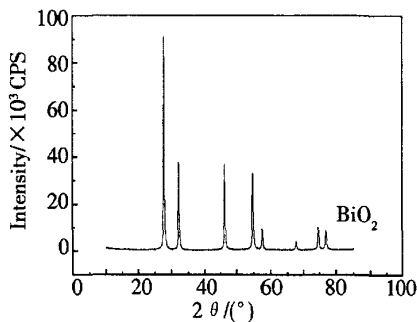


图 2 按实验 1.1 方法,不加 EMD 和  $\text{MnSO}_4$  制备的  $\text{BiO}_2$  样品 XRD 图谱

Fig. 2 XRD profiles of the  $\text{BiO}_2$  prepared as experiment 1.1 stated without EMD and  $\text{MnSO}_4$

指),这表明包覆在电解二氧化锰表面上的少量化学二氧化锰也具有  $\gamma$ - $\text{MnO}_2$  晶型结构,且  $\text{Bi}$  的引入没有改变它的晶型结构。图中的杂峰是  $\text{Bi}$  化合物引入引起的,从上述的反应分析来看,这可能是形成了  $\text{Mn-Bi-O}$  复合物(式(1)),也有可能是  $\text{Bi}$  的氧化物如  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{BiO}_2$ (式(2))。图中虽然出现  $2\theta$  为  $27.920^\circ$  和  $27.300^\circ$  的衍射峰,接近于  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  的两个特征峰( $28.009^\circ$  和  $27.386^\circ$ ),但图谱中没有显示  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  的其他特征峰(如  $25.757^\circ$ 、 $26.905^\circ$  和  $33.228^\circ$ ),可见此处的铋化合物必非  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,这与文献[15]报道相吻合。仔细对比图谱,发现在  $32.290^\circ$ 、 $46.310^\circ$  和  $54.960^\circ$  处均有明显不同于电

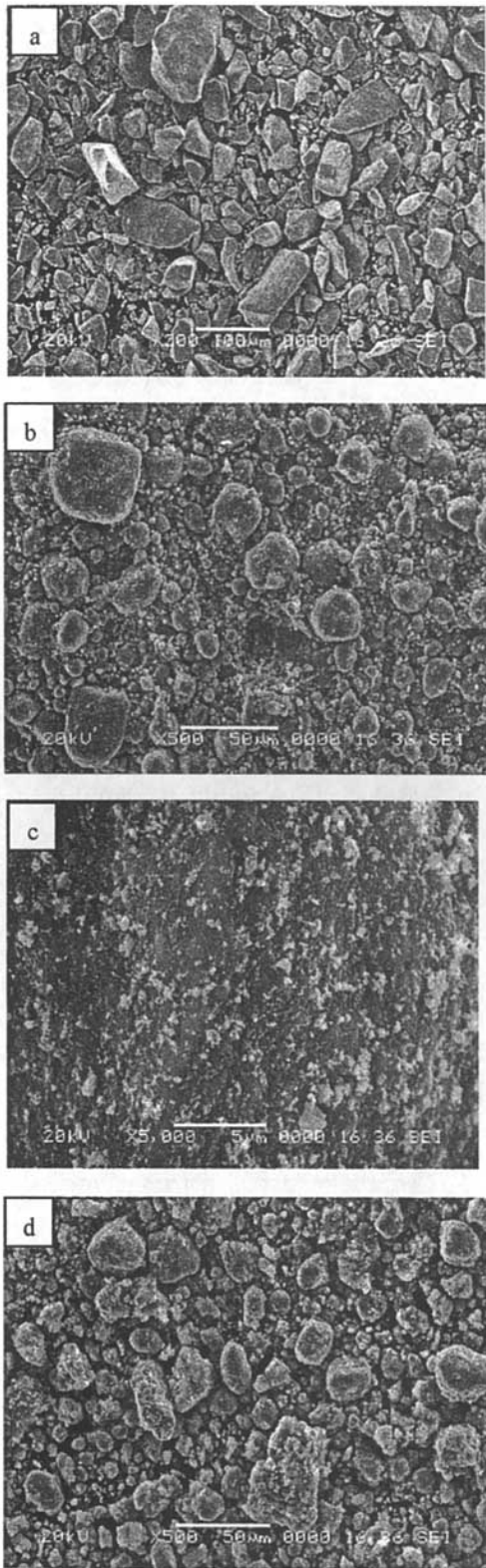


图 3 原始 EMD 与改性前后 EMD 的 SEM 图  
a) 原始 EMD × 200, b) 改性前 EMD × 500, c) 改  
性前 EMD × 5000, d) 改性后 EMD × 500, e) 改性  
后 EMD × 5000

Fig. 3 SEM images of the original EMD, unmodified  
EMD and modified EMD  
a) original EMD × 200, b) unmodified EMD ×  
500, c) unmodified EMD × 5000,  
d) modified EMD × 500, e) modified EMD ×  
5000

解二氧化锰的衍射峰,且其峰位和  $\text{BiO}_2$  的特征峰  $27.875^\circ$ 、 $32.303^\circ$ 、 $46.358^\circ$ 、 $54.931^\circ$  以及  $\text{Mn-Bi-O}$  复合物  $\text{Bi}_{7.72}\text{Mn}_{0.28}\text{O}_{12.14}$  的特征峰  $27.973^\circ$ 、 $32.753^\circ$ 、 $46.233^\circ$ 、 $55.585^\circ$  相当匹配,说明,生成的 Bi 化合物更有可能是  $\text{BiO}_2$  和  $\text{Mn-Bi-O}$  复合物.事实上,在如实验 1.1 所述的相同反应条件下,当体系中不加入电解二氧化锰和硫酸锰时,得到的 Bi 化合物正是  $\text{BiO}_2$ ,其 XRD 谱线如图 2 所示.据此作者认为,引入的铋乃以  $\text{Mn-Bi-O}$  复合物和  $\text{BiO}_2$  的形态共同存在.

图 3 分别示出未经球磨的(原始)EMD 和 EMD 改性前后的 SEM 表观形貌.如图可见,原始电解二氧化锰的颗粒为大小参差不齐的尖锐棱角形状(a);经球磨后,棱角消失,颗粒呈类球形,表面布满茸毛状的微小颗粒(b,c),而改性后的颗粒基本保持了类球形状,表面明显包覆了一层由化学二氧化锰和铋化合物细小颗粒组成的松散絮状物质(e,d),从而增大了改性后二氧化锰的真实表面积.较大的表面积可以增大反应活性表面,提高二氧化锰的吸液性能,这将有利于提高电解二氧化锰的大电流放电性能.

## 2.2 样品的电化学性能测试与表征

### 1) 恒流放电测试

电解二氧化锰具有优良的放电性能,其两电子反应的理论容量为 616 mAh/g,由于其第 2 电子容量通常只能在含有大量的导电剂和低于 1.0 V(相对于 Zn/ZnO/KOH 电极)小电流放电条件下才能放出,因此一般只能利用它的第 1 电子反应放电.若能促使二氧化锰电极充分发生第 2 电子反应,则将成倍提高该电极的放电总容量和放电性能.图 4 示出改性前后的电解二氧化锰电极的放电曲线.如图可见,改性后的二氧化锰电极,其放电性能明显优于改性前的:它在 -0.4 V 处的放电平台明显增长,意味着经改性之后该电极的第 2 电子容量得到更充分的利用,电极总容量较改性前增加了 40.8% (分别为 380 mAh/g 和 535 mAh/g);另一明显特征是在较大倍率(1/3 C)放电条件下,改性前的 EMD 的放电性能明显降低,并于 -0.1 V 以后急剧降低而且不出现 -0.4 V 放电平台,但改性后的 EMD 则变化不大(分别为 291mAh/g 和 519mAh/g).改性前后二氧化锰电极在 1/3 C 和 1/10 C 倍率下,放电容量分别减少了 23.4% 和 3.0%.

改性后二氧化锰电极性能改善的主要原因是该电极较高的比表面积和 Bi 的引入.高比表面积能使大量的电解液渗入二氧化锰的孔隙中,提高了离子迁移速率,降低放电过程的浓差极化,同时又因大幅度地增加了电极真实表面积,从而降低了电流密度,减小电化学极化. Bi 的引入生成了  $\text{MnO}_2\text{-Bi}$  复合物和  $\text{BiO}_2$ . Boden<sup>[16]</sup>、Qu<sup>[17]</sup> 以及 A. M. Kannan<sup>[18]</sup> 等的研究结果已表明, Bi 可以在充放电过程中与 Mn 形成 Mn-Bi 复合物以阻止惰性物质  $\text{Mn}_3\text{O}_4$

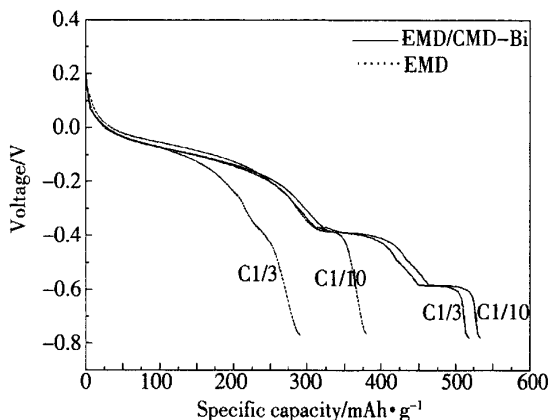


图 4 改性前后的 EMD 放电曲线图

Fig. 4 Discharge curves of the unmodified and modified EMD

的形成,同时 Bi 在二氧化锰的放电过程中起催化作用,降低二氧化锰第 2 电子转移的活化能,从而减小过电势,促进二氧化锰第 2 电子容量的放出.图中放电曲线 -0.4 V 处平台的延长正好支持了这一观点.均匀包覆在 EMD 表面上的 Mn-Bi 复合物及  $\text{BiO}_2$  在二氧化锰的整个放电区间都具有电化学活性,当放电至 -0.6 V 后,  $\text{Bi(III)}$  和  $\text{Bi(IV)}$  自身也被还原,因而此处出现了一个较长的放电平台.

### 2) 改性 EMD 放电机理研究

图 5 对比了改性前后的二氧化锰的循环伏安曲线.由图可见,经改性之后(b), EMD 的还原峰电流和氧化峰电流都明显增大,特别是处在 -0.4 ~ -0.5 V 之间的 R2 还原峰,其还原电流由 2 mA 增加到 5.5 mA,该处表征  $\text{Mn(III)} \rightarrow \text{Mn(II)}$  的还原,对应于图 4 -0.4 V 处的第 2 电子放电平台,这说明改性后的二氧化锰电极在这一电压范围内的电

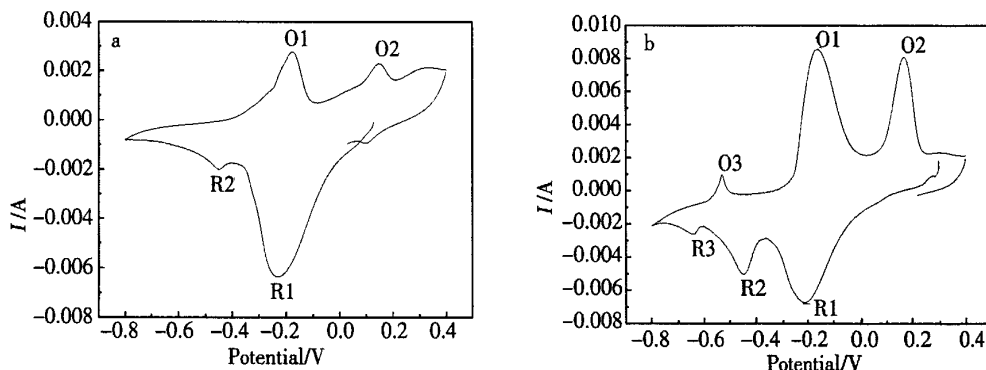


图 5 改性前(a)、后(b)电解二氧化锰循环伏安曲线

Fig. 5 Cyclic voltammetry curves of the unmodified(a) and modified(b) EMD

化学活性已经提高,表现出比电解二氧化锰更长的放电平台。Qu<sup>[17]</sup>等认为这是由 Mn(Ⅲ)与 Bi(Ⅲ)形成的 Mn(Ⅲ)-Bi(Ⅲ)复合物放电,还原成 Mn(Ⅱ)-Bi(Ⅲ)复合物的过程。Bi的作用就是加快 Mn(Ⅲ)溶解进而促使溶解了的 Mn(Ⅲ)还原成 Mn(OH)<sub>2</sub>,从而抑制电化学惰性物质 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>的形成。L. T. Yu<sup>[14]</sup>则提出了具体的分子反应模型,认为 Bi(Ⅲ)在 KOH 电解液中以 Bi<sub>6</sub>(OH)<sub>12</sub><sup>6+</sup>的形式存在,与 Mn(OH)<sub>6</sub><sup>3-</sup>、Mn(OH)<sub>4</sub><sup>2-</sup>离子脱水聚合形成 Mn-Bi 复合物,从而抑制了 Mn(OH)<sub>6</sub><sup>3-</sup>与 Mn(OH)<sub>6</sub><sup>3-</sup>、Mn(OH)<sub>6</sub><sup>3-</sup>与 Mn(OH)<sub>4</sub><sup>2-</sup>之间脱水聚合形成尖晶石型的电化学惰性物质 γ-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>。此外,在 -0.6 ~ -0.7V 电压范围内增加了一个 R3 还原峰,该处为 Bi(Ⅳ)或 Bi(Ⅲ)离子还原为金属铋,其对应的氧化峰为 O3,与文献[12]报道一致。

### 3 结 论

1)用液相化学修饰方法得到的改性电解二氧化锰样品有更规则的形貌和更多的孔状表面结构。

2)改性后的电解二氧化锰样品有更高的放电容量,表现在 -0.4V 放电平台增长和增加了一个 -0.6V 的放电平台,从而使总放电容量明显提高,这是因为 Bi 的引入促进了二氧化锰电极第 2 电子容量放出,同时自身在 -0.6V 处放电。

3)改性后的电解二氧化锰样品有更高的电化学活性,表现在 CV 扫描还原峰电流增大以及中倍率放电性能的改善。

4)改性电解二氧化锰结合了电解二氧化锰高电压、化学二氧化锰高比表面和 Bi 的掺杂改性的优点,更适合作为小电流放电条件下使用的碱性锌/二氧化锰电池的正极材料。

### 参考文献(References):

- [1] Kozawa A, XiaXi(夏熙). Manganese dioxide handbook [M]. Chengdu: Sichuan Science and Technology Press, 1994, 58.
- [2] McBreen J. The electrochemistry of β-MnO<sub>2</sub> and γ-MnO<sub>2</sub> in the alkaline electrolyte[J]. Electrochemical Acta, 1975, 20: 221-225.
- [3] Matsuki M, Sugawara M, Kozawa A. Codeposition of carbon materials in electrolytic manganese dioxide[J]. Progress in Batteries & Battery Materials, 1992, 11: 25.
- [4] Daud K Walanda, Geoffrey A Lawrance, Scott W Done. Hydrothermal MnO<sub>2</sub>: synthesis, structure, morphology and Discharge Performance [J]. J Power Sources, 2005, 139: 325-341.
- [5] Dzieciuch M A, Gupta N, Wroblowa H S. Rechargeable cells with modified MnO<sub>2</sub> cathodes[J]. J Electrochem Soc, 1988, 135: 2415.
- [6] Raghuvver V, Manthiram A. Effect of BaBiO<sub>3</sub> and Ba<sub>0.6</sub>K<sub>0.4</sub>BiO<sub>3</sub> additives on the rechargeability of manganese dioxide cathodes in alkaline cells[J]. Electrochemistry Communications, 2005, 7: 1329-1332.
- [7] Luo W F, Shelekhin A B, Sylvestre M. Battery cathode: WO, 200221615 [P]. 2002-03-14.
- [8] Kelsey G S, Chalilpoyil P, Trainer P D, et al. Alkaline cell with semisolid cathode: US, 6207322 [P]. 2001-03-27.
- [9] TAN Zhu-zhong(谭柱中), MEI Guang-gui(梅光贵), LI Wei-jian(李维健), et al. Metallurgy of manganese [M]. Changsha: Central South University Press, 2004. 402-501.
- [10] Welsh J Y. Manganese dioxide: US, 2956860 [P]. 1960-10-18.
- [11] Wang E I, Lin L, Bowen W L. Process for producing manganese dioxide: US, 5348726 [P]. 1994-09-20.
- [12] Bai L, Qu D Y, Conway B E, et al. Rechargeability of a Chemically Modified MnO<sub>2</sub>/Zn Battery System at Practically Favorable Power Levels [J]. J Electrochem. Soc, 1993, 140: 884-888.
- [13] Bode M, Cashet C, Bach S, et al. Rechargeability of MnO<sub>2</sub> in KOH Media Produced by Decomposition of Dissolved KMnO<sub>4</sub> and Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> Mixtures: I. Mn-Bi complexes[J]. J Electrochem Soc, 1997, 144: 792-801.
- [14] Yu L T. Rechargeability of MnO<sub>2</sub> in KOH Media Produced by Decomposition of Dissolved KMnO<sub>4</sub> and Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> Mixtures: II. A Reaction Viewpoint on the Role of Bi [J]. J Electrochem Soc, 1997, 144: 802-809.
- [15] Qu DeYang, Donald Diehl, Conway B E, et al. Development of high-capacity primary alkaline manganese dioxide/zinc cells consisting of Bi-doping of MnO<sub>2</sub> [J]. J Appl Electrochem, 2005, 35: 11.
- [16] Boden D, Venuto C J, Wisler D, et al. The alkaline manganese dioxide electrode II: the charge process [J]. J Electrochem Soc, 1968, 115: 333-338.
- [17] Qu De Yang, Conway B E, Bai L, et al. Role of Dissolution of Mn(Ⅲ) species in discharge and re-

- charge of chemically modified  $\text{MnO}_2$  battery cathode materials[J]. *J Appl Electrochem*, 1993, 23: 693.
- [18] Kannan A M, Bhavaraju S, Prado F, et al. Character-

ization of the Bismuth-modified manganese dioxide cathodes in rechargeable alkaline cells[J]. *J Electrochem Soc*, 2002, 149(4): A 483-A492.

## Modification of Electrolytic Manganese Dioxide

DING Shu-rong, LI Xin-hai\*, WANG Zhi-xing, GUO Hua-jun

(*School of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China*)

**Abstract:** The EMD samples coated with CMD-Bi compound were prepared by liquid-phase surface treatment method. XRD and SEM research indicated that the modified manganese dioxide, i. e., EMD/CMD-Bi, could keep  $\gamma\text{-MnO}_2$  crystal structure of EMD and had more pores on its surface with an obvious floccule layer. Electrochemical test indicated that the second electron reduction peak current increased by 1.5 times and the discharge capacity increased by 40.8% and 78.3% respectively than that of pure EMD electrode under the condition of  $-0.8\text{ V}$  (vs.  $\text{Hg/HgO}$ ) cut-off voltage at 30.8 mA/g and 102.7 mA/g current density.

**Key words:** modified manganese dioxide;  $\text{MnO}_2$ -Bi compound; surface modification