

纳米 MnO_2 粉体的固相合成及其电化学性能

(I) 固相氧化还原反应合成纳米 $\alpha\text{-MnO}_2$ 的性能

李 娟* 李清文 夏 熙

(新疆大学应用化学研究所 乌鲁木齐 830046)

关键词 固相氧化还原反应, 纳米粉体, $\alpha\text{-MnO}_2$, 放电性能

纳米材料在光、电、磁方面的特性使其在催化, 磁性材料, 传感器, 医学, 生物学等方面有特殊应用. 纳米材料比常规电极在电化学性能方面有一定的优越性^[1~5]. 已成功地合成出多种纳米材料^[6~7]. 本文采用固相氧化还原反应体系直接合成出纳米 $\alpha\text{-MnO}_2$, 并用 XRD 和 TEM 技术对合成过程中产物的晶型转变, 产物的成分及粒径大小做了分析和表征. 结果表明, 研磨时间对产物的晶型起着重要作用, 随着研磨时间的增长, 产物从非晶态 MnO_2 过渡到不稳定晶态 $\delta\text{-MnO}_2$, 最后生成稳定晶态 $\alpha\text{-MnO}_2$, 成分分析表明样品中含有一定量的 K^+ . 合成中还发现 KMnO_4 与熔点较低的 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 反应比与熔点较高的 $\text{Mn}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 反应的速度更快, TEM 照片显示前者反应的产物粒径更小. 不同负荷下样品的放电性能测试结果表明, 虽然其放电电位较低, 但其放电容量较大, 尤其在重负荷放电时表现出明显的优势.

将高锰酸钾与醋酸锰或氯化锰以 2 : 3 的摩尔比置于玛瑙研钵中研磨, 固相反应立即发生. 将反应体系在 60 $^\circ\text{C}$ 水浴中加热约 10 h, 使反应完全. 产物用蒸馏水抽滤洗涤, 最后于 105 $^\circ\text{C}$ 左右烘干约 5 h 得样品 A (以醋酸锰为反应物) 和 B (以氯化锰为反应物). 用硫酸亚铁法测定样品中 Mn 含量, MnO_2 含量及 MnO_x 的氧化度 X 值. 用日本电子公司 1200-EX 型透射电镜对产物粒子照相. 日本理学公司 D/Max-A 型 X 射线衍射仪做 XRD 测试. 恒流放电实验采用三电极测试体系. 测试电极的活性物质有两种: 80 mg 二氧化锰 + 40 mg 石墨 + 10 mg 乙炔黑; 20 mg 二氧化锰 + 20 mg 石墨 + 5 mg 乙炔黑. 混合均匀, 加一至两滴碱液拌粉, 装入电池测试模具, 压片成形, 滴加电液, 平衡 2 h 以上. 以铂丝作辅助电极, Hg/HgO 电极 (自制) 作参比电极, 铂片作集流体, 9 mol/L KOH 作电解液, 5 mA 恒流放电至 -1.0 V, 用 62.5 mA/g (中等负荷) 和 250 mA/g (重负荷) 两种电流放电. 此项测试在美国制 Arbin 电池检测仪上进行. 结果与讨论

我们曾发现 KMnO_4 与不含结晶水的 MnSO_4 、 MnCO_3 在相同条件下不发生固相反应, 与 $\text{Mn}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 则很容易反应^[8]. 实际上, 两者与高锰酸钾的反应速度也不尽相同. 醋酸锰受热易分解. 氯化锰的熔点只有 58 $^\circ\text{C}$, 研磨即反应出现黑色 (MnO_2), 而前者的反应缓和得多, 体系颜色逐渐加深, 低热处理后, 才完全变成黑色. 可见, 熔点低的氯化锰更容易发生固相反应. 从透射电镜照片 (图 1) 中看, 由氯化锰反应得到的纳米样品 B 的粒径比样品 A 的粒径更小, 这与反应进行的难易程度, 反应速度的快慢有关. 固相反应的活化能越小, 反应速度越快, 则产物粒子越小.



图 1 样品 A(a)和样品 B(b)的 TEM 照片

样品经过化学滴定, 用等离子光谱仪 ICP 测试, 得到 X 值 MnO_2 , Mn, 以及一些阳离子含量, 列于表 1. 可见, 由氧化还原反应得到的 MnO_2 的氧化值 X 均较高, 但 MnO_2 及 Mn 含量并不是很高, 原因在于生成的 MnO_2 中含有部分 K^+ , 从 ICP 测试可看出含钾量.

表 1 样品化学分析及 ICP 测试结果

成分/%	MnO_2	Mn	X	K	Na	Fe
样品 A	87.36	59.24	1.93	4.13	0.016	0.013
样品 B	87.56	57.66	1.96	5.22	0.027	0.010

图 2 为样品 A 和 B 的 X 射线光电子能谱(XPS)图. 在两个样品中, $\text{Mn} 2p_{2/3}$ 的结合能分别为 641.7 eV 和 641.8 eV, 而 $\text{Mn} 2p_{1/2}$ 的结合能分别为 653.8 eV 和 653.2 eV. 这个结果与 MnO_2 的标准数值非常接近, 证明样品中锰的存在形式主要是 +4 价.

对 KMnO_4 与 $\text{Mn}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 固相反应体系研磨不同时间后经过低温热处理的产物作 XRD 测试, 发现研磨 5 min 以及研磨 15 min 后低温热处理, 得到的均是非晶态产物, 而研磨半小时后再低温热处理, 得到的产物出现 δ - MnO_2 , 并开始出现 α - MnO_2 晶型, 研磨 1 h 或更长长时间后, 样品全部转化为 α - MnO_2 . 也就是说, 只要将反应体系的粒子研磨得小到一定程度后, 低温热处理过程也可以促进固相反应进行完全而得到纳米粒子, 但研磨过程对产物的晶型起着重要作用, 甚至可能影响着产物的种类.

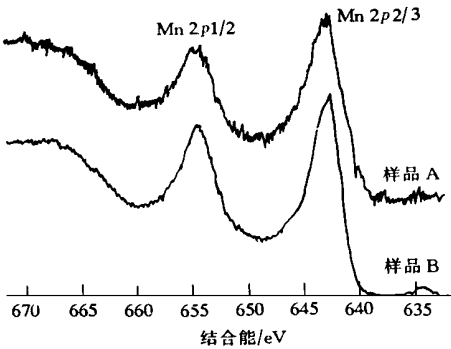


图 2 样品 A 和 B 的 XPS 谱图

纳米样品的放电性能也与 MnO_2 的晶型密切相关. 钾离子(K^+)阻碍质子在 MnO_2 隧道结构内的扩散. 从放电曲线可以看出, 以中等负荷对样品进行放电, 在放电初期, 电位迅速下降. 至 -0.35 V 左右有一长平台, 虽然电位较低, 但总的放电容量并不低于国际 1 号电解 MnO_2 (记为 S 样)(图 3). 而对样品进行重负荷放电时, 纳米样品则表现出明显的优势(图 4).

放电容量比S 样的容量提高约 80%。

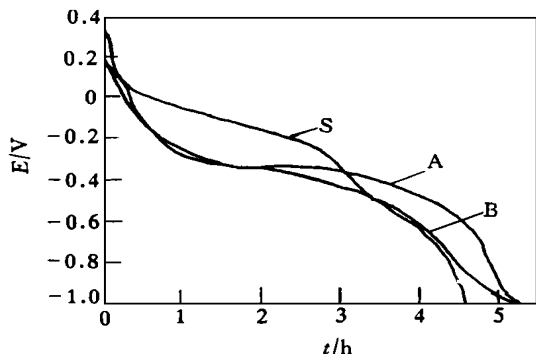


图3 62.5 mA/g 中等负荷放电曲线

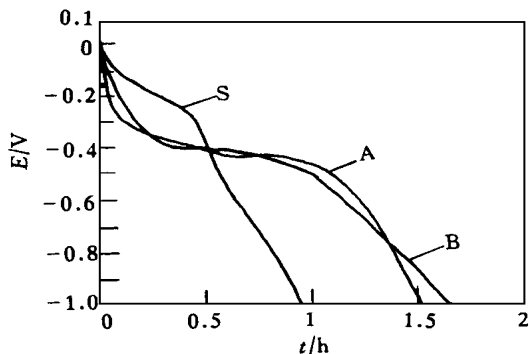


图4 250 mA/g 重负荷放电曲线

参 考 文 献

- 1 Helena P S, Marc A A, Thomas W C. *J Electrochem Soc*, 1996, **143**(5): 1629
- 2 Collins P G, Zettle A, Bando H *et al.* *Science*, 1997, **100**: 278
- 3 Lijima S. *Nature*, 1991, **354**: 56
- 4 Xing W B, Wilson A M, Eguchi K *et al.* *J Electrochem Soc*, 1997, **144**(7): 2410
- 5 周震, 阎杰, 张允什等. *应用化学*, 1998, **15**(2): 40
- 6 贾殿赠, 俞建群, 夏熙. *科学通报*, 1998, **43**(2): 172
- 7 李清文, 李娟, 夏熙等. *化学学报*, 1999, **57**(5): 待发表
- 8 李娟, 李清文, 夏熙等. *应用科学学报*, 1999, **17**(2): 待发表

Synthesis of Nanosize MnO_2 by Solid State Reaction and Its Electrochemical Property III. Synthesis and Performance of $\alpha\text{-MnO}_2$

Li Juan^{*}, Li Qingwen, Xia Xi

(*Institute of Applied Chemistry, Xinjiang University, Urumqi 830046*)

Abstract Nanoparticles of $\alpha\text{-MnO}_2$ were prepared by one-step solid state redox reaction at room temperature or 60 °C. The solid state reaction was studied by XRD and TEM observation. It is shown that the time of grinding directly affected the crystalline type of the products from amorphous MnO_2 to unstable $\delta\text{-MnO}_2$ and stable $\alpha\text{-MnO}_2$. The reaction rate of KMnO_4 with $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ was greater than that with $\text{Mn}(\text{Ac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. The discharge capacity of $\alpha\text{-MnO}_2$ nanoparticles was larger than that of International Common Sample No. 1 electrolytic MnO_2 especially in heavy load discharge.

Keywords solid state redox reaction, nanoparticle, $\alpha\text{-MnO}_2$, discharge performance