

碱性锌锰电池用化学二氧化锰的研制

张碧泉* 卢兆忠 王玉玲

(福建师范大学化学系 福州 350007)

摘 要 以直接氧化法生成的初级二氧化锰经饱和水蒸汽处理后,进行重质化处理,制成碱性锌锰电池用化学二氧化锰,所研制样品表现出 n-型半导体特征,从 X 射线衍射、热重分析的测试,发现成品的理化性能和结合水含量有较大的改进,电化学活性也有较大提高,所制成 LR03 实体电池电性能优良.

关键词 化学二氧化锰, 制备, 碱性锌锰电池

化学二氧化锰(CMD)系化学电源的重要材料之一. 近年来碱锰电池得到迅速发展,主要是采用碱锰电池专用电解二氧化锰(EMD),比利时 Sedema^[1]公司已研制出 Faradizer WSA (CMD)在碱锰电池中应用. 国内迄今尚无优质 CMD 的生产. 本文报道一种制备化学二氧化锰的新方法,以直接氧化法生成的初级化学二氧化锰经饱和水蒸汽处理后,进行重质化处理,所制成的化学二氧化锰(CMD)适用于碱性锌锰电池. 将样品制成 LR03 实体电池进行放电,其性能接近 WSA(CMD)的水平.

1 实验部分

1.1 样品的制备

在氧化槽中加入硫酸锰溶液 70 g/L,以 γ - MnO_2 为晶种,氯气为氧化剂,温度 85~90℃,以 95 g/L 的 MgO 泥浆作为 pH 调节剂,在反应过程中控制溶液的 pH 不大于 2,生成的产物进行洗涤、干燥、过筛即为初级 MnO_2 . 所用硫酸、氯气、氧化镁、 γ - MnO_2 等均为工业级和碳酸锰矿.

在初级 MnO_2 中通入饱和水蒸汽的压力为 $2 \times 10^5 \sim 6 \times 10^5$ Pa、温度 150~250℃,保持相应压力 2~6 h. 以后再用 20% KMnO_4 溶液进行重质化处理,然后过滤、洗涤、干燥过筛即为样品.

经福建省中心检验所,依据 ZBG 13001-86 进行测试.

经 105~115℃ 烘干 2 h 后,置于硅胶干燥器冷却 2 h,然后称取 4 g 轻轻地倾入 10 mL 量筒里,轻敲次数为 40 次计算其敲实密度,同时进行几种样品对比试验.

1.2 表面 OH 基团的测试

参照文献[2],在暗色塞紧的 50 mL 容器里加入 25 mL 无水二甲基甲酰胺(DMF)和 2 g 碘化钾,2~3 滴冰醋酸,试样 0.10 g,20~25℃ 振荡 4 h 以上,反应混合物过滤,用少量 DMF 洗涤,滤液用 0.01 mol/L 硫代硫酸钠滴定.

1.3 电阻率的测定

将 2.0 g 粉末试样倒入专用夹具里,在一定压力下压缩成薄片,把薄片放入相同直径的绝

缘管中, 加压, 使两根紫铜棒的两个端面与薄片截面压紧, 用 HDV -7 型晶体管恒电位仪在两端输入 10.0 mA 的恒电流, 用 PZ-8 型数字电压表测量两端的电位差, 由此求出试样的电阻率.

1.4 温差电动势的测定

在专用夹具里, 试样 4.0 g 在玻璃管内两端用导体活塞(以光谱纯石墨棒为材料)压紧, 冷端接触面用冰水浴套冷却至 $t_1(t_1 \approx 0)$, 热端用热水浴套保持在欲测温度 $t_2(t_2 > t_1)$, 测量温差电动势时, 热端与冷端的温度由精密温度计同步准确地测出($< \pm 0.10$).

1.5 实体电池 LR03 放电试验

样品委托福建省南平南孚电池有限公司, 制成 LR03 实体电池, 进行 20 Ω 连续放电和 300 Ω 间歇放电试验. 同时 Faradizer WSA (CMD) 和国产 EMD 等样品也制成 LR03 实体电池, 进行比较.

测试所用仪器有 D/max-rA X 衍射仪, 岛津 DI-40 热分析系统仪. 本实验中所用试剂(除已说明外)均为分析纯.

2 结果与讨论

2.1 样品主要化学成分及 X 射线分析结果

表 1 是所研制 CMD 样品的化学分析结果, 同时列出 WSA (CMD) 的主要技术指标, 与电池用电解二氧化锰 ZBG 13001-86 中的一级品进行比较.

表 1 主要化学成分分析结果

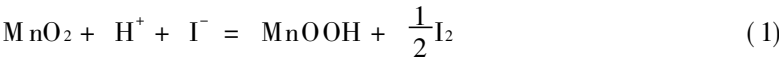
样品	MnO ₂ (干基) / %	水分 / %	重金属含量(以 Pb 计) / %
本研制品	90.8	1.2	< 0.03
WSA	≥ 90	≤ 3	合格
EMD 标准(一级品)	≥ 90	≤ 3	≤ 0.03

本研制品的敲实密度(g/cm^3) 为 1.7, WSA 为 1.8, 国产 EMD 为 2.0. X 射线衍射谱线, $\text{CuK}\alpha$ 靶, 初级品和本研制品等的特征峰为 $2\theta= 22^\circ(d= 4.048)$ 、 $37^\circ(d= 2.418)$ 、 $42^\circ(d= 2.122)$ 、 $56^\circ(d= 1.627)$ 等, 主要晶型为 γ , 说明初级品经饱和水蒸汽和重质化处理后, 不会改变其晶型.

2.2 示差热重分析及样品表面 OH 基团的测试结果

在空气中对样品进行加热时, 样品在 500 ~ 600 $^\circ\text{C}$ 温度范围里, 均有一个 MnO_2 分解为 Mn_2O_3 的吸热峰, 初级品和本研制品分别为 543.9 $^\circ\text{C}$ 和 525.1 $^\circ\text{C}$. 在 200 ~ 400 $^\circ\text{C}$ 区间的减重, 本研制品为 2.0%, 初级品为 1.6%, 相差 0.4%, 初级品经水蒸汽处理后, 可能有少量水分子进入 MnO_2 晶格内部, 与 MnO_2 形成化学结合水(200 ~ 400 $^\circ\text{C}$ 区间失去结合水).

测试表面 OH 基团是按以下反应式进行的:



用 ZIA 法(用锌离子吸附法测定表面积)^[3] 所测得样品的比表面积进行换算, 得到比表面积为 1 nm^2 的 OH 基团数目, 即初级品和本研制品分别为 9.8 和 6.0. 在碱性溶液中, 样品表面 OH 基团较少时, 则样品表面取代 O^{2-} 点的 OH 基团较少, 易于接纳溶液中水分子在活性物质表面被分解生成的 H^+ 离子(质子进入 MnO_2 的离子晶体中), 加快质子的扩散速率, 提高其电池活性.

2.3 样品导电特性

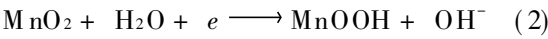
图 1 显示出初级品和本研制品的温差电动势(U_e)与温差(ΔT)的关系,由图 1 的直线斜率可以求出样品的温差电动势率 $\alpha = dU_e/d(\Delta T)$,用 Euler 的近似公式^[4] $c \approx 200 \times 10^{19}/\alpha \cdot \text{cm}^{-3}$ 可求出样品的电子浓度 c ,将 c 和电导率 σ 代入关系式 $U_e \approx \sigma/(e \cdot c)$,即可得到样品的电子迁移率的近似值,结果列于表 2. 样品的温差电动势与温差的测试过程中,其热端接触面均为电势高端(即正极),这表明本研制品表现出 n 型半导体的特征.

表 2 样品的温差电动势率、电子浓度、电导率和电子迁移率

样品	温差电动势率/ $\mu\text{V} \cdot ^\circ\text{K}^{-1}$	电导率/ $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	电子浓度/ cm^{-3}	电子迁移率/ $\text{cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{C}^{-1}$
初级品	227.3	9.87×10^{-3}	8.80×10^{18}	7.00×10^{-3}
本研制品	217.6	2.82×10^{-2}	9.19×10^{18}	1.92×10^{-2}

将本研制品的 U_e 值代入爱因斯坦关系式^[5] $D_e/U_e = K_B T/e$ (式中 K_B 为玻耳兹曼常数, T 为绝对温度, e 为电子电量,取 $T = 300 \text{ K}$),可以得出: $D_e \approx 4.96 \times 10^{-4} (\text{cm}^2/\text{S})$,而质子在 MnO_2 晶格中的扩散系数 D_{H^+} 约为 $6 \times 10^{-10} (\text{cm}^2/\text{S})$ ^[6],显然 $D_{\text{H}^+} \ll D_e$,因此,可以认为在放电反应的初始阶段,本研制品的电化学还原反应速率应由质子在晶格中的扩散速率决定.

二氧化锰在碱性水溶液中放电过程是按下式进行^[3]:



在放电过程中,由 H_2O 分子分解而得的电子与质子进入 MnO_2 的离子晶体中,晶格中 Mn^{3+} 离子与 OH^- 离子的浓度逐渐增加. Mn 在原来的 MnO_2 晶格中为 4 价,当电子进入晶格后, Mn 转化为 3 价($\text{Mn}^{4+} + e^- \longrightarrow \text{Mn}^{3+}$). 由于电子在晶格中能遍体移动,所以 Mn^{3+} 的位置并不固定. 质子亦能从一个 O^{2-} 位置跃入另一个 O^{2-} 位置,因此,晶格中 OH^- 位置也不固定. 由此可见,该反应式意味着反应是由一种固态结构(MnO_2)转化成另一种固态结构(MnOOH). 然而真正发生的是电子与质子进入晶格中而未改变其基本的结构. 作为半导体 MnO_2 放电时显示出电子导电性,在二氧化锰活性物质内,若能使质子和电子均能流畅地移动,则过电位小,若 MnO_2 可被完全地还原成 MnOOH ,则活性物质的利用率高. 本研制品表现出 n-型半导体性质,与电子相比较,质子大移动慢,在 9 mol/L KOH 溶液中进行放电时,主要应是由质子在 MnO_2 晶格中的扩散来决定 MnO_2 的品质,所以对 MnO_2 进行易于质子运动的改质后,可望得到高性能的活性物质.

2.4 LR03 实体电池的放电试验结果

本研制品委托福建省南平南孚电池有限公司,按该公司生产配方制成 LR03 实体电池(碱锰电池),进行 20Ω 连续放电和 300Ω 间歇放电试验,同时列出比利时 Sedema 公司的 Faradizer WSA(CMD)和国产电解二氧化锰(EMD)等样品制成同样 LR03 电池的放电结果,如表 3 所示.

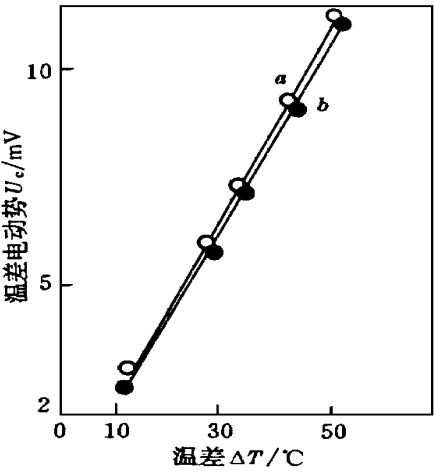


图 1 样品的温差电动势与温差的关系
a. 初级品; b. 本研制品

表 3 LR03 电池的试验数据

样品	开路电压/ V	短路电流/ A	20 Ω 连放至 0.9 V 的时间/ h	300 Ω 间放至 0.9 V 的时间/ h
本研制品	1.58	7.1	14.2	265.5
WSA	1.62	7.4	14.6	273.3
国产 EMD	1.60	6.4	14.5	245.5

由表 3 可见, 本研制样品的开路电压和短路电流接近 WSA 样品的数值, 而 20 Ω 连放和 300 Ω 间放至 0.9 V 的时间比 WSA 样品低约 3%, 但 300 Ω 间放至 0.9 V 的时间却比国产 EMD 高约 7.5%. 可以说本研制品制成 LR03 实体电池, 其放电性能接近比利时 Sedema 公司 Faradizer WSA(CMD) 的水平.

参 考 文 献

1 Kozawa A. *New Materials & New Processes*, 1985, **3**: 33
2 杉山和夫, 中野宁, 佐野滋等. 电气化学および工业物理化学, 1983, **51**(3): 179
3 Kordesch K V 主编. 夏熙, 袁光钰译. 电池组(第一卷), 二氧化锰. 北京: 北京轻工业出版社, 1981: 398, 316
4 Euler K J. *Power Sources*, 1981, **7**(1): 95
5 方俊鑫, 陆栋. 固体物理学(下册). 上海: 上海科学技术出版社, 1981: 34
6 Kahil H, Dalard F. *Surf Technol*, 1982, **16**(4): 331

Preparation of CMD for Alkaline Zinc-Mangeneses Battery

Zhang Biquan^{*}, Lu Zhaozhong, Wang Yuling
(Department of Chemistry, Fujian Normal University, Fuzhou 350007)

Abstract The chemical manganese dioxide(CMD) for alkaline zinc-manganese battery was prepared through direct oxidation or γ - MnO_2 by chlorine gas in sulfuric acid medium at 85~90℃ with addition of MgO as pH regulator, followed by protonation with $KMnO_4$ solution. The CMD obtained was an n-type semiconductor and showed an improved electrochemical property. The sample battery LR03 showed a good discharge behavior.

Keywords chemical manganese dioxide, preparation, alkaline zinc-manganese battery