

④ 380-384

第4期
1997年12月无机化学学报
JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRYVol. 13, No. 4
Dec., 1997

电解二氧化锰的掺钛研究

童庆松^{*} 连锦明

(福建师范大学化学系, 福州 350007)

TM 911.14
TM 910.3

在硫酸锰和氯化锰体系中加入浓度相同的钛(Ti)盐,可制得掺钛量不同的电解二氧化锰(EMD), BET比表面积测定、X光电子能谱、红外光谱分析、阴极电位扫描和恒电流放电实验表明:掺钛EMD的空腔内表面积变大,钛离子在EMD颗粒表层被大大富集。掺进的TiO₂进入EMD的晶格,钛使得Mn-O键强度下降,含钛量为0.25~0.4%的EMD(化学式为MnO_x)在碱液中放电时,当 $x > 1.80$,钛对MnO_x放电无明显的影响;当 $x > 1.75$,且放电深度为放电的第一步时,钛使EMD的放电极化变小。

EMD

碱锰电池

阴极材料

关键词:

掺钛电解二氧化锰

X光电子能谱

放电深度

空腔

近年来,通过掺杂法改善电解二氧化锰(EMD)半导体电极的放电性能,以适应高容量碱锰电池用阴极材料的需要而成为国内外的研究热点^[1,2]。其中,为完善目前广泛接受的二氧化锰(化学式为MnO_x)的质子电子两步放电机理,MnO_x的多孔电极模型又引起了重视。为此,已在MnO_x电极的微孔的性质等方面进行了尝试研究^[3]。根据这种模型,影响固液界面的一切现象都可能对其放电性能产生影响^[3]。本文尝试电合成掺钛EMD,并通过BET、XPS、IR分析、阴极电位扫描、恒电流放电等分析方法测试MnO_x多孔电极的理化性能。

1 实验部分

1.1 仪器与主要试剂

比表面积测定采用意大利卡劳尔巴公司的SORPTOMATK-1900表面积及孔径分布测定仪,吸附质为纯度优于99.99%的氮气,吸附温度为液氮温度,采用BET法测定。

XPS测定采用英国VGESCA-Lab MK II电子能谱仪,激发源为AlK α ($h\nu=1486.6\text{eV}$),分析室压力小于 $5 \times 10^{-8}\text{Pa}$,能量分析器的通过能为20 eV,管电压为10 kV,结合能用C_{1s}(284.6 eV)标定,测定误差为 $\pm 0.1\text{eV}$ 。

红外分析采用美国Perkin-Elmer 577型红外光谱仪,KBr压片,测试范围为200~2500 cm^{-1} 。

钛含量采用美国Leeman公司的ICPAES发射光谱仪测量。

恒电流放电实验由本室研制的FCE-2T充放电自动测量仪控制,其数据经VICTOR 4 $\frac{1}{2}$

收稿日期:1996-07-15, 收修改稿日期:1997-07-21,

福建省自然科学基金和福建师范大学青年基金资助项目,

*通讯联系人,

第一作者:童庆松,讲师(硕士);研究方向:无机材料,

位数字万用表校准。阴极电位扫描采用 DCD 函数信号发生器和 HDV-7 恒电位仪。

以国际 IC. NO. 1 EMD(日本)为标准参照样。电解的电极为直径 Φ 30 mm, 长 250 mm 的石墨棒。试剂均为分析纯。

1.2 样品的制备

石墨阴阳两极均先后 80°C 的 1:1 盐酸和沸水处理 2 小时, 然后分别插入 93 ± 2 °C 的 MnCl_2 和 MnSO_4 体系电解。其中 MnCl_2 体系的组成为: MnCl_2 126 g/L, HCl 23 g/L, TiCl_3 0.006 mol/L, MnSO_4 体系的组成为: MnSO_4 126 g/L, H_2SO_4 20 g/L, $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$ 0.003 mol/L。阳极电流密度为 80 A/m²。阳极产品经剥离、粗磨、洗涤、中和、烘干、研磨过 200 目筛。由 MnSO_4 体系得到的样品为 S 样, MnCl_2 体系得到的样品为 C 样。

1.3 样品的化学分析

样品中 MnO_2 、重金属和水的百分含量按电解二氧化锰标准 ZBG13001-86 中的方法测定。全锰含量的测定采用 Zemva 的电位滴定法^[4]。钛含量的测定: 用 1:1 的盐酸和 30% 的过氧化氢溶解 0.2000 g MnO_2 样品后, 采用 ICPAES 测定。

1.4 阴极电位扫描和放电实验

阴极电位扫描时, 除研究电极中 EMD 质量为 0.524 g 外, 三电极体系的组成同文献[2]。采用 Hg/HgO 为参比电极, 9 mol/L KOH 为电解液, 电位扫描速度为 11.6 mV/min, 扫描范围为 $-0.14 \sim -0.47$ V(vs Hg/HgO , 9 mol/L KOH)。放电实验时, 研究电极和放电槽的组成同文献[2]。以 $\text{Zn}(\text{Hg})$ 为对电极, 9 mol/L KOH 为电解液, 7.5 mA 恒电流放电, 放电的截止电压为 0.90 V, 温度为 16°C。

2 结果与讨论

2.1 掺钛对 MnO_2 颗粒表面状态的影响

由化学分析可折算得到体系中锰和钛原子的物质的量的平均比: S 样为 125, C 样为 200。而由 XPS 的表面物种浓度折算得到 MnO_2 表层 50~100 Å 锰和钛原子的物质的量的平均比: S 样为 20, C 样为 16。因此, 钛原子在 MnO_2 颗粒的表面层被大大富集了。

BET 法测得 IC. NO. 1 EMD、C 和 S 样的比表面积分别为 44.82, 47.90 和 75.13 m²/g。其中 IC. No. 1 EMD 的比表面积与文献^[5]的 44.7 m²/g 基本相符。而 C 和 S 样的比表面积分别比 IC. NO. 1 EMD 的比表面积增加了 6.87% 和 67.63%。文献[5]中已表明所测得的 BET 比表面积的 99.9% 是由 MnO_2 颗粒上直径 40~80 Å 的空腔内表面构成的。可见, C 和 S 样的空腔有了不同程度的增加, 其原因可能是金红石结构和锐钛型结构的 TiO_2 混合物混入 MnO_2 中^[3], 引起 MnO_2 晶格更大的不完整性。

2.2 掺钛对 MnO_2 化学环境的影响

样品的氧、锰和钛的 XPS 特征放大谱所得到的结果如表 1 所示。 TiO_2 的 $\text{Ti } 2p_{3/2}$ 和 $\text{Ti } 2p_{1/2}$ 的结合能分别与 TiO_2 文献值^[6]的 458.6 eV 和 464.4 eV 相接近。C 和 S 样的 $\text{Ti } 2p_{3/2}$ 和 $\text{Ti } 2p_{1/2}$ 的结合能分别比 TiO_2 的结合能降低 0.7~0.9 eV, 可见掺进 MnO_2 中的钛原子周围的电子平均密度增大。由于 $\text{Ti}(\text{II})$ 的 $\text{Ti } 2p_{3/2}$ 峰在 455.5 eV^[6], TiO 和 TiN 的 $\text{Ti } 2p_{3/2}$ 峰分别在 455.3 eV 和 456.0 eV^[7], 因此, 掺进 MnO_2 的钛是以 TiO_2 的 $\text{Ti}(\text{IV})$ 离子形式存在的。IC. NO. 1 EMD 的 $\text{Mn } 2p_{3/2}$ 在和 $\text{Mn } 2p_{1/2}$ 的结合能分别与文献^[8]中 $\gamma\text{-MnO}_2$ 的 $\text{Mn } 2p_{3/2}$ 的 641.5 eV 和 $\text{Mn } 2p_{1/2}$ 的

653.2 eV 相接近。C 和 S 样的 Mn $2p_{1/2}$ 和 Mn $2p_{3/2}$ 的结合能分别比 IC. NO. 1 EMD 的结合能增加 0.3~0.7 eV。IC. NO. 1 EMD O $1s$ 谱峰有两个, 一个是位于 529 eV 的主峰, 另一个是位于 531 eV 的肩峰, 分别对应于 Mn(IV) 结合的氧和与低氧化态的锰结合的氧。该实验结果与 Lee^[4] 的结果类似。C 和 S 样的 O $1s$ 峰的峰数与 IC. NO. 1 EMD 的相同, 但结合能数值分别向高处位移了 0.3~0.4 eV。可见, 掺入极少量的钛造成氧和锰原子周围的化学环境发生轻微的变化。初步证实了掺杂的钛是以 TiO₂ 的形式进入 MnO₂ 晶格的。这一结论与夏熙根据 XRD 衍射实验^[1] 的结果提出的推测是一致的。

表 1 XPS 分析的谱峰结合能

Table 1 Binding Energy of Spectra Peak in Samples (eV)

sample	O $1s$	O $1s$	Mn $2p_{3/2}$	Mn $2p_{1/2}$	Ti $2p_{3/2}$	Ti $2p_{1/2}$
IC. NO. 1 EMD	529.3	531.3	641.6	653.4		
C	529.7	531.5	642.3	653.8	457.9	463.7
S	529.6	531.5	642.2	653.9	458.1	463.8
TiO ₂	529.9				458.8	464.5

样品的红外光谱分析如图 1 所示。在图 1 的 1620 cm^{-1} 附近, S 样与 IC. NO. 1 EMD 的吸收峰相差无几, 而 C 样在该处却有明显的吸收。由于 1620 cm^{-1} 为 MnO₂ 晶格结构中化学结合水的 O-H 拉伸振动的特征吸收峰^[9], 故 C 样中含有较多的化学结合水。由图 3 可知, C 样具有较高的放电电压。因此, 当结合水含量在一定范围时, 结合水含量高的样品, 放电电压高。这与 Shimizu^[10] 通过差热和平衡电位的研究得到的结论是一致的。至于由红外测得的这部分结合水在放电中的作用机理有不同的看法^[5], 有待于进一步的研究。在 400~785 cm^{-1} 范围为 Mn-O 骨架振动的吸收峰, 其中 IC. NO. 1 EMD、C 和 S 样的最强吸收峰分别在 575、535 和 550 cm^{-1} 。IC. NO. 1 EMD 的 Mn-O 键最强, 而 C 样的 Mn-O 键最弱, 进一步证实了进入 MnO₂ 晶格的 TiO₂ 对 Mn-O 键有一定的减弱作用。

2.3 阴极电位扫描和恒电流放电

阴极电位扫描曲线如图 2 所示。该图表明: 除 S 样在 -0.32~-0.47 V (vs Hg/HgO, 9 mol/L KOH) 电位范围的放电电流较小外, S 和 C 样的放电电流均比 IC. NO. 1 EMD 的大, 极化低。可见, 大电流放电时, 掺钛可使 MnO₂ 的

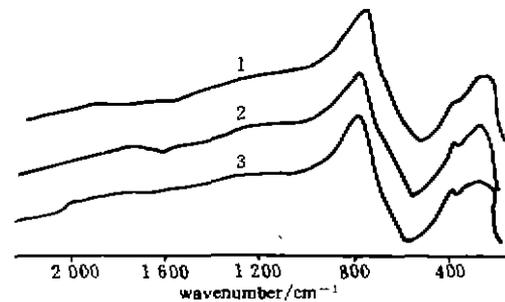


图 1 样品的红外光谱图

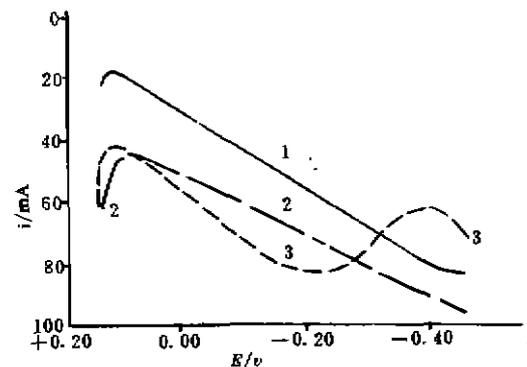
Fig. 1 IR spectra diagrams of the samples
1. C sample; 2. S sample; 3. IC. NO. 1 EMD

图 2 控电位扫描曲线

Fig. 2 Sweep curve of the controlled-potential method
(sweep scope: +0.14~-0.47 V vs Hg/HgO;
sweep rate: 11.6 mV/min)
1. IC. NO. 1 EMD; 2. C sample; 3. S sample

放电性能改善。

7.5 mA 恒电流放电的放电曲线如图 3 所示。该图表明 C 和 S 样的放电容量比 IC. NO. 1 EMD 的放电容量增加 34% 以上。在放电过程中, C 和 S 样的放电电压比 IC. NO. 1 EMD 的放电电压高, 放电电压下降缓慢。在放电的大部分区域, C 样的放电电压稍高于 S 样的放电电压。依二氧化锰的化学式 MnO_x , 绘制了放电电压与还原度 x 间的关系, 如图 4 所示。由于放电时体系只有阴极不同故放电电压就体现了 MnO_x 电极的极化情况。由图 4 可知, 当 $x > 1.80$ 且还原度 x 相同时, 与 IC. NO. 1 EMD 相比, C 样的电压稍低于 IC. NO. 1 EMD 的电压。因此, 图 3 中 C 样电压高的现象是其锰的氧化态高引起的; 与 IC. NO. 1 EMD 相比, S 样的电压稍高于 IC. NO. 1 EMD 的电压。可见该放电阶段, 参加反应的主要是活性大的 MnO_x 分子, C 和 S 样中所含少量的钛所起的作用不太明显。这与 XPS 分析中钛未使锰和氧的电子结合能发生明显位移是一致的。即在该阶段的放电反应中, 进入 MnO_x 晶格的 TiO_2 对 Mn-O 键的减弱作用未表现出来。当 $x < 1.75$ 时, IC. NO. 1 EMD 的放电极化迅速增大, 而 C 和 S 样的极化增加较慢。在相同的还原度 x 时, S 样的电压比 C 样的高。说明掺进晶格中的 TiO_2 对 Mn-O 键的减弱作用开始表现出来, 且体系中含钛量高的 S 样中钛所起的作用更明显。

由图 4 可知, 三种样品放电至 0.90 V (vs Zn(Hg)) 的截止电位时, 放电深度均未超过 $MnO_{1.50}$, 仍属于质子电子两步放电机理的第一步^[1]。

3 结 论

钛(IV)离子会在制得的掺钛 EMD 的表层大大富集。随着钛(IV)离子进入 MnO_x 晶格中, MnO_x 的空腔内表面积有不同程度的增大, Mn-O 键强度有所下降, 从而引起掺钛 EMD 在碱液中放电性能的改善。对化学式为 MnO_x 的 EMD, 当 $x > 1.80$ 时, 掺钛对 MnO_x 放电性能的影响不明显; 而当 $x < 1.75$, 且放电深度为质子电子两步放电机理的第一步放电时, 含钛量高的样品放电极化变小, 放电性能得到了明显的改善。

感谢: 本文的 BET 和 XPS 分析得到了厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室的傅金印和徐富春老师的大力帮助, 谨此感谢!

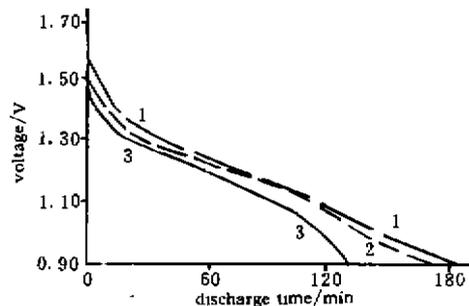


图 3 样品的放电曲线
Fig. 3 Discharge curve of the samples
1. C sample; 2. S sample; 3. IC. NO. 1 EMD

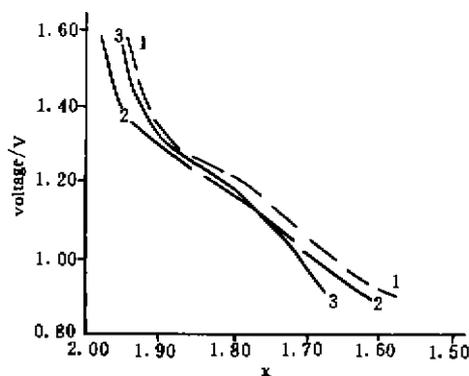


图 4 二氧化锰样品的放电电压与 x 的关系
Fig. 4 Relation of discharge voltage vs x in the MnO_x samples
1. S sample; 2. C sample; 3. IC. NO. 1 EMD

参 考 文 献

- [1] 夏 熙, 电池, 1994, 24(2), 80.
 [2] 童庆松, 林文清, 张益海等, 福建师范大学学报(自然科学版), 1996, 12(1), 69.
 [3] 张 虹, 陈振海, 夏 熙, 电池, 1988, 3, 17.
 [4] Zemva, P. 1st Int. Sym. on MnO_2 , Cleveland, USA, 1975, 524.
 [5] Kozawa, A. et al 著, 夏 熙编译, 二氧化锰手册, 四川: 科学技术出版社, 1994, 257 页.
 [6] 区泽棠, 徐富春, 王水菊, 熊国兴, 化学物理学报, 1988, 2(4), 309.
 [7] 王建祺, 吴文辉, 冯大明, 电子能谱学(XPS/XAES/UPS)引论, 国防工业出版社, 1982, 543.
 [8] Lee, C. H.; Yeager, E.; Cahan, B. D. 1st Int. Sym. on MnO_2 , Cleveland, USA, 1975, 349.
 [9] Fernandes, J. B.; Desai, B.; Dalal, V. N. K. *Electrochimica Acta*, 1983, 28, 309.
 [10] Shimizu, K.; Koshiba, J. *Proc. of the Sym. on Mang. Diox. Electrode*, Schumm B. et al Ed., The Electrochem. Soc.; Pennington, USA, 1985, 391.

RESEARCH ON THE DOPED TITANIUM
ELECTROLYTIC MANGANESE DIOXIDE

Tong Qingsong Lian Jinming

(Department of Chemistry, Fujian Normal University, Fuzhou 350007)

When mixing $Ti(III)$ salt with $MnSO_4-H_2SO_4$ or $MnCl_2-HCl$ system, we can obtain the doped titanium electrolytic manganese dioxide (EMD-Ti) by the electrochemical method. The data of the BET area, XPS, IR, the sweep of controlled potential and discharge at 7.5 mA current show, the inner surface area of gap in EMD-Ti particle is increased, Ti atom is richened on the surface of MnO_2 particle. Doped TiO_2 is entered into MnO_2 lattice and also cause the binding energy of Mn-O band to be decreased. When MnO_2 with 0.25-0.40% Ti are discharged in 9 mol/L KOH solution, if $x > 1.80$, discharge reaction is slightly affected by doped Ti; if $x < 1.75$ and the discharge depth is in first step of discharge reaction, the polarization of EMD-Ti electrode is less.

Keywords: doped titanium electrolytic manganese dioxide XPS discharge depth gap