

电沉积制备掺铈水钠锰矿及其电化学性能

夏磊, 吕黠物, 赵云虎, 邱国红, 冯雄汉, 刘凡

(华中农业大学资源与环境学院, 武汉 430070)

摘要: $\text{MnSO}_4(0.3\text{mol/L})$ 与 $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3(0.015\text{mol/L})$ 混合溶液体系电沉积制备 Ce 掺杂的水钠锰矿, 循环伏安法考察其最低沉积电位为 0.62 V; 采用 X 射线衍射仪(XRD)、扫描电镜(SEM)和能谱仪(EDS)表征了 Birnessite 晶体结构, 微观形貌和元素组成。并用 Birnessite 作为正极材料进行电池性能测试, 2.0 V 电压下产物以 0.2 C 首次放电比容量为 193 mAh/g。

关键词: 电解; 循环伏安法; 铈掺杂水钠锰矿; Li 离子电池正极材料

中图分类号: O611.4

Investigation on the electrochemical performance of electrodeposited Ce-doped birnessite

Xia Lei, Lv Xiawu, Zhao Yunhu, Qiu Guohong, Feng Xionghan, Liu Fan

(College of Resources and Environment, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070)

Abstract: Ce doped birnessite was electrodeposited from the mixed solution of MnSO_4 (0.3 mol/L) and $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ (0.015 mol/L). The onset oxidation potentials of manganese oxide was approached 0.62 V by cyclic voltammetry. X-ray diffraction, scanning electron microscopy and energy dispersive spectrometer (EDS) were used to characterize the crystal structures, micromorphologies and element composition of birnessite. The galvanostatic discharge/charge curves indicate that the maximum discharge capacity was 193 mAh/g at the 0.2 C rate using products electrodeposited at 2.0 V.

Key words: electrodeposition; cyclic voltammetry; Ce-doped birnessite; positive electrode materials for lithium-ion battery

0 引言

二氧化锰广泛地应用于钢铁工业、电池工业、化工、医药、化学试剂、染料、火柴、净化和国防工业中作为氧化剂、褪色剂、催化剂、着色剂和澄清剂等^[1~4]。据估计, 每年仅在电池工业中消耗的各类二氧化锰量就在 50 万吨以上, 并随着电池工业的发展, 其锰氧化物的需求量也随之增大^[5]。二氧化锰矿物的不断开采和使用, 使得天然二氧化锰的品质极度下降, 人工合成的二氧化锰开始发挥了重要的作用。尤其是电解法合成的二氧化锰已经成为了高品质电池的重要生产原料^[6]。

二氧化锰是一种晶格结构比较复杂的氧化物, 目前已知的 MnO_2 有二十多种, 大多是混合晶型, 其晶格常有缺陷, 包括隧道和空穴, 含有微晶状态等研究起来有一定困难。 MnO_2 的基本结构为锰氧八面体配位成立方紧密堆积, 氧原子位于八面体角顶上, 锰原子位于八面体的中心, $[\text{MnO}_6]$ 共棱连接成单链或双链结构, 链和链共顶, 形成空隙或隧道结构。二氧化锰结构可分为两大类, 一类是一维结构, 呈链状或隧道结构^[7], 这类包括 α 、 β 、 γ 、 ϵ 、 ρ ; 另一类是二维结构, 呈层状或片状结构, 这类包括 δ - MnO_2 ^[8]。不同晶型的 MnO_2 化学组成基本相同, 但是由于晶格结构、形貌和晶胞参数不同, 其相应物理化学性质差异较大。

基金项目: 教育部博士点基金新教师项目(20070504053)、国家自然科学基金(20807019, 40830527)

作者简介: 夏磊(1984-), 男, 硕士生, 主要研究方向: 环境与材料电化学

通信联系人: 邱国红(1977-), 男, 副教授, 主要研究方向: 矿物材料与环境电化学. E-mail: qiugh@mail.hzau.edu.cn

层状 MnO_2 的初始容量高,但是在充放电过程中会向尖晶石型转变导致其容量的衰减,为此人们在其层间嵌入其他金属离子有效固定了层状结构,改善其循环性能。本研究以 Ce 离子掺入,用电沉积法一步合成 Birnessite,并用作 Li 离子电池正极材料,探讨 Ce 掺杂的 Birnessite 的充放电性能。

1 试验

1.1 试验装置

电解槽为五口圆底柱状玻璃烧瓶,采用油浴法控制反应温度。工作电极为打磨光亮的钛片(15 mm×65 mm, 6.0 mm×30 mm),对电极为两根直径约为 14 mm,长约为 160 mm 的石墨棒(光谱纯),工作电极位于两对电极中间,参比电极为甘汞电极,通过盐桥以饱和 KCl(分析纯)溶液连接电解池。

1.2 MnSO_4 与 $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液的循环伏安行为研究

在 MnSO_4 (0.3 mol/L)与 $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ (0.015 mol/L)混合溶液中,油浴控制不同的温度,以 50mV/s 扫描速度研究 Mn^{2+} 和 Ce^{3+} 在金属钛电极(6.0 mm×30 mm)上的循环伏安行为。

1.3 电极二氧化锰的制备及其表征

依据循环伏安曲线确定二氧化锰与硫酸亚铈混合溶液的电沉积电位,油浴控制 100 °C,分别在不同的 1.2 V、1.6 V、2.0 V、2.4 V 电位下恒电位电解约 4 h。电解产物在蒸馏水中漂洗、烘干,钛片(15mm×65mm)上沉积的锰氧化物用手术刀刮下保存。用 X 射线衍射仪(Cu-K α)表征电解产物晶型结构、组分,管间电压为 40 kV,管间电流 40 mA,步长 0.02°;用扫描电镜(JEOL-6390/LV)表征 MnO_2 颗粒的形貌,用 EDS 表征元素组成。

1.4 电池工作电极的制备

将合成的 Birnessite,用玛瑙研磨碾碎,用真空干燥箱,80 °C 真空干燥 12 h。将水钠锰矿,乙炔黑和 PTFE(聚四氟乙烯)以 75:15:10 的质量比例均匀混合,然后滚压成大约 0.1 mm 厚的薄膜,将薄膜压到孔径为 1 mm×1 mm 的铝网上制成工作电极。

恒电流充放电:以 Birnessite 膜做工作电极,金属 Li 做对电极,金属 Li 做参比电极组成三电极体系在 1 mol/L LiPF_6 ,碳酸乙烯酯和碳酸二甲酯以 1:1 体积比的混合溶液中以 0.2 C 速率(基于 1 电子反应)放电,充放电截止电位为 2.0~4.3 V(vs Li_0),超出这个范围停止充放电,并记录其放电容量。

2 结果与讨论

2.1 循环伏安行为

图 1 为 MnSO_4 (0.3 mol/L)+ $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ (0.015 mol/L)混合溶液中, Mn^{2+} 和 Ce^{3+} 在金属钛电极表面的循环伏安曲线, Mn^{2+} 的起峰电位为 0.62 V(vs SCE)。

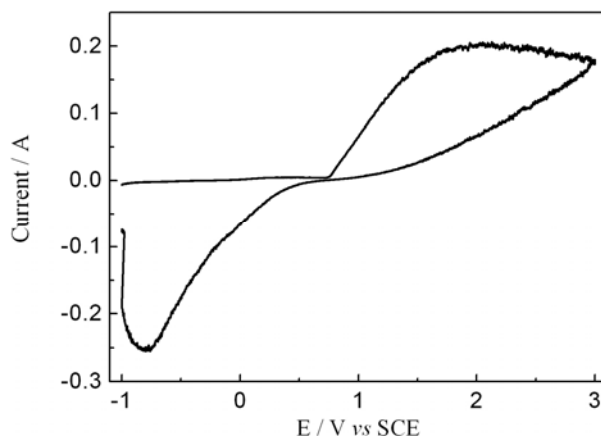


图1 钛片在 MnSO_4 (0.3mol/L) + $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ (0.015mol/L) 混合溶液中的循环伏安曲线

针对本体系, 比较电压对组分、形貌和颗粒大小的影响, 本实验 MnSO_4 (0.3 mol/L)+ $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ (0.015 mol/L)混合溶液电解电压为 1.2 V、1.6 V、2.0 V、2.4 V(vs SCE), 以保证锰氧化物电沉积析出。

2.2 电解产物组分、晶型的影响因素

图2所示为在不同电压下电解产物的XRD图谱。在 MnSO_4 (0.3 mol/L)+ $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ (0.015 mol/L)混合溶液中, 1.2 V、1.6 V、2.0 V 电压下电解的产物在 $2\theta = 12.4^\circ$, 24.8° , 36.3° 和 66.9° 附近都出现了层状二氧化锰 Birnessite 的特征峰, 说明和合成材料确实具有层状结构。产物为单一的 Birnessite, 电压增加, 反应速度加快, 产物量增多。进一步提高反应电压至 2.4V, 电解产物除了拥有以上特征峰外, 还在 $2\theta = 28.8^\circ$, 41.9° , 56.4° , 60.3° 和 65.1° 附近都出现了 $\alpha\text{-MnO}_2$ 的特征峰。产物为 Birnessite 和 $\alpha\text{-MnO}_2$ 的混合物。可见, 增加电压, 虽然有助于反应速度加快, 产物量增多, 但是会影响电解产物的晶型。

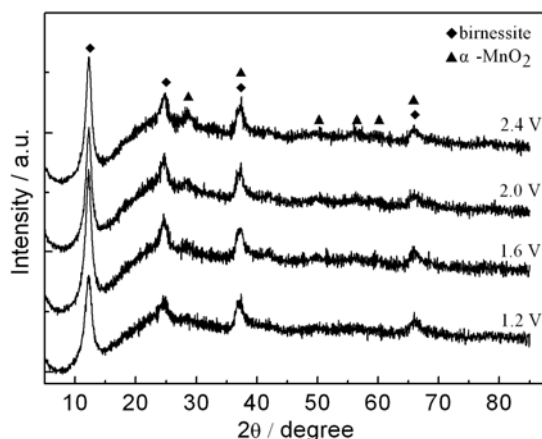


图2 MnSO_4 (0.3 mol/L) + $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ (0.015 mol/L) 混合溶液在不同电压 (vs SCE) 下电解产物的 XRD 图

2.3 电解产物形貌和表面元素组成

电解 MnSO_4 (0.3 mol/L)+ $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ (0.015 mol/L)混合溶液, 如图3产物表面较为均一,

不同于无机合成 Birnessite 的花球状和薄片状。

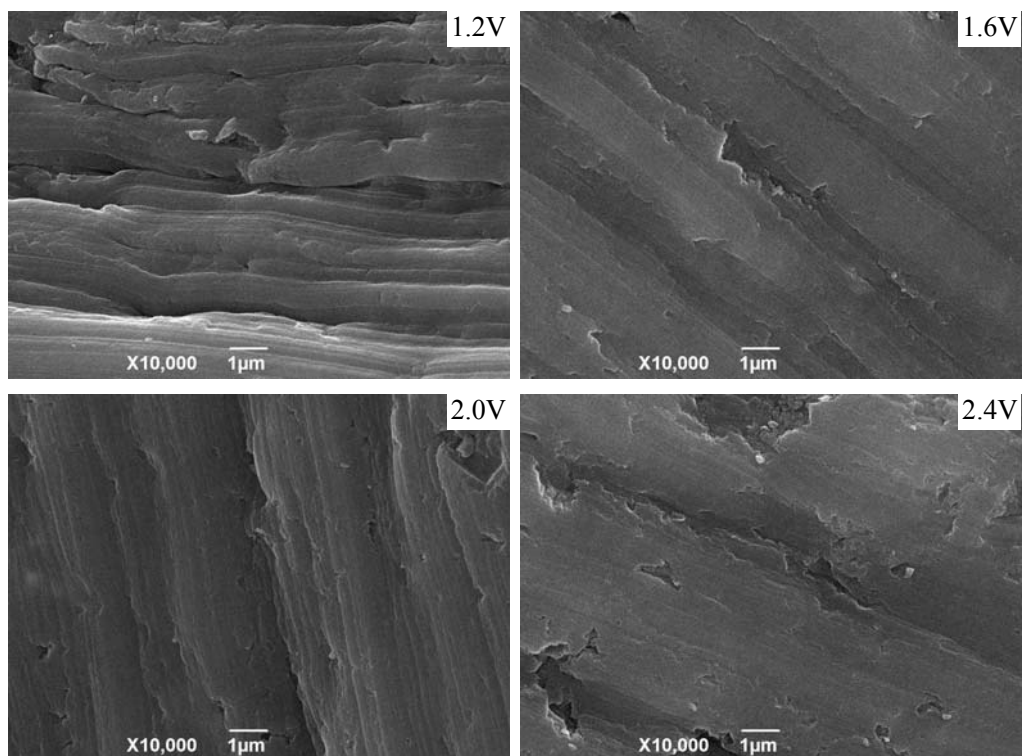


图3 MnSO_4 (0.3mol/L) + $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ (0.015mol/L) 混合溶液在不同电压 (vs SCE) 下电解产物的 SEM 图

电压的升高, 对于合成矿物表面 Ce 原子的含量有一定影响。如图 4, 在单一水钠锰矿中, 随着电压的升高, 矿物表面 Ce 原子的含量降低。在 Birnessite 和 $\alpha\text{-MnO}_2$ 的混合物中, 矿物表面的 Ce 原子的含量有所升高。这表明, Ce 原子更容易聚集在 $\alpha\text{-MnO}_2$ 的表面。

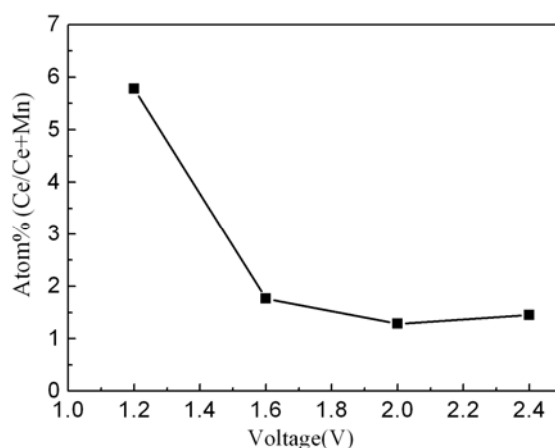


图4 MnSO_4 (0.3mol/L) + $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ (0.015mol/L) 混合溶液在不同电压 (vs SCE) 下电解产物的 EDS 图

2.4 充放电特性测试

图 5 是以 Birnessite 膜为工作电极, 在 1 mol/L LiPF_6 , 碳酸乙烯酯和碳酸二甲酯以 1:1 体积比的混合溶液中以 0.2 C 的充放电速率获得的充放电曲线图。2.0 V 电压合成的 Birnessite 初始放电容量达到 193 mAh/g, 1.6 V 电压合成的 Birnessite 初始放电容量达到 186 mAh/g, 但是 1.6 V 电压合成的 Birnessite 循环性能较好。图 6 是不同电压合成的 Birnessite 放电容量

与放电次数的关系曲线。在循环 30 次以后, 各电压合成的 Birnessite 放电容量为 70 mAh/g 左右, 差别不大。掺铈 Birnessite 容量的衰减可能是因为 Birnessite 由层状转化成尖晶石型, 引起循环性能下降; Li^+ 在嵌入和脱嵌过程中, 导致 Birnessite 层状结构的塌陷; 电解液的分解以及在 Birnessite 表面形成 SEI(固体-电解液界面)膜, 从而导致电阻增大。

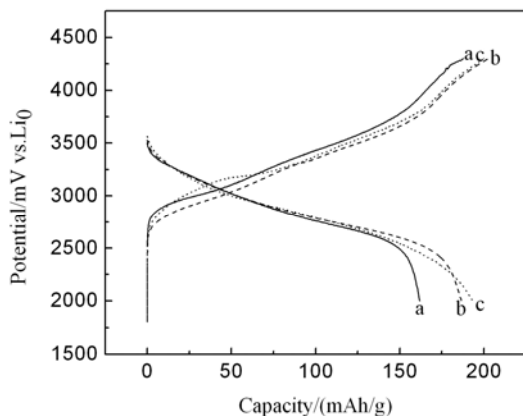


图 5 a,b,c 分别为合成电压为 1.2V、1.6V、2.0V birnessite 的充放电曲线

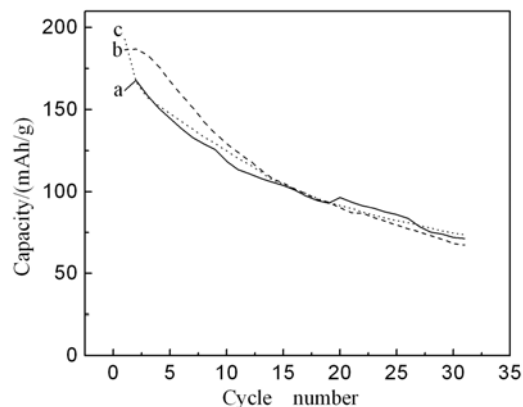


图 6 a,b,c 分别为合成电压为 1.2V、1.6V、2.0V birnessite 放电容量与放电次数的关系曲线

3 结论

采用电沉积法一步合成掺铈 Birnessite, 对其进行了 X 射线衍射仪(XRD)、扫描电镜(SEM)和能谱仪(EDS)表征。在不同电压下电化学合成的 Birnessite, Ce 离子的掺入量不同。并用 Birnessite 作为正极材料进行电池性能测试, 2.0 V 电压下产物以 0.2 C 首次放电比容量为 193mAh/g。

[参考文献]

- [1] 王尔贤. 天然二氧化锰和干电池[J]. 电池工业, 1998, 3(3): 80~85
- [2] Segal S R, Park, S H, Suib S L. Thin films of octahedral molecular sieves of manganese oxide [J]. Chemical material, 1997(9): 98~104
- [3] 夏熙. 二氧化锰及其相关锰氧化物的晶体结构、制备及放电性能(1)[J]. 电池, 2004, 34: 411~414
- [4] Hill L I, Verbaere A, Guyomard D. Nanofibrous α -, β -, γ - and α -, γ -manganese dioxides prepared by the hydrothermal - electrochemical technique 1. synthesis and characterization [J]. Electrochemical society, 2003, 150: D135~D148
- [5] 游北川. 化学二氧化锰工艺研究[J]. 中国锰业, 2001, 19(3): 11~14
- [6] 李庆同. 现代二氧化锰电解工业发展动向[J]. 电池, 2001, 31(2): 82~85
- [7] 吕鸣祥等. 化学电源[M]. 天津: 天津大学出版社, 1992
- [8] 宋文顺. 化学电源工艺学[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1998