

Bi掺杂改性 MnO_2 的 EXAFS 研究

夏定国 汪夏燕¹⁾ 刘 涛²⁾

(北京工业大学环境与能源工程学院, 北京, 100022;

1)湘潭大学化学化工学院, 湘潭, 411105; 2)中国科学院高能物理研究所, 北京, 100039)

摘 要 应用扩展 X 射线精细结构研究(EXAFS)技术研究了改性 MnO_2 结构变化. 结果表明: 改性后 MnO_2 中第 1 配位壳层 Mn-O 配位数降低, 第 2 壳层没有变化, 第 3 壳层的 Mn-Mn 配位消失. 说明掺杂原子进入了 MnO_2 晶格中, 并且增大 MnO_2 的不同壳层配位无定形. 在线 EXAFS 吸收谱分析表明: 在 MnO_2 放电还原过程中, 与未改性相比, 随着还原深度加大, 掺杂改性后的 MnO_2 中 Mn 的第 1、第 2 壳层配位向无定形转变减慢, 配位数变化不明显, 而且在一电子放电深度, 没有发生结构重排.

关键词 EXAFS, MnO_2 , 无定形

分类号 TN921

二次碱锰电池具有价格便宜、自放电小、可大电流放电等优点, 是国内外电池研究的热点. Wroblowa^[1]采用物理掺杂的方法, 合成具有开放结构特点的 MnO_2 , 在碱性电解液中, 具有良好的充放电可逆性, 但在实际电池中, 锌酸盐严重影响电极的充放电循环寿命. 文献[2]采用化学掺杂 Bi, 制备改性 MnO_2 , 具有良好的电化学性能. 这种方法合成的 MnO_2 的掺杂原子含量只有百分之几, 虽然含量很少, 但在 MnO_2 中起了重要作用. 对于掺杂原子在 MnO_2 中的作用机理, 曾有人用 X 射线方法进行测量研究, 由于 MnO_2 氧化还原过程中的中间态产物一般结晶形态不好, 用 X 射线衍射方法得到的中间产物衍射线很弱, 而且往往与 MnO_2 的衍射线重迭在一起, 无法进行仔细分析. 然而, 研究掺杂后 MnO_2 中锰的结构形态, 有助于了解掺杂原子作用机理, 指导进一步的成份设计. 本文通过 EXAFS 方法对掺杂改性 MnO_2 中 Mn 的结构形态进行了研究.

1 实验部分

空白电解 MnO_2 是湘潭电化厂生产, 掺杂改性按文献[2]方法进行, 化学分析得知, MnO_2 中 $w(\text{Bi}) = 0.5\%$, 将改性 MnO_2 粉均匀涂抹在 3M 胶纸上, 作为 EXAFS 测量样品. EXAFS 实验在中科院高能物理研究所同步辐射实验室进行. 储存环电子能量为 2.2 GeV, 束流 50~80 mA, 使用 Si(111)单晶单色器, 所测样品安装在样品架上, 与入射线束成 90° .

收稿日期: 1999-03-15

基金项目: 北京市教委科技发展及BSRF共同资助项目(97050501)

实验得到的 X 射线吸收谱, 经背景扣除、 μ_0 拟合、E → K 转换并加权后得到的 EXAFS 函数 $k^2\chi(k)$, 通过 Fourier 变换处理, 在 r 空间各配位壳层的结构信息依次分开为相应的配位振幅峰. 将标准样品的第一配位层对应的配位峰作反傅里叶变换, 从而可提取出振幅和相移值, 用作拟合 MnO_2 中 Mn-O 第 1 近邻配位. 得到 Mn 的第 1 近邻配位数, Mn-O 键长和 D-W 因子.

原位 EXAFS 测定是通过循环伏安法实现. 扫描范围为 1.7 ~ 0.3 V (相对于锌电极). 扫描速度为 0.02 V. 对不同点保持, 进行 EXAFS 透射谱测量.

2 分析与讨论

2.1 改性后的 MnO_2 中锰配位环境变化

图 1 及图 2 为改性前后的 X 射线衍射图谱, 改性前后的 MnO_2 都具有 $\gamma\text{-MnO}_2$ 的 5 个特征衍射峰, 对应晶面的 d 值与文献报道基本接近, 也就是说, 改性前后的样品主要是 $\gamma\text{-MnO}_2$.

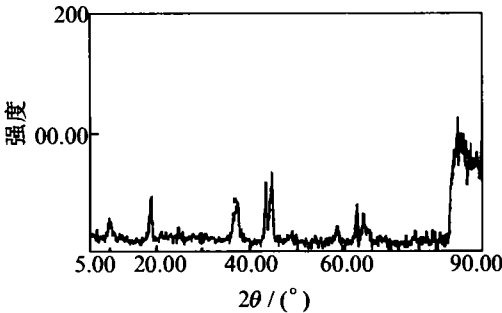


图1 未改性 MnO_2 的X射线衍射图谱

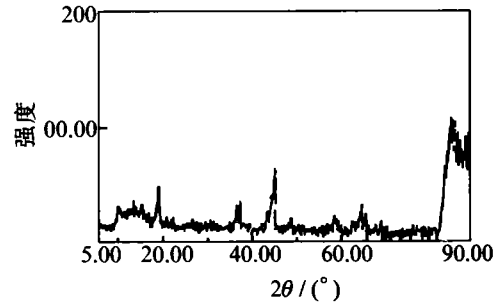


图2 改性 MnO_2 的X射线衍射图谱

MnO_2 , 对改性后 $\gamma\text{-MnO}_2$ 反复进行 X 射线衍射测试, 结果没有发现掺杂物的特征衍射峰. 至于结构, 从 X 射线衍射图谱不能分辨改性前后 MnO_2 的变化. 图 3 为改性前样品的径向分布函数图, 其中第 1 个峰代表锰的第 1 壳层锰-氧配位, 第 2 个峰代表第 2 壳层锰-锰配位, 但受到第 3 壳层及第 4 壳层的影响, 第 3 峰为第 3 壳层的锰-氧配位与第 4 壳层的锰-锰配位共同贡献所致^[3, 4], 由于氧为轻元素, 散射比较弱, 因而第 3 峰主要为锰-锰配位贡献. 图 4 为改性后 MnO_2 的径向分布函数, 与改性前相比, 第 1 配位峰强度有所降低, 第 3 个配位峰消失, 没有出现第 3 壳层锰-锰配位, 为什么产生这样的变化, 样品的结晶水测量表明: 改性后样品中结晶水含量增加, 使得 MnO_2 的晶体结构膨胀, 原来的第四壳层变为锰-氢配位, 氢为轻元素, 散射小, 径向分布函数中不产生峰值. 已知电解 MnO_2

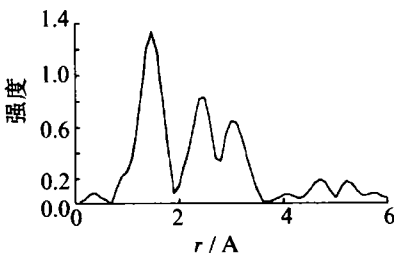


图3 未改性 MnO_2 的径向分布函数图

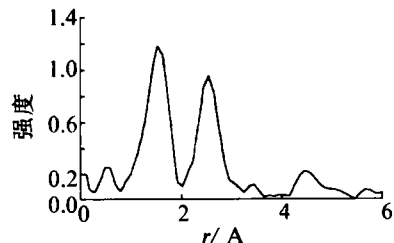


图4 改性 MnO_2 的径向分布函数图

放电时, 对应质子向晶内迁移, 晶体结构膨胀, 造成结构破坏, 放电容量下降. 掺杂改性后, 反应所需的部分质子来源于本身, 避免了由于外来质子插入膨胀使得结构破坏, 因而改性后 MnO_2 充放电可逆性改善. 另一方面, 没有锰-锰配位, 也说明样品的无定形性增大, 这同样是有利于充放电可逆性.

从改性前后的径向分布函数图还可看出, 改性后第 1 壳层配位峰强度降低, 第 2 壳层配位峰强度增大, 这是因为第 1 壳层为锰-氧配位, 第 2 壳层为锰-锰配位, 铋改性 MnO_2 中, 铋进入 MnO_2 晶格, 铋的外电子层构型为 $6s^2 6p^3$, 锰的外电子层构型为 $3d^5 4s^2$, 使得 Mn-O 键上的电子向 Bi-O 上转移, 这样 Mn-O 之间的电子云密度变小, Mn-O 键强度降低, 键长增大, 因而第 1 配位峰强度降低, 这对于 MnO_2 氧化还原过程中质子的扩散是很有利的; 同时第 2 壳层锰-锰配位, 由于铋的掺入, 配位环境发生变化, 因而配位峰强度发生变化. 表 1 为对样品中 Mn-O 第 1 近邻配位拟合. 得到 Mn 的第 1 近邻配位数, Mn-O 键长. 拟合的结果也说明, 改性后 MnO_2 的第 1 近邻配位数降低, Mn-O 键长增大.

表1 第一壳层配位拟合结果

	改性前	改性后
配位数	5.39	3.93
键长(Å)	1.878 8	1.885 0

2.2 MnO_2 的在线 EXAFS 研究

在过去的 MnO_2 还原机理研究过程中, 人们通过循环伏安法, 从氧化还原峰, 结合锰的氧化数, 间接的分析还原过程中结构的变化, 以及还原中间产物的生成. 由此解释 MnO_2 氧化还原可逆性的变化. 这能说明一些 MnO_2 放电现象, 但更多的是实验难以重复, 不同条件下实验结果有时相互矛盾. 由于 MnO_2 本身颗粒小, 还原中间产物为无定形, 而且不稳定, 通过 X 射线物相分析法难以看出变化. EXAFS 分析方法则没有此限制, 可以进行原位分析.

图 5 为改性前 MnO_2 的原位径向分布函数图. 随着还原深度的加大, 第 1、第 2 及第 3 配位峰都明显降低, 尤其是第 3 配位峰逐渐消失. 产生这种现象原因有两种因素, 一是还原产物的本性, 二是由于还原产物的无序化. 由于 Mn^{3+} 的含氧氢化物在浓的氢氧化钾溶液中具有很高的溶解度, 因此导致 MnO_2 的一电子还原产物近似为无定形. 对第 1 壳层配位拟合, 锰的第 1 近邻配位数降低. 当还原深度增大, 还没有超过 1 电子放电, 可以发现第 1、第 2 配位峰强度恢复, 这可能是因为随着还原深度的加大, MnO_2 中质子浓度增大, 由于 OH^- 的离子半径大于 O^{2-} 的离子半径, 因此, MnO_2 发生膨胀, 使得锰发生重排, 以角相连的 Mn-O 八面体减少, 与此同时, 共边角的 Mn-O 八面体增加, 这种结构重排将导

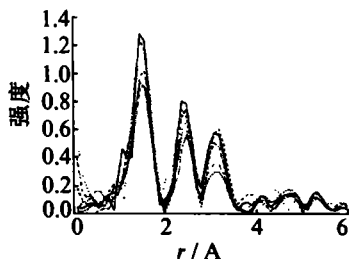


图5 未改性 MnO_2 的原位径向分布函数图

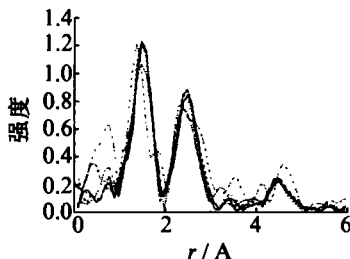


图6 改性 MnO_2 的原位径向分布函数图

致质子扩散困难^[5],使得电极容量降低.因而未改性 MnO_2 的深放可逆性差.

图 6 为改性后的 MnO_2 原位径向分布函数图.随着还原深度的加大,第一配位峰没有发生变化,第 2 配位峰明显降低,当放电深度超过 1 电子,第 1、第 2 配位峰仍然表现出同样的变化规律,没有出现回复,说明改性后 MnO_2 随着还原深度的增大,尽管第一壳层配位无定形性增大,但没有发生结构的重排,因而电化学可逆性好,实际测定的电化学可逆性也说明了这点.

参 考 文 献

- 1 Wroblowa H S, Gupta N J. *Electroanal Chem*, Electrochemical properties of layer-manganese dioxide, 1981, 238: 93
- 2 卓靖玲.层状掺杂二氧化锰的制备及电化学性能研究: [学位论文].北京:北京工业大学化学与环境工程系, 1998
- 3 Godart C, Latroche M, Fretigny C, et al. EXAFS studies of synthetic $\gamma\text{-MnO}_2$ and related pyrolusite and ramsdellite minerals. *Phys Stat Sol (a)*, 1992, 132: 253~268
- 4 Yan Bao Li, Kunihito Kumoto, Hiroaki Yanagida. EXAFS study of polymorphs of manganese dioxides. *J of Materials Science*, 1988, 23: 2595~2600
- 5 Alain Manceau, Anatolii Gorshkov, Victor A. Drits *American Mineralogist*, 1992, 77: 1133~1143

The EXAFS Study on Modified MnO_2 with Bismuth

Xia Dingguo

(College of Environment and Energy Engineering,
Beijing Polytechnic University, Beijing, 100022)

Wang Xiayan

(Institute of Chemistry and Chemical Industry, Xiang Tan University, Xiang Tan, 411105)

Liu Tao

(Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100039)

Abstract A short range structure investigation of modified MnO_2 was made using the extend X-ray absorption fine structure method (EXAFS). As it turned out that the coordination number of the first shell of the Mn atom decreases upon modification, while no change happens to the second shell, and the Mn-Mn coordination to the third shell disappears. The dopant bismuth exists in the lattice of modified MnO_2 . The absorption spectra of Mn K-edge on line shows that with the electro-discharge reduction, the deeper of the reduction the slower of the process in which the local structure around the Mn atom is transferred into the disorder and the vaguer the change of the coordination number, compared with one of non-modified MnO_2 . Furthermore there is no structural rearrangement of Mn atoms during the 1-e discharge.

Keywords EXAFS, MnO_2 , disorder