

doi:10.3969/j.issn.1673-9833.2018.06.015

电解锰阳极泥中二氧化锰高温焙烧 晶体结构变化与放电性能

符磊, 满瑞林, 扶强, 姚银朋

(中南大学 化学化工学院, 湖南 长沙 410083)

摘要: 用多种分析手段对电解锰阳极泥基本理化性质进行分析, 采用高温焙烧工艺, 对电解锰阳极泥中的 MnO_2 进行晶型调控, 经活化后制成 Li-MnO_2 电池正极材料。并研究了不同焙烧温度下阳极泥的晶型变化, 微观形貌的变化以及变化后对放电性能的影响。研究表明, 经 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 温度条件下焙烧 2 h 后, 阳极泥由混合晶型变为 $\alpha\text{-MnO}_2$, 其微观结构也得到改善。其恒流放电比容量达 $109.03\text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 比原阳极泥的比容量提高 43%, 同时也比分析纯二氧化锰比容量高 20%。

关键词: 电解锰阳极泥; 二氧化锰; 锂电池

中图分类号: TQ050.4

文献标志码: A

文章编号: 1673-9833(2018)06-0090-05

Crystal Structure Change and Discharge Performance of Manganese Dioxide in Electrolytic Manganese Anode Slime Treated by High-Temperature Roasting

FU Lei, MAN Ruilin, FU Qiang, YAO Yinpeng

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: An analysis has been made of the basic physical and chemical properties of electrolytic manganese anode slime by adopting various analytical methods. After a high-temperature calcination process, a crystal regulation can be achieved of the crystalline form of MnO_2 in electrolytic manganese anode slime and MnO_2 battery cathode material can be prepared after activation. A research has been made on the effects of different calcination temperatures on the crystal features, morphology and discharge performance. The results show that the anode slime undergoes a change from mixed crystal to $\alpha\text{-MnO}_2$, with the microstructure of the anode improved after being calcined 2 h at $350\text{ }^\circ\text{C}$. The capacity of constant-current-discharge ratio is up to $109.03\text{ mA}\cdot\text{h/g}$, which is 43% higher than that of electrolytic manganese anode slime, and 20% higher than the capacity of pure manganese dioxide.

Keywords: electrolytic manganese anode slime; manganese dioxide; lithium battery

近年来, 随着我国电解锰行业的迅猛发展, 我国已经成为电解锰最大的生产国和消费国, 2016 年我

国电解锰总产能达 $1\ 150\text{ kt}^{[1]}$ 。然而, 每生产 1 t 电解锰将产生 50 kg 左右 (锰质量分数为 50% 左右) 的

收稿日期: 2018-03-07

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项基金资助子课题 (2013ZX07504-001-04-02), 湖南省科技计划基金资助项目 (2016TP1007)

作者简介: 符磊 (1992-), 男, 江西抚州人, 中南大学硕士生, 主要研究方向为化学工程与技术,

E-mail: 18373156768@163.com

通信作者: 满瑞林 (1955-), 男, 湖南永州人, 中南大学教授, 博士, 主要从事化学工程与技术方面的教学与研究,

E-mail: rlman@csu.edu.cn

阳极泥,即每年平均产生 57.5 kt 阳极泥。阳极泥中含一定量的铅、Fe 及 Se 等重金属,成分较为复杂^[2-3]。目前,行业内暂无有效的处置方法,绝大多数作为危险废弃物堆存或廉价销售。随着锰矿资源逐渐枯竭^[4-5],以及环境问题日益严峻,急需寻找经济可行的工艺将阳极泥有效利用起来。

目前,对于电解锰阳极泥的综合处理,回收利用的研究较多^[6-10],但都仅限于对电解锰阳极泥中金属杂质的去除或者浸出生成硫酸锰,工艺复杂且能耗高。本文拟将通过焙烧改变电解锰阳极泥的晶型^[11]结构,将焙烧后的阳极泥作为活性物质,制备成锂离子扣式电池^[12-13],并在 RST5080F 电化学工作站上测试其恒流放电性能,研究焙烧温度与焙烧时间对其放电性能的影响,从而达到电解金属锰阳极泥的资源化利用的目的。

1 实验

1.1 实验原料

实验所用电解锰阳极泥来自广西某锰矿企业。将电解锰阳极泥干燥、粉碎过 200 目筛,进行半定量检测分析,所得结果如表 1 所示。

表 1 电解锰阳极泥主要成分

元素	Mn	Fe	Pb	Mg	Al
质量分数 /%	56.15	0.282	9.052	0.182	0.026
元素	Ca	Se	Ag	S	
质量分数 /%	0.34	0.149	0.018	3.234	

1.2 实验仪器与试剂

主要实验仪器: DZ-1BC II 真空干燥箱,天津泰斯特仪器有限公司; KSL-1100X 马弗炉,合肥科晶材料技术有限公司; RST5080F 电化学工作站,郑州世瑞思仪器科技有限公司; STA449F3 Jupiter 热重分析仪,耐驰科学仪器商贸(上海)有限公司。

实验试剂: 硫酸,成都市科隆化学品有限公司; PVDF (polyvinylidene fluoride), 山东西亚化学工业有限公司; N-甲基吡咯烷酮,上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 以上均为分析纯试剂。乙炔黑,太原市力之源电池销售部,电池级。

1.3 实验方法

1) 试样制备。将电解锰阳极泥干燥、研磨、过 200 目筛子,烘干备用。将预处理后的阳极泥放入马弗炉中,在一定温度下焙烧一定时间,改变阳极泥中二氧化锰的晶型结构。将制备好的正极材料同乙炔黑(导电剂)和 PVF(黏结剂)按照质量分数之比

为 7:2:1 研磨均匀,然后滴加适量的 N-甲基吡咯烷酮(N-methyl-2-pyrrolidone, NMP),充分研磨至均匀糊状。再将糊状浆料通过刮刀均匀涂覆于铝箔上,然后将正极片放入真空干燥箱中干燥 12 h 后取出。取出后通过压片机将正极片制成圆片,称重后备用。在通满氩气的手套箱中,将干燥好的正极圆片放在正极壳上,再放入聚乙烯隔膜,用电解液(六氟磷酸锂(LiPF₆))、乙烯碳酸酯(ethylene carbonate, EC)、碳酸甲乙酯(ethyl methyl carbonate, EMC)、碳酸二甲酯(dimethyl carbonate, DMC)的体积之比为 1:1:1:1 完全润湿,再将作为对电极的锂片放在隔膜上,位置与正极片正对。滴加适量电解液,再放入起填充与导电作用的泡沫镍,压紧后盖上负极壳,用板压机进行电池封口。

2) 电池放电测试。将制备好的电池常温静置 12 h 后,利用 RST5080F 电化学工作站,在常温下进行测试,恒流放电终止电压为 2 V,放电电流密度为 60 mA/g。

3) 分析方法。i) 电解锰阳极泥成分分析。将阳极泥样品进行 X 射线荧光光谱分析,测定各元素含量。ii) 热重-差热分析。取 10 mg 左右阳极泥进行热重-差热分析,得阳极泥 TG-DTA 曲线。iii) X 射线衍射分析与扫描电镜分析。对原阳极泥和各焙烧条件下的阳极泥进行 X 射线衍射分析与扫描电镜分析。

2 实验结果与讨论

2.1 热重-差热分析

取 10 mg 左右阳极泥进行热重-差热分析,温度范围为 0~800 °C,升温速率为 10 °C/min,所有实验过程在空气氛围中进行,得到阳极泥的 TG-DTA 曲线,如图 1 所示。

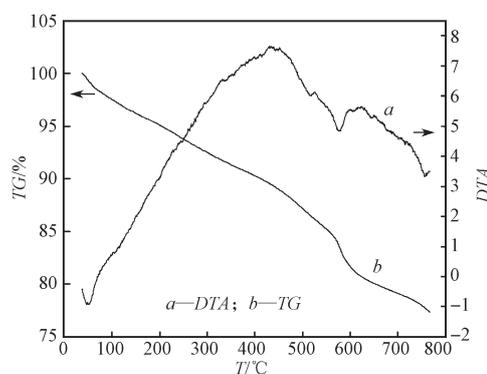


图 1 阳极泥 TG-DTA 图

Fig. 1 TG-DTA diagram of anode slime

由图 1 可知, 当温度达到 310 ℃ 时, 阳极泥失去结合水, 同时随着温度升高, MnO_2 晶型发生转变; 当温度为 456 ℃ 左右时达到 DTA 的峰值, 大量 MnO_2 转变为 Mn_2O_3 ; 在 650 ℃ 附近出现的峰, 可能是 $Pb-O$ 和 $Mn-O$ 键能发生变化。具体过程如下:



2.2 XRD 分析

电解锰阳极泥的 XRD (X-ray diffraction) 图如图 2 所示。

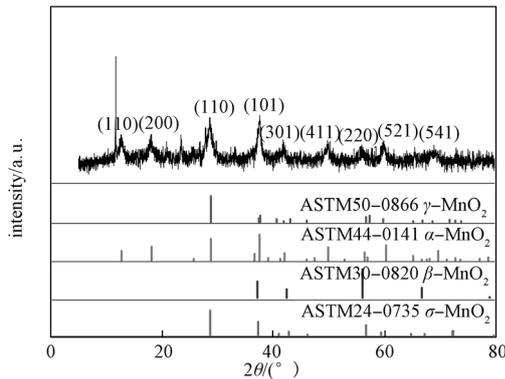
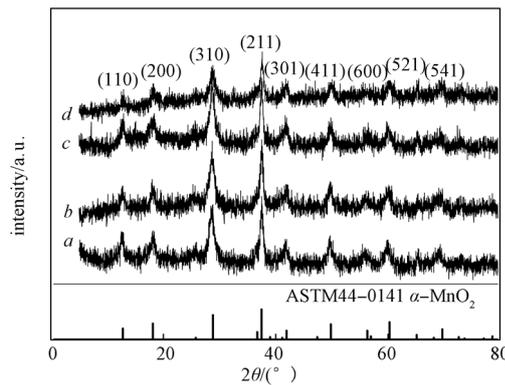


图 2 电解锰阳极泥 XRD 图

Fig. 2 XRD diagram of electrolytic manganese anode slime

从图 2 中可以看出, 电解锰阳极泥的峰型非常宽, 说明阳极泥属于非结晶性化合物, 阳极泥的结构非常复杂。比对二氧化锰标准卡片, 可知阳极泥的 MnO_2 应该由混合的晶体结构组成。

在各温度下焙烧后电解锰阳极泥的 XRD 图如图 3 所示。



a—200 ℃; b—300 ℃; c—350 ℃; d—400 ℃

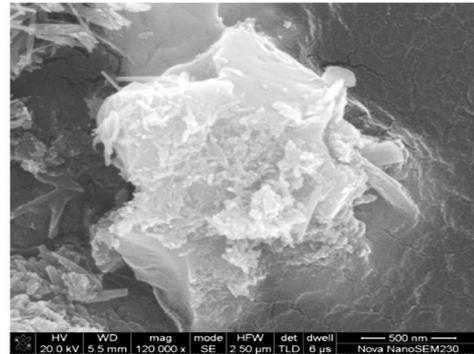
图 3 各温度焙烧后电解锰阳极泥 XRD 图

Fig. 3 XRD diagram of electrolytic manganese anode slime at different roasting temperatures

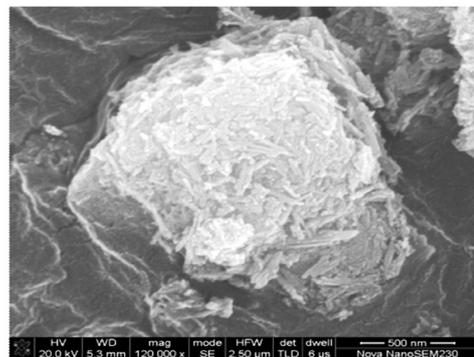
将图 3 与标准卡片进行比对可知, 经过焙烧后的阳极泥相对于原阳极泥, 样品 XRD 图中杂峰变少。而经过 350 ℃ 焙烧后的样品与 $\alpha-MnO_2$ 标准卡片一致, 说明其中主要为 $\alpha-MnO_2$, 晶型统一。

2.3 SEM 分析

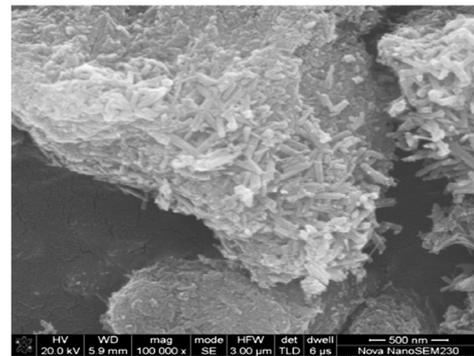
将原阳极泥与处理后的样品进行 SEM (scanning electron microscope) 测试, 所得结果如图 4 所示。



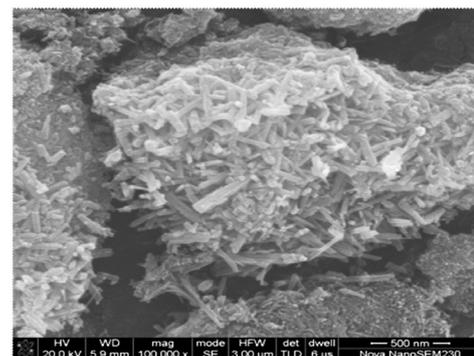
a) 原阳极泥



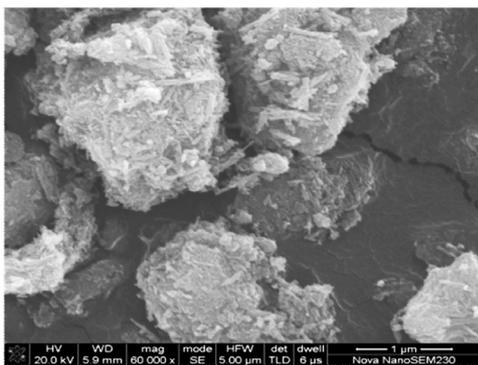
b) 200 ℃



c) 300 ℃



d) 350 ℃



e) 400 °C

图 4 不同温度焙烧后的阳极泥 SEM 图

Fig. 4 SEM diagram of anode slime at different roasting temperatures

由图 4 可以看出, 在 500 nm 下, 经焙烧后的阳极泥中晶体之间孔隙增多, 比表面积增大, 有利于电解液与晶体的充分接触, 也有利于电子的传输, 从而提高放电性能。同时可看出经 350 °C 焙烧后的阳极泥较其它温度焙烧后, 空隙更多, 比表面积增加更显著。

2.4 放电性能表征

取 3 g 预处理好的电解锰阳极泥置于马弗炉中, 在空气气氛中于不同温度下焙烧 2 h, 将焙烧后的样品分别进行表征。且将不同温度下焙烧 2 h 后的阳极泥制成 Li-MnO₂ 正极材料, 在 60 mA/g 电流密度下, 用电化学工作站测试其恒流放电性能。所得结果如表 2、图 5 所示。

表 2 不同温度焙烧后阳极泥恒流放电性能比较

Table 2 The comparison constant current discharge performance of anode slime at different roasting temperatures

不同焙烧温度	开路电压 /V	比容量 / (mA·h·g ⁻¹)	不同焙烧温度	开路电压 /V	比容量 / (mA·h·g ⁻¹)
原阳极泥	3.214	76.60	350 °C	3.219	109.03
200 °C	3.020	102.00	400 °C	2.995	97.78
300 °C	3.035	108.00	化学纯二氧化锰	3.421	90.75

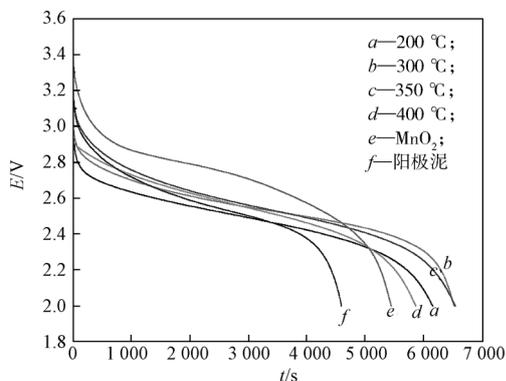


图 5 不同温度焙烧后阳极泥的恒流放电曲线

Fig. 5 The comparison constant current discharge curves of anode slime at different roasting temperatures

由表 2 可知, 各温度焙烧后的阳极泥都大于原阳极泥和化学纯二氧化锰的比容量。焙烧温度为 350 °C 时, 比容量为 109.03 mA·h/g, 约比原阳极泥提高了 43%。表明焙烧过程阳极泥中二氧化锰得到充分活化, 减少极化效应, 电化学性能得到改善, 因而具有较好的放电性能。其中, 分析纯的二氧化锰恒流放电曲线开路电压为 3.421 V, 比其他样品的开路电压都高, 且放电平台也比其他的高。分析纯二氧化锰基本不含杂质, 作为活性物质时能够有较高的开路电压及放电平台。可见, 样品中其他重金属杂质对样品的开路电压与比容量都有影响。

课题组将在 350 °C 温度条件下焙烧不同时间后的阳极泥制成 Li-MnO₂ 正极材料, 在电流密度为 60 mA/g 下, 用电化学工作站测试其恒流放电性能。结果如表 3、图 6 所示。

表 3 焙烧不同时间后阳极泥恒流放电性能

Table 3 Constant current discharge performance of anode slime after different duration of roasting

不同焙烧时间 /h	开路电压 /V	比容量 / (mA·h·g ⁻¹)	不同焙烧时间 /h	开路电压 /V	比容量 / (mA·h·g ⁻¹)
0.5	3.256	104.85	3.0	3.285	101.00
1.0	3.155	102.08	4.0	3.213	110.00
2.0	3.219	109.03			

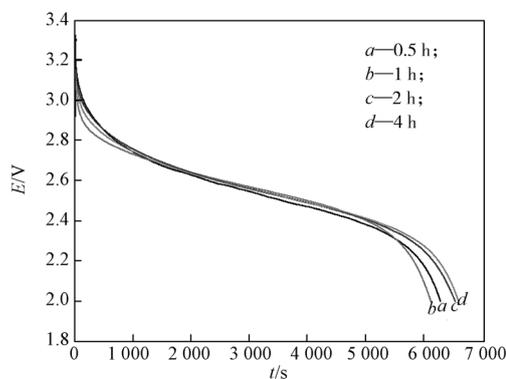


图 6 焙烧为同时间后阳极泥的恒流放电曲线

Fig. 6 Constant current discharge curve of anode slime after different duration of roasting

由表 3 可知, 各焙烧时间后, 阳极泥开路电压都为 3.2 V 左右, 比容量也相差不大。由图 6 可知阳极泥放电曲线大致相同, 放电平台出现的位置也大致相同。考虑比容量与能耗, 焙烧时间选择 2 h。

3 结论

可以通过焙烧改变电解锰阳极泥的晶型, 经过 350 °C 焙烧后阳极泥由混合晶型变为 α-MnO₂。同时晶体结构和表面特性也得到了改善, 阳极泥中晶体之间孔隙增多, 比表面积增大, 有利于电解液与晶

体的充分接触,也有利于电子的传输,从而提高其放电性能。阳极泥中 MnO_2 得到活化,使放电性能得到大幅提高。预处理后的阳极泥在 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 下焙烧2 h后,电流密度为 60 mA/g 下,放电比容量达 $109.03\text{ mA}\cdot\text{h/g}$,约比原阳极泥比容量提高了43%,同时也比分析纯二氧化锰容量的高20%。本研究为电解锰阳极泥提供了一条技术可行的利用途径,具有较好的经济效益与环境效益。

参考文献:

- [1] 佚名.《中国矿产资源报告(2016)》最新数据、看点[J]. 国土资源, 2016(10): 50-51.
Anon. The Latest Data and Point of View of China's Mineral Resources Report (2016)[J]. Land & Resources, 2016(10): 50-51.
- [2] 谭柱中,梅光贵,李维健,等. 锰冶金学[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2004: 523-532.
TAN Zhuzhong, MEI Guangui, LI Weijian, et al. Metallurgy of Manganese[M]. Changsha: Central South University Press, 2004: 523-532.
- [3] ZHANG H, BI Y, CHEN X, et al. Treatment and Characterization Analysis of Electrolytic Manganese Anode Slime[J]. Procedia Environmental Sciences, 2016, 31: 683-690.
- [4] 包雄峰,闫百泉,董毅明,等. 我国锰矿化学成因及分布综述[J]. 中国锰业, 2017, 35(2): 28-30.
BAO Xiongfeng, YAN Baiquan, DONG Yimin, et al. Chemical Formation and Distribution Summarize of Manganese Ore in China[J]. China's Manganese Industry, 2017, 35(2): 28-30.
- [5] 何辉. 锰矿资源现状与锰矿勘察研究[J]. 中国锰业. 2017, 35(1): 23-24.
HE Hui. A Present Situation of Mn-Ore Resources and Its Investigation[J]. China's Manganese Industry, 2017, 35(1): 23-24.
- [6] DU K, RYU KS, HUANG D, et al. Synthesis and Electrochemical Performance of Layered Lithium-Sodium Manganese Oxide as a Cathode Material for Lithium Ion Batteries[J]. Ecs Electrochemistry Letters, 2013, 2(4): 372-375.
- [7] 牛莎莎,王志兴,郭华军,等. 电解锰阳极渣还原浸出锰[J]. 中国有色金属学报, 2012(9): 2662-2666.
NIU Shasha, WANG Zhixing, GUO Huajun, et al. Reductive Leaching of Manganese from Manganese Anode Slag[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012(9): 2662-2666.
- [8] 刘贵扬,沈慧庭,王强. 电解锰阳极泥有机还原浸出回收锰和铅的研究[J]. 矿冶工程, 2014, 34(4): 92-98.
LIU Guiyang, SHEN Huiting, WANG Qiang. Recovery of Manganese and Lead from Manganese Electrowinning Anode Slime by Reduction Leaching with Organic Reductants[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2014, 34(4): 92-98.
- [9] 曾宪日,王雨红,屈欣轲,等. 碱浸回收电解锰阳极泥中硒的研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2016(8): 48-51.
ZENG Xianri, WANG Yuhong, QU Xinke, et al. Selenium Recovery from Manganese Anode Slime by Alkaline Leaching[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy), 2016(8): 48-51.
- [10] 刘建本,陈上. 用电解锰阳极泥和含 SO_2 工业尾气制备硫酸锰[J]. 化工环保, 2009, 29(6): 538-540.
LIU Jianben, CHEN Shang. Preparation of Manganese Sulfate Using Anode Slurry from Electrolytic Manganese Production and Industrial Exhaust Gas Containing SO_2 [J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2009, 29(6): 538-540.
- [11] 夏熙. 二氧化锰及相关锰氧化物的晶体结构、制备及放电性能(1)[J]. 电池, 2005, 34(1): 362-363.
XIA Xi. Crystal Structure, Preparation and Discharge Performance for Manganese Dioxides and Related Manganese Oxides(I)[J]. Battery Bimonthly, 2005, 34(1): 362-363.
- [12] 李军升,皮正杰,李节宾,等. 锂-二氧化锰电池的研究进展[J]. 电源技术, 2014, 38(4): 793-794.
LI Junsheng, PI Zhengjie, LI Jiebin, et al. Research Progress of Lithium Manganese Dioxide Batteries[J]. Chinese Journal of Power Sources, 2014, 38(4): 793-794.
- [13] ZENG J, WANG S, YU J, et al. Al and/or Ni-Doped Nanomanganese Dioxide with Anisotropic Expansion and Their Electrochemical Characterisation in Primary Li-MnO₂ Batteries[J]. Journal of Solid State Electrochemistry, 2014, 18(6): 1585-1591.

(责任编辑:申剑)