

УДК 541.136

## ХИМИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ ТОКА Li/ MnO<sub>2</sub> С УЛУЧШЕННЫМИ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ

© 2003 Н. А. Чмиленко\*, В. Д. Присяжный\*, Д. А. Ткаленко\*, И. В. Коваленко\*, С. Н. Чмиленко\*

Разработаны методы улучшения энергетических и эксплуатационных параметров литиевых элементов с катодной массой на основе синтезированного по новой технологии химического диоксида марганца. Получены результаты испытания источников тока дисковой конструкции. Установлено, что благодаря использованию нового активного материала и предложенного электролита емкость литиевых источников тока повышается на 25%.

Рабочие характеристики как первичных, так и вторичных литиевых источников тока обусловлены рядом взаимосвязанных факторов, важнейшими из которых является качество электродных и электролитных материалов. При выборе активных материалов литиевых химических источников тока (ХИТ) особое внимание уделяется оксидным соединениям металлов. Многие из таких материалов имеют достаточно высокий положительный электродный потенциал и высокую кулоновскую эффективность – параметры, которыми в основном определяется удельная энергия источника тока. Важным условием эффективной работы даже лучших электродных материалов является соответствие определенным требованиям состава и качества электролита: электролит должен обеспечивать достаточную ионную проводимость и одновременно быть совместимым как с анодом, так и с катодом, то есть должен иметь широкое «электрохимическое окно». Таким образом, для улучшения эксплуатационных характеристик литиевых ХИТ необходимо проводить комплекс работ, направленных на улучшение каждой из подсистем (катод, анод, электролит), а также на усовершенствование технологии изготовления элемента в целом.

В настоящее время одним из основных промышленных методов получения синтетического MnO<sub>2</sub> для катодов ХИТ является электролитический способ [1], основанный на процессе анодного окисления MnSO<sub>4</sub> в сернокислых растворах. Электрохимически полученный γ - MnO<sub>2</sub> (ЭДМ) является электроактивным и может быть использован во многих типах химических источников тока. К недостаткам электролитического способа следует, однако, отнести сложное аппаратурное и технологическое оформление, низкую производительность, а также проблемы, которые возникают при подборе анодного материала электролизера (в основном используется токсичный дорогой свинец, который к тому же загрязняет конечный продукт). При реализации такого способа сырьем является сульфат марганца, который необходимо предварительно получать из марганцевой руды и очищать от примесей. Потому такой источник сырья, как растворы нитрата марганца, которые образуются на определенных стадиях переработки марганцевых руд или являются отходами конденсаторной промышленности, не может быть включенным в переработку без предварительного осаждения Mn(OH)<sub>2</sub> и перевода его в сульфат. По перечисленным причинам все большее внимание обращают на себя химические способы получения MnO<sub>2</sub>.

Установлено, что растворы нитрата марганца могут быть использованы для получения электроактивного MnO<sub>2</sub> химическим и химико-термическим методами. Химико-термический метод, основанный на разложении Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, уже используется и дает качественный продукт. Однако, он имеет ряд существенных недостатков: выделение оксидов азота, повышенные энергозатраты. Значительно более эффективным методом получения MnO<sub>2</sub> является его щелочное осаждение из нитрятного раствора. Установлено, что в интервале pH от 6,3 до 7,8 протекает медленная реакция окисления ионов Mn<sup>2+</sup> ионами NO<sub>3</sub><sup>-</sup> с образованием более окисленного, чем по способу [2], продукта MnO<sub>1,7 – 1,8</sub>. Определены кинетические параметры этой реакции, что позволяет проводить процесс в оптимальном режиме. Показано, что обработка осадка горячим раствором HNO<sub>3</sub> приводит к

\* Межведомственное отделение электрохимической энергетики НАН Украины, г. Киев

## Химические источники тока Li/ MnO<sub>2</sub> с улучшенными эксплуатационными характеристиками

---

образованию γ-MnO<sub>2</sub> [3], который может быть использован как компонент катодных масс источников тока. Таким образом, использование реакции [3,4]



с последующей обработкой осадка азотной кислотой может рассматриваться как достаточно эффективный и перспективный химический метод получения γ-MnO<sub>2</sub>. Полученный по этому методу γ-MnO<sub>2</sub> (ХДМ) уже используется в катодных массах источников тока с водными растворами электролитов. В данной работе приводятся результаты исследования электрохимического поведения синтезированного нами химического диоксида марганца γ-MnO<sub>2</sub> в литиевых источниках тока.

По разработанной нами ранее технологии приготовлена катодная масса, содержащая 85 % синтезированного γ-MnO<sub>2</sub>, 5 % углерода технического элементного (ТУ 14 – 7 – 24 – 80 ), 5 % коллоидно-графитового препарата С–1 (ОСТ 6 – 08 – 431 – 75 ), 5% суспензии фторопластовой Ф-4Д (ТУ 6 – 05 – 1246 – 81 ). С использованием такой катодной массы изготовлены литиевые ХИТ дисковой конструкции типоразмеров 2325 (d = 23 мм, h = 2,5 мм), 2016 (d = 20 мм, h = 1,6 мм), 2032 (d = 20 мм, h = 3,2 мм) с электролитом, представляющим собой 1М раствор LiClO<sub>4</sub> в смеси пропиленкарбонат ПК (70% об.) – диметоксиэтан ДМЭ (30% об.) согласно ТУ 6 – 01 - 1 – 365 – 87. Ускоренные испытания изготовленных ХИТ проводили на стенде для электрохимических исследований с компьютерной обработкой результатов в режиме непрерывного разряда на постоянную нагрузку 5,6 кОм при температуре 25±5 °C. Типичные разрядные кривые источников тока CR2325 представлены на рис.1.

Электрическую емкость источников тока определяли при разряде до конечного напряжения 2,0 В. Установлено, что емкость источников тока CR2325, CR2016 и CR2032 с катодом на основе синтезированного химического диоксида марганца составляет 200, 80 и 220 мА·ч соответственно и превышает емкость выпускаемых в России источников тока CR2325 (160 мА·ч), CR2016 (65 мА·ч) и CR2032 (170 мА·ч) с катодом на основе выпускавшегося в промышленных масштабах электрохимического γ -MnO<sub>2</sub> (ЭДМ) [5, 6].

Таким образом, емкость изготовленных по разработанной в нашей организации технологии источников тока с катодом на основе ХДМ превышает примерно на 25 % емкость источников тока производства России и находится на уровне лучших мировых аналогов [7].

С целью определения влияния состава органических электролитов и, в частности, новой перспективной ионогенной добавки – фторсульфоната лития [8, 9] на электрические характеристики литиевых ХИТ были изготовлены источники тока типоразмера CR2325 с катодной массой на основе синтезированного ХДМ и следующими органическими электролитами:

1 – 1М LiClO<sub>4</sub> в смеси ПК (70% об.) – ДМЭ (30% об.), ТУ 6 - 01- 1 - 365 - 87;

2 – 1 М LiPF<sub>6</sub> в смеси ЭК (50% вес.) – ДМК(50% вес.), MERCK;

3 – 1 М LiSO<sub>3</sub>F в смеси ПК(70% об.) – ДМЭ(30% об.), МОЭЭ НАН Украины.

Разряд ХИТ проведен на нагрузки 1 кОм и 5,6кОм при температуре 25±5°C. Типичные разрядные кривые таких источников тока на нагрузку 1 кОм представлены на рис. 2.

Установлено, что при разряде через сопротивление 1 кОм среднее рабочее напряжение литиевых источников тока CR 2325 с органическим электролитом на основе синтезированной соли LiSO<sub>3</sub>F примерно на 100 мВ выше по сравнению со средним рабочим напряжением источников тока с другими исследованными электролитами.

При разряде через сопротивление 5,6 кОм среднее рабочее напряжение литиевых источников тока CR 2325 с органическим электролитом на основе синтезированной соли LiSO<sub>3</sub>F превышает напряжение источников тока с другими исследованными электролитами примерно на 20 мВ.

Электрическая емкость литиевых ХИТ с органическим электролитом на основе LiSO<sub>3</sub>F также несколько выше, чем емкость ХИТ с другими электролитами.

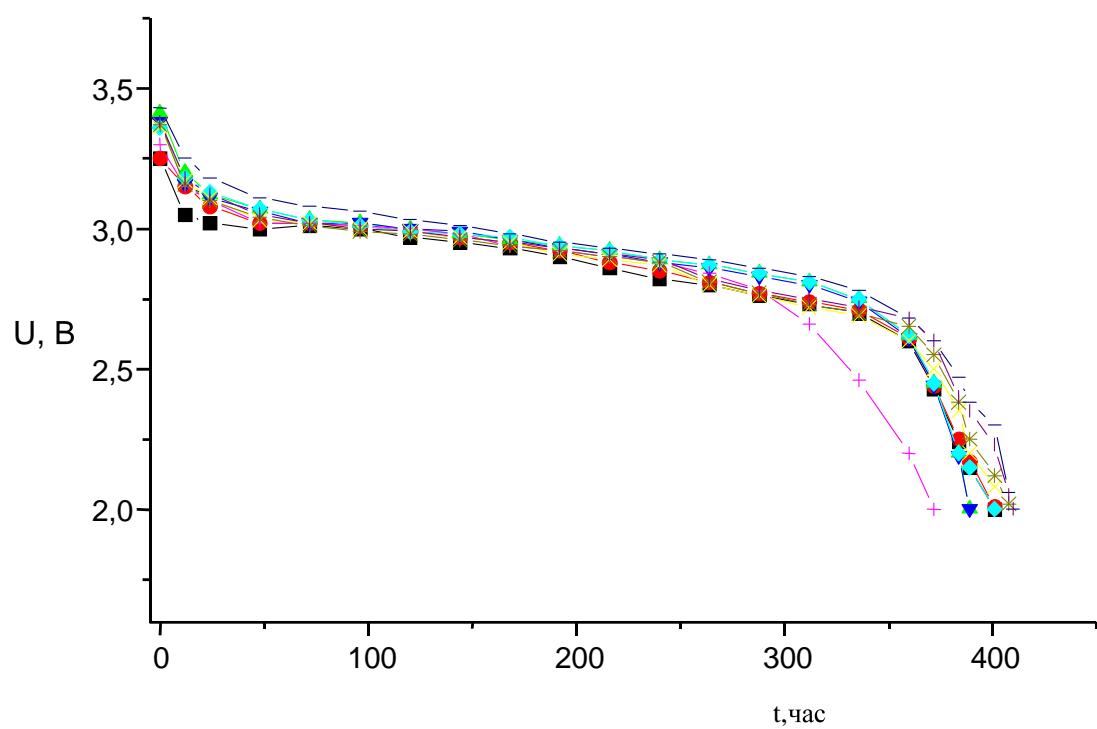


Рис.1. Разрядные кривые дисковых элементов CR2325 при нагрузке 5,6 кОм.  
Температура 25±5° С.

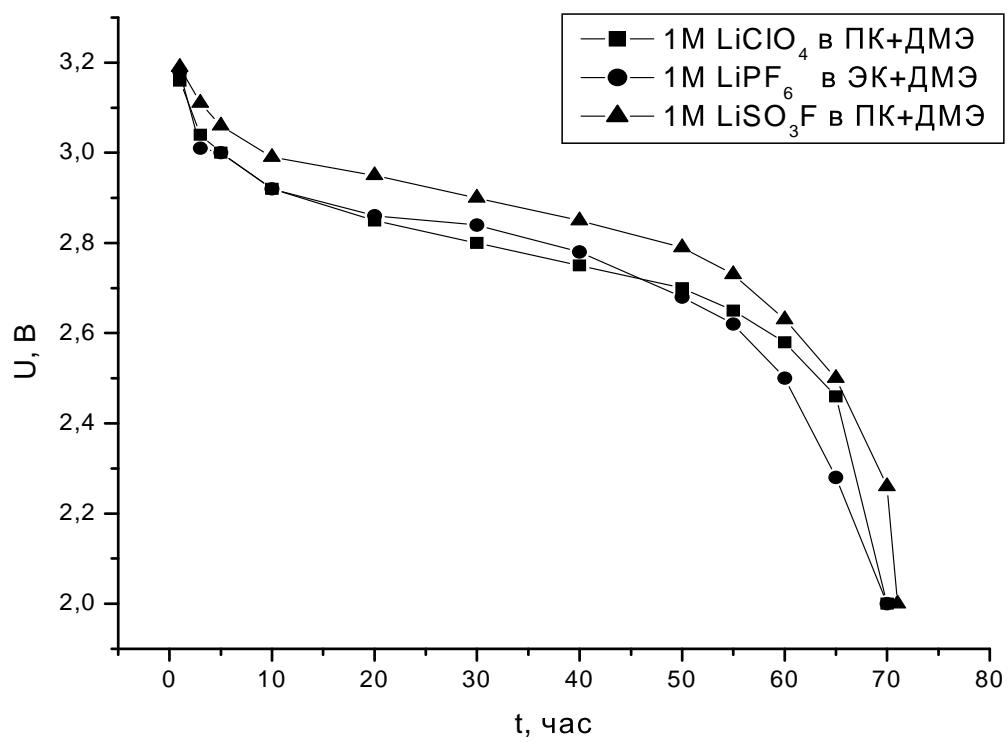


Рис.2. Разрядные характеристики литиевых ХИТ типоразмера CR 2325 с различными электролитами (см. вставку).

Таким образом, выполненный комплекс работ, сочетающий улучшение качества как активной массы положительного электрода, так и электролита, позволил увеличить емкость на 25% по сравнению с промышленными образцами Украины и России и достичь уровня лучших мировых аналогов.

### Литература

1. Пат. 4048027 США. МКИ С 25 В 1/100. Process for producing electrolytic MnO<sub>2</sub> from molten manganese nitrate hexahydrate / Senderoff S. (США); Mc Graw-Hill Inc. - 721205; Заявл. 10.10.1976; Опубл. 13.09.77; НКИ 355/ 68. – 3 с..
2. С. 710958 СССР. МКИ С О1 G45/ 02. Способ получения двуокиси марганца / Степанов В.А., Васильев Ю.В., Сафонова Т.В., Малова Н.В.(СССР)- 330585; Заявлено. 01.07.1978; Опубл. 28.08.80.Бюл. 12. – 2 с.
3. The chemical methods of manganese dioxide obtaining for Li-batteries / Ye.V. Kuzminskii, A.A., Andriyko, L.I. Nyrkova and F.N. Patsuk. // 7<sup>th</sup> Int. Meet. on Lithium Batteries.- Boston: Extend. Abstr. and Program. – 1994. - Р. 320.
4. Ныркова Л.И., Андрийко А.А., Кузьминский Е.В. Кинетика окисления ионов Mn(II) в нитратных растворах // Украинский химический журнал. – 1994. - 6. – С. 540-544.
5. Афанасьев В.Л., Рожков В.В., Александров А.Б. и др. Разработка и производство в ОАО «НЗХК» эффективных электродных материалов для литиевых источников тока нового типа на напряжение 1,5 и 3-4 вольта // Тр. I конференции Международной ассоциации «Интербат» по лит. аккум «Литиевые источники тока. Теория, практика и их производство». –Кив: УкрНДЕ. –1997. - С. 5-11.
6. Таганова А.А., Бубнов Ю.И. Герметичные химические источники тока.- С.-П.: Химиздат, 2002. - 171 с.
7. Linden D. Handbook of batteries, Editor, 2<sup>nd</sup> ed., N.Y.:Mc Graw Hill, Inc. – 1995. – 423 р.
8. Пат. 72-96849 Япония, МКИ C23 A 1/ 100 / Фудзии Нобую. Заявл. 08.09.93; Опубл. 10.11.95.
9. Сиренко В.И., Присяжный В.Д., Змиевская Т.А., Крамаренко А.А. Апротонные электролиты, содержащие фторсульфонат лития // Электрохимия. – 1999. - 10. – С. 1286-1289.

Поступила в редакцию 19 ноября 2003 г.

Kharkov University Bulletin. 2003. №596. Chemical Series. Issue 10(33). N.A.Chmilenko, V.D.Prisyazhny, D.A.Tkalenko, I.V.Kovalenko, C.H.Chmilenko. Chemical power sources Li/MnO<sub>2</sub> with improved characteristics.

Methods for improving the quality of a cathode mass and an electrolyte are developed. The operating parameters of lithium power sources with the improved components are determined. Experimental samples proved, that the introduced improvements increase the capacity of power sources by 25 % in comparison with industrial Russian and Ukrainian articles.