

Винахід відноситься до електротехніки, зокрема, до області хімічних джерел струму і може бути використаний у виробництві первинних гальванічних елементів з катодом на основі діоксиду марганцю, які широко використовуються завдяки їх низькій вартості, високим питомим електричним характеристикам, працездатності в широкому інтервалі температур.

Відомий первинний елемент із катодом на основі діоксиду марганцю і цинковим анодом (Патент США №5342712 Мкл. H01M4/62 "Additives for primary electrochemical cells having manganese dioxide cathodes", Jola E. Mieczkowska, Simon P. Markfort, 17.05.1993), у якому для підвищення розрядної ємності катода до активної маси додають невелику кількість анатаза TiO_2 , а як електроліт використовують водний розчин KOH .

Відомий первинний елемент із катодом на основі діоксиду марганцю (Improvement of the discharge capacity of the alkaline MnO_2 -Zn cell by using graphite intercalation compounds with CrO_3 / Skowronski J.M.// J. Appl. Electrochem. - 1989. - 19, №2. - С 287-289. Англ.), у якому для поліпшення розрядних характеристик і збільшення ємності катода вводять домішку CrO_3 , а як електроліт використовують водний розчин KOH .

Недоліком відомих технічних рішень є низька питома ємність MnO_2 -катода і елемента в цілому, обумовлена додатковим введенням до складу катодної маси домішок TiO_2 і CrO_3 , в результаті чого зменшується об'ємна частка активного матеріалу.

Найбільш близьким до винаходу, що заявляється, по технічній сутності і результату, що досягається, є первинний елемент із катодом на основі діоксиду марганцю (Патент США №5312457, Мкл. H01M4/50 "Use of hydroquinone to precondition manganese dioxide for use in rechargeable electrochemical cells", Terry N. Andersen, Janet M. Berry, Joseph M. Derby, 17.05.1994), у якому для підвищення розрядної ємності діоксид марганцю попередньо обробляють водним розчином гідрокінону протягом 50-70 хвилин при pH 5 і вище у відсутності контакту з киснем. Порошок діоксиду марганцю змішують із графітом, розчином KOH , після чого активну масу наносять на основу, пресують. Як електроліт використовують водний розчин KOH з концентрацією 500 г/л.

Недоліком відомого технічного рішення є низька питома ємність MnO_2 -катода і елемента в цілому, обумовлена підвищенням вмісту електропровідної домішки (графіту) у катодній масі, в результаті чого знижується об'ємна частка активного матеріалу.

Задачею винаходу є удосконалення первинного елемента з катодом на основі діоксиду марганцю з метою підвищення його питомої ємності шляхом поліпшення електричних характеристик MnO_2 -катода.

Поставлена задача вирішується тим, що у відомому первинному елементі з катодом на основі діоксиду марганцю, графіту і зв'язуючого матеріалу, анодом з негативного металу, що містить як електроліт водний розчин KOH , відповідно до винаходу електроліт додатково містить LiOH при співвідношенні компонентів, г/л: KOH - 300-500, LiOH - 5-20, а склад активної маси беруть у співвідношенні, % мас: MnO_2 - 57-88; графіт - 10-40; зв'язуючий матеріал - 2-3.

Розряд діоксиду марганцю в лужних розчинах проходить за механізмом твердофазного електронно-протонного відновлення $\text{MnO}_2 \rightarrow \text{MnOOH} \rightarrow \text{Mn}(\text{OH})_2$.

Зоною реакції є ділянка площі частки MnO_2 поблизу лінії її контакту з графітом. Діоксид марганцю є напівпровідником. У процесі розряду на поверхні часток MnO_2 утворюється шар продукту реакції MnOOH , що володіє діелектричними властивостями. Унаслідок цього робоча область поверхні в процесі розряду безупинно звужується. Щоб збільшити частку робочої площі часток активної речовини, у катодну масу додають графіт.

Зміст графіту в кількості 30-40% забезпечує достатню електропровідність активної маси, що дозволяє вести процес при підвищених струмових навантаженнях 15-20 ма/грам MnO_2 з високим коефіцієнтом використання активної речовини. При змісті графіту менш 30% унаслідок низької електропровідності продукту реакції MnOOH на поверхні часток діоксиду марганцю і скорочення діючої поверхні реакції спостерігається погіршення електричних характеристик електрода в процесі розряду.

Введення LiOH у лужний електроліт у кількості 5-20 г/л сприяє підвищенню електропровідності продукту реакції MnOOH . Цей ефект дозволяє скоротити кількість електропровідної домішки в катодній масі, унаслідок чого збільшується об'ємна частка активної речовини і, як результат, збільшується питома ємність і енергія катода й елемента в цілому.

При порівнянні розрядних характеристик електродів зі змістом графіту 20% і 40% (графік) видно, що в першому випадку сама активна маса гранично неефективна, розрядна ємність електрода незначна і не перевищує 20-30% від теоретичної ємності. Приведені розрядні криві показують, що розрядна ємність електрода в області робочих потенціалів в електроліті з домішкою літійового лугу збільшується більш ніж у два рази.

Приводимо приклади конкретного використання.

Катоди з активною масою із суміші порошків MnO_2 і графіту, та зв'язуючого матеріалу, досліджують на лабораторних ячееках із залізними і цинковими анодами. Для виготовлення катодів використовують електролітичний діоксид марганцю (ЕДМ-2) виробництва ПО «Азот» м. Руставі, графіт Е43-М ДСТ 10274-79 Завальєвського родовища і зв'язуючий матеріал - фторопластова емульсія марки Ф-4Д ТУ 6-05-1246-81.

Вміст графіту (Фіг.) змінюється від 10 до 40%, а вміст зв'язуючого матеріалу складає 2-3% від загальної маси. Активну масу катодів готують додаванням до порції 1,2 грам ЕДМ-2 розрахункової кількості графіту і зв'язуючого матеріалу. Як основу електродів використовують сталеву просічну сітку, на яку з двох сторін наносять активну масу. Після пресування електроди сушать протягом 24 годин при кімнатній температурі, після чого збирають в електрохімічні ячейки і просочують у розчині KOH протягом 20-24 годин. Розміри катодів складають 20х20 мм, товщина від 1,2 до 1,5 мм.

Макет елемента складається з одного досліджуваного MnO_2 -катода і двох залізних чи двох цинкових анодів. Сепаратором служить лугостійкий целофан ТУ 6-17-743-84. Електроліт - розчин KOH 300-500 г/л з домішкою LiOH (5-20 г/л) кваліфікації «ч.д.а.». Потенціал вимірюють щодо цинкового електрода порівняння,

що знаходиться в тім же розчині, що і досліджуваний електрод. Виміри проводять при розрядному струмовому навантаженні 20ма/см² активної речовини і розряді до потенціалу 1,0В.

Кожен дослід проводять 3 рази.

Приклад 1 (прототип). Дані узяті з опису винаходу до патенту. Розрядна ємність катода складає 246ма·год/грам ЕДМ (82% від теоретичної ємності).

Приклад 2.

Активна маса MnO₂-катода містить 77% ЕДМ, 20% графіту, 3% емульсії фторопласта. Випробування проводять у розчині КОН 500г/л з домішкою 5г/л LiOH. Розрядна ємність катода складає 260-265ма·год/грам ЕДМ (87-88% від теоретичної ємності).

Приклад 3.

Активна маса MnO₂-катода містить 77% ЕДМ, 20% графіту, 3% емульсії фторопласта. Випробування проводять у розчині КОН 500г/л з домішкою 10г/л LiOH. Розрядна ємність катода складає 270-275ма·год/грам ЕДМ (90-92% від теоретичної ємності).

Приклад 4.

Активна маса MnO₂-катода містить 77% ЕДМ, 20% графіту, 3% емульсії фторопласта. Випробування проводять у розчині КОН 500г/л з домішкою 15г/л LiOH. Розрядна ємність катода складає 275-280ма·год/грам ЕДМ (92-95% від теоретичної ємності).

Приклад 5.

Активна маса MnO₂-катода містить 77% ЕДМ, 20% графіту, 3% емульсії фторопласта. Випробування проводять у розчині КОН 500г/л з домішкою 20г/л LiOH. Розрядна ємність катода складає 270-275ма·год/грам ЕДМ (90-92% від теоретичної ємності).

Приклад 6.

Активна маса MnO₂-катода містить 87% ЕДМ, 10% графіту, 3% емульсії фторопласта. Випробування проводять у розчині КОН 500г/л з домішкою 15г/л LiOH. Розрядна ємність катода складає 260-265ма·год/грам ЕДМ (87-88% від теоретичної ємності).

Приклад 7.

Активна маса MnO₂-катода містить 67% ЕДМ, 30% графіту, 3% емульсії фторопласта. Випробування проводять у розчині КОН 300г/л з домішкою 15г/л LiOH. Розрядна ємність катода складає 270-275ма·год/грам ЕДМ (90-92% від теоретичної ємності).

Приклад 8.

Активна маса MnO₂-катода містить 57% ЕДМ, 40% графіту, 3% емульсії фторопласта. Випробування проводять у розчині КОН 500г/л з домішкою 15г/л LiOH. Розрядна ємність катода складає 265-270ма·год/грам ЕДМ (88-90% від теоретичної ємності).

Результати вимірів характеристик катодів приведені в таблиці.

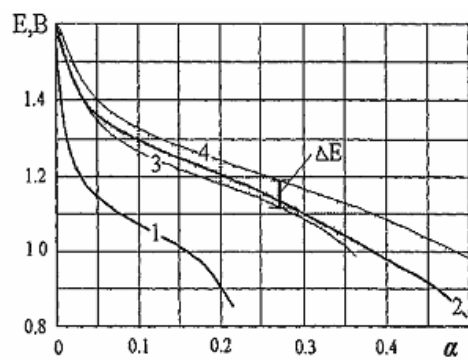
Таблиця 1

Порівняльна характеристика катодів на основі діоксиду марганцю

Досвід приклад	% MnO ₂	% графіту	LiOH г/л	мА·годин/грам (MnO ₂)	Коефіцієнт викорис. MnO ₂
1	22	65	-	246	82
2	77	20	5	255-260	85-87
3	77	20	10	265-270	88-90
4	77	20	15	270-280	90-95
5	77	20	20	270-275	90-92
6	87	10	15	260-265	87-88
7	67	30	15	270-275	90-92
8	57	40	15	265-270	88-90

Таким чином, введення LiOH у лужний електроліт первинного елемента дозволяє підвищити електропровідність активної маси MnO₂-катода. Отримані дані свідчать про те, що додавання в лужний електроліт LiOH у кількості 5-20г/л сприяє підвищенню розрядної ємності катода і збільшенню коефіцієнта використання активної речовини на 7-15% відносно прототипу.

Первинний елемент із катодом на основі діоксиду марганцю може бути запропонований для використання у виробництві промислової фірми «ОДЕСЕЛ» (м. Одеса), що спеціалізується по випуску первинних елементів з катодом на основі діоксиду марганцю, акумуляторного заводу науково-виробничої корпорації «ВЕСТА» (м. Дніпропетровськ).



Вміст графіту в активній масі 1,2 – 20% , 3,4- 40% .

Фіг.