

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ  
ІНСТИТУТ ЗАГАЛЬНОЇ ТА НЕОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ  
ім. В.І.ВЕРНАДСЬКОГО

На правах рукопису

УДК 541.451+546.714+541.136

НИРКОВА ЛЮДМИЛА ІВАНІВНА

СИНТЕЗ ТА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ  
ДІОКСИДУ МАРГАНЦЮ - КАТОДНОГО  
МАТЕРІАЛУ ЛІТІЄВИХ ДЖЕРЕЛ СТРУМУ

Спеціальність 02.00.04. - фізична хімія

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

дисертації на здобуття наукового ступеню  
кандидата хімічних наук

Київ - 1996



- Науковий керівник: доктор хімічних наук  
Є.В.Кузьмінський
- Офіційні опоненти: доктор технічних наук,  
професор,  
лауреат Державної премії України  
Л.Ф.Козін,  
кандидат хімічних наук  
О.Н.Мустяца
- Провідна організація: Київський Національний Технічний  
Університет,  
кафедра технології електрохімічних  
виробництв

Захист відбудеться "29" феврале 1996р. о 10 год.  
на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 01.87.01. при  
Інституті загальної та неорганічної хімії ім. В.І.Вернадського  
НАН України за адресою: 252680, Київ-142, проспект акад.  
Палладіна, 32/34, конференц-зал.

З дисертацією можна ознайомитися в науковій бібліотеці  
Інституту загальної та неорганічної хімії НАН України

Автореферат розіслано "17" лютаре 1996р.

Вчений секретаар  
спеціалізованої ради  
кандидат хімічних наук

Т.С.Глушак

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. За останні десятиліття літєві джерела струму (ЛДС) з теоретично можливих стали повсякденною реальністю. Більшість промислово розвинутих країн налагодили їх виробництво у значних обсягах. Такі, неперевренені іншими типами хімічних джерел струму (ХДС), властивості, як широкий інтервал робочих температур, здатність до тривалого зберігання, найвищі серед відомих ХДС питомі масові та об'ємні характеристики, надають літєвим ХДС переваги, які дозволяють прогнозувати їх широке застосування замість традиційних (цинк-діоксидмарганцевих, срібно-цинкових, свинцевих, нікель-кадмієвих, ртутно-цинкових). До того ж треба додати можливість застосування нової, як правило, недифіцитної сировини та оригінальних конструктивних рішень.

Джерела струму на основі системи  $\text{Li}/\text{MnO}_2$  є одними з перших ЛДС з твердим катодом, що з'явилися на промисловому ринку завдяки їх високим питомим енергетичним характеристикам. Наприклад, питома енергія становить до 200 Вт г/кг при помірних та низьких густинах струму розряду, при конкурентоздатності в вартісному відношенні з деякими традиційними системами.

В зв'язку з підвищенням вимог, що висуваються до ХДС, проводяться інтенсивні дослідження щодо модернізації джерел струму, які серійно виробляються. Одним з основних напрямків робіт по вдосконаленню джерел струму з катодом з діоксиду марганцю є розробки по вдосконаленню катоду, що спрямовані на збільшення ресурсу його роботи, нові методи синтезу, зокрема, з відходів промислових виробництв.

Способи, що використовуються в промисловості для синтезу діоксиду марганцю, здебільшого трудомісткі (містять у собі декілька послідовних стадій), довготривалі і вимагають великих витрат енергії (процеси проводяться при високих температурах). У зв'язку з викладеним роботи з модернізації діоксиду марганцю з метою збільшення його енергоємності та здатності до оборотного впровадження літію в апротонних органічних розчинниках набувають все більшого поширення. Тому розробка простого та економічного способу синтезу діоксиду марганцю, а також вивчення його здатності до подальших перетворень з метою отримання активного матеріалу для первинних та вторинних літієвих ХДС є важливими та актуальними.

Дисертаційна робота виконувалась за відомчою темою Національної Академії наук 4НТ "Розробка перезаряджуваного катодного матеріалу на основі діоксиду марганцю для літієвих ХДС" та завданнями Кабінету Міністрів (розпорядження Кабінету Міністрів від 28.12.1993р. №1160-р) і ДКНТ України (накази ДКНТ від 02.08.1993р. №82 та 05.03.1993р. №39) "Нетрадиційний метод синтезу діоксиду марганцю та його сполук з літієм".

#### Мета роботи.

-Дослідження кінетики та механізму реакцій окислення іонів  $Mn(II)$  в водних розчинах.

-Розробка нових підходів щодо фізико-хімічних основ синтезу діоксиду марганцю для літієвих ХДС з використанням недефіцитної сировини, в тім числі промислових відходів.

-Синтез подвійних оксидів системи  $Li-Mn-O$  — перспективних катодних матеріалів вторинних ЛДС.

-Вивчення фізико-хімічних властивостей синтезованих сполук, хімічних та електрохімічних перетворень за їх участю.

#### Наукова новизна.

-Досліджена реакція окислення іонів  $Mn^{2+}$  іонами  $NO_3^-$  в водному розчині. Встановлена залежність швидкості цієї реакції від ряду експериментальних факторів (рН, температура, концентрація реагентів). Обґрунтовано механізм реакції, що включає стадії попереднього утворення поліядерних гідрокомплексів  $Mn(II)$  з наступним їх окисленням.

-Показано, що продукт, який виділяється з водного розчину нітрату марганцю завдяки протіканню вивченої реакції, є нестехіометричним оксидом  $MnO_{1,7-1,8}$  зі структурою дефектної шпінелі типу  $\gamma-Mn_2O_3$ .

-Доведено, що нестехіометричний оксид здатний вступати в різноманітні хімічні реакції з утворенням важливих для практичного використання продуктів. Вивчено два таких процеси - реакцію перетворення нестехіометричного оксиду в електрохімічно активний  $\gamma-MnO_2$  та утворення подвійних оксидів системи  $Li-Mn-O$ .

-Одержано нові сполуки в системі  $Li-Mn-O-nLi_2O \cdot MnO_2$  ( $0,05 \leq n \leq 0,4$ ) з тетрагональною структурою. Встановлено здатність останніх до оборотного електрохімічного обміну катіонами  $Li^+$  в апротонних органічних електролітах.

#### Практична цінність.

-Розроблено новий хімічний метод синтезу електроактивного  $\gamma-MnO_2$  для первинних ЛДС з водних розчинів  $Mn(NO_3)_2$  будь-якого походження, включаючи промислові відходи. Метод економічний, екологічно безпечний, та

енергозберігаючий. Продукт за властивостями не поступається електролітичному діоксиду марганцю.

-Катодний матеріал, розроблений на базі нових сполук системи Li-Mn-O, в експериментальних дискових акумуляторах з Li-Al анодом показав здатність до багаторазової перезарядки.

-Одержані результати щодо експлуатаційних характеристик літєвих елементів на базі нових катодних матеріалів використані при розробці технології промислового виробництва катодної маси за замовленням заводу "Генератор" (м.Київ).

Робота виконувалась згідно пріоритетного напрямку "Дослідження, розроблення та впровадження високо-ефективних технологій створення нового покоління хімічних джерел струму та іоністорів спеціального і загального призначення" (розпорядження Кабінету Міністрів України від 28.12.1993р. №1160-р).

#### На захист виноситься:

-Кінетика та механізм реакції взаємодії Mn(II) з іонами  $\text{NO}_3^-$  в водному розчині;

-Новий метод синтезу діоксиду марганцю в м'яких умовах при кімнатній температурі;

-Синтез шпінельних фаз системи Li-Mn-O;

-Фізико-хімічні та електрохімічні властивості одержаних електроактивних матеріалів первинних та вторинних ЛДС.

Апробація роботи. Основні результати роботи були представлені на 7th International Meeting on Lithium Batteries (Бостон, Сполучені Штати Америки, 1994), III Совещаний стран СНГ по литиевым источникам тока (Єкатеринбург, Росія, 1994), 10-th International Conference on Solid State

Ionics (Singapore, 1995), на спільному засіданні Сектору електрохімії та Сектору неорганічної хімії ІЗНХ ім. В.І.Вернадського НАН України, а також на засіданнях Вченої Ради Відділення електрохімічної енергетики, науково-технічних нарадах НІЦ "Техноелектрохім" при ІЗНХ ім. В.І.Вернадського НАН України.

Публікації. Матеріали дисертації опубліковані в 5 друкованих працях, в тому числі 2-х статтях та тезах трьох доповідей на конференціях; оформлена заявка на видачу патенту України на винахід.

Структура та об'єм дисертації. Дисертація складається з вступу, п'яти розділів, висновків та списку літератури з 140 найменувань. Вона викладена на 130 сторінках і містить 30 малюнків та 11 таблиць.

Особистий внесок автора. Постановка задачі виконувалась при непосредній участі автора. Проведення експериментів, аналіз та інтерпретація результатів виконані автором особисто.

## ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ДИСЕРТАЦІЇ

### РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

Проаналізовані та узагальнені літературні дані стосовно діоксиду марганцю - катодного матеріалу ЛДС. Обговорено склад, будову та описано фізичні, хімічні та електрохімічні властивості досліджуваного матеріалу. Зроблено огляд існуючих способів одержання діоксиду марганцю для первинних джерел струму. Викладено основні напрямки розробок по створенню перезаряджуваних літієвих ХДС з катодами на основі діоксиду марганцю, обговорено можливий склад та

структуру діоксиду марганцю, здатного до циклювання, проаналізовано можливі способи його синтезу. Розділ закінчується обґрунтуванням вибору об'єкту досліджень і конкретизацією мети роботи.

## РОЗДІЛ 2. МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Описано експериментальні методи досліджень, що використовувались в даній роботі.

Фізико-хімічні властивості синтезованих сполук марганцю (оксидів та літій-марганцевих шпінелей) вивчалися з використанням методів термогравиметрії, ІЧ-спектроскопії, рентгенофазового та хімічного аналізу. Електрохімічна поведінка синтезованих сполук вивчалась в серійних типорозмірах джерел струму методом гальваностатичного розряду.

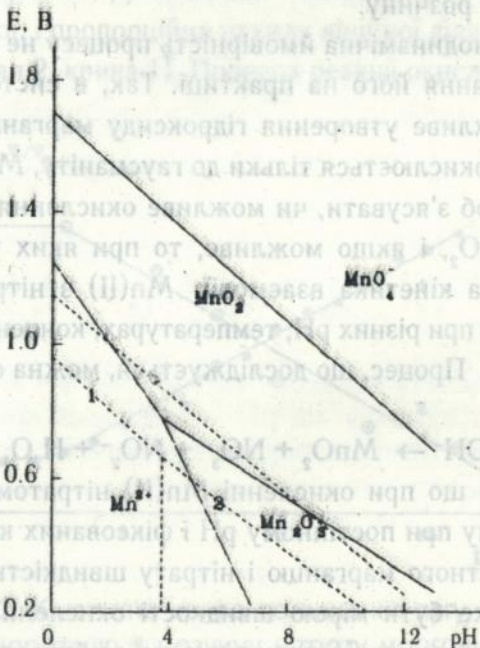
## РОЗДІЛ 3. ВЗАЄМОДІЯ $Mn(II)$ З ІОНАМИ $NO_3^-$ У ВОДНОМУ РОЗЧИНІ

Досліджено процес взаємодії  $Mn(II)$  з нітрат-іонами в водному розчині, вивчена кінетика і механізм реакції, структура та властивості продукта, а також процес перетворення одержаного оксиду в  $\gamma-MnO_2$ .

В ХДС, що випускають серійно, використовується природний діоксид марганцю із структурою піролюзиту або рамделіту. В зв'язку з скороченням видобутку природного діоксиду марганцю, в останні роки поширюється використання  $\gamma-MnO_2$ , де все більшу роль відіграє ХДМ, виробництво якого дешевше від ЕДМ і для синтезу якого можуть бути використані відходи інших виробництв, наприклад, конденсаторного. Відомий спосіб отримання  $MnO_2$  для ХДС термічним розкладом  $Mn(NO_3)_2$  в інтервалі температур 170-

500° С. Цей процес зводиться до окислення  $Mn(II)$  нітратом і супроводжується виділенням екологічно небезпечного оксиду азоту (IV) в атмосферу.

Ми дослідили можливість одержання  $MnO_2$  в м'яких умовах — з розчину  $Mn(NO_3)_2$ , при кімнатній температурі. Термодинамічне обґрунтування цієї ідеї представлено на малюнку 1.

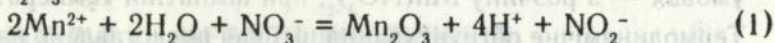


Мал.1. Частина діаграми Пурбе для марганцю.

Пунктирними лініями показано електрохімічні рівноваги за участю нітрату:

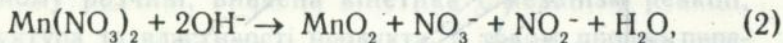
- 1)  $NO_3^- + 3H^+ + 2e = HNO_2 + H_2O, E_0 = 0,985В;$
- 2)  $NO_3^- + H_2O + 2e = NO_2^- + 2OH^-, E_0 = 0,01В;$
- 3)  $2NO_3^- + 10H^+ + 8e = N_2O + 5H_2O, E_0 = 1,1В.$

Аналізуючи малюнок, можна відзначити, що розклад нітрату марганцю термодинамічно можливий при  $\text{pH} \approx 5$ . Якщо нітрат-іон відновлюється до нітрит-іона, (лінія 2), то очікується, що продуктом окислення  $\text{Mn(II)}$  буде оксид  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ :



При більш глибокому окисленні можливе утворення  $\text{MnO}_2$  (лінія 3). В обох випадках окислення  $\text{Mn(II)}$  супроводжується зменшенням  $\text{pH}$  розчину.

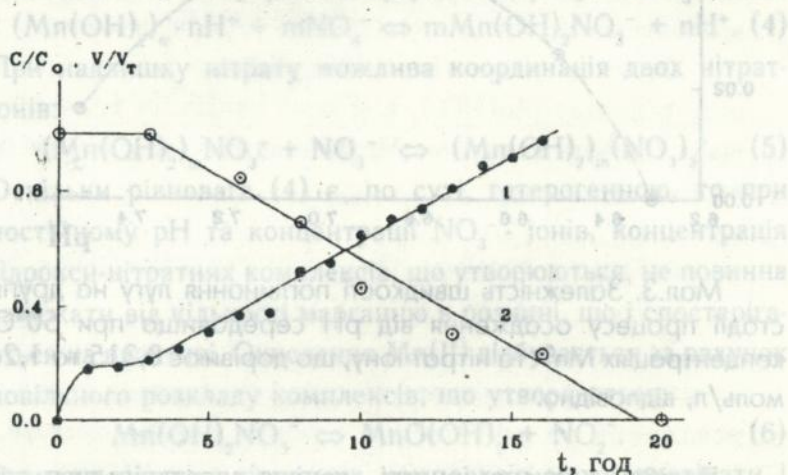
Однак, термодинамічна ймовірність процесу не завжди гарантує протікання його на практиці. Так, в системі, що вивчається, можливе утворення гідроксиду марганцю (II), який на повітрі окислюється тільки до гаусманіту,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , а не до  $\text{MnO}_2$ . Щоб з'ясувати, чи можливе окислення  $\text{Mn(II)}$  нітратом до  $\text{MnO}_2$ , і якщо можливе, то при яких умовах, нами досліджена кінетика взаємодії  $\text{Mn(II)}$  з нітратом у водних розчинах при різних  $\text{pH}$ , температурах, концентраціях  $\text{Mn(II)}$  і нітрату. Процес, що досліджується, можна описати рівнянням:



з якого витікає, що при окисленні  $\text{Mn(II)}$  нітратом витрачається луг, тому при постійному  $\text{pH}$  і фіксованих концентраціях двовалентного марганцю і нітрату швидкість витрачання лугу може бути мірою швидкості окислення. Було встановлено, що взаємодія практично не відбувається при  $\text{pH} \leq 6,3$  і кімнатній температурі. При більш високих значеннях  $\text{pH}$  взаємодія протікає вже з помітною швидкістю. Типова кінетична крива витрати лугу має вигляд, наведений на малюнку 2, де також наведена крива зміни концентрації двовалентного марганцю в розчині. Встановлено, що

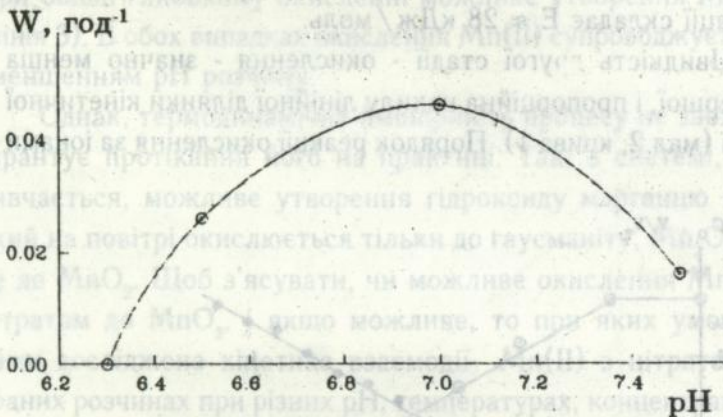
окислення  $Mn(II)$  нітратом протікає в дві стадії: спочатку йде швидка реакція часткового гідролізу  $Mn(II)$ , а потім - повільна реакція безпосередньо окислення. Було визначено кінетичні параметри I стадії. Експериментально доведено, що порядок реакції по  $NO_3^-$  -іону дорівнює 0, а по  $OH^-$  -іону - 1. Залежність константи реакції гідролізу  $Mn(II)$  від температури описується рівнянням Арреніуса, енергія активації складає  $E_a \approx 28$  кДж/моль.

Швидкість другої стадії - окислення - значно менша ніж першої, і пропорційна нахилу лінійної ділянки кінетичної кривої (мал.2, крива 1) Порядок реакції окислення за іонами



Мал.2. Кінетична крива поглинання луку при осадженні діоксиду марганцю з розчину нітрату марганцю, що містить 0,315 моль/л  $Mn^{2+}$  та 1,89 моль/л  $NO_3^-$  при  $pH=7,0$  і температурі  $25^\circ C(1)$  і відповідно крива зміни концентрації  $Mn^{2+}(2)$ :  $V$  - об'єм луку в момент часу  $t$ ,  $V_t$  - об'єм луку, теоретично розрахований згідно рівнянню (2),  $C$  - концентрація іонів марганцю в момент часу,  $C_0$  - концентрація іонів марганцю в вихідному розчині.

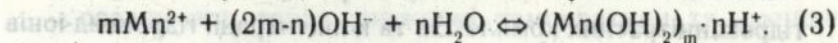
$Mn^{2+}$  дорівнює 0, а за  $NO_3^-$  - іонами при кімнатній температурі дорівнює 1. При  $50^\circ C$  в області малих надлишків нітрату порядок реакції дорівнює 1, а при більших надлишках нітрату він перевищує одиницю. Швидкість другої стадії окислення двохвалентного марганцю складним чином залежить від рН (мал.3).



Мал.3. Залежність швидкості поглинання луку на другій стадії процесу осадження від рН середовища при  $50^\circ C$ , концентраціях  $Mn^{2+}$  та нітрат іону, що дорівнює 0,315 та 1,26 моль/л, відповідно.

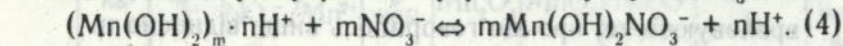
Подібні закономірності раніше спостерігалися для реакції окислення  $Fe(II)$  нітратом (Styhr Petersen H.J., Acta Chem.Scand.-1979.-A33, №10.-P.795-796.). Для пояснення явищ, що відбуваються, вважали, що відновник являє собою позитивно заряджений колоїд  $(Fe(OH)_2)_m \cdot nH^+$ , який окислюється нітратом до  $Fe(OH)_3$  з виділенням іонів  $H^+$ . Ми застосували цю гіпотезу для пояснення взаємодії  $Mn(II)$  з нітратом. Механізм процесу окислення  $Mn(II)$  нітратом,

на наш погляд, можна уявити таким чином. Спочатку протікає швидка реакція утворення колоїдних часток, які відповідає опукла ділянка кінетичної кривої:

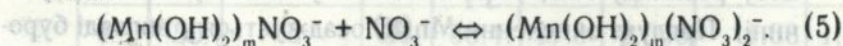


Дійсно, для утворення колоїдів необхідні високі значення рН. З іншого боку, при збільшенні рН число іонів водню в колоїді буде зменшуватись, а при рН осадження, яке за довідковими даними складає 8,3, надлишковий позитивний заряд частинки зникає ( $n=0$ ) і починається процес коагуляції.

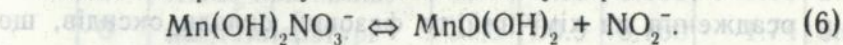
Колоїдні частинки знаходяться в рівновазі з гідроксо-комплексами, у внутрішній сфері яких присутні  $NO_3^-$  - іони:



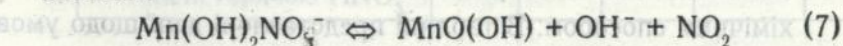
При надлишку нітрату можлива координація двох нітрат-іонів:



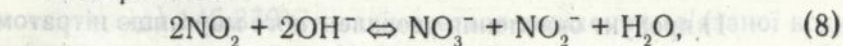
Оскільки рівновага (4) є, по суті, гетерогенною, то при постійному рН та концентрації  $NO_3^-$  - іонів, концентрація гідрокси-нітратних комплексів, що утворюються, не повинна залежати від кількості марганцю в розчині, що і спостерігається на практиці. Окислення Mn(II) відбувається за рахунок повільного розкладу комплексів, що утворюються:



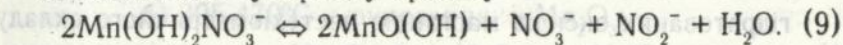
Розклад гідрокси-нітратних комплексів може протікати і шляхом:



з наступним диспропорціонуванням діоксиду азоту на нітрат- та нітрит-іони:



що відповідає сумарному процесу



Відповідно з запропонованою схемою, швидкість процесу окислення іонів  $Mn(II)$  має бути пропорційною концентрації гідроксинітратних комплексів та концентрації гідроксид-іонів в ступені  $n/m$ :

$$W = k_1[NO_3^-][OH^-]^{n/m} + k_2[NO_3^-]^2[OH^-]^{n/m}, \quad (10)$$

де перший доданок пропорційний концентрації гідроксо-комплексу, що утворюється за реакцією (4), а другий - комплексу з двома іонами нітрату, що утворюється за реакцією (5). Рівняння (10) відображає якісну залежність швидкості від концентрації  $NO_3^-$ , а також від рН середовища, враховуючи те, про що говорилось вище відносно п.

Отримані результати підтверджують можливість процесу розкладу  $Mn(NO_3)_2$  в м'яких умовах (у водному розчині). Продукт окислення  $Mn(II)$  осаджується у вигляді буроричневого осаду.

#### РОЗДІЛ 4. ХІМІЧНИЙ СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ $\gamma$ - $MnO_2$ З НІТРАТНИХ РОЗЧИНІВ

За допомогою методів рентгенофазового аналізу, ІЧ-спектроскопії, термічного аналізу було вивчено вплив умов осадження на хімічний та фазовий склади оксидів, що утворюються, та продуктів взаємодії з розчинами азотної кислоти, а також вибрано оптимальні умови синтезу  $MnO_2$  хімічним способом. В таблиці представлені дані щодо умов синтезу і складу зразків.

Встановлено, що:

- 1) продукт окислення двовалентного марганцю нітратом у водному розчині не є однофазним, він являє собою суміш гідратованих оксидів марганцю нестехіометричного складу  $MnO_{1,6-1,8}$ . Після сушки при  $100 - 120^\circ C$  основним компонен

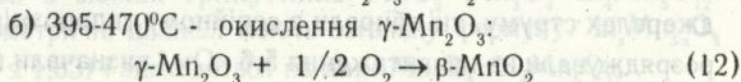
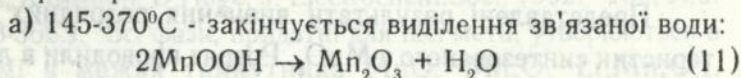
том є оксид  $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_{3+x}$  зі структурою дефектної шпінелі. Кількість кисню в продукті зростає при зменшенні швидкості осадження, тобто зниженні температури та зменшенні концентрації нітрат-іонів в розчині.

Таблиця.

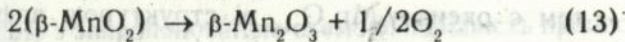
Умови синтезу і склад зразків.

№№ зразка	Умови синтезу			Склад, мас. %			$\text{MnO}_y$ , у	вологість, мас. %
	t, °C	співвідношення $\text{NO}_3^-/\text{Mn}^{2+}$ $\text{C}_{\text{Mn}^{2+}} =$ Імоль/л	час осадження, год.	$\text{Mn}_2\text{O}_3$	$\text{MnO}_2$	$\text{Na}_2\text{O}$		
1	50	2	35	60.4	37.3	0.060	1.68	1.88
2	25	3	51	61.4	38.8	0.120	1.68	1.09
3	50	3	45	79.5	16.3	0.036	1.58	0.73
4	25	2	56	44.6	57.7	0.380	1.77	1.35
5	зразки 1-4, що оброблені розчином			57.8	43.9	0.047	1.7	0.67
6	HNO <sub>3</sub> при кімнатній температурі			42.2	60.0	0.058	1.58	5.33
7				68.7	31.9	0.038	1.65	2.15
8				51.5	50.9	0.150	1.74	3.03
9	зразки 1-4, що оброблені гарячою HNO <sub>3</sub>			1.8	97.2	0.04	$\gamma\text{-MnO}_2$	2.15

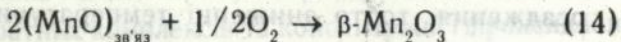
2) При нагріванні продукту на повітрі відбуваються такі перетворення:



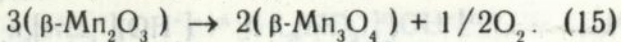
в) 559-595°C - розклад піролюзита:



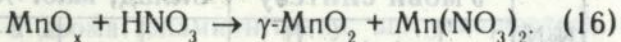
г) 600-700°C - окислення зв'язаного Mn(II):



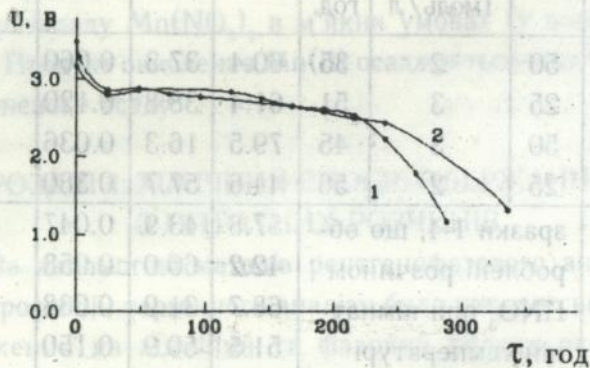
д) 960 -990°C - розклад  $\beta$ -курнакіта:



При обробці продукта гарячим (60-100°C) розчином азотної кислоти протікає реакція:



Отриманий  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> за своїми фізико-хімічними властивостями практично ідентичний електролітичному діоксиду марганцю.



Мал.4. Розрядні криві ХДС системи Li/MnO<sub>2</sub> в серійному типорозмірі 2325 на навантаження R<sub>н</sub> = 5,6 кОм з катодом на основі: 1-ЕДМ, 2-синтезованого  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> (ХДМ).

Представлені результати вивчення розрядних характеристик синтезованого  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub>. Розряд проводили в літєвих джерелах струму, які збирали в серійному типорозмірі 2325 розряджували на навантаження 5,6 кОм і визначали питому

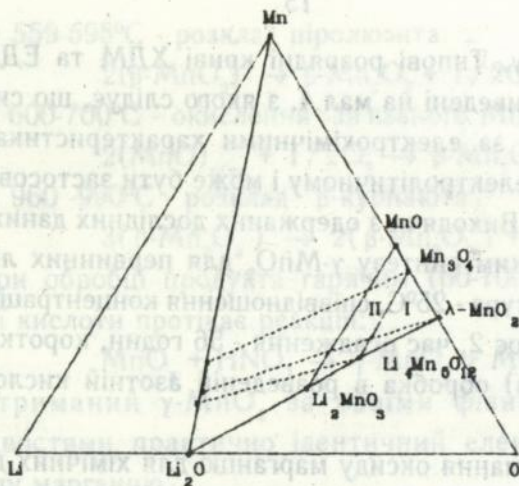
ємність оксиду. Типові розрядні криві ХДМ та ЕДМ для порівняння приведені на мал.4, з якого слідує, що синтезований  $\gamma$ - $MnO_2$  за електрохімічними характеристиками не поступається електролітичному і може бути застосований в літєвих ХДС. Виходячи з одержаних дослідних даних, було визначено режим синтезу  $\gamma$ - $MnO_2$  для первинних літєвих ХДС: температура -  $25^\circ C$ , співвідношення концентрацій  $NO_3^- / Mn^{2+}$  дорівнює 2, час осадження - 56 годин, короткочасна (до 30 хвилин) обробка в розведеній азотній кислоті при кип'ятінні.

Для отримання оксиду марганцю для хімічних джерел струму з розчинів нітрату марганцю – промислових відходів, в лабораторних умовах розроблено технологічну інструкцію.

## РОЗДІЛ 5. ОТРИМАННЯ І ДОСЛІДЖЕННЯ ОКСИДІВ МАРГАНЦЮ, ЩО МІСТЯТЬ ЛІТІЙ

Представлені результати синтезу і дослідження оксидів марганцю, що містять літій.

Оборотність процесів інтеркаляції в катодних матеріалах в апротонних електролітах досягається, як правило, у системах, де можливі топохімічні реакції впровадження/екстракції літію і в яких відбувається незначна зміна вихідної структури при електрохімічній інтеркаляції літію. Можливий склад катодного матеріалу для літєвих акумуляторів на основі оксидів системи  $Li-Mn-O$  можна охарактеризувати за допомогою фазової діаграми при  $20^\circ C$  (мал.5) (M.M.Thackeray, A. de Kock, M.H.Rossow, D.Liles, R Bittihn, D.Hoge, J. Electrochem.Soc., 1992. - 139, №9. - P.363-366.). Всі фази, придатні для цієї мети, утворюються в системі в межах трикутника  $MnO_2 - Mn_3O_4 - Li_4Mn_5O_{12}$ . Стехіометричні шпінелі мають загальну формулу  $Li_xMn_{3-x}O_4$  ( $0 \leq x \leq 1,33$ ) і знаходяться на лінії  $Mn_3O_4 - Li_4Mn_5O_{12}$ .

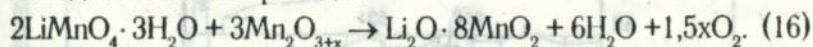


Мал.5. Деякі сполуки в системі Li-Mn-O. Область I містить фази із структурою шпінелі.

Внутрішня область трикутника  $\text{MnO}_2$ -- $\text{Mn}_3\text{O}_4$ -- $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$  являє собою дефектні шпінельні фази. Теоретично можливе оборотне відновлення (впровадження) літію до досягнення граничних структур  $\text{Li}_z\text{Mn}_{2-z}\text{O}_3$  ( $0 \leq z \leq 2$ ), які знаходяться на лінії  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  –  $\text{MnO}_2$  і мають структуру кам'яної солі. Виходячи з максимальної ємності, найбільш перспективні кубічні шпінелі  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ , які дозволяють оборотне впровадження літію в кубічну структуру в межах значень  $0 \leq x \leq 1$  без її суттєвої зміни.

Нестехіометричний оксид з структурою  $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$ , отриманий нами, згідно, малюнку 5, є марганець-оксидною дефектною шпінеллю типу  $\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 1$ ). Ми зробили спробу з нестехіометричного оксиду і перманганату літію синтезувати шпінельну фазу, яка дозволяє обернене проникнення літію без суттєвої зміни структури і має макси-

мальну ємність. Для цього було вивчено реакцію твердофазної взаємодії  $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_{3+x}$  з  $\text{LiMnO}_4$ . Співвідношення компонентів в проведених дослідях вибирали на основі таких умов. По-перше, вміст перманганату літію має бути достатнім для повного окислення марганцю в нестехіометричному оксиді до чотирьохвалентного стану. По-друге, за літературними даними, з точки зору здатності катодного матеріалу до циклювання, оптимальне співвідношення  $\text{Li}/\text{Mn}$  знаходиться в межах  $0,2 \div 0,3$ . При такому складі утворюється шпінель  $\text{Li}_{0,40,5}\text{Mn}_2\text{O}_4$ , яка, згідно літературних досліджень, має найбільшу електрохімічну активність. Якщо витримати ці умови, то між перманганатом літію і нестехіометричним оксидом можлива реакція:



На малюнку 6 наведені криві втрати маси (а) і відповідні їм криві ДТА (б) для оксиду  $\text{MnO}_{1,67}$  (1),  $\text{LiMnO}_4$  (2) і їх суміші в ваговому співвідношенні 3:2 (3). В цій реакції утворюються шпінельні фази системи  $\text{Li-Mn-O}$ . Дані рентгенофазового аналізу (мал.7), одночасно с даними термічного аналізу вказують на те, що реакція твердофазної взаємодії перманганату літію з нестехіометричним оксидом завершується при  $200^\circ\text{C}$ , внаслідок чого утворюється сполука  $n\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{MnO}_2$  ( $0,05 \leq n \leq 0,4$ ) з тетрагональною структурою, про яку в літературі раніше не згадувалось. Параметри ґратки практично не залежать від  $x$  і становлять  $a=5,77 \pm 0,01$  А і  $c=14,79 \pm 0,05$  А. При температурах  $300\text{-}400^\circ\text{C}$  утворюється добре відома кубічна шпінель  $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$  з параметром ґратки  $a=8,21 \div 8,28$  А. Оптимальна температура синтезу складає  $300^\circ\text{C}$ , перегрів до  $400^\circ\text{C}$  небажаний, так як може призвести до розкладання шпінелі.

маленькі ємкості. Для цього було використано реакцію твердо-фазної взаємодії  $\text{LiMnO}_2$  з  $\text{Li}_2\text{MnO}_4$ . Співвідношення

компонентів в основі з'являється. По-перше, ємкості незмінно змінюються в процесі повного окислення матеріалу в постійно рівному окислювальному середовищі. По-друге, для повного окислення матеріалу в постійно рівному окислювальному середовищі потрібна температура вища, ніж для окислення в постійно рівному окислювальному середовищі. По-третє, для повного окислення матеріалу в постійно рівному окислювальному середовищі потрібна температура вища, ніж для окислення в постійно рівному окислювальному середовищі.

В умовах, коли перманганат літій окислюється до літійманганату, літійманганат окислюється до літійманганату, літійманганат окислюється до літійманганату.

В умовах, коли перманганат літій окислюється до літійманганату, літійманганат окислюється до літійманганату, літійманганат окислюється до літійманганату.

В умовах, коли перманганат літій окислюється до літійманганату, літійманганат окислюється до літійманганату, літійманганат окислюється до літійманганату.

В умовах, коли перманганат літій окислюється до літійманганату, літійманганат окислюється до літійманганату, літійманганат окислюється до літійманганату.

В умовах, коли перманганат літій окислюється до літійманганату, літійманганат окислюється до літійманганату, літійманганат окислюється до літійманганату.

В умовах, коли перманганат літій окислюється до літійманганату, літійманганат окислюється до літійманганату, літійманганат окислюється до літійманганату.

В умовах, коли перманганат літій окислюється до літійманганату, літійманганат окислюється до літійманганату, літійманганат окислюється до літійманганату.

В умовах, коли перманганат літій окислюється до літійманганату, літійманганат окислюється до літійманганату, літійманганат окислюється до літійманганату.

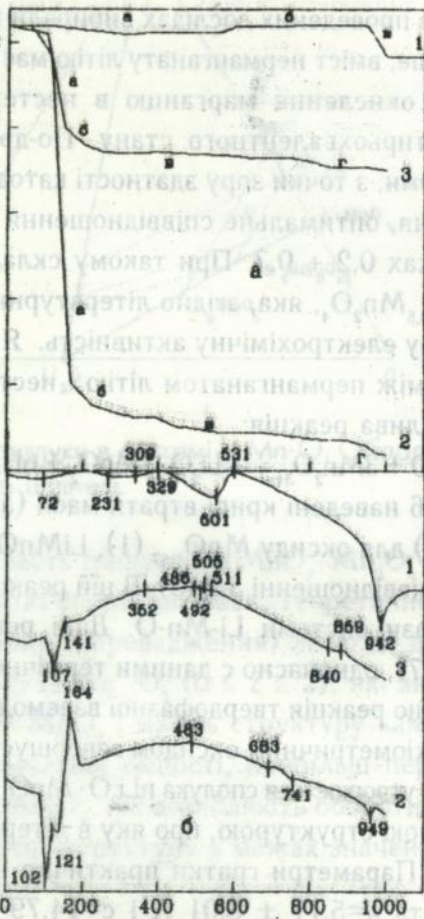
В умовах, коли перманганат літій окислюється до літійманганату, літійманганат окислюється до літійманганату, літійманганат окислюється до літійманганату.

В умовах, коли перманганат літій окислюється до літійманганату, літійманганат окислюється до літійманганату, літійманганат окислюється до літійманганату.

В умовах, коли перманганат літій окислюється до літійманганату, літійманганат окислюється до літійманганату, літійманганат окислюється до літійманганату.

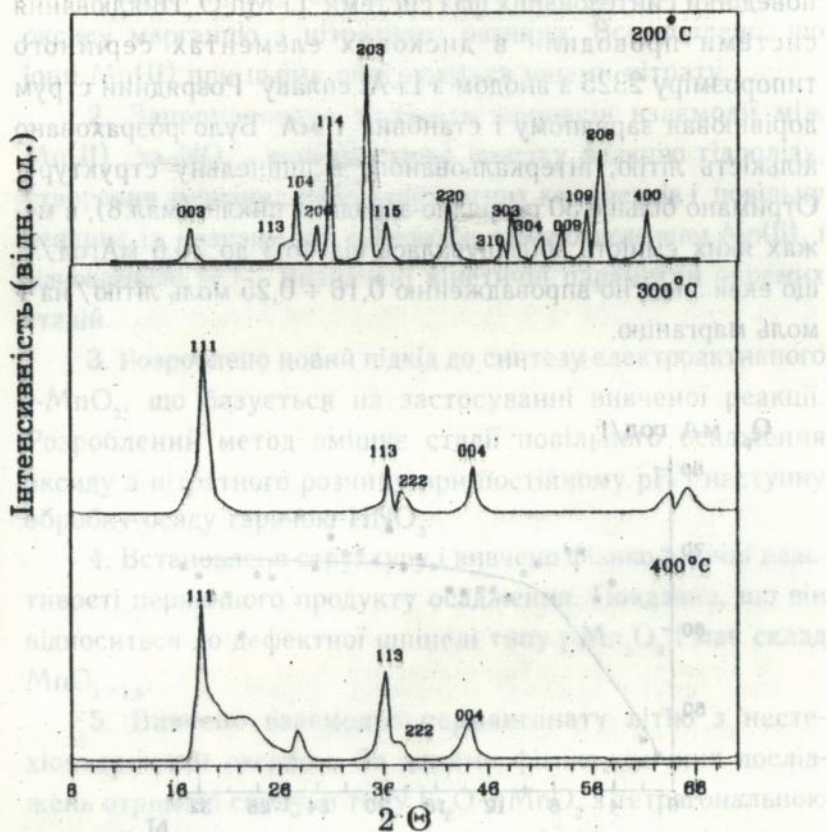
В умовах, коли перманганат літій окислюється до літійманганату, літійманганат окислюється до літійманганату, літійманганат окислюється до літійманганату.

Втрата ваги, мас. %



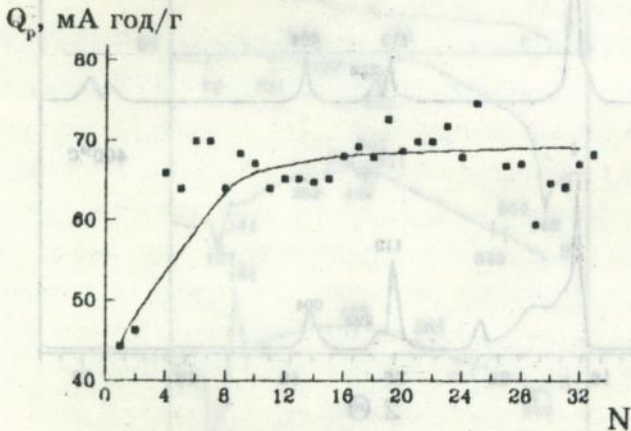
Температура, °C

Мал.6. Криві ТГ (а) та ДТА (б) оксиду  $\text{MnO}_{1,68}$  (1),  $\text{LiMnO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (2) та їх суміші (3) в масовому співвідношенні 3:2.



Мал.7. Дифрактограми порошоків, які отримано при взаємодії  $\text{LiMnO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  з  $\text{MnO}_{1,68}$  при різних температурах.

Нами були отримані деякі дані з електрохімічної поведінки синтезованих фаз системи Li-Mn-O. Циклювання системи проводили в дискових елементах серійного типорозміру 2325 з анодом з Li-Al сплаву. Розрядний струм дорівнював зарядному і становив 1 мА. Було розраховано кількість літію, інтеркальованого в шпінельну структуру. Отримано більше 30 розрядно-зарядних циклів (мал.8), в межах яких ємність збільшувалась від 46,3 до 70,6 мАгод/г, що еквівалентно впровадженню  $0,16 \div 0,25$  моль літію/на 1 моль марганцю.



Мал.8. Залежність розрядної ємності  $Q_p$  оксиду  $0,125\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{MnO}_2$  від кількості циклів.

Таким чином, при взаємодії нестехіометричного оксиду марганцю з  $\text{LiMnO}_4$  при  $250 - 300^\circ\text{C}$  утворюються фази Li-Mn-O, що можуть бути рекомендовані як катодні матеріали для вторинних ХДС.

## ВИСНОВКИ

1. Всебічно вивчено фізико-хімічний процес осадження оксиду марганцю з нітратного розчину. Встановлено, що іони  $Mn(II)$  при цьому окислюються іонами нітрату.

2. Запропоновано механізм процесів взаємодії між  $Mn(II)$  та  $NO_3^-$ , який включає швидку реакцію гідролізу, утворення змішаних гідроксонітратних комплексів і повільну реакцію їх розпаду, що супроводжується окисненням  $Mn(II)$  і відновленням  $NO_3^-$ . Визначені кінетичні параметри окремих стадій.

3. Розроблено новий підхід до синтезу електроактивного  $\gamma-MnO_2$ , що базується на застосуванні вивченої реакції. Розроблений метод вміщує стадії повільного осадження оксиду з нітратного розчину при постійному рН і наступну обробку осаду гарячою  $HNO_3$ .

4. Встановлено структуру і вивчено фізико-хімічні властивості первинного продукту осадження. Показано, що він відноситься до дефектної шпінелі типу  $\gamma-Mn_2O_3$  і має склад  $MnO_{1,7-1,8}$ .

5. Вивчено взаємодію перманганату літію з нестехіометричним оксидом. За даними фізико-хімічних досліджень отримані сполуки типу  $Li_2O \cdot nMnO_2$  з тетрагональною структурою, що раніше не були описані в літературі, а також кубічні шпінельні фази  $Li_xMn_2O_4$ , які було запропоновані раніше як катодний матеріал для акумуляторів  $Li/MnO_2$ .

6. Вивчено фізико-хімічні властивості синтезованих сполук, хімічні та електрохімічні перетворення за їх участю.

7. В серійних типорозмірах елементів проведено попередні випробування, які показали можливість застосування синтезованих сполук в первинних та вторинних літієвих ХДС.

## ОСНОВНИ РЕЗУЛЬТАТИ РОБОТИ

## ВИКЛАДНО В ПУБЛІКАЦІЯХ

1. The chemical methods of manganese dioxide obtaining for Li-batteries/ Ye.V.Kuzminskii, A.A.Andriiko, L.I.Nyrkova and F.N.Patsuk// 7th Int.Meet. on Lithium Batteries, Boston, May, 15-20, 1994: Extend. Abstr.and Program. - Boston, 1994. - P.320.
2. Л.И.Ныркова, А.А.Андрийко, Е.В.Кузьминский. Кинетика окисления ионов Mn(II) в нитратных растворах// Укр.хим.ж. - 1994, 6с. - № 7-8. - С.540-544.
3. Ye.V.Kuzminskii, A.A.Andriiko and L.I.Nyrkova. The chemical and phase composition of manganese oxides obtained by Mn(II) oxidation in nitrate solution// J.Power Sources. - 1994. - 52. - 49-53.
4. Л.И.Ныркова, Е.В.Кузьминский, А.А.Андрийко. Химический способ получения электроактивного диоксида марганца из водных растворов нитрата марганца//III Совещ. стран СНГ по литиевым источникам тока, Екатеринбург, 4-7 октября, 1994г.: Тез.докл. - Екатеринбург, 1994. - С.22.
5. New ternary Li-Mn-O compounds capable of reversible Li intercalation/A.A.Andriiko, L.I.Nrkova, N.A.Chmilenko, P.V.Rudenok and Ye.V.Kuzminskii//10-th Int. Conf. on Solid State Ionics, Singapore, 3-8 Dec. 1995.: - Abstr.-Singapore, 1995.- P.207.

## АННОТАЦИЯ

Ныркова Л.И. Синтез и физико-химические свойства диоксида марганца - катодного материала литиевых ХИТ. Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04. - физическая химия, Научно-инженерный центр "Техноэлектрохим" при Институте общей и неорганической химии НАН Украины, Киев, 1995г.

Защищается 5 печатных работ, которые содержат результаты исследований катодного материала на основе диоксида марганца для литиевых первичных и вторичных ХИТ. Разработан химический метод синтеза  $\gamma$ - $MnO_2$  для первичных ЛИТ из отходов конденсаторных производств, основанный на реакции окисления  $Mn(II)$  нитрат-ионами; предложен механизм процесса. Изучены физико-химические свойства продукта осаждения, установлена его способность к дальнейшим химическим превращениям с образованием  $\gamma$ - $MnO_2$  и  $Li-Mn$  оксидов. Получены новые соединения системы  $Li-Mn-O$ , перспективные как катодные материалы для литиевых аккумуляторов.

## SUMMARY

Nyrkova L.I. Synthesis and physico-chemical properties of manganese dioxide - cathodic material for lithium power sources. Thesis of Cand. Sci. degree (Chemistry) in speciality 02.00.04. - Physical Chemistry, Scientific and Engineering Center "Technoelectrochem" at the Institute of General and Inorganic Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, Kiev 1995.

Five published works containing the results of the studies of cathodic materials based on manganese dioxide for both primary and secondary lithium batteries are defended. The method of synthesis of  $\gamma\text{-MnO}_2$  for primary Li batteries involving industrial wastes as raw materials has been developed. The method uses the chemical reaction of Mn(II) oxidation with nitrate-ions; this reaction has been studied and the mechanism discovered. The physico-chemical properties of the precipitates have been studied; the product was found to be able to undergo further chemical transformations, e.g. into  $\gamma\text{-MnO}_2$  or Li-Mn double oxides. New binary oxides of Li-Mn-O system capable for reversible lithium intercalation were obtained. This compounds were found as promising cathodic materials for Li secondary batteries.

**Ключові слова:** марганець, оксид, нітрат, кінетика, літій, шпінелі, первинне та вторинне хімічне джерело струму.

Підл. до друку 05.01.96. Формат 60×84<sup>1/16</sup>. Папір  
 друк. № 2. Друк офсетний. Умовн. друк. арк. 1,35  
 Умовн. фарбо-відб. 1,50. Облік.-вид. арк. 1,0  
 Тираж 100. Зам. № 6-63

Фірма «ВПІОЛ».  
 252151, Київ, вул. Волинська, 60.

45265

AB 33.997

**AB 33.997**