(19) **RU** (11) **2 118 292** (13) **C1**

(51) МПК[6] **C 01 G 45/02, H 01 M 4/50, C 25 B 11/16**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: **95110667/25, 04.08.1993**

(30) Приоритет: **28.09.1992 US 952,034**

(46) Дата публикации: **27.08.1998**

(56) Ссылки: **US 2956860 A (JAY Y. WELSH) 18.10.60, 23-145.**

(86) Заявка PCT:
WO 94/08056 (14.04.94)

(71) Заявитель:
Дьюраселл Инк. (US)

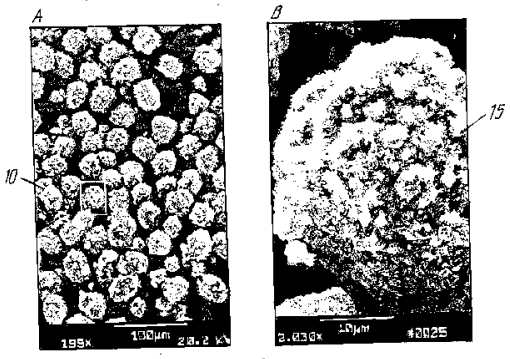
(72) Изобретатель: **Инок И. Ванг (US), Лифан Лин (US), Уилльям Л. Бауден (US)**

(73) Патентообладатель:
Дьюраселл Инк. (US)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ГАММА ДИОКСИДА МАРГАНЦА, ГИБРИДНЫЙ МАТЕРИАЛ, СОДЕРЖАЩИЙ ГАММА MNO_2, ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ЯЧЕЙКА

(57) Реферат:

Способ получения гамма диоксида марганца, состоящего из частиц, имеющих нитеобразные выступы, выступающие наружу из поверхности частиц, причем выступы являются видимыми при увеличении реального размера в 200 - 2000 раз, включает взаимодействие смеси $MnSO_4$ и $Na_2S_2O_8$ в растворе с получением смеси реакционного продукта, содержащего осадок гамма MnO_2, удаление осадка гамма MnO_2 из смеси реакционного продукта и высушивание осадка. Гибридный материал MnO_2, содержащий гамма MnO_2, характеризуется тем, что гамма MnO_2 осажден на поверхность материала подложки, где материал гамма MnO_2 имеет нитеобразные выступы, выступающие из его поверхности, причем выступы являются видимыми при увеличении реального размера в 200 - 2000 раз. Электрохимическая ячейка имеет активный материал катода MnO_2, который содержит частицы гамма MnO_2, имеющие нитеобразные выступы, выступающие наружу из поверхности частиц, причем выступы являются видимыми при увеличении реального размера в 200 - 2000 раз. 3 с. и 12 з.п. ф-лы, 8 ил.



Фиг.1

RU 2118292 C1

RU 2118292 C1

(19) **RU** (11) **2 118 292** (13) **C1**

(51) Int. Cl.[6] **C 01 G 45/02, H 01 M 4/50, C 25 B 11/16**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: 95110667/25, 04.08.1993

(30) Priority: 28.09.1992 US 952,034

(46) Date of publication: 27.08.1998

(86) PCT application:
WO 94/08056 (14.04.94)

(71) Applicant:
D'jurasell Ink. (US)

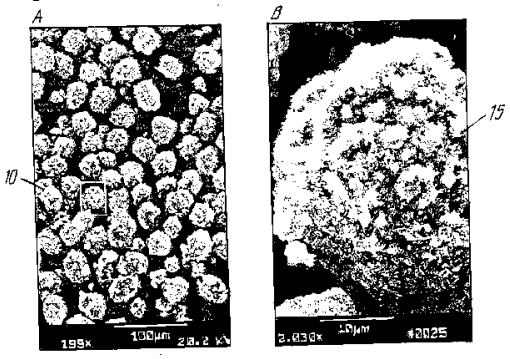
(72) Inventor: Inok I. Vang (US),
Lifan Lin (US), Uill'jam L. Bauden (US)

(73) Proprietor:
D'jurasell Ink. (US)

(54) METHOD OF PREPARING GAMMA-MANGANESE DIOXIDE, HYBRID MATERIAL CONTAINING GAMMA-MANGANESE DIOXIDE, AND ELECTROLYTIC CELL

(57) Abstract:

FIELD: inorganic syntheses. SUBSTANCE: prepared is manganese dioxide consisting of particles having thread-like protrusions visible on 200-2000-fold magnification. Preparation consists in interaction of $MNSO_4$ and $Na_2S_2O_8$ in solution to produce reaction mixture containing precipitate of gamma-MnO_2 that is separated and dried. Hybrid material is distinguished by its preparation, wherein gamma-MnO_2 is precipitated on surface of substrate, particles of precipitated material having protrusions as indicated above. Active material of cathode of electrolytic cell consists of gamma-MnO_2 with the same thread-like protrusions. EFFECT: increased purity of gamma-manganese dioxide. 15 cl, 16 dwg



Фиг.1

RU 2118292 C1

RU 2118292 C1

Изобретение относится к способу получения диоксида марганца, в частности, для использования в качестве активного материала катода в электрохимических ячейках.

Диоксид марганца повсеместно используют в качестве активного материала катода в коммерчески доступных батареях. Такой диоксид марганца получают из природного диоксида марганца (NMD) и получаемого путем синтеза диоксида марганца, который включает электролитический диоксид марганца (EMD) и химический диоксид марганца (CMD). NMD имеет высокое содержание примесей и может быть использован в щелочных или литиевых ячейках.

EMD, как правило, производят путем прямого электролиза сульфата марганца и серной кислоты. Его высокая степень чистоты и высокая плотность создают гамма диоксид марганца, желательный для использования в качестве активного материала катода в щелочных и литиевых ячейках.

Особенности материала изобретения будут лучше поняты со ссылкой на следующие фигуры:

фиг. 1А является фотографией, сделанной с помощью электронного микроскопа, представляющей частицы MnO_2 из способа данного изобретения, осуществленного при малой скорости нагрева реагентов;

фиг. 1В является фотографией, сделанной с помощью электронного микроскопа, частицы на фиг. 1А, увеличенной для показа нитеобразных выступов на поверхности;

фиг. 2А является фотографией, сделанной с помощью электронного микроскопа, представляющей частицы MnO_2 меньшего размера по способу данного изобретения, осуществленному при высокой скорости нагрева реагентов;

фиг. 2В является фотографией, сделанной с помощью электронного микроскопа, частиц на фиг. 2А, увеличенной для показа нитеобразных выступов на поверхности;

фиг. 3А является фотографией, сделанной с помощью электронного микроскопа, частиц EMD (литературные данные);

фиг. 3В является фотографией, сделанной с помощью электронного микроскопа, частиц EMD на фиг. 3А, увеличенной для показа характерной нерегулярной формы частицы и гладкой структуры поверхности;

фиг. 4А является фотографией, сделанной с помощью электронного микроскопа, частиц EMD, покрытых MnO_2, полученных по способу данного изобретения (P-CMD);

фиг. 4В является фотографией, сделанной с помощью электронного микроскопа, покрытых частиц EMD на фиг. 4А, увеличенных для показа нитеобразных выступов на поверхности;

фиг. 5А является фотографией, сделанной с помощью электронного микроскопа, частиц химического диоксида марганца (CMD), известных из литературы;

фиг. 5В является фотографией, сделанной с помощью электронного микроскопа, частиц фиг. 5А, увеличенной для показа особенностей поверхности;

фиг. 6А является графиком изменения напряжения (напряжение в зависимости от часов службы) в щелочной ячейке АА при постоянной нагрузке 3,9 Ом, сравнивающим рабочую характеристику P-CMD с обычным EMD;

фиг. 6В является графиком изменения напряжения (напряжение в зависимости от миллиампер-час на грамм MnO_2) в затопленной щелочной ячейке при плотности отводимого тока 0,3 мА/см^2, сравнивающим рабочую характеристику P-CMD с обычным EMD;

фиг. 7А является графиком изменения напряжения (напряжение в зависимости от миллиампер-час на грамм MnO_2) в литиевой ячейке при плотности отводимого тока 0,17 мА/см^2, сравнивающим рабочую характеристику P-CMD с обычным EMD;

фиг. 7В является графиком изменения напряжения (напряжение в зависимости от миллиампер-час на грамм MnO_2) в литиевой ячейке при плотности отводимого тока 1,0 мА/см^2, сравнивающим рабочую характеристику P-CMD с обычным EMD;

фиг. 8А является графиком изменения напряжения (напряжение в зависимости от миллиампер-час на грамм MnO_2) в литиевой ячейке при плотности отводимого тока 0,17 мА/см^2, сравнивающим рабочую характеристику P-CMD с обычным EMD (WSLi);

фиг. 8В является графиком изменения напряжения (напряжение в зависимости от миллиампер-час на грамм MnO_2) в литиевой ячейке при плотности отводимого тока 1,0 мА/см^2, сравнивающим рабочую характеристику MnO_2 - материала изобретения (P-CMD) с обычным CMD (WSLi).

Данное изобретение включает способ для производства пригодного для батарей химического диоксида марганца (CMD). P-CMD при использовании в электрохимических ячейках, в частности в щелочных и литиевых ячейках, обеспечивает эти ячейки более высокой емкостью и плотностью энергии на грамм, чем получаемые от тех же самых ячеек, использующих электролитический диоксид марганца (EMD). Способ данного изобретения дает возможность контроля в большей степени таких свойств, как плотность, площадь поверхности и размер частицы, чем это возможно в существующих способах для производства обычных форм EMD или CMD. Тем самым способ данного изобретения дает возможность производства CMD высокой чистоты, который может быть получен имеющим свойства более близкие к оптимальным, для данного типа электрохимической ячейки. Высокая плотность нашего MnO_2 материала является сравнимой с той, что получают от электролитического диоксида марганца (EMD), кроме того, поверхностная площадь каждой частицы MnO_2 является большей, чем та, что получают от обычных способов получения EMD и CMD. Высокая полезная площадь поверхности каждой частицы делает возможной лучшую рабочую характеристику, в частности, литиевых ячеек, содержащих MnO_2. Под "полезной" площадью поверхности имеется ввиду площадь поверхности, которая является доступной для электролита.

Способ данного изобретения для производства пригодного для батарей диоксида марганца осуществляется главным

RU 2118292 C1

RU 2118292 C1

образом с помощью реакции водного раствора сульфата марганца с пероксодисульфатом натрия.

Реакция может быть представлена следующим образом:

$MnSO_4 + Na_2S_2O_8 + 2H_2O = MnO_2 + Na_2SO_4 + 2H_2SO_4$. (1)

Когда водный раствор сульфата марганца ($MnSO_4$) реагирует с пероксодисульфатом натрия ($Na_2S_2O_8$) является непосредственно возможным получение гамма кристаллической структуры MnO_2 в качестве продукта реакции в форме осадка. Осадок MnO_2 стремится образовать сферические частицы, имеющие нитеобразные выступы, выступающие наружу из поверхности каждой частицы и достаточно однородно распределенные по поверхности частицы. Термин "нитеобразный", как он здесь используется, должен истолковываться как включающий тонкие, вытянутые, выступающие структуры, такие как, но не ограниченные ими, нити, волоски, иголки и волокна. "Нитеобразные" выступы характеризуются отношением длины к ширине между приблизительно 2 : 1 и 20 : 1, обычно между приблизительно 3 : 1 и 10 : 1, где ширина и длина относятся к тем частям выступов, которые видны с поверхности частицы. Средняя длина "нитеобразных" выступов составляет обычно между 0,3 и 1 микроном, а средняя ширина составляет обычно между 0,1 и 0,3 микрона. Эти размеры могут быть измерены при увеличении реального размера приблизительно в 40000 раз. "Нитеобразные" выступы дают в результате высокую площадь поверхности частицы MnO_2. Частицы MnO_2 данного изобретения, как описано выше, могут упоминаться в описаниях рисунков и в формуле изобретения как P-CMD.

В отличие от хорошо известного способа, как описано в патенте США N 2956860, данное изобретение дает возможность изменять средний размер частиц и плотность материала MnO_2 путем регулирования скорости упомянутой выше реакции (1). Это может достигаться путем простого регулирования количества или скорости подачи тепла, подводимого к реакции. В отличие от способа Sedema данная реакция не требует каталитического субстрата MnO_2 для получения материала MnO_2. Фактически катализатор не требуется, и материал MnO_2 формируется в плотные дискретные частицы без необходимости в материале субстрата. Однако было обнаружено, что реакционная смесь может быть затравлена с помощью вообще любого не реагирующего твердого материала, включая металлы, и такой материал будет действовать как субстрат для P-CMD. То есть, реакционный продукт MnO_2 будет осаждаться непосредственно на твердый материал.

Было обнаружено, что упомянутая выше реакционная смесь может быть затравлена частицами электролитического диоксида марганца (EMD), и реакционный продукт MnO_2 будет осаждаться непосредственно на EMD. Это дает в результате гибрид гамма MnO_2 очень высокой плотности, чья наружная поверхность содержит покрытие P-CMD, имеющее нитеобразные выступы и высокую площадь поверхности, хотя общая форма частицы и внутренняя структура является такой, какая характерна для EMD. Эта гибридная форма MnO_2 может быть использована с преимуществами в качестве активного материала катода в электрохимических ячейках, в особенности в щелочных и литиевых ячейках. Это является особенно привлекательным для использования в литиевых ячейках, поскольку экспозиция частиц EMD в H_2SO_4 во время реакции по данному изобретению выщелачивает малые количества Na, который захватывается частицами EMD. Это уменьшает количество примесного натрия в материале P-CMD, что является особенно выгодным, если материал подлежит использованию в качестве материала активного катода в литиевых ячейках. Также было обнаружено, что реакционная смесь может с преимуществом быть затравлена частицами графита или сажи. В этом случае реакционный продукт MnO_2 осаждается непосредственно на поверхность этих частиц, образуя частицы гибридного материала, которые также могут быть использованы в качестве активного материала катода в электрохимических ячейках.

Упомянутая выше реакция (1) обычно может быть проведена в диапазоне температур между приблезительно 30 и 100 °C, предпочтительно между 70 и 90°C. Реакция (1) предпочтительно проводится в диапазоне температур между приблизительно 70 и 80°C, когда намереваются использовать P-CMD в качестве активного материала катода в щелочной ячейке, и между приблизительно 80 и 90°C, когда намереваются использовать его в качестве материала катода в литиевой ячейке. (Для целевого применения P-CMD в щелочных ячейках является предпочтительным поддерживать конечную температуру ниже 85 °C, чтобы получить продукт гамма MnO_2 с более высоким напряжением и емкостью, чем EMD). После завершения реакции осадок MnO_2 собирают и промывают дистиллированной водой до тех пор, пока pH не составит 7. Затем он может быть высушен при комнатной температуре, если он предназначен для использования в качестве активного материала катода в щелочной ячейке. Альтернативно он может быть высушен при повышенной температуре для более тщательного высушивания, если его намереваются использовать в качестве активного материала катода в литиевой ячейке. Полученный в результате сухой гамма MnO_2 имеет высокую степень чистоты и низкое содержание натрия, составляющее менее чем приблизительно 500 миллионных частей (ppm). Сухой P-CMD содержит не менее 95% гамма MnO_2 в форме частиц. (В сухом P-CMD данного изобретения не было замечено других кристаллических форм MnO_2, но 95% составляет предел разрешения рентгеновского дифракционного анализа, используемого для MnO_2). Каждая частица MnO_2, созданная по способу данного изобретения, при наблюдении с увеличением реального размера между 200 и 2000 раз наблюдается с имеющимися нитеобразными выступами, выступающими наружу из

RU 2118292 C1

RU 2118292 C1

поверхности частицы, и эти выступы по наблюдениям являются равномерно распределенными по поверхности частицы. Полученный таким образом P-CMD может впоследствии быть подвергнут тепловой обработке обычным способом для преобразования его в гамма-бета разновидность, если желательно. Эта обработка является предпочтительной, если конечное использование MnO_2 представляет собой материал активного катода в литиевых ячейках. Тепловая обработка является хорошо известной, соответствующий способ тепловой обработки описан в патенте США N 4921689.

Как определено, различные свойства материала MnO_2 могут изменяться и контролироваться путем регулирования скорости, с которой реакционную смесь нагревают. В целом, более плотный P-CMD получают, если реакцию проводят с более медленной скоростью, например, если температуру реакции увеличивают с более медленной скоростью. В более медленной реакции отделяемые частицы MnO_2 имеют время для роста и для образования частиц большего размера и более компактных. В более быстрой реакции, например, проводимой путем более быстрого повышения температуры реакции, отдельные частицы P-CMD не имеют достаточного времени для роста и образования частиц большего размера. Поэтому отдельные частицы являются меньшими и менее компактными. Они имеют более рыхлый вид и меньшую среднюю плотность, чем частицы, полученные при более медленной скорости нагрева.

Достаточно медленная скорость реакции для обеспечения объемной плотности материала P-CMD приблизительно от 15 32 g/in^3 (0,9 и 2 г/см^3) SAD (Scott Apparent Density) достигается, если водная реакционная смесь $MnSO_4$ и $Na_2S_2O_8$ выдерживается при начальной температуре приблизительно 50°C в течение приблизительно 18 часов, а затем температуру медленно повышают с приблизительно постоянной скоростью в течение между приблизительно 5 и 10 часами до тех пор, пока не будет достигнута конечная температура между приблизительно 70 и 90°C. Реакционная смесь затем может быть оставлена стоять в течение приблизительно одного часа при этой конечной температуре реакции для получения максимального выхода, обычно приблизительно 70% от стехиометрического количества $MnSO_4$, преобразованного в P-CMD. Таким путем может быть получен используемый в батареях P-CMD, имеющий плотности, сравнимые или даже более высокие, чем плотность электрического диоксида марганца (EMD), которая обычно составляет уровень приблизительно от 25 до 28 g/in^3 (от 1,5 до 1,7 г/см^3) SAD (Scott Apparent Density). Обычно объемная плотность P-CMD между приблизительно 15 и 32 g/in^3 (0,9 и 2 г/см^3) может быть достигнута путем нагрева водного раствора $MnSO_4$ и $Na_2S_2O_8$ от начальной температуры между приблизительно 40°C и 70°C в течение периода реакции со средней скоростью менее чем приблизительно 7°C в 1 ч в течение по крайней мере 5 ч, обычно между приблизительно 1°C в 1 ч и 7°C в 1 ч в течение по крайней мере 5 ч.

Достаточно быструю скорость реакции для достижения объемной плотности материала P-CMD между приблизительно 8 и 15 g/in^3 (от 0,5 до 0,9 г/см^3) (Scott Apparent Density) получают, если водную реакционную смесь $MnSO_4$ и $Na_2S_2O_8$ нагревают с приблизительно постоянной скоростью от комнатной температуры так, что конечная температура между 70 и 90°C достигается приблизительно через 1 - 2 ч. Реакционная смесь может быть оставлена стоять в течение приблизительно одного часа при этой конечной температуре для получения максимального выхода, обычно приблизительно 70% стехиометрического количества марганца в $MnSO_4$, преобразующегося в MnO_2. Обычно объемная плотность материала MnO_2 между 8 g/in^3 и 15 g/in^3 (0,5 и 0,9 г/см^3) может быть достигнута путем нагревания водного раствора $MnSO_4$ и $Na_2S_2O_8$ от начальной температуры между 30°C и 100°C в течение периода реакции со средней скоростью, большей чем 7°C в 1 ч, в течение менее чем приблизительно 5 часов, как правило, между приблизительно 7 и 20°C в 1 ч в течение менее чем приблизительно 5 ч.

Было определено, что стехиометрический выход MnO_2 может быть резко увеличен до приблизительно 95% путем медленного добавления соответствующего щелочного основания к реакционной смеси. Поскольку реакция производит основание, реагирующее с H_2SO_4, когда оно образуется, тем самым улучшаются кинетика реакции и предельный выход MnO_2. Предпочтительным основанием является Li_2CO_3. Могут быть использованы альтернативные основания для реакции с H_2SO_4, чтобы получить такое же увеличение выхода MnO_2. Такие соединения включают Na_2CO_3, LiOH, NaOH и MgO. Для конечного использования материала MnO_2 в литиевых ячейках предпочтительно добавлять соединения, такие как Li_2CO_3 и LiOH, к реакционной смеси для увеличения выхода. Для конечного использования материала MnO_2 в щелочных ячейках предпочтительно добавлять Na_2CO_3 или NaOH к реакционной смеси. Если добавляют такие соединения, их нужно добавлять медленно к реакционной смеси для предотвращения внезапного роста pH смеси до pH, больших чем приблизительно 3.

Реакционный продукт MnO_2 данного изобретения приобретает форму дискретных частиц, имеющих сферическую форму и гамма кристаллическую структуру. Размер частиц P-CMD также может регулироваться путем изменения скорости, с которой нагревается реакционная смесь. Если реакционную смесь нагревают для получения постоянной скорости роста температуры, тогда распределение частиц MnO_2 по размерам будет однородным, то есть, не будет большого разброса в диаметрах отдельных частиц MnO_2. Если реакционная смесь медленно нагревается с постоянной

RU 2118292 C1

RU 2118292 C1

скоростью, например, между приблизительно 1 и 7°С в течение по крайней мере 5 ч., материал MnO_2 принимает форму относительно больших однородных сферических частиц, как рассмотрено выше. Если реакционную смесь быстро нагревают с большой постоянной скоростью, например, между приблизительно 7°С в 1 ч и 20°С в 1 ч в течение менее чем приблизительно 5 ч, материал P-CMD стремится принять форму относительно мелких сферических частиц. Если реакционную смесь сначала нагревают при медленной постоянной скорости роста температуры, а затем при быстрой постоянной скорости роста температуры, реакционный продукт будет содержать распределение как больших, так и малых частиц MnO_2.

Последующие примеры иллюстрируют способ приготовления используемого в батареях MnO_2 с помощью способа данного изобретения. Все части являются весовыми частями, если не указано по-иному.

Пример 1.

Гамма MnO_2 высокой плотности получают с помощью способа данного изобретения следующим образом.

120 г $MnSO_4 \cdot H_2O$ растворяют в 1800 мл дистиллированной воды. Затем добавляют стехиометрическое количество $Na_2S_2O_8$ (169 г) к прозрачному бледно-розоватому раствору для образования раствора реагента. При перемешивании температура раствора повышается за период приблизительно 24 ч от комнатной температуры (20°С) до 50°С, и он выдерживается при 50 °С в течение ночи (приблизительно 18 ч) при непрерывном перемешивании. Это усиливает процесс нуклеации. Реакция осуществляется согласно упомянутой выше реакции (1). Бледно-розоватый раствор медленно превращается в коричневый, а затем превращается в черный, когда осаждается больше MnO_2. После 18-часового периода раствор нагревают от приблизительно 50°С, создавая постоянную скорость роста температуры приблизительно 25°С в 1 ч в течение приблизительно 1 ч до температуры приблизительно 75°С, и поддерживают при 75 °С в течение приблизительно 3 ч. Затем раствор нагревают с постоянной скоростью приблизительно 10°С в 1 ч в течение приблизительно 1 ч до 85°С и выдерживают при 85°С в течение 1 ч. Раствор снова нагревают с постоянной скоростью 30 °С в 1 ч приблизительно 1/2 ч до температуры приблизительно 100°С и выдерживают при 100° С в течение приблизительно 1-1/2 ч, за которые процесс заканчивается . pH раствора в конце процесса составляет менее чем 0,5. Затем раствор охлаждают до комнатной температуры (20°С) через приблизительно 1 ч. Раствор фильтруют и твердый MnO_2 непрерывно промывают дистиллированной водой до тех пор, пока поток фильтрата не будет иметь нейтральный pH, приблизительно 7. Полученный в результате черный порошок сушат при 100°С для удаления поверхностной воды. Общий выход P-CMD составляет 41 г, или 67% теоретического выхода.

Полученный в результате продукт является используемым в батареях MnO_2, по крайней мере 95% которого, согласно данным дифракции рентгеновских лучей, имеет гамма кристаллическую структуру (не обнаружено MnO_2 с кристаллической структурой другого типа, 95% порог является пределом разрешения анализа с помощью дифракции рентгеновских лучей). Материал P-CMD имеет высокую объемную плотность, приблизительно 23 g/in^3 (1,4 $г/см^3$) SAD (Scott Apparent Density). Фотография, сделанная с помощью электронного микроскопа, представляющая этот материал MnO_2, представлена на фигурах 1А и 1В. Однородная сферическая структура частиц P-CMD (например, частица 10) представлена на фигуре 1А, полученной при увеличении 199X. Нитеобразные (например, волосообразные) выступы 15, выступающие с поверхности каждой сферической частицы, ясно видны на фигуре 1В, которая показывает отдельную частицу при увеличении 2030X. Для сравнения фотографии, сделанные с помощью электронного микроскопа коммерческих используемых в батареях частиц CMD (WSLi), представлены на фигурах 5А и 5В, которые сделаны при увеличениях 202X и 2060X соответственно (CMD под торговой маркой WSLi получен у Sedema, отделение Sadacem, S.A., Terte, Belgium). На фигурах 5А и 5В ясно, что репрезентативные частицы 70 не проявляют нитеподобных выступов, характерных для материала MnO_2 данного изобретения (фигуры 1А и 1В).

Пример 2.

Гамма MnO_2 более низкой плотности приготавливают с помощью способа данного изобретения следующим образом.

P-CMD получают подобным образом, как по примеру 1, за исключением того, что скорость нагрева является более быстрой, что ведет к меньшему размеру и меньшей плотности частиц. Конкретно, используют тот же самый способ приготовления и условия, как в примере 1, за исключением того, что раствор реагентов от 50 до 100°С со скоростью приблизительно 17°С в 1 ч в течение периода менее чем 5 ч, а именно приблизительно 3 ч. Фигуры 2А и 2В являются фотографиями, сделанными с помощью электронного микроскопа, полученного в результате материала MnO_2. Образцы материала, представленные на фигурах 2А и 2В, имеют объемную плотность приблизительно 8,7 g/in^3 (0,53 $г/см^3$) (Scott Apparent Density) и являются по крайней мере 95% гамма MnO_2.

Нитеобразные (например, волосообразные) выступы 20 и 24 на поверхности отдельных частиц можно увидеть на фигурах 2А и 2В соответственно. Частицы P-CMD, как описано в этом примере, могут быть использованы в качестве активного материала катода в электрохимических ячейках, в частности в щелочных и литиевых ячейках. Если его намереваются использовать в литиевых ячейках, гамма MnO_2 может быть нагрет при температуре между приблизительно 300 - 400°С, обычно в течение приблизительно 6 ч при 350°С или в течение 32 ч при 300°С для преобразования гамма MnO_2 в гамма-бета кристаллическую структуру и для выпаривания любой

RU 2118292 C1

RU 2118292 C1

остаточной влажности, захваченной частицами MnO_2.

Пример 3.

P-CMD получают способом, подобным тому, что описан в примере 1, за исключением того, что Li_2CO_3 добавляют к реакционной смеси для увеличения выхода MnO_2. 583 г $MnSO_4 \cdot H_2O$ сначала растворяют в 8 л дистиллированной воды в 12-литровой колбе с круглым дном. Затем добавляют стехиометрическое количество $Na_2S_2O_8$ (822 г) к слегка розоватому раствору. Раствор нагревают с медленной постоянной скоростью в течение 6 ч от комнатной температуры (20 °C) до 55°C. Затем медленно добавляют 23 г Li_2CO_3 и раствор оставляют при температуре приблизительно 55°C в течение 18 ч при постоянном перемешивании. После 18-часового периода добавляют дополнительно 69 г Li_2CO_3, и раствор нагревают с постоянной скоростью приблизительно 6°C в 1 ч в течение 2,5 ч до 70°C. Затем добавляют еще 36 г Li_2CO_3, и раствор нагревают с постоянной скоростью приблизительно 5°C в 1 ч в течение 2 ч до температуры приблизительно 80°C. Затем раствор нагревают с пониженной постоянной скоростью приблизительно 3,3°C в 1 ч в течение 3 следующих часов до 90°C. Температуру раствора поддерживают в течение приблизительно 18 ч, а затем охлаждают через приблизительно 1 ч до комнатной температуры (20°C). P-CMD извлекают и сушат способом, описанным в примере 1. Выход MnO_2 составляет 270 г или 90% от теоретического выхода. По крайней мере 95% материала MnO_2 согласно данным по дифракции рентгеновских лучей являются гамма MnO_2. Объемная плотность P-CMD, как измерено, составляет 20 g/in^3 (1,2 $г/см^3$) (Scott Apparent Density). Этот материал P-CMD может подвергаться тепловой обработке по примеру 1, при которой он становится особенно пригодным для использования в качестве материала активного катода в литиевых ячейках.

Пример 4.

Этот пример демонстрирует использование частиц EMD в качестве субстрата для осадка MnO_2 по данному изобретению.

120 г $MnSO_4 \cdot H_2O$ растворяют в 1,6 л дистиллированной воды в 2-литровом химическом стакане с помощью перемешивания. 120 г $Na_2S_2O_8$ и 20 г EMD (от Kerr-Mc Gee), затем добавляют к слегка розоватому прозрачному раствору.

Режим нагрева является следующим. Весь раствор сначала нагревают от комнатной температуры (20°C) до 55°C через приблизительно 2 ч и выдерживают при этой температуре в течение 18 ч при непрерывном перемешивании. Затем всю смесь медленно нагревают с постоянной скоростью в течение приблизительно 5,5 ч до 75°C. Затем всю смесь нагревают в течение следующего часа с постоянной скоростью до 100 °C. После этого смесь охлаждают до комнатной температуры (20°C) в течение приблизительно 1 ч.

Гибридный материал MnO_2 промывают дистиллированной водой до тех пор, пока не станет нейтральным. Затем его фильтруют и сушат при 100°C для удаления поверхностной воды. Общий выход гибридного материала MnO_2 составляет 60 г, и его объемная плотность составляет 24 g/in^3 (1,5 $г/см^3$) (Scott Apparent Density). Гибридный материал MnO_2 содержит приблизительно 67% весовых осажденного гамма MnO_2 и 33% весовых EMD.

Материал MnO_2 состоит из гамма MnO_2, осажденного однородно на поверхность отдельных частиц EMD для образования гибридного материала MnO_2. Каждая частица гибридного материала MnO_2 сохраняет общую нерегулярную форму частицы EMD, но проявляет поверхность, образованную однородно распределенными нитеобразными выступами, характерными для гамма MnO_2, полученного по способу данного изобретения. Репрезентативные фотографии, сделанные с помощью электронного микроскопа, гибридных частиц MnO_2 представлены на фигурах 4A и 4B. Для сравнения, фигуры 3A и 3B являются фотографиями, сделанными с помощью электронного микроскопа, частиц EMD. Эти фигуры ясно показывают нерегулярную форму и гладкую поверхность каждой частицы EMD. Фигура 4A показывает общую форму каждой гибридной частицы, например частицы 60 (при увеличении реального размера в 450 раз), подобную форме частиц EMD, например частице 50 (фигура 3A). Однако, как можно увидеть на фигуре 4B, особенности поверхности каждой гибридной частицы MnO_2 проявляют нитеобразные выступы, например выступы 65, выступающие из и однородно покрывающие поверхность каждой гибридной частицы. Это является результатом осаждения гамма MnO_2 по данному способу на частицы EMD. Преимуществом этого гибрида является то, что он имеет более высокую площадь поверхности, чем EMD, но еще имеет также высокую объемную плотность. Он является также более дешевым при производстве, чем эквивалентный вес гамма MnO_2, полученного по способу данного изобретения. Гибридный MnO_2, полученный таким образом, может быть использован в качестве материала активного катода в электрохимических ячейках. Если его подвергнуть тепловой обработке перед применением, по примеру 1, он может быть использован в качестве активного материала катода в литиевых ячейках.

Пример 5.

Этот пример демонстрирует приготовление P-CMD высокой плотности конкретно для использования в качестве активного материала катода в щелочных ячейках.

583 г $MnSO_4 \cdot H_2O$ растворяют в 8000 мл дистиллированной воды, содержащейся в 12-литровой колбе с круглым дном. Затем добавляют стехиометрическое количество $Na_2S_2O_8$ (822 г) к прозрачному розоватому раствору. Раствор нагревают от комнатной температуры (20°C) до 50°C через приблизительно 2 ч. Затем раствор медленно нагревают от 50 до 65°C за период 8 ч и оставляют при 65 °C в течение 18 ч при

RU 2118292 C1

RU 2118292 C1

постоянном перемешивании. Реакция происходит в соответствии с реакцией (1), упомянутой выше. Прозрачный розоватый раствор медленно превращается в коричневый, а затем, возможно, приобретает черный цвет, когда осаждается больше MnO_2. После 18-часового периода раствор затем, наконец, медленно нагревают с приблизительно постоянной скоростью от 65 до 80°C за период 8 ч. Раствор охлаждают до комнатной температуры (20°C) через приблизительно 1 ч. Материал гамма MnO_2 извлекают путем фильтрования конечного раствора и непрерывно промывают дистиллированной водой до тех пор, пока фильтрат не приобретет нейтральный pH приблизительно 7. Полученный в результате черный порошок сушат как в предыдущих примерах для удаления поверхностной воды. Полученный в результате продукт является используемым в батареях MnO_2, который, как показывает дифракция рентгеновских лучей, имеет гамма кристаллическую структуру. Материал MnO_2 имеет высокую объемную плотность, приблизительно 28 g/in^3 (1,7 $г/см^3$) SAD (Scott Apparent Density). (Для использования в щелочной ячейке материал MnO_2 данного изобретения предпочтительно должен проявлять высокую SAD, предпочтительно по крайней мере 25 g/in^3 (1,5 $г/см^3$), которая, в свою очередь, как обнаружено, дает в результате высокое напряжение под нагрузкой и емкость).

Проверка рабочих характеристик.

Пример 6.

Материал P-CMD данного изобретения (P-CMD) оценивают по его электрохимическим рабочим характеристикам в AA ячейке. Рабочая характеристика P-CMD в качестве активного материала катода в щелочной AA ячейке представлена на фигуре 6A и сравнивается с обычным активным материалом катода EMD (от Kerr-McGee Corp.) для того же самого типа ячейки. Очевидно, что P-CMD проявляет чуть большее текущее напряжение и более высокую емкость (ампер-часы), чем получаемые для той же самой ячейки, использующей EMD в качестве материала катода. Как предлагается, материал P-CMD является первым CMD, который проявляет лучшие рабочие характеристики в щелочных ячейках, чем EMD.

Пример 7.

P-CMD оценивают по его рабочим характеристикам в затопленной щелочной ячейке. Эта ячейка использует обычный цинковый анод и KOH электролит, и бумажную прокладку (разделитель), как используются в коммерчески доступных щелочных ячейках. Затопленная ячейка имеет форму диска того же диаметра, как у AA ячейки Duracell. Затопленная ячейка является катодно ограниченной, таким образом, избыток электролита (1,5 г) и избыток цинка (5,6 г) используют для оценки собственной рабочей характеристики материала MnO_2 (0,17 г) в качестве активного материала катода. Затопленную ячейку создают сначала путем заливания смеси порошка MnO_2, графита и KOH (60 весовых % MnO_2, 34,5 весовых % графита и 5,5 весовых % KOH) на дно пустой банки размера AA из покрытой никелем нержавеющей стали, которая открыта на одном конце и закрыта на другом. Затем порошок MnO_2 прессуется в дискообразную форму. Затем бумажная прокладка помещается сверху MnO_2 диска. Затем прокладку наполняют KOH электролитом, и оставшийся объем банки затем заполняют цинковым шламом. Открытый конец банки покрывают колпачком из нержавеющей стали. Колпачок находится в электрическом контакте с цинковым шламом штыря, проходящего от колпачка в шлам.

Две затопленные ячейки создают как описано выше, но одну - содержащую P-CMD в качестве катодного материала, а другую - содержащую обычный, используемый в батареях EMD (от Kerr - McGee Co.) в качестве катодного материала. Рабочие характеристики двух ячеек сравнивают при плотности отводимого тока 0,3 $мА/см^2$, а результаты представлены на фигуре 6B. Можно увидеть из зависимостей напряжения, представленных на фигуре 6B, что рабочая характеристика затопленной щелочной ячейки, использующей P-CMD, превосходит ту, которая использует EMD.

Пример 8.

Материал P-CMD, полученный по способу примера 3, нагревают при приблизительно 350°C в течение приблизительно 6 ч для преобразования гамма MnO_2 в гамма-бета фазу.

Ячейку в форме монеты создают, используя активный материал катода, приготовленный путем смешивания MnO_2, графита и политетрафторэтиленового связующего в весовом соответствии 6:3:1. Катодную смесь прессуют путем формования под прессом в сетке из нержавеющей стали и точечной сварки ее в стальной корпус, который образует положительный электрод. Положительный электрод, содержащий катодный материал, погружают в обычный электролит на основе соли лития, состоящей из гексафторфосфата лития ($LiPF_6$), растворенного в пропиленкарбонате и диметоксиэтановых органических растворителях. Могут быть также использованы другие обычные электролиты на основе литиевой соли, такой как перхлорат лития, и органических растворителей, таких как пропиленкарбонат, этиленкарбонат, диметоксиэтан и их смеси. Избыточное количество лития используют для отрицательного электрода. Отрицательный электрод формируют путем прессования литиевой фольги в сетку из нержавеющей стали, которая, в свою очередь, соединяется с помощью точечной сварки со стальным корпусом. Прокладка, состоящая из нетканого материала, размещается над литиевой фольгой. Положительный электрод собирается над отрицательным электродом с прокладкой между ними. Сборка производится в сухой камере, заполненной аргоном. Вся сборка целиком заполняется жидким электролитом, а затем герметизируется путем обжима края ячейки.

Две литиевые ячейки в форме монеты, сделанные описанным выше способом, разряжаются до 1,2 В при плотности отводимого тока 0,17 и 1 $мА/см^2$ соответственно. Полученные в результате зависимости напряжения для этих ячеек, использующих P-CMD, представлены

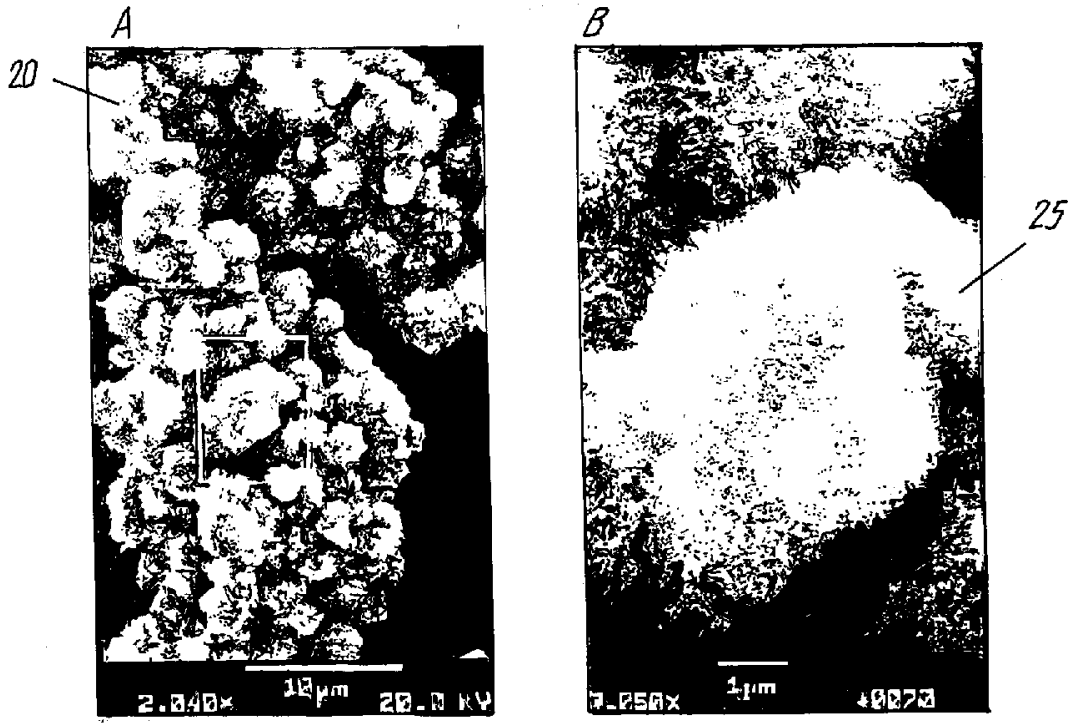
RU 2118292 C1

RU 2118292 C1

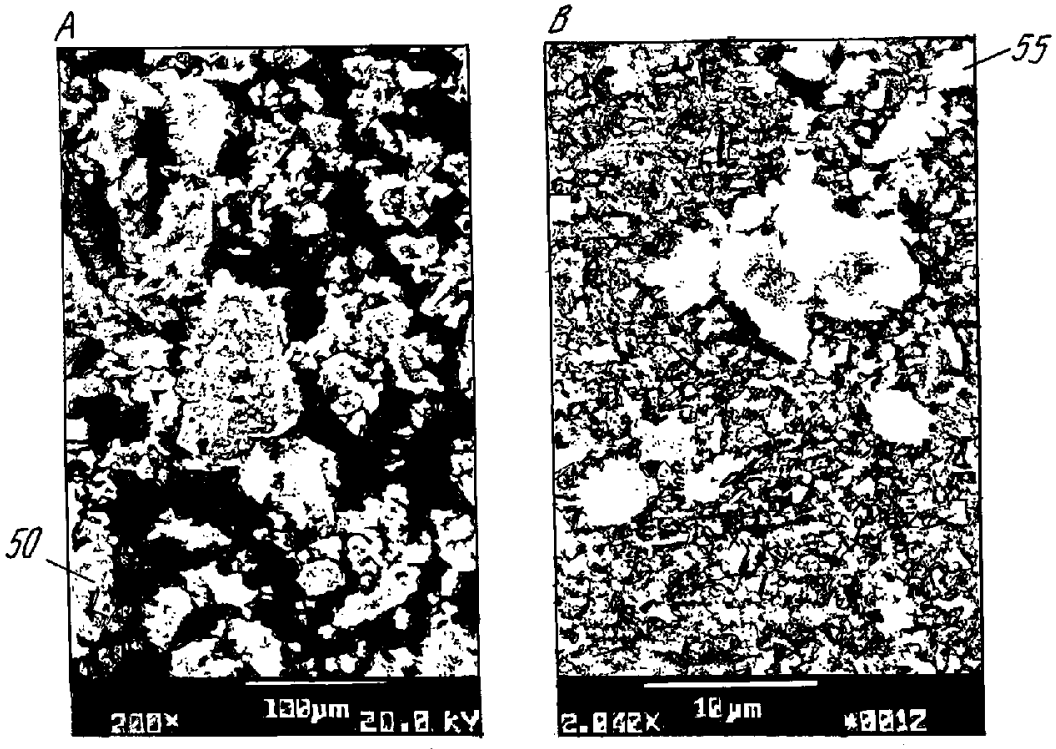
анод, содержащий литий. \\\2 14. Ячейка по пп.12 и 13, отличающаяся тем, что частицы гамма MnO<Mv>2<D> содержат по крайней мере 95% упомянутого материала MnO <Mv>2<D>. \\\2 15. Ячейка по п.12, отличающаяся тем, что нитеобразные выступы являются по существу однородно распределенными по поверхности упомянутых частиц, и нитеобразные выступы имеют соотношение длины и ширины в интервале между приблизительно 2:1 и 20:1.

RU 2118292 C1

RU 2118292 C1



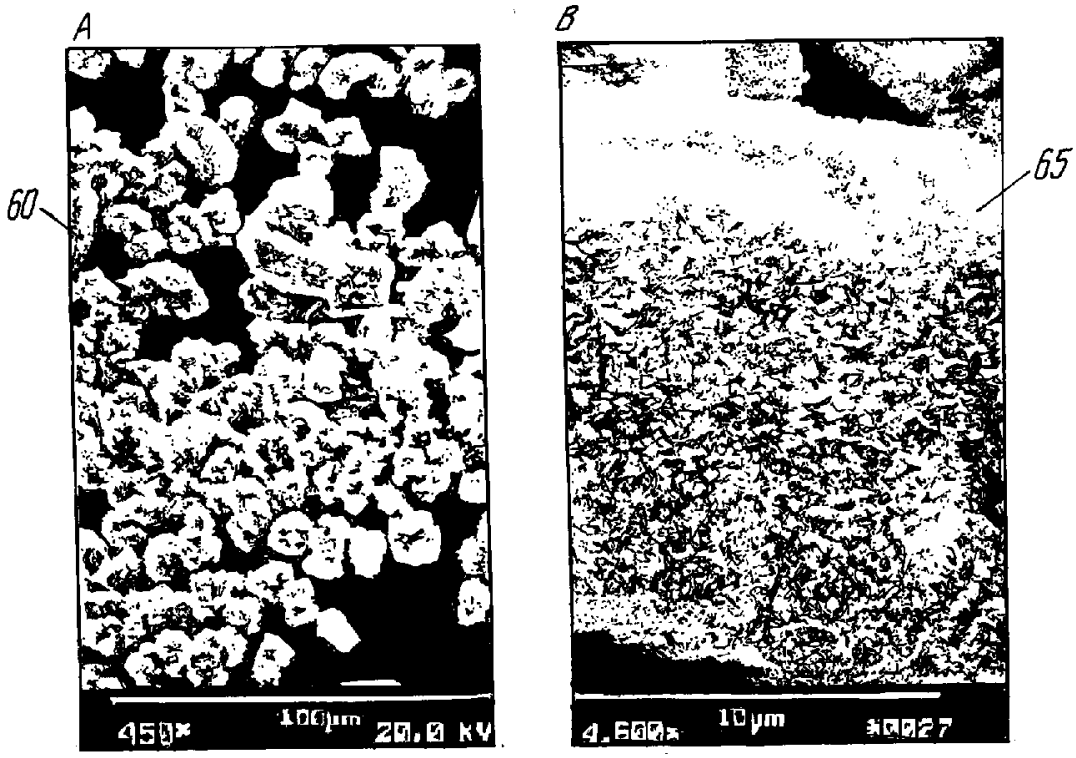
Фиг. 2



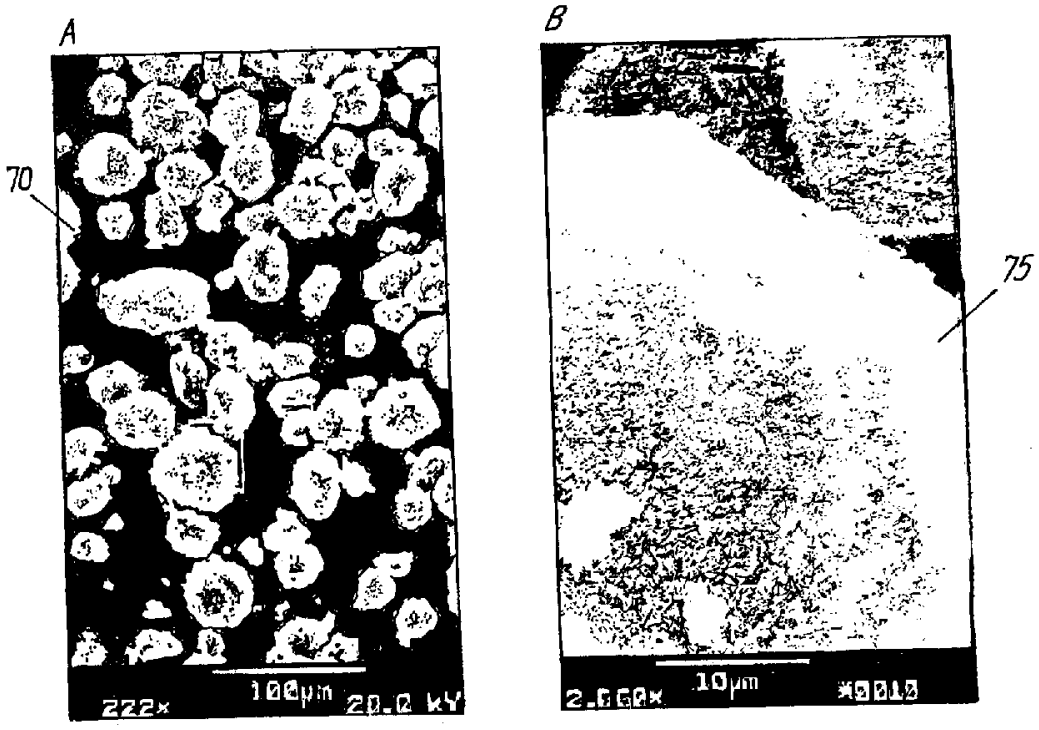
Фиг. 3

RU 2118292 C1

RU 2118292 C1



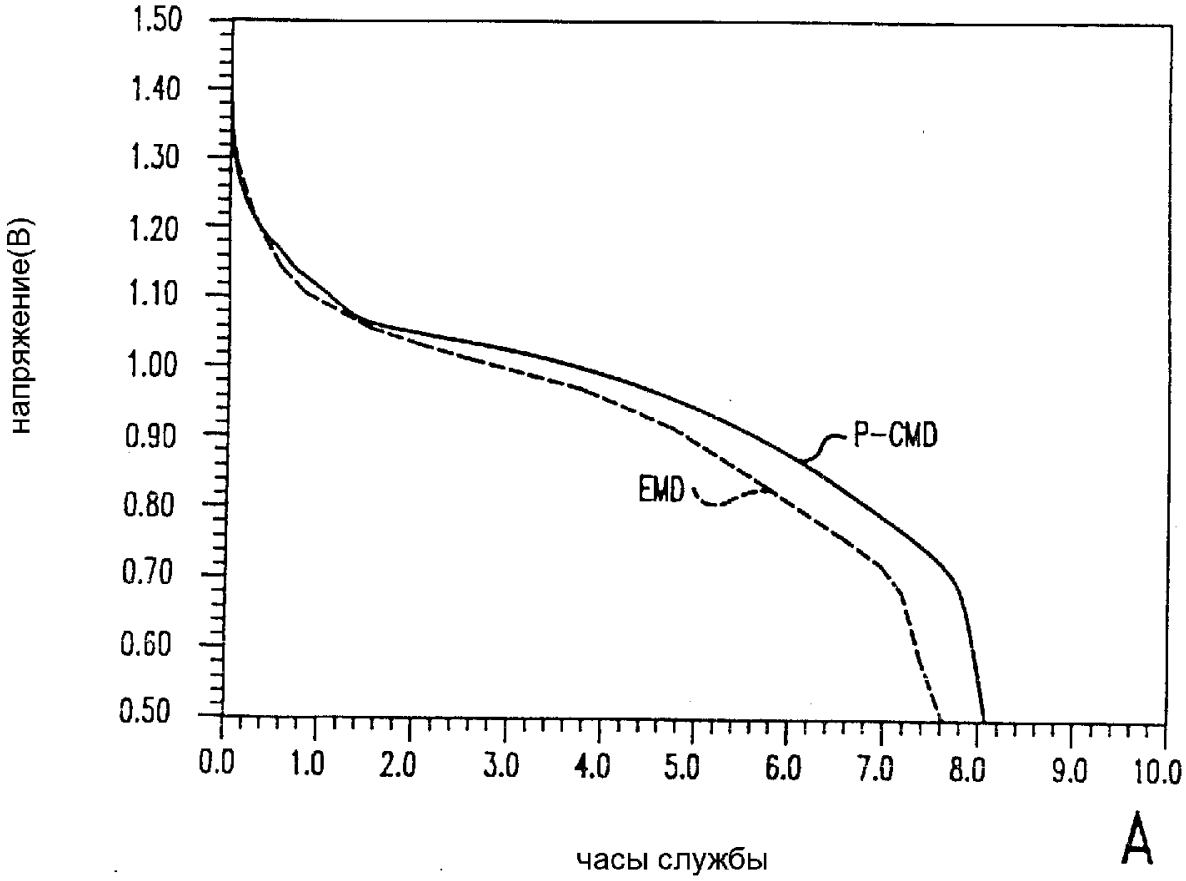
Фиг. 4

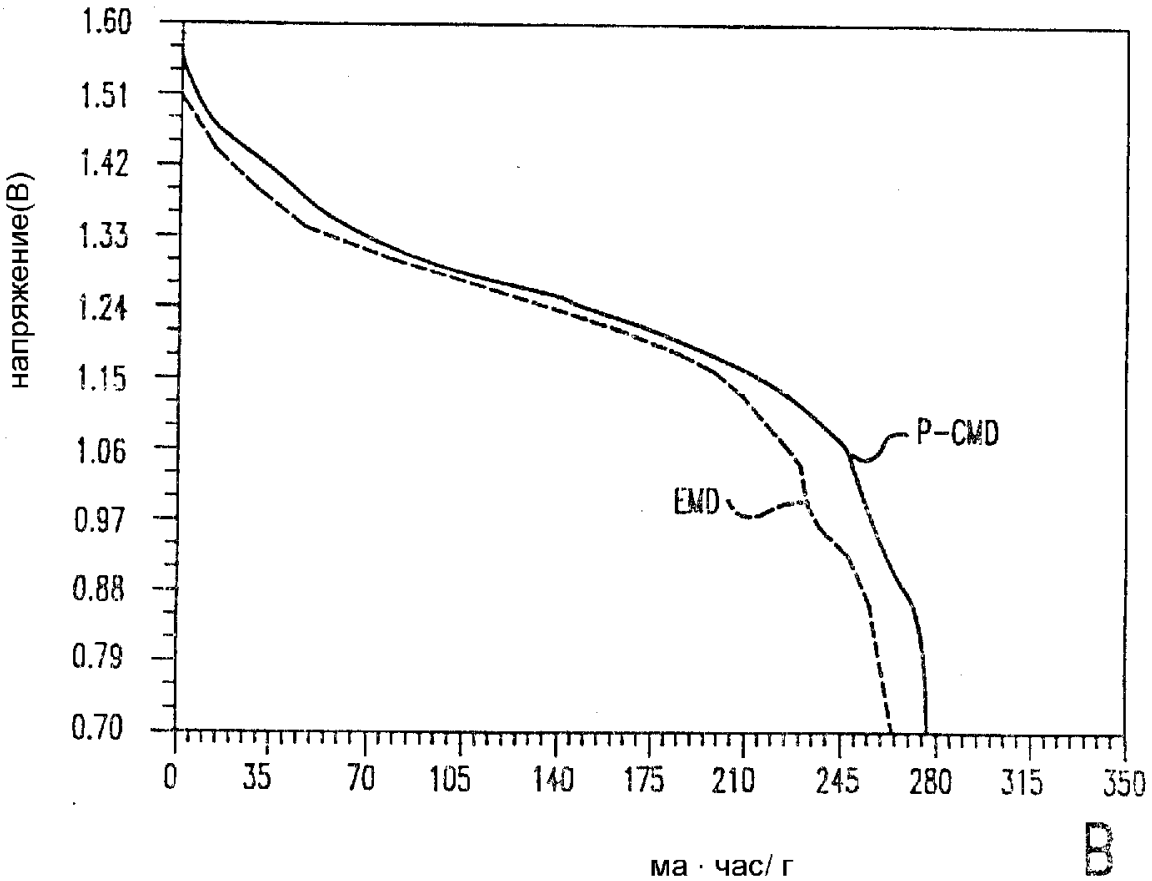


Фиг. 5

RU 2118292 C1

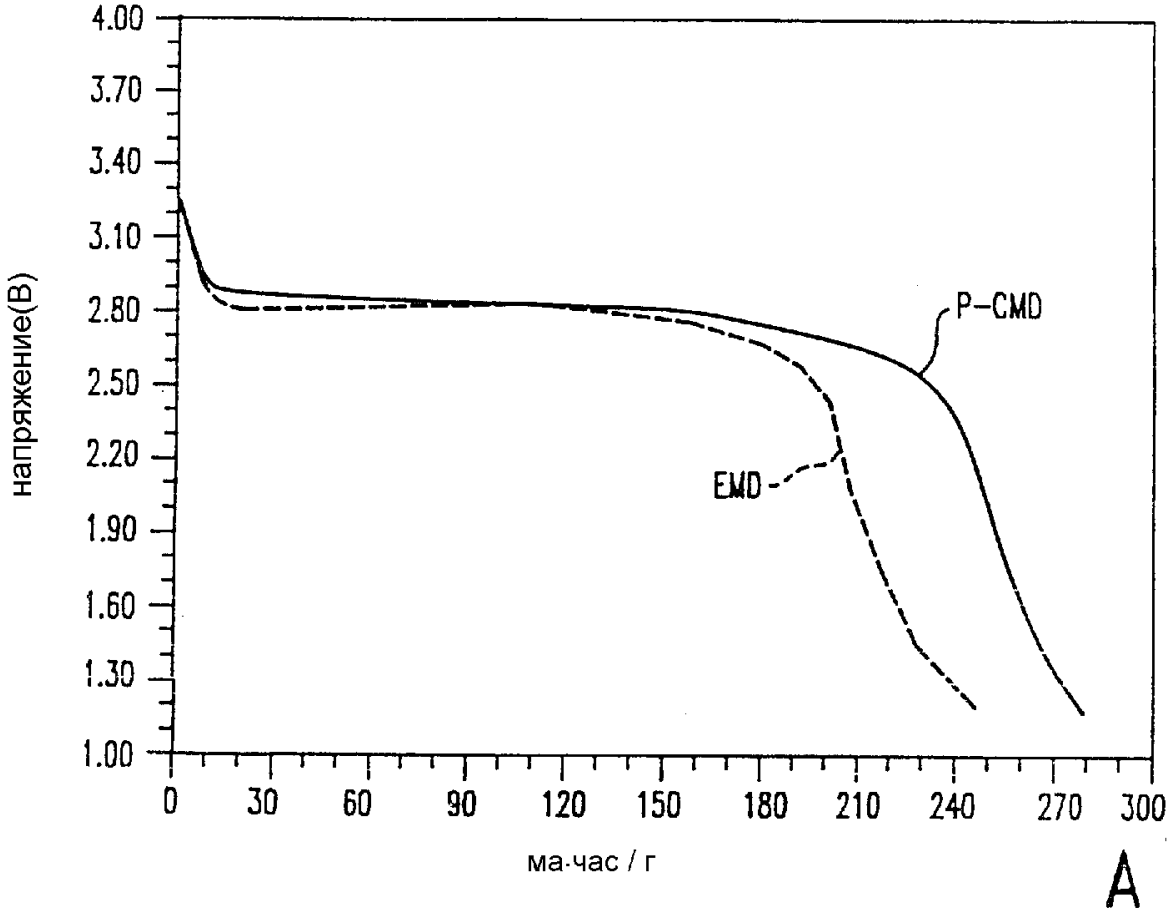
RU 2118292 C1

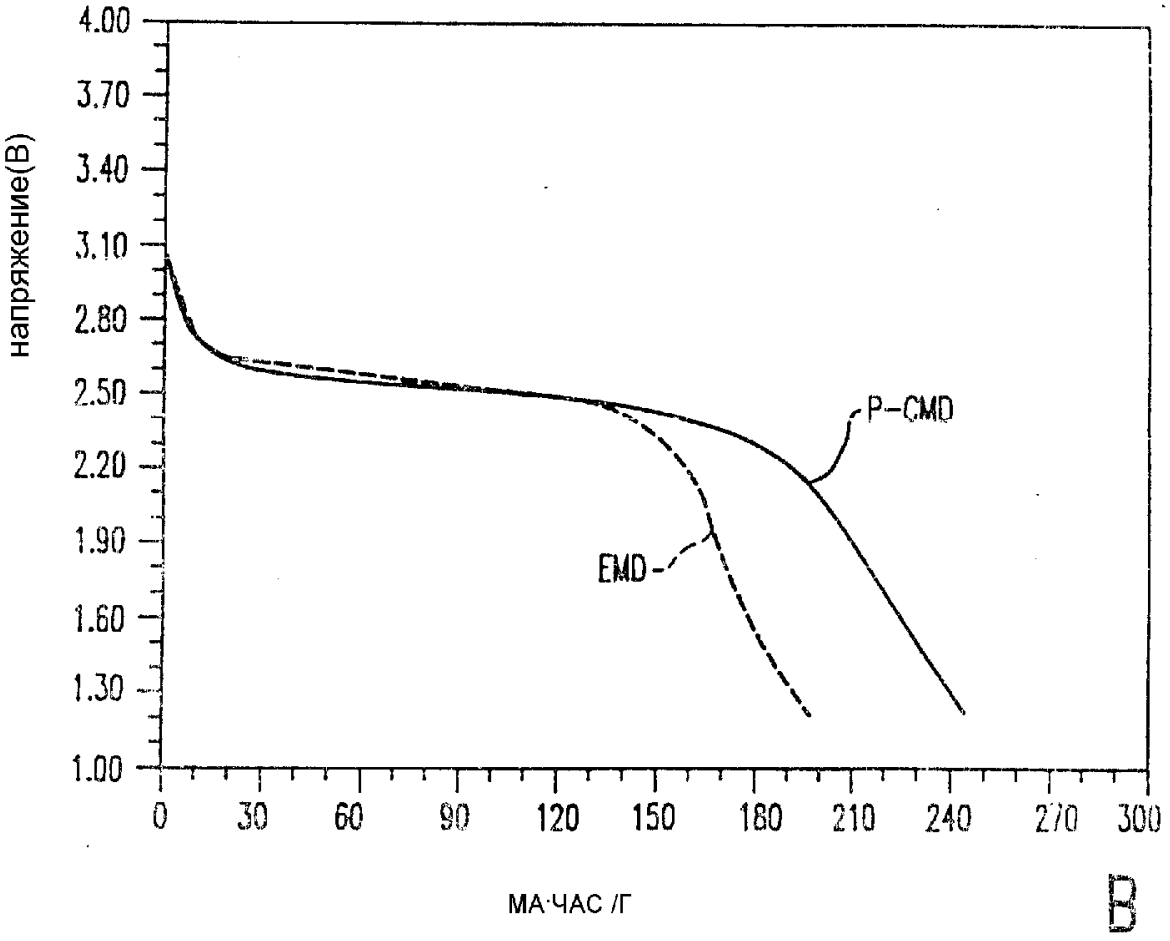




Фиг.6

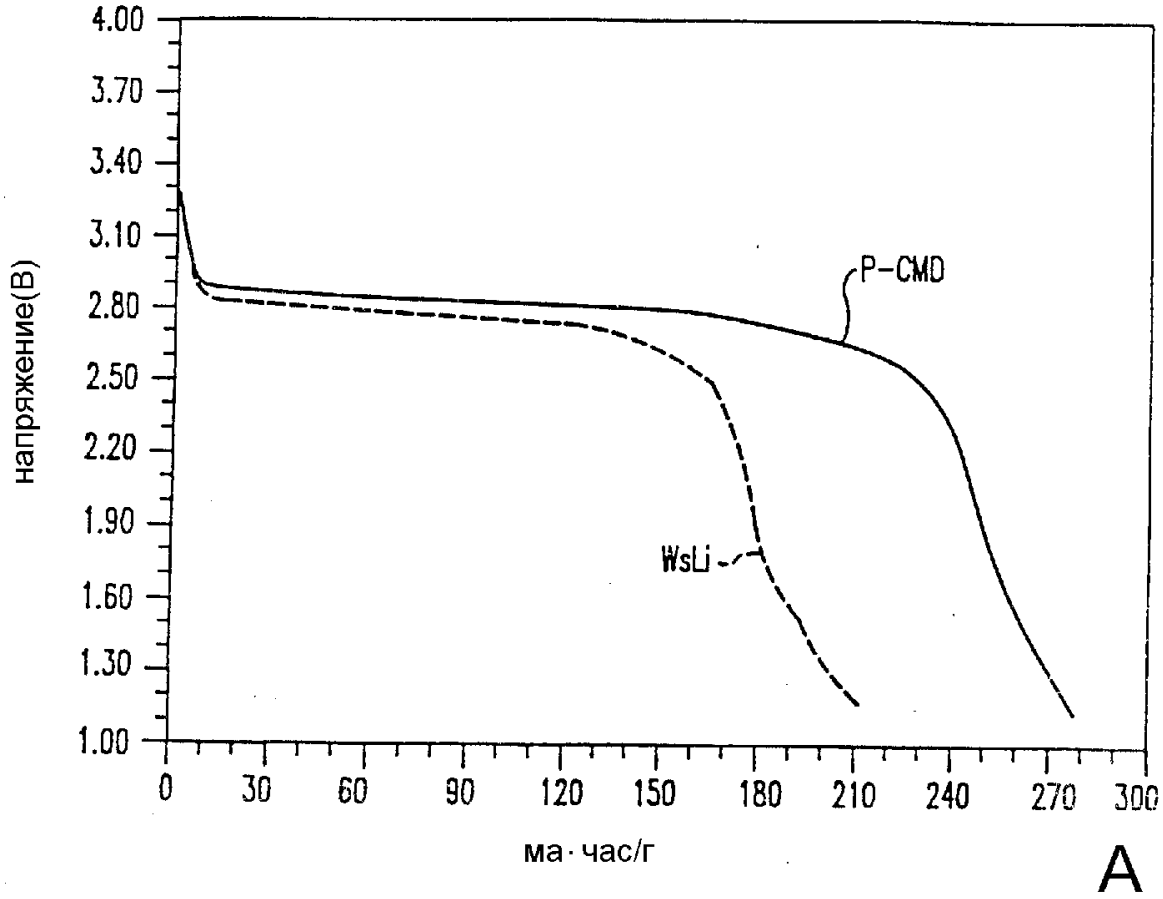
RU 2118292 C1

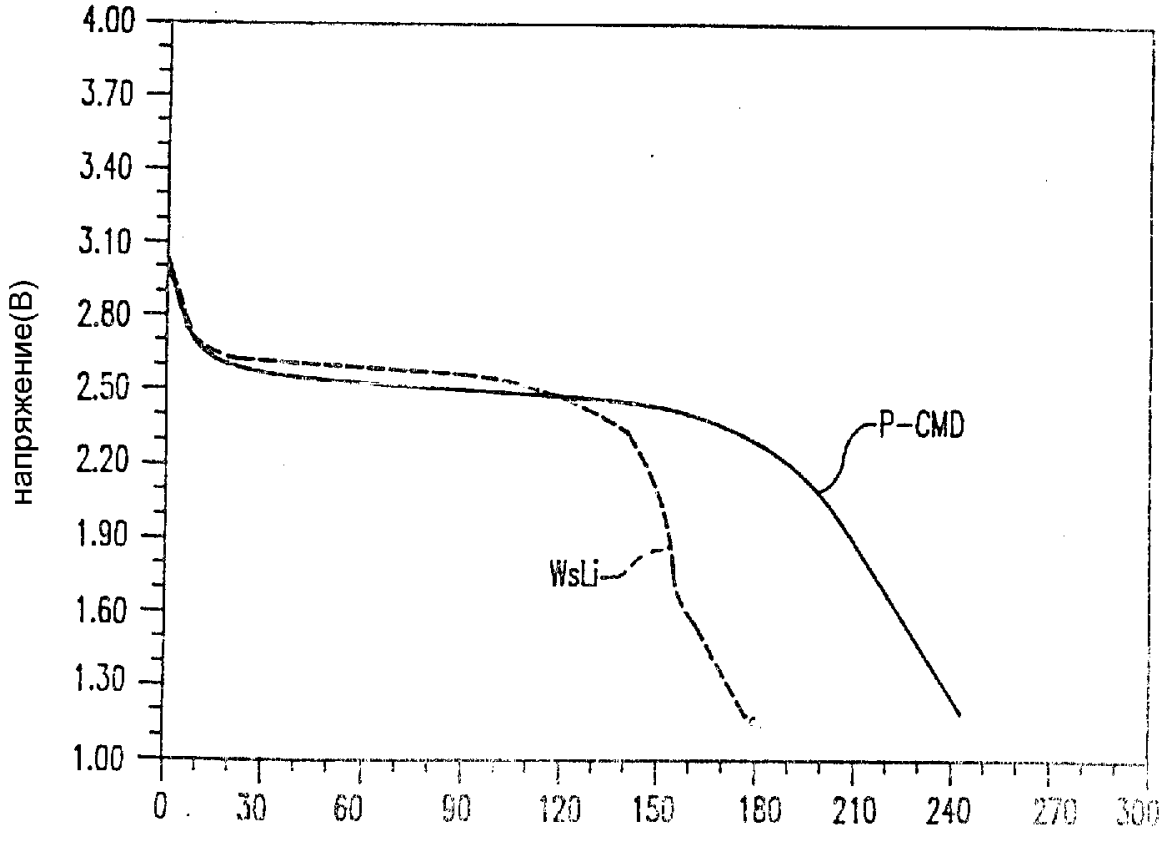




Фиг.7

RU 2118292 C1





Фиг.8

RU 2118292 C1