

ЛИТЕРАТУРА

1. Хмыль, А.А. Гальванические покрытия в изделиях электроники / А.А. Хмыль, В.Л. Ланин, В. А. Емельянов. Минск: Интегралполиграф, 2017. – 480 с.
2. Хмыль, А.А. Формирование бессвинцовых покрытий под пайку на основе олова / Хмыль А.А., Кушнер Л.К., Кузьмар И.И., Василец В.К. // Материалы докладов Международной научно-технической конференции «Современные электрохимические технологии и оборудование». – Минск: БГТУ, 2016. – С. 245-248.
3. Программно-управляемый источник импульсного тока с высоким выходным напряжением / А.М. Гиро, А.А. Глушков, Н.А. Влохович // Материалы докладов IV РНТС «Создание новых и совершенствование действующих технологий и оборудования нанесения гальванических и их замещающих покрытий», 4-5 декабря 2014 г., БГТУ, Минск, Беларусь. - Минск: БГТУ, 2014. – С. 37-40.

УДК 544.6

И. С. Макеева; М. В. Андрейцева;
С. Ю. Медведева; А. С. Герасимович
Киевский Национальный Университет Технологий и Дизайна, Украина

ИССЛЕДОВАНИЕ КАТОДНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ДИОКСИДА МАРГАНЦА ДЛЯ ХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА

Электрохимический диоксид марганца (ЭДМ) широко используется в качестве катодного материала в химических источниках тока (ХИТ) различного вида и назначения. Структура диоксида марганца влияет на его электрохимическую и каталитическую активность. Наиболее активными продуктами являются те, структура которых характеризуется большим количеством дефектов, в том числе и нестехиометрические соединения MnO_x [1,2,3]. Энергия активации диффузии металлов на дефектах второго рода (поверхностные однофазовая, межфазовая и внутрифазовая диффузия по внутренним порам, трещинам и дислокациям) значительно меньше, чем энергия активации диффузии в кристалле совершенной формы или на дефектах первого рода (по вакансиям и между узлами). Поэтому, чем больше поверхность, выше дисперсность и дефектность электрохимически активного материала, тем в большей мере могут проходить поверхностные фазовые преобразования с меньшими энергетическими растратами, и тем эффективнее использование этого материала как электродного. Эф-

эффект максимального количества получаемой энергии в источниках тока может быть достигнут при наноразмерных величинах первичных частиц электрохимически активного компонента, потому что при этом обеспечивается полнота протекания окислительно-восстановительных процессов на поверхности и в глубине фазы.

При получении MnO_2 электрохимическим методом вид, размер частиц и структура осадка определяет, главным образом состав электролита. Раннее было установлено [4], что применение фторсодержащих электролитов при получении MnO_2 позволяет существенно интенсифицировать процесс и направлено влиять на состав и структуру полученных осадков.

В данной работе представлены результаты синтеза и исследования диоксида марганца, полученного электролизом из фторсодержащего электролита. Электролит содержал сульфат марганца, сульфат аммония и фтористоводородную кислоту. В качестве анода использовали гладкую платину и процесс проводили при 8-10 А/дм². Высокие плотности тока при электролизе способствовали получению диоксида марганца в порошкообразной форме. При таких скоростях электрохимического процесса поступление разряжающихся ионов к электроду ограничено. С ростом плотности тока уменьшается размер частиц порошка, а количество центров кристаллизации возрастает. Это приводит к дополнительным искажениям микроструктуры и появлению различных дефектов поверхности.

В результате проведенного комплекса физико-химических методов анализа установлено, что структура и свойства диоксида марганца существенно зависят от природы лиганда (F⁻), который присутствует в электролите. Наличие фтористоводородной кислоты существенно влияет на скорость электрохимических реакций. Выбор фтор-иона в качестве составляющей электролита обусловлен тем, что в отличие от других анионов он может образовывать прочные полилигандные системы. Особенности поведения фторсодержащих соединений объясняются высокой электронегативностью атомов фтора, который изменяет распределение электронной плотности в молекуле. Влияние на свойства фторсодержащих соединений дает небольшой радиус фтора.

Химический анализ синтезированного диоксида марганца показал значительное содержание ионов трехвалентного марганца в образце. Данные рентгенографического анализа показали, что образец состоит из двух фаз - $\gamma\text{-MnO}_2$ та $\alpha\text{-MnO}_2$ [5], табл. 1. Наличие последней отличает этот образец от остальных и способствует образованию дополнительных дефектов структуры. Как показывает анализ относитель-

льных интенсивностей, с увеличением концентрации фторид-иона в электролите содержание основной γ -фазы уменьшается.

Таблица 1 – Структурные параметры образца диоксида марганца.

Образец	Фаза	a, нм	b, нм	c, нм	V, нм ³	Размер, нм·нм
MnO ₂	γ, α	0,4566	0,9256	0,2879	0,1217	~10x200

Электронно - микроскопическое исследование показало, что кристаллы диоксида марганца, синтезированные из фторсодержащего электролита имеют игольчатую форму (рис. 1). Игольчатый тип частиц образуется центрами, которые покрыты многочисленными наностержнями.

Электрохимические свойства катодного материала, на основе MnO₂ связаны с формой и размером его частиц. Емкость у электродов, которые содержат частицы игольчатого типа больше, чем у электродов с другой формой частиц. Это происходит из-за относительно достаточного пространства (пористости) между активными каталитическими центрами, где сохраняется большое количество продуктов реакции.

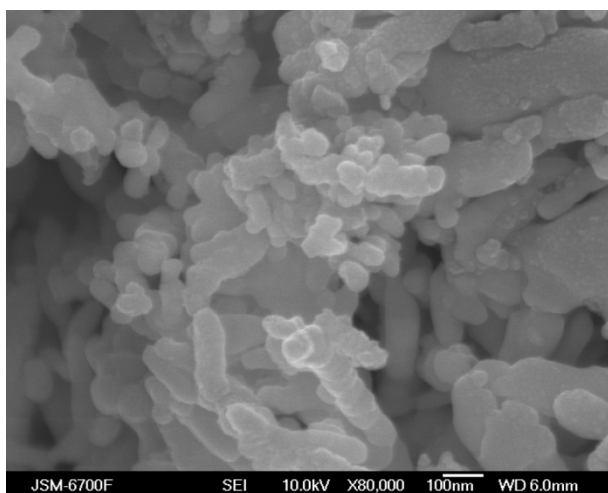


Рисунок 1 – Электронно-микроскопические снимки частиц диоксида марганца, полученного из фторсодержащего электролита при увеличении в 80000 раз.

Твердофазные активные материалы на основе полученного диоксида марганца являются смешанными электронно-ионными проводниками. Например, структура матрицы и механизм интеркаляции ионов лития определяют скорость ионного переноса, и соответственно, параметры суммарной электрохимической реакции и разрядную емкость материала. В определенной степени регулировать эти параметры можно, изменяя методику синтеза материала.

Электрохимический синтез представляет интерес с нескольких точек зрения. С одной стороны - получение порошка оксида заданного состава с заданными электрохимическими свойствами. С другой стороны - при электрохимическом синтезе возможно получать тонкие слои активного материала на подложке и использовать такие электроды без электропроводной графитовой добавки и связующего). Такие тонкослойные катоды перспективны для использования в тонкослойных литиевых аккумуляторах. Также в тонких слоях оксидных материалов удобно исследовать электрохимическую кинетику процессов окисления - восстановления.

Представленные результаты показывают перспективность синтеза диоксида марганца, полученного из фторсодержащего электролита. Применение такого электролита интенсифицирует процесс, позволяет реализовать высокую плотность тока, скорость осаждения, выход по току, стабильность работы. Полученный диоксид марганца имеет дефектную структуру, которая увеличивает его электрохимическую активность. При использовании его в качестве катодного материала в системе марганец-цинковых элементов, позволяет значительно увеличить их емкость (на 20%).

ЛИТЕРАТУРА

1. Brenet J.//J. PowerSourc., 1979, v.4. P.183;
2. RuetschiP., GiovanioliR.//J.Electrochem. Soc., 1988, v. 135. P. 2663;
3. AbbasH., NasserS. A.//J. PowerSourc., 1996. V. 58. P. 15
4. Иванова Н. Д., Болдырев Е. И., Пименова К. Н., Сокольский Г. В., Макеева И. С./Электрохимическое получение диоксида марганца из фторсодержащих электролитов/Журнал прикладной химии, 1998. Т. 71. С. 1209 – 1211
5. Н.Д. Иванова, Г. В. Сокольский, Е. И. Болдырев, И. С. Макеева, Л. Н. Грищишина. Новый материал на основе электролитического диоксида марганца для химических источников тока: адгезионные особенности и свойства//Журнал Адгезия расплавов и пайка материалов, №34, 1999. –С. 96-100