

УДК 544.6.076.3

СТЕКЛОГЕРМОВЫВОД ЛИТИЙ-ФТОРУГЛЕРОДНОГО ИСТОЧНИКА ТОКА

С. А. Фатеев[✉], И. А. Пуцылов, С. Е. Смирнов

ФГБОУ ВО «НИУ МЭИ»
Россия, 111250, Москва, Красноказарменная, 14

[✉] E-mail: serfat@list.ru

Поступила в редакцию: 21.01.2019 / Принята: 5.02.2019 / Опубликовано онлайн: 25.03.2019

Исследовано влияние стеклогермовыводов литий-фторуглеродного элемента на стабильность и сохраняемость, а также поведение различных токовыводов изолятора. Показано, что самым стойким стеклом для литиевого вывода является бескремниевое стекло С62. Исследовано поведение токовывода фторуглеродного катода (титан, ниобий, молибден-рений) при хранении. Обнаружена высокая коррозия ниобиевого токовывода и корреляция между НРЦ элемента и интенсивностью коррозии ниобиевого токовывода.

Ключевые слова: литий-фторуглеродный элемент, стеклогермовывод, коррозия.

Glass Current Lead of Lithium-Fluorocarbon Power Source

Sergey A. Fateev[✉], <https://orcid.org/0000-0003-2553-9910>, serfat@list.ru
Ivan A. Putsylov, <https://orcid.org/0000-0002-4905-9914>, putsylov@yandex.ru
Sergey E. Smirnov, <https://orcid.org/0000-0002-5493-4197>, sesmirnov53@mail.ru

National Research University MPEI
14 Krasnokazarmennaya St., Moscow 111250, Russia

Received: 21.01.2019 / Accepted: 5.02.2019 / Published online: 25.03.2019

The influence of lithium-fluorocarbon glass leads on the stability and preservation, as well as the behavior of different current leads of insulator is studied. It is shown that the most resistant glass for lithium output is silicon-free glass C62. The behavior of the fluorocarbon cathode current lead (titanium, niobium, molybdenum-rhenium) during storage is investigated. Discovered high corrosion niobium current lead correlation between OCV element and the intensity of corrosion of niobium current lead.

Keywords: lithium-fluorocarbon cell, glass current lead, corrosion.

DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2019-19-1-37-47>

ВВЕДЕНИЕ

Разработанные в начале 1970-х годов основные литиевые химические источники тока (ХИТ) являются наиболее энергоёмкими системами для многих областей техники, медицины и военных нужд [1–3]. Литиевые первичные элементы имеют типичную удельную энергию на уровне 250 Вт·ч/кг против только 150 Вт·ч/кг для литий-ионных аккумуляторов [4,5].

Во многих странах разработки в области первичных литиевых источников то-

ка являются одним из динамично развивающихся направлений автономной энергетики. Более 160 зарубежных фирм в США, Японии, Южной Корее, Франции, Италии, Германии занимаются разработками и выпуском литиевых первичных источников тока. Параметры литиевых и традиционных электрохимических систем приведены в табл. 1 [2].

Среди всего многообразия литиевых электрохимических систем наибольшее практическое применение имеют немногие системы с твёрдым катодом – литий-диок-

Таблица 1 / Table 1

Параметры литиевых и традиционных электрохимических систем
Parameters of lithium and traditional electrochemical systems

Электрохимическая реакция	Теоретическое значение		Реализованные значения		Примечания
	НРЦ, В	Удельная энергия, Вт·ч/кг	$U_{\text{ном}}$, В	Удельная энергия, Вт·ч/кг	
Литиевые электрохимические системы					
$2\text{Li} + \text{F}_2 \rightarrow 2\text{LiF}$	6.05	6 254	–	–	Не реализовано
$4\text{Li} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{Li}_2\text{O}$	2.90	5 897	–	–	Не реализовано
$2\text{Li} + \text{S} \rightarrow 2\text{Li}_2\text{S}$	2.52	2 941	–	–	Не реализовано
$2\text{Li} + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{LiCl}$	3.96	2 515	–	–	Не реализовано
$n\text{Li} + (\text{CF}_x)_n \rightarrow n\text{LiF}_x + n\text{C}$	3.20	2 260	2.50	300.0	Сохранение > 20 лет, безопасен
$8\text{Li} + 3\text{SOCl}_2 \rightarrow 6\text{LiCl} + \text{Li}_2\text{SO}_3 + 2\text{S}$	3.61	1 877	3.60	364.0	Сохранение до 10 лет, взрывоопасен
$2\text{Li} + 2\text{SO}_2 \rightarrow \text{Li}_2\text{S}_2\text{O}_4$	2.95	1 114	2.80	272.0	Сохранение до 10 лет, взрывоопасен, токсичен
$x\text{Li} + \text{MnO}_2 \rightarrow \text{Li}_x\text{MnO}_2$	2.90	985	3.00	200.0	Сохранение до 10 лет, безопасен
Традиционные электрохимические системы					
$\text{Zn} + 2\text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ZnO} + 2\text{MnOOH}$	1.50	105	1.25	105.0	–
$\text{Zn} + \text{HgO} + 2\text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{ZnO}_2 + \text{Hg} + \text{H}_2\text{O}$	1.35	266	1.25	120.0	–
$\text{Zn} + \text{Ag}_2\text{O} \rightarrow \text{ZnO} + 2\text{Ag}$	1.60	490	1.50	390.0	–

сид марганца (Li-MnO₂), литий-фторуглерод (Li-(CF_x)_n), и с жидким катодом – литий-тионилхлорид (Li-SOCl₂).

Однако источники тока на основе системы литий-диоксид марганца не всегда удовлетворяют потребителей из-за относительно низкой удельной электрической ёмкости (~270 А·ч/кг и ~700 Вт·ч/кг), пожароопасности. Кроме того, основное сырьё для этой системы – диоксид марганца – производится за рубежом.

Источники питания на основе системы литий-тионилхлорид, несмотря на высокие электрохимические параметры, отличается, в первую очередь, взрывоопасностью, плохая работа при повышенных температурах, связанная с падением рабочего напряжения, низкая сохраняемость (до 5 лет) из-за высокой химической активности тионилхлорида.

Система литий-фторуглерод-неводный электролит занимает в этом ряду особое место. Её отличают стабильность по напряжению, наивысшие характеристики по удельной ёмкости и плотности энергии (861 А·ч/кг и 2000 Вт·ч/кг), высокая сохраняемость (до 20 лет), отсутствие газовой выделенности, малый саморазряд (0.5%/год), высокая безопасность, связанные с тепловой и химической стабильностью активного материала катода – фторуглерода.

Ведущими разработчиками литий-фторуглеродных ХИТ являются Япония и США, имеющие собственные технологические базы по выпуску катодного материала – фторированного углерода. Ими разработаны литий-фторуглеродные ХИТ различных конструкций:

- дисковые,
- цилиндрические,
- призматические.

Основными преимуществами литиевых электрохимических систем является самая высокая надежность, стабильность и сохраняемость. И хотя происходит постепенное вытеснение первичных литиевых источников тока литий-ионными аккумуляторами, остаются отрасли промышленности, где необходимы только первичные источники тока. Одной из таких областей является кардиология. Разработка элементов Li-CF явилась важным достижением в технологии имплантируемых устройств [6, 7]. Внутреннее сопротивление ячейки Li-CF_x значительно снижается на протяжении всего срока эксплуатации, что позволяет существенно повысить производительность и возможность выбора блока электроники с применением телеметрии с высокой скоростью. Разработанные источники тока обеспечивают работу электрокардиостимулятора (ЭКС) на протяжении не менее 10 лет после имплантации [8].

Исследование отказов в работе химических источников тока [9] показало, что причины выхода из строя ХИТ заключались скорее в выборе материалов, чем в способности электрохимической системы работать в заданных условиях. Одной из основных причин отказа в работе ХИТ с неводным электролитом и литиевым анодом является коррозия стекла в стекло-металлическом узле герметизации – стеклогермовыводе. Гермовывод состоит из внутреннего и внешнего проводника для внутреннего присоединения анода и катода и внешнего присоединения выводов элемента. Проводники электрически изолированы друг от друга стеклянным изолятором, который также выполняет роль герметического уплотнения элемента, необ-

ходимого для удержания летучих компонентов ХИТ.

Коррозия стеклянного изолятора на отрицательном токовыводе наблюдалась в целом ряде исследований [9–11]. Этот процесс приводит к преждевременному отказу по двум причинам:

- 1) образование на изоляторе проводящего покрытия из продуктов коррозии.
- 2) растрескивание изолятора вследствие уменьшения его толщины и наличия механических повреждений, приводящее к выделению летучих компонентов электролита элемента [11].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

С целью выбора подходящего состава стекла для изолятора ХИТ системы литий-фторированный углерод проведены испытания изоляторов с различным составом стекла и различным центральным выводом. Конструкция изоляторов для источников тока ФУЛ-600 и ФУЛ-20, а также их изготовление осуществлялось на заводе «Миконд» (г. Ташкент). Варианты изготовления изоляторов ИСП (изолятор стеклянный проходной) для этих изделий представлены на рис. 1, 2. Для источников тока в электрокардиостимуляторах «НИИЭС НПЦ» (г. Москва) (рис. 3) на начальной стадии исследований были выбраны химически стойкие в органическом электролите отечественные стекла марок С72 и С76, дающие вакуумплотный спай с материалом корпуса изолятора и широко используемые в производстве различных источников тока [12, 13]. Приведем состав барий-силикатного стекла С72 и бескремниевого стекла С76:

Состав стекла С72, мас. %	SiO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	BaO	Na ₂ O	K ₂ O	Li ₂ O	MnO
	63.0	4.5	1.5	7.0	12.0	2.0	5.0	1.0	4.0
Состав стекла С76, мас. %	WO ₃	P ₂ O ₅	V ₂ O ₅	Co ₂ O ₃	BaO	–	–	Li ₂ O	–
	51	40.9	2.4	1.1	1.6	–	–	3.0	–



Рис. 1. Изолятор элемента ИСП3-1 для источника тока ФУЛ-600

Fig. 1. Insulator ISP3-1 for FUL-600 for power sources



Рис. 2. Изолятор ИСП3-3 для источника тока ФУЛ-20

Fig. 2. Insulator ISP3-3 for FUL-20 for power sources

Указанные марки стёкол использовались при разработке источников тока ФУЛ-600 и ФУЛ-20 [14]. Анод и катод этих источников тока имеет свой отдельный вывод, изолированный от корпуса.

В первых вариантах изоляторов для анодного и катодного выводов источника ФУЛ-600 было использовано стекло С72. При этом корпус изолятора изготавливался из материала 38НКД, а центральный вывод – из той же стали для анода и из титана ВТ1-0 для фторуглеродного катода. В качестве основного ускоряющего фактора при испытаниях была выбрана повышенная температура.



Рис. 3. Изоляторы ИСП-0.5 М источников тока для кардиостимуляторов

Fig. 3. Insulators ISP-0.5 of power sources for pacemakers

тура. В первом случае испытания проводились на разборных Li-CF_x элементах, в которых были использованы изоляторы с указанными стеклами. Такой метод позволял получить реальные характеристики ХИТ, однако эти испытания были длительными, и было трудно определить момент начала деградации стекла и проводить измерение сопротивления изоляции гермовыводов в процессе хранения. Для устранения этих недостатков в ходе исследований был разработан второй метод (ампульный), который предполагал испытания не всего Li-CF_x элемента, а фактически только герметизирующего стеклянного изолятора. Этот метод, кроме того, обеспечивал возможность визуального наблюдения за процессом деградации

стекла. В данном случае изолятор, к выводам которого контактной сваркой присоединялся литиевый анод на никелевой фольге или фторуглеродный катод на титане, помещался в герметичную стеклянную ампулу, заполненную электролитом – 1М LiBF₄ в γ -бутиролактоне (рис. 4). Во всех случаях испытания проводились при температуре +80°C в течение достаточно длительного времени. На заключительном этапе испытаний использовали бескремниевое стекло С62. Варианты состава стекла представлены в табл. 2.



Рис. 4. Конфигурация стеклянной ампулы для моделирования среды ХИТ

Fig. 4. A configuration of a glass ampoule for modeling of the power sources environment

Таблица 2 / Table 2

Химический состав стекла для изоляторов ХИТ
Chemical composition of glass for insulators of power sources

Номер состава стекла	Химический состав, мас. %			
	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	BaO
1	45	25	20	10
2	40	26	21	13
3	43	26	19	12

Поскольку в миниатюрных источниках тока для ЭКС используется один гермовывод (литиевый анод соединен с корпусом источника тока), предложено использовать стекло С62, а все испытания были направлены на выбор центрального вывода изолятора катода. Качественный анализ продуктов коррозии стекла проводился на кристалл-дифракционном спектрометре для рентгеновского микроанализа (приставка к сканирующему электронному микроскопу ISM-35, CF (JEOL Ltd., Япония)).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В конструкции изолятора обычно используется сжатый спай [15]. Поскольку в литий-фторуглеродных источниках тока в качестве токосъема фторуглеродного катода принято использовать вентильные металлы (титан, алюминий), а для литиевого анода – металлы группы железа, то соответствующим должен быть и вывод изолятора [14]. Для создания надежных спаев металлов со стеклом необходимо обеспечить получение прочной адгезии стекла с металлом и уменьшить до безопасного минимума напряжения, возникающие в стекле при образовании спая его с металлом. Общепринятая гипотеза оксидной связи предполагает, что смачивание поверхности металла размягченным стеклом возможно в том случае, если поверхность металла покрыта слоем оксида. Поскольку структура оксидов металла и стекла, представляющего собой сплав оксидов некоторых металлов и кремнезема, близки, сцепление между ними весьма прочно. При соприкосновении размягченного стекла с окисленной поверхностью раскаленного металла происходит взаимное растворение оксидов, убывающее по мере удаления от общей границы металл-стекло [16].

Существуют также безоксидные спаи, создаваемые при впаивании тугоплавких металлов в кварцевое стекло. При продолжительном нагреве такого свежеизготовленного спая можно добиться того, что вся оксидная пленка будет растворена в стекле,

это можно представить как спай чистого металла с рядом переходных стекол различного состава. Изучение механических свойств спаев с различными толщинами оксидной пленки выявило наличие весьма прочного сцепления у безоксидных спаев, которые, по крайней мере, не хуже, чем у оксидных спаев [15]. Таким образом, отсутствие оксидов на поверхности металлов не должно принципиально препятствовать получению их надежного и долговечного спаивания со стеклом.

В электровакуумной технике для создания спаев металл-стекло, работающих при сравнительно низких температурах, используются особые виды металлических материалов и стекол. Основным требованием к этим материалам является близкое значение их температурных коэффициентов линейного расширения (КТР), значения которых не должны отличаться более чем на $1 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ [16], что позволяет исключить растрескивание стекол и создать вакуумплотные спаи.

Интересно, что при испытании изоляторов со стеклом С72 на катодном (Ti) выводе никаких изменений не наблюдалось, а на анодном выводе сразу были замечены существенные изменения. Проведенные испытания показали, что деградация герметизирующего стекла проявляется через 2–3 дня, при этом наблюдается появление продукта коррозии черного цвета в виде кольца, плотно охватывающего токовывод, находящийся при потенциале анода. Постепенно кольцо коррозии расширяется, замыкаясь в конечном итоге с корпусом изолятора. Коррозия, как правило, распространяется не только по поверхности стекла, но и в глубь его, однако такое осевое продвижение идет медленнее радиального. Для определения содержания кремния в стеклянной матрице и поверхностной пленке на ней на спектрометре использовался режим сканирования электронного зонда по поверхности в направлении оси X, перпендикулярной оси вывода. Уменьшение сигнала Si-K_a при переходе от стеклянной матрицы к поверх-

ностной пленке свидетельствует об уменьшении содержания кремния в последней.

Погружение стекла после испытаний в воду сопровождалось обильным выделением водорода, а полученный раствор окислялся сильно щелочным (LiOH).

Механизм деградации стекла до настоящего времени не ясен. Однако уменьшение содержания кремния в поверхностном слое вызвано, вероятно, тем, что металлический литий реагирует со стеклом, замещая кремний в диоксиде кремния [9]. Образующиеся оксиды лития, в свою очередь, реагируют со стеклом, образуя Li₂SiO₄. Те же авторы рекомендуют для повышения стойкости стеклянного изолятора использовать стекло с минимальным количеством SiO₂. С этой целью были проведены испытания бескремниевого стекла С76. Однако указанное стекло не отличается по своей стойкости при потенциале лития от стекла С72. После нескольких суток хранения коррозия стекла начинается в точке соединения анодного вывода со стеклом. Это позволяет предположить, что, несмотря на низкую начальную проводимость стекла, она является достаточной для переноса электронов в месте контакта стекло-металл. В месте этого контакта ионы лития проникают в стекло с образованием характерной спайки. Скорость увеличения толщины этой спайки постепенно возрастает.

Поскольку структура стекла в определенной степени беспорядочна, то многие оксиды в присутствии лития являются термодинамически нестабильными. Происходящие процессы при этом можно рассматривать как разряд локальных микроэлементов с литием в качестве анода и оксидом в составе стекла в качестве катода. Как показали экспериментальные исследования, разрушение стекла наблюдалось даже при отсутствии оксида кремния. Тем не менее, полученные результаты позволили выделить ряд свойств, которыми должно обладать стекло, используемое в гермовыводе ХИТ. К ним, в частности, можно отнести следующее: стекло должно содержать мини-

мальное количество оксидов, термодинамически нестабильных по отношению к литию; стекло, по возможности, не должно содержать оксиды кремния. Исходя из этого было выбрано новое бескремниевое стекло С62 для изготовления изоляторов литиевых ХИТ [17].

Физико-химические характеристики стекла представлены в табл. 3.

Положительным свойством данного стекла является хорошая воспроизводимость его характеристик, возможность изготовления из него вакуумплотного спая с металлами, применяемыми в ХИТ, и высокая коррозионная стойкость. Испытания изоляторов из указанного стекла проводили вышеописанными методами. Изменение свойств стекла характеризовалось сопротивлением изоляции и коррозией стекла (потерей массы изолятора) (табл. 4).

Как видно из табл. 4, после 6 месяцев хранения при +80°C контролируемые параметры изоляторов практически не изменились. Таким образом, применение стекла С62 для изоляторов литиевого вывода ХИТ позволило резко улучшить характеристики Li-CF_x элементов, увеличить срок хранения и надежность. В настоящее время в источниках тока Li-CF_x, выпускаемых в АО «НПК «Альтэн»», изоляторы ИСПЗ-2 со стеклом С62 используются для отрицательного вывода, а для положительного вывода – ИСПЗ-1 со стеклом С76 [18]. Сохраняемость этих источников превышает 20 лет с ежегодной потерей емкости 0.5%.

Разработанное стекло С62 нашло широкое применение и в медицинской технике при изготовлении источников тока различного назначения: для кардиостимуляторов, гастрокапсул [7, 19, 20]. В этих миниатюр-

Таблица 3 / Table 3

Физико-химические характеристики стекла С62 для изоляторов ХИТ
Physical and chemical characteristics of С62 glass for insulators of power sources

Номер состава стекла	Удельное объемное электрическое сопротивление при 100°C, Ом · см	Температурный коэффициент линейного расширения ×10 ⁻⁷ °C ⁻¹ для интервала 20–200°C	Химическая стойкость (потеря массы по отношению к воде, %)	Плотность, г/см ³
1	> 10 ¹²	62.18	1.30	2.64
2	> 10 ¹²	64.14	1.23	2.69
3	> 10 ¹²	60.60	1.28	2.65

Таблица 4 / Table 4

Характеристики стеклянных изоляторов ИСП после 6 месяцев хранения при 80°C в Li-CF_x элементах [14]
Characteristics of glass insulators after 6 months of storage at 80°C in Li-CF_x cells [14]

№ п/п	Состав компонентов, мас. %				Технические характеристики	
	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	BaO	Сопротивление изоляции, Ом	Коррозия стекла, %
1	40	26	21	13	10 ¹⁰	0.5–1.2
2	45	25	20	10	10 ¹⁰	0.6–1.0
3	50	23	19	8	10 ¹⁰	0.5–1.1
4	Аналогичная композиция до начала хранения				10 ¹¹	0
5	Стекло С72				1800	12–17

ных источниках тока корпус источника тока соединен с литием и несет отрицательный заряд. А центральный вывод изолятора несет положительный потенциал от фторуглеродного катода на титановом или алюминиевом токосъеме. Фланец изолятора выполнен из железо-никелевого сплава 38НКД и вваривается в корпус. При изучении путей создания технологии получения спая титана со стеклом учитывалось, что при температуре 600–650°C на поверхности титана происходит адсорбция газов (кислород, водород, азот и др.) с образованием достаточно прочной пленки оксидов, нитридов и карбидов, что препятствует получению качественных спаев этого металла. Решением рассматриваемых проблем является использование безоксидного спая.

Еще одной важной проблемой является предотвращение появления газовых пузырей в стекле вблизи поверхности спая и во всем объеме стекла. Они ослабляют механическую прочность соединения, могут привести к вакуумной неплотности и стать причиной разрушения спая вследствие ионизации газа в пузырьках под действием электрических потенциалов, приложенных к металлическим деталям спая.

В техническом стекле может быть растворено до десяти объемов различных газов от объема стекла. Использование вакуума в качестве защиты титана от окисления в процессе получения спая со стеклом приводит к кипению стекла. Снизить газовыделение в стекле до приемлемого уровня можно, если проводить спай в защитной инертной среде при давлении, близком к атмосферному. Получить надежный спай титана в таком изоляторе оказалось проблематично, поэтому для центрального вывода используется молибден-рениевая проволока МР-47 ВП диаметром 0.5 мм. Выбор этого материала обусловлен его коррозионной устойчивостью в электролите ХИТ и надежным вакуумплотным спаем со стеклом С62. Однако к выводу из МР-47 ВП невозможно напрямую паять соединительные провода. Для обеспечения возможно-

сти пайки проводов к источнику тока к его выводу методом лазерной сварки привариваются лепестки из никеля. Сварка МР-47 и никеля представляет трудности и требует высокой квалификации сварщика. Аналогичная проблема и путь ее решения описываются в патентах [21, 22]. Рассмотрен изолятор источника тока имплантируемого устройства, имеющего фланец из кобальта и токовывод из молибдена, соединенные стеклоспаем. Приведены результаты испытания на коррозионную устойчивость изолятора с токовыводом из ниобия при анодной поляризации в электролите. Показано, что коррозионная устойчивость токовывода из ниобия при 37°C примерно в 20 раз выше, чем у токовывода из молибдена. Для проверки этого предположения на фирме «Элестим-Кардио» была изготовлена партия изоляторов с токовыводом из ниобиевой проволоки НБПрК диаметром 0.5 мм и проведены испытания источников тока. Собранные источники тока с ниобиевым изолятором закладывались на высокотемпературное хранение при 70°C, а контрольные элементы хранились при температуре 37°C как без нагрузки, так и с нагрузкой 30 мкА. Уже после 5 дней пассивного хранения имеет место увеличение внутреннего сопротивления источника тока до сотен Ом и снижение тока короткого замыкания. А через 15 дней хранения внутреннее сопротивление достигает кОм-ных значений, а ток короткого замыкания не превышает 1–2 мА (против 200 мА начальных). При дефектации таких источников тока в них полностью отсутствует ниобиевый вывод изолятора внутри элемента, а на литии вокруг этого места присутствует черный осадок. При этом титановый токовод катода остается как бы свободно висящим в электролите. На рис. 5 представлен вид изолятора с ниобиевым гермовыводом после 15 дней хранения источников тока при температуре 70°C [23], а на рис. 6 – вид ниобиевого вывода изолятора после 5 лет хранения элемента при комнатной температуре.

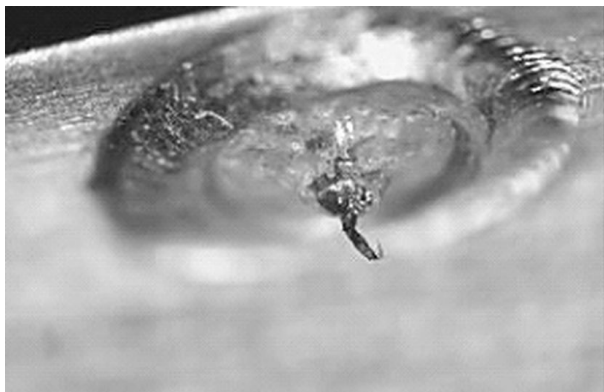


Рис. 5. Вид ниобиевого вывода изолятора после 5 лет хранения элемента при комнатной температуре

Fig. 5. A look of niobicurrent lead of the insulator after 5 years of storage of an element at the room temperature

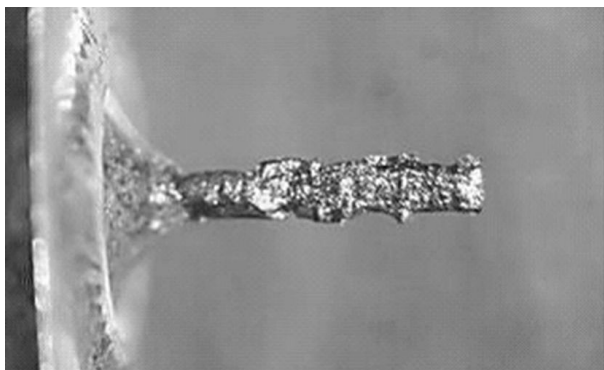


Рис. 6. Вид изоляторов с ниобиевым выводом после 15 дней хранения при 70°C

Fig. 6. A view of isolation centers with a niobic conclusion after 15 days of storage at 70°C

Такое заметное разрушение гермовывода наблюдается в источнике с напряжением разомкнутой цепи более 3 В. Предполагается, что в условиях разомкнутой цепи (при хранении элементов с ниобиевым токовыводом), т. е. при потенциале около 3.3–3.5 В, работает короткозамкнутая пара, в которой ниобий является анодом, а фторуглерод – катодом. При работе элемента, когда потенциал элемента близок к значению 2.9 В, скорость коррозии будет на 1–2 по-

рядка меньше. В патенте [21] приводятся данные о маловероятной скорости коррозии ниобиевого токовывода. Элементы с Mo-Re токовыводом показали значительно лучшую сохраняемость токовывода как при обычном, так и при высокотемпературном хранении (рис. 7).

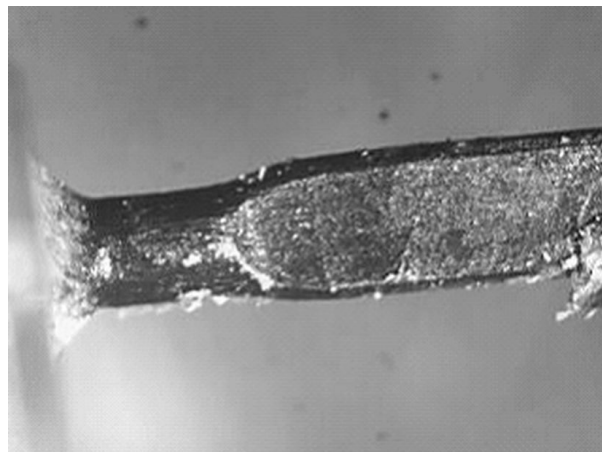


Рис. 7. Вид молибден-рениевого токовывода изолятора элемента после 2 месяцев хранения при 70°C

Fig. 7. A look of molybdenum-rhenium current lead of the insulator of an element after 2 months of storage at 70°C

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные испытания различных стекол для изоляторов положительного и отрицательного выводов литий-фторуглеродного источника тока показали, что коррозия герметизирующего стекла происходит в месте контакта стекла с выводом потенциала анода. Таким образом, на сегодняшний момент единственным подходящим материалом для изготовления гермовыводов литиевых источников тока является стекло С62. Обнаружена корреляция между НРЦ элементов и интенсивностью коррозии ниобиевого вывода положительного полюса.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках госзадания Министерства образования и науки Российской Федерации (№ 13.2052.2017/ПЧ).

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was performed according the state task of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation (No. 13.2052.2017/ПЧ).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кедринский И. А., Дмитренко В. Е., Грудянов И. И.* Литиевые источники тока. М. : Энергоатомиздат, 1992. 240 с.
2. Химические источники тока : справочник / под ред. Н. В. Коровина, А. М. Скундина М. : Изд-во МЭИ, 2003. 740 с.
3. *Нижниковский Е. А.* Современные электрохимические источники тока. М. : Радиотехника, 2015. 296 с.
4. *Кедринский И. А., Яковлев В. Г.* Li-ионные аккумуляторы. Красноярск : ИПК Платина, 2002. 268 с.
5. *Скундин А. М., Ефимов О. Н., Ярмоленко О. В.* Современное состояние и перспективы развития литиевых аккумуляторов // *Успехи химии*. 2002. Т. 71, № 4. С. 378–398.
6. Источник тока для имплантируемых медицинских приборов : пат. Рос. Федерация, № 33000 ; заявл. 10.06.2003 ; опубл. 10.10.2003. URL: https://yandex.ru/patents/doc/RU33000U1_20031010 (дата обращения: 15.01.2019).
7. *Фатеев С. А.* Современные источники тока для кардиоэлектроники // *Электрохимическая энергетика*. 2011. Т. 11, № 4. С. 223–228.
8. *Шальдах М.* Электрокардиотерапия. СПб. : Северо-Запад, 1992. 256 с.
9. *Istephanous N. S., Fester K., Merrit D. R.* Glass seal corrosion in liquid lithium electrolyte batteries // *J. Electrochem. Soc.* 1984. Vol. 131, № 8. P. 293.
10. *Bunker B. C., Douglas B. C., Quinn R. K.* Glass corrosion in ambient temperature lithium battery headers // *J. Mater Res.* 1987. Vol. 2, № 2. P. 182–194.
11. *Bunker B. C., Leedecke C. J., Levy S. C., Grafts C. C.* Glass-to-metal seal corrosion in lithium-sulfur dioxide cells // *Proc. 8th Power Sources Symposium* / ed. J. Thomson. New York : Academic, 1981. P. 53–61.
12. ОСТ 11 027.010–75. Стекло электровакуумное. Марки. СПб. : РНИИ «Электростандарт». 1975. 9 с.
13. ОСТ 16 0.800.356–80. Стекло для электротехнических источников света. Марки, технические требования и методы испытаний. Саранск : ВНИИ источников света имени А. Н. Лодыгина, 1980. 45 с.
14. *Фатеев С. А.* Сохраняемость литий-фторуглеродных источников тока // *Электрохимия*. 2000. Т. 36, № 7. С. 878–883.
15. *Любимов М. Л.* Спаи металла со стеклом. М. ; Л. : Энергия, 1967. 360 с.
16. *Казарновский Д. М., Яманов С. А.* Радиотехнические материалы. М. : Высш. шк., 1972. 125 с.
17. Электроизоляционная композиция : а. с. № 182926 Рос. Федерация ; заявл. 21.02.1986 ; опубл. 13.10.1992.
18. *Алашкин В. М., Батраков Ю. А., Кукушкин А. Н., Николенко П. И., Ромадин В. Ф., Туманов Б. И.* Опыт исследования, разработки и испытаний источников питания на основе литиевых ХИТ для ракетно-космической техники // *Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах : материалы X междунар. конф.* / под ред. И. А. Казаринова. Саратов : Изд-во Сарат. ун-та, 2008. С. 3.
19. *Фатеев С. А., Пуцылов И. А., Смирнов С. Е., Фомин Д. В.* Литий-фторуглеродный источник тока для гастроскопии // *Электрохимическая энергетика*. 2017. Т. 17, № 3. С. 135–142. DOI: <https://doi.org/10.18500/10.18500/1608-4039-2017-3-135-142>
20. *Фатеев С. А.* Тенденции развития источников тока для медицинских приборов // *Вестн. МЭИ*. 2018. № 2. С. 102–113.
21. Battery with weldable feedthrough : pat. 5306581 US, № 07/865381 ; filed 08.04.1992 ; publ. 26.04.1994. URL: <https://patents.justia.com/patent/5306581> (дата обращения: 15.01.2019).
22. Feedthrough pin insulator, assembly and method for electrochemical cell : pat. 5811206 US, № 08/962561 ; filed 31.10.1997 ; publ. 22.09.1998.
23. *Фатеев С. А., Тусеева Е. К., Скундин А. М.* Коррозия токовыводов и проблема диагностики фторуглеродно-литиевых элементов // *Электрохимическая энергетика*. 2010. Т. 10, № 4. С. 182–186.

REFERENCES

1. Kedrenskii I. A., Dmitrenko V. E., Grudyanov I. I. *Litievye istochniki toka* [Lithium power sources]. Moscow, Energoatomizdat Publ., 1992. 240 p. (in Russian).
2. *Himicheskie istochniki toka : spravochnik* / pod red. N. V. Korovina, A. M. Skundina [Chemical power sources. Ed. by N. V. Korovin, A. M. Skundin]. Moscow, MPEI Publ., 2003. 740 p. (in Russian).
3. Nizhnikovskii E. A. *Sovremennye elektrohimicheskie istochniki toka* [Modern electrochemical sources of electric current]. Moscow, Radiotekhnika Publ., 2015. 296 p. (in Russian).
4. Kedrinskii I. A., Yakovlev V. G. Li-ionnye akkumulyatory [Li-ion batteries]. Krasnoyarsk, IPK Platina Publ., 2002. 268 p. (in Russian).
5. Skundin A. M., Efimov O. N., Yarmolenko O. V. Current state and development prospects of lithium accumulators. *Uspеhi himii* [Achievements of chemistry], 2002, vol. 71, no. 4, pp. 378–398 (in Russian).
6. Fateev S. A. *Istochnik toka dlya implantiruemykh meditsinskikh priborov* [Power source for

implanted medical devices]. Patent RF, no. 33000, 2003. Available at: https://yandex.ru/patents/doc/RU33000U1_20031010 (accessed 15 January 2019) (in Russian).

7. Fateev S. A. Modern power sources for cardioelectronics. *Electrochemical Energetics*, 2011, vol. 11, no. 4, pp. 223–228 (in Russian).

8. Shal'dah M. *Elektrokardioterapiya* [Electrocardiotherapy]. Saint Petersburg: Severo-Zapad Publ., 1992. 256 p. (in Russian).

9. Istephanous N. S., Fester K., Merrit D. R. Glass seal corrosion in liquid lithium electrolyte batteries. *J. Electrochem. Soc.*, 1984, vol. 131, no. 8, pp. 293.

10. Bunker B. C., Douglas B. C., Quinn R. K. Glass corrosion in ambient temperature lithium battery headers. *J. Mater. Res.*, 1987, vol. 2, no. 2, pp. 182–194.

11. Bunker B. C., Leedecke C. J., Levy S. C., Grafts C. C. Glass-to-metal seal corrosion in lithium-sulfur dioxide cells. *Proc. 8th Power Sources Symposium*. Ed. by J. Thomson. New York, Academic, 1981, pp. 53–61.

12. OST 11 027.010-75. *Steklo elektrovakuumnoe. Marki* [Electron-tube glass. Brands]. Saint Petersburg, RNI "Elektrostandart", 1975. 9 p. (in Russian).

13. OST 16 0.800.356-80. *Steklo dlya elektrotehnicheskikh istochnikov sveta. Marki, tehnicheckie trebovaniya i metody ispytaniya* [Glass for electrotechnical light sources. Brands, technical requirements and test methods]. Saransk, VNIi istochnikov sveta imeni A. N. Lodygina, 1980. 45 p. (in Russian).

14. Fateev S. A. Storageability of lithium – fluorocarbon power sources. *Elektrokhimiya* [Russian Journal of Electrochemistry], 2000, vol. 36, no. 7, pp. 878–883 (in Russian).

15. Ljubimov M. L. *Spai metalla so steklom* [Glass-to-metal seal]. Moscow, Leningrad, Gos. Energeticheskoe izdatel'stvo, 1967. 360 p. (in Russian).

16. Kazarnovskii D. M., Yamanov S. A. *Radiotekhnicheskie materialy* [Radio engineering materials]. Moscow, Vysshaja shkola Publ., 1972. 125 p. (in Russian).

17. Fateev S. A., Ismatov K. Yu., Lutfullaev Sh. H., Rutchin I. G., Schuvalova K. M., Batrakov Y. A., Tumanov B. I. *Elektroizoljacionnaya kompozitsiya* [Electrical insulation composition]. Avtorskoe svi-detel'stvo RF [Certificate of authorship RF], no. 182926, 1992 (in Russian).

18. Alashkin V. M., Batrakov Ju. A., Kukushkin A. N., Nikolenko P. I., Romadin V. F., Tumanov B. I. Experience of a research, development and tests of power supplies based on lithium the chemical sources of electric current for the missile and space equipment. *Fundamental'nye problem preobrazovaniya energii v liti-evykh elektrohimicheskikh sistemah: Materialy X Mezhdunar. konf.* [Fundamental problems of energy conversion in lithium electrochemical systems: materials X International Conference]. Pod red. I. A. Kazarinova. Saratov, Izd-vo Sarat. un-ta, 2008, pp. 3 (in Russian).

19. Fateev S. A., Pucylov I. A., Smirnov S. E., Fomin D. V. Lithium-fluorocarbon power source for gastroscopy. *Electrochemical Energetics*, 2017, vol. 17, no. 3, pp. 135–142 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.18500/10.18500/1608-4039-2017-3-135-142>

20. Fateev S. A. Development trends of chemical sources of electric current for medical devices. *Vestnik MEI* [Bulletin of MPEI], 2018, no. 2, pp. 102–113 (in Russian).

21. Weiss D., Taylor W., Miller J., Lessar J., Krasaka R. *Battery with weldable feedthrough*. Patent US, no. 5306581, 1994. Available at: <https://patents.justia.com/patent/5306581> (accessed 15 January 2019).

22. Sunderland W. C., Haas D. P. *Feedthrough pin insulator, assembly and method for electrochemical cell*. Patent US, no. 5811206, 1998. Available at: <http://www.freepatentsonline.com/5811206.html> (accessed 15 January 2019).

23. Fateev S. A., Tuseeva E. K., Skundin A. M. Corrosion of current taps and diagnostic problems of fluorocarbon and lithium elements. *Electrochemical Energetics*, 2010, vol. 10, no. 4, pp. 182–186 (in Russian).

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Фатеев Сергей Анатольевич – доктор технических наук, академик РАЕН, ведущий научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский университет «МЭИ», Москва. Служебный тел.: (495) 362-75-19, e-mail: serfat@list.ru

Пуцылов Иван Александрович – кандидат технических наук, доцент, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский университет «МЭИ», Москва. Служебный тел.: (495) 362-75-19, e-mail: putsylov@yandex.ru

Смирнов Сергей Евгеньевич – доктор технических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский университет «МЭИ», Москва. Служебный тел.: (495) 362-75-19, e-mail: sesmirnov53@mail.ru

Библиографическое описание статьи

Фатеев С. А., Пуцылов И. А., Смирнов С. Е. Стеклогермовывод литий-фторуглеродного источника тока // Электрохимическая энергетика. 2019. Т. 19, № 1. С. 37–47. DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2019-19-1-37-47>

For citation

Fateev S. A., Putsylov I. A., Smirnov S. E. Glass Carent Lead of Lithium-Fluorocarbon Power Source. *Electrochemical Energetics*, 2019, vol. 19, no. 1, pp. 37–47 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2019-19-1-37-47>