

УДК 544.65

К ВОПРОСУ ТЕПЛО ВЫДЕЛЕНИЙ В ЛИТИЙ-ФТОРУГЛЕРОДНЫХ ХИТ

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

Национальный исследовательский университет «МЭИ»
111250, Россия, Москва, Красноказарменная, 14

[✉] E-mail: serfat@list.ru

Поступила в редакцию: 24.01.2020 / Принята: 06.03.2020 / Опубликовано: 30.06.2020

Элементы электрохимической системы литий-фторированный углерод часто не выдерживают форсированных разрядов из-за слишком большого тепловыделения за счет омических и поляризационных потерь, приводящего в лучшем случае к разогреву, а в худшем – к разрушению элемента и выходу из строя потребляющей аппаратуры.

Тепловыделение из элементов системы литий-диоксид марганца при форсированных разрядах в 2–3 раза меньше, чем из аналогичных элементов системы литий-фторированный углерод. Поэтому добавкой в катодный материал на основе фтористого углерода некоторого количества диоксида марганца можно добиться необходимого снижения тепловыделения, не снижая существенно при этом реализуемую емкость. Некоторое снижение тепловыделения возможно также за счет рационального выбора электролита.

Ключевые слова: фторуглеродно-литиевый элемент, диоксид марганца, разрядные характеристики источников тока.

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution License (CC-BY 4.0)

On the Issue of Heat Emissions in Lithium-fluorocarbon Cells

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 "Moscow Power Engineering Institute"
14 Krasnokazarmennaya St., Moscow 111250, Russia

Received: 24 January 2019 / Accepted: 06 March 2019 / Published: 30 June 2020

The power sources of the lithium-fluorinated carbon electrochemical system often fail to withstand forced discharges because of greater heat emission due to ohmic and polarizing losses, which leads to heating at the best, and to destruction of the element and failure of the equipment at the worst. Heat emission from the cells of the lithium manganese-dioxide system at forced discharges is 2–3 times less than from the similar cells of the lithium-fluorinated carbon system. Therefore, adding some amount of manganese dioxide to the carbon fluoridebased cathode material, it is possible to achieve the necessary reduction in heat emission without substantially reducing the capacity. Some reduction of heat emission is also possible due to rational choice of electrolyte. *Keywords:* fluorocarbonlithium cell, manganese-dioxide, discharge characteristics of the cells.

Keywords: fluorocarbon-lithium cell, manganese-dioxide, discharge characteristics of the cells.

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution License (CC-BY 4.0)

DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2020-20-2-87-98>

ВВЕДЕНИЕ

Разработанные к настоящему времени элементы системы литий-фторированный углерод рассчитаны на разряд не сли-

шью высокими токами (плотности тока 2–5 мА/см²). Попытки форсированного разряда приводят, в частности, к большому тепловыделению, которое может закончиться тепловым разгоном, выходом элемента и бата-

реи из строя, разрушением питаемой аппаратуры и созданием аварийной ситуации.

Работа проведена на базе источника тока ФУЛ-150 [1] и батареи 12ФУЛ-150 [2]. Эти источники тока предназначены для питания бортовой аппаратуры ряда космических аппаратов взамен серебряно-цинковых аккумуляторов [3].

Электрохимическая система литий-фторированный углерод обладает сравнительно большим собственным тепловыделением и для обеспечения заданного режима работы необходимо обеспечить батарею активной системой термостатирования для интенсивного теплоотвода при длительном разряде высокими токами (20–30 А). При этом максимальная температура поверхности батареи 12ФУЛ-150 достигает +85°C. Несмотря на это выигрыш по массе по сравнению с серебряно-цинковыми аккумуляторами составляет 40%, что весьма существенно для космических аппаратов. Для решения вопроса о возможности повышения разрядных токов, т. е. сокращения времени полного разряда и снижения при этом собственных тепловыделений, необходимо провести анализ причин тепловыделения и выяснить возможность модернизации элементов без изменения их принципиальных характеристик.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Анализ литературы показывает [4–6], что наиболее близким аналогом элементов ФУЛ является система литий-диоксид марганца. По большинству электрических и эксплуатационных показателей эти элементы равноценны и в большинстве областей применения они взаимозаменяемы.

Работа химических источников тока связана с протеканием токообразующих реакций. В ходе этих реакций наряду с выделением при разряде или поглощением при заряде электрической энергии имеет место также выделение тепловой энергии, приводящее к повышению температуры источника и частично окружающего пространства.

В некоторых (редких) условиях тепловой эффект отрицателен, т. е. тепловая энергия поглощается в ходе реакции из окружающего пространства и, соответственно, температура системы снижается [5].

Мощность теплового потока и общее количество выделяющегося тепла зависят от многих факторов: от выбранной электрохимической системы, от значения разрядного тока или разрядной мощности, от общей емкости и от размера источника тока, от его конструктивных особенностей и т. д.

Во многих случаях при наличии термодинамического равновесия на обоих электродах [5], напряжение источника тока при разомкнутой цепи ($E_{рц}$) соответствует значению энергии Гиббса реакции:

$$E_{рц} \approx E_{термод} = -\Delta G/nF. \quad (1)$$

В данном случае разность между этим напряжением и реальным разрядным напряжением характеризует сумму поляризационной и омической составляющей теплового потока (если пренебречь влиянием побочных реакций):

$$q_{поляр} + q_{ом} = I \cdot (E_{рц} - E_p). \quad (2)$$

Омические потери обычно пропорциональны значению тока, в то время как для поляризационных потерь при больших токах часто наблюдается полулогарифмическая (т. е. более слабая зависимость). Поэтому путем экстраполяции зависимости потерь от тока из области больших в область малых токов иногда удается более или менее точно разделить омическую и поляризационную составляющие.

Для грубой оценки этих потерь можно также пользоваться параметром эффективного внутреннего сопротивления $R_{эфф}$, включающим омическое и «поляризационное» сопротивления:

$$R_{эфф} = R_{ом} + R_{поляр} = (E_{рц} - E_p)/I, \quad (3)$$

где $E_{рц}$ – напряжение при разомкнутой цепи, E_p – реальное разрядное напряжение.

В некоторых случаях (например, когда нет достоверных данных о значении $E_{рц}$)

значение эффективного внутреннего сопротивления определяют по разности разрядного напряжения при двух значениях тока I_1 и I_2 :

$$R_{\text{эфф}} = (E_2 - E_1)/(I_2 - I_1). \quad (4)$$

Для того чтобы сравнивать между собой тепловыделение из различных типов источников тока, необходимо нормировать эти параметры. Принцип такой нормировки представляет определенную проблему. Трудности выбора принципа нормировки легко видеть из сопоставления характеристик двух одинаковых электродов, различающихся только толщиной активного слоя. Если основной вклад в эффективное сопротивление вносит активационная поляризация, а электрод работает в чисто кинетическом режиме, то очевидно, что эффективное сопротивление такого электрода будет обратно пропорционально площади истинной поверхности активного материала, которая, в свою очередь, прямо пропорциональна количеству активного материала на единицу площади видимой поверхности, или толщине электрода, или его полной электрической емкости. Реально электроды работают не в чисто кинетическом режиме, а их поляризация имеет определенные диффузионные или омические составляющие. В другом крайнем случае, когда эффективное сопротивление определяется, например, только сопротивлением электролита в межэлектродном зазоре (например, в случае использования толстых сепараторов с большими значениями коэффициента ослабления), эффективное сопротивление будет постоянным при любой толщине активной массы электрода. Все же с определенной степенью достоверности можно считать, что эффективное сопротивление однородных по конструкции источников тока обратно пропорционально объему активного материала или, еще лучше, электрической емкости C_e , т. е. целесообразно при сравнении источников тока разного размера пользоваться удельными потоками тепла:

$$q^* = q/C_e. \quad (5)$$

и удельным значением эффективного внутреннего сопротивления:

$$R_{\text{эфф}}^* = R_{\text{эфф}} \cdot C_e. \quad (6)$$

Для практических расчетов эти же значения удельных параметров можно получить, если заменить в уравнениях (2)–(4) значение общего тока I на нормированный токовый параметр:

$$\tau_0^{-1} \equiv I/C_e. \quad (7)$$

Такая замена, в частности, удобна при расчете параметров на базе опытных данных по определенным электродам. Нетрудно убедиться, что параметр τ_0 есть полное время разряда элемента или электрода (в часах, если ток выражен в амперах, а емкость – в амперчасах). При такой замене расчеты проводят по уравнениям:

$$q_{\text{поляр}}^* + q_{\text{ом}}^* = (E_{\text{рц}} - E_{\text{р}})/\tau_0, \quad (8)$$

$$R_{\text{эфф}}^* = (E_{\text{рц}} - E_{\text{р}}) \cdot \tau_0 \quad (9)$$

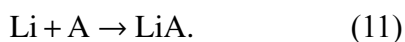
или

$$R_{\text{эфф}}^* = (E_2 - E_1) \cdot (\tau_{0,2} - \tau_{0,1}). \quad (10)$$

Тепловой поток совпадает с тепловыделением только в стационарных условиях. В переходных режимах эти величины отличаются. Так, после включения тока на нагрузку часть выделяющегося тепла отводится в окружающую среду в виде теплового потока, а часть расходуется на повышение температуры элемента. По мере повышения температуры наружной поверхности элемента тепловой поток возрастает; когда он сравнивается с тепловыделением, рост температуры прекращается и наступает стационарное состояние. Важно отметить, что стационарное состояние устанавливается далеко не всегда. Возможны случаи, когда еще до установления стационарной температуры происходит разрушение элемента (например, при плавлении конструкционных материалов), приводящее часто к взрыву или возгоранию. Это обстоятельство особенно важно применительно к элементам с литиевым анодом в связи с низкой температурой плавления лития

и высокой его реактивностью в расплавленном состоянии.

При разряде литиевых элементов с апротонными растворами электролитов и с использованием фторированного углерода или диоксида марганца в качестве активного материала положительного электрода токообразующая реакция заключается в растворении металлического лития на аноде с переходом ионов лития в раствор и с внедрением на катоде этих ионов в данный активный материал А, т. е. суммарно:



Фторированный углерод и диоксид марганца принадлежат к группе электродных материалов, которые характеризуются сложной стехиометрией и большим количеством структурных и фазовых вариантов. Термодинамические параметры этих веществ могут колебаться в широких пределах.

В справочнике [7, с. 273] приводятся следующие данные по стандартным термодинамическим параметрам для диоксида марганца:

- энергия Гиббса $-\Delta G = 114.4$ ккал/моль = 478.6 кДж/моль,
- энтальпия $-\Delta H = 124.5$ ккал/моль = 520.8 кДж/моль,
- энтропия $S = 12.7$ кал/моль · К = 53.1 Дж/моль · К.

Эти данные относятся к чистому кристаллическому диоксиду марганца (неизвестно какой модификации). Данных по изменению этих параметров при внедрении ионов лития в литературе нет.

Значения напряжения разомкнутой цепи $E_{\text{рц}}$ для литиевых элементов с диоксидом марганца в апротонных растворах электролита, по данным различных авторов, колеблются от 2.85 до 3.40 В [8, 9]. Литиевый электрод в таких растворах находится практически в равновесии с ионами лития в растворе, т. е. на нем устанавливается термодинамическое значение электродного потенциала [10]. Поэтому колебания значений $E_{\text{рц}}$ примерно на 0.5 В всецело связаны с колебаниями потенциала диоксидно-марганцевого

электрода, т. е. либо с колебаниями значений энергии Гиббса для разных образцов этого вещества, либо с неполным установлением термодинамического равновесия.

Еще хуже обстоят дела с термодинамическими данными для фторированного углерода [11]. Данные по энтальпии этого вещества практически отсутствуют. При этом надо иметь в виду, что стехиометрически состав исходного фторированного углерода в опытах разных авторов меняется в широких пределах (от $\text{CF}_{1.3}$ до $\text{CF}_{0.5}$), что естественно сильно сказывается на истинном значении этого параметра [12]. По данным [13, 14] значения $E_{\text{рц}}$ (вернее значения напряжения при очень малой плотности тока разряда – порядка 10^{-7} А/см²) для разных видов фторированного углерода колеблются от 3.0 до 3.5 В. Таким образом, значения $E_{\text{рц}}$ для элементов с фторированным углеродом близки (в пределах упомянутых колебаний) к значениям для элементов с диоксидом марганца. Отсюда можно заключить, что и значения энергии Гиббса этих двух веществ близки.

Термодинамические параметры как фторированного углерода, так и диоксида марганца сильно изменяются в ходе разряда. Данные по изменению значения напряжения разомкнутой цепи при внедрении ионов Li^+ в диоксид марганца приведены, в частности, в работе [15]. По этим сведениям, при увеличении значения x от 0.12 (к сожалению, нет данных для более низких значений x) до 0.84 значения $E_{\text{рц}}$ меняются плавно от 3.19 до 2.80 В; при дальнейшем увеличении x $E_{\text{рц}}$ действительно отражают равновесное состояние электродов, по ним можно рассчитать изменение энергии Гиббса в ходе внедрения иона лития в диоксид марганца. Но даже эти данные не позволяют рассчитать значения энтальпии и их изменения в ходе данного процесса.

Аналогичные данные по зависимости $E_{\text{рц}}$ от степени разряда для электрода из фторированного углерода приведены в [16]. В соответствии с этой работой в самом начале разряда значение $E_{\text{рц}}$ резко сни-

жается и составляет 2.95 В при степени разряженности 3 % и 2.84 В при степени разряженности 8%. Затем по мере разряда происходит практически линейное слабое снижение E_{pc} (2.74 В при степени разряженности 93%).

Даже если были бы известны точные значения энтальпии этих веществ в исходном состоянии, это дало бы возможность расчёта по вышеприведённым уравнениям тепловых потоков только в начальный момент разряда.

Значения энтальпии (термонеutralного напряжения) для этих веществ (в том числе для разных их модификаций и для различных степеней разряженности) можно было бы определить точными микро-калориметрическими измерениями тепловых потоков при разряде и обратным расчётом по вышеприведённым уравнениям. К сожалению, в литературе отсутствуют надёжные данные по таким микро-калориметрическим опытам.

В настоящей работе использованы преимущественно данные по миниатюрным элементам пуговичного типа.

В работах [12, 17] приводятся данные для элемента с фторированным углеродом монетного типа BR-2325 с номинальной емкостью 0.16 А·ч. При сопротивлениях 100, 30 и 13 кОм разрядное напряжение составляет 2.82, 2.785 и 2.735 В соответственно, а значение токов при этих напряжениях – 28.2, 92.8 и 210.3 мкА (т. е. значение полного времени разряда составляет 5700, 1700 и 760 ч). Соответствующие значения для удельного эффективного внутреннего сопротивления составляют 87, 68 и 74.7 Ом × Ач.

В работе [18] приводятся данные для элемента с диоксидом марганца монетного типа MDX-200 с номинальной емкостью 0.2А·ч. При сопротивлениях 15, 7.5 и 2.7 кОм среднее разрядное напряжение составляет 2.81, 2.80 и 2.72 В соответственно, а средние значения токов при этих напряжениях – 0.187, 0.373 и 1.0 мА (т. е. значения полного времени разряда равны 1070,

540 и 200 ч соответственно). Соответствующие значения для удельного эффективного внутреннего сопротивления составляют 10.7, 25.5 и 22.1 Ом·Ач.

Как видно, удельное эффективное электрическое сопротивление монетных элементов с диоксидом марганца в 3–8 раз меньше, чем для аналогичных элементов с фторированным углеродом, а если как и раньше проводить сравнение минимального сопротивления элемента с фторированным углеродом и максимального сопротивления элемента с диоксидом марганца, то различие будет опять-таки примерно трехкратным.

Видно также, что при больших токах нагрузки эффективное сопротивление элементов с диоксидом марганца примерно втрое меньше, чем для элементов с фторированным углеродом.

Что касается омических потерь, то основная доля этих потерь приходится на электролит. С этой точки зрения предпочтительно использовать растворы электролитов с максимальной электрической проводимостью, использовать максимально тонкие сепараторы с минимальным коэффициентом ослабления и т. п. В литературе можно найти данные практически по всем реально используемым электролитам. Анализ литературы показывает, что переход от одного реального электролита к другому может сопровождаться максимум двух-пятикратным изменением удельной электрической проводимости. При разрядах малыми токами это не приводит к заметным изменениям омических потерь, однако при форсированных разрядах даже двукратное снижение омического падения в электролите может оказаться важным. Удельная электрическая проводимость 1 М раствора $LiBF_4$ в γ -бутиролактоне при температуре 20°C составляет 0.715 См/м [19]. Удельная проводимость 1 М раствора $LiClO_4$ в смеси пропиленкарбоната с диметоксиэтаном при той же температуре составляет 1.13 См/м. Удельная проводимость некоторых других электролитных систем при температуре 20°C приведена в табл. 1.

Таблица 1 / Table 1

Удельная электрическая проводимость некоторых электролитов, перспективных для использования в литиевых источниках тока

Specific electrical conductivity of some electrolytes has the potential for lithium current source

Соль	Растворитель	Уд. проводимость, См/м	Ссылка
1M LiN(CF ₃ SO ₂) ₂	γ-БЛ + ДМЭ	1.313	[20]
1M LiN(CF ₃ SO ₂) ₂	ЭК + ДМЭ	1.208	[20]
1 M LiN(CF ₃ SO ₂) ₂	ПК + ДМЭ	1.123	[20]
1 M LiCF ₃ SO ₃	ЭК + ДМЭ	0.741	[20]
1 M LiCF ₃ SO ₃	ПК + ДМЭ	0.588	[20]
1 M LiBF ₄	ЭК + ПК	0.425	[20]
1 M LiAsF ₆	ЭК + ПК	0.594	[20]
1 M LiClO ₄	ПК	0.480	[19]
1 M LiClO ₄	γ-БЛ	0.936	[19]

Таким образом, в принципе есть возможность модернизировать традиционные элементы системы литий–фторуглерод с целью повышения их разрядного тока.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для экспериментального обоснования сделанных предположений по снижению тепловыделений были проведены измерения в идентичных условиях на макетах с катодами из фторированного углерода, из фторированного углерода с добавкой диоксида марганца и из диоксида марганца. Для корректного сравнения во всех случаях был использован один и тот же электролит – 1 M LiBF₄ в γ-бутиролактоне, предназначенный для элементов с фторуглеродным катодом, а также смеси фтористого углерода с диоксидом марганца. В случае диоксида марганца электролитом служил 1 M LiClO₄ в смеси ПК – ДМЭ (7 : 3).

Вольтамперные зависимости макетов определяли путем снятия гальваностатических характеристик при ступенчатом изменении поляризующего тока (время выдержки при каждом значении тока составляло 30 с). Разрядные испытания проводили в интервале потенциалов от 3.0 до 2.0 В при плотности тока разряда 0.4 мА/см².

Методика изготовления катодов. Активную массу готовили путем смешива-

ния и тщательного перемешивания порошкообразного фторуглерода ИТГ-124 (Филиал «КЧХК» АО «ОХК “УРАЛХИМ”», г. Кирово-Чепецк) (80 мас.%) и технического углерода «Термокс 277-ХИТ» (Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, г. Омск) (15 мас.%) с последующим добавлением суспензии фторопласта Ф4Д (5 мас.%) при непрерывном перемешивании;

фторуглерода (60 мас.%), диоксида марганца (ХДМ марка GMT-T)(20 мас.%), ацетиленовой сажи (15 мас.%) и фторопласта (5 мас.%)

диоксида марганца (80 мас.%), ацетиленовой сажи (15 мас.%) и фторопласта (5 мас.%)

Полученную композицию сушили на воздухе в течение 3 часов при температуре 100°C и затем прокатывали на вальцах до толщины 0.2–0.25 мм. Полученные «ленты» напрессовывали с двух сторон на никелевый сетчатый токоотвод (плетеную сетку с приваренным методом точечной сварки лепестком из никелевой фольги). Далее электроды спекали на воздухе в течение 5 мин под давлением около 0.5 кг/см² при температуре 300–310°C.

Методика изготовления и испытаний макетов элементов. Перед испытаниями готовые катоды толщиной 0.5–0.55 мм заво-

чивали в полипропиленовый сепаратор марки 7Б толщиной 100 мкм. Завернутые в сепаратор катоды прогревали в вакуумном сушильном шкафу при температуре 80°C в течение 4–5 ч, что обеспечивало высокую степень осушки катодов и сепаратора.

Из обернутых сепаратором катодов и литиевых анодов собирали макеты элементов. Аноды готовили путем накатывания тонких литиевых полос определенной толщины (обычно 0.5 мм) на никелевую сетку с приваренным к ней токоотводом из никелевой фольги. Конструктивно макеты представляли собой фторопластовые ячейки с цилиндрическими вкладышами, в которых были выполнены прямоугольные пазы размером 20.5×30.0×5.0 мм; в эти пазы вставлялся пакет, состоящий из пары литиевых анодов и обернутого сепаратором катода. В цилиндрическом вкладыше, кроме того, имелось специальное цилиндрическое сверление, соединенное специальным каналом с пазом для электродного пакета. В это сверление помещался литиевый стержень, служащий электродом сравнения. На рис. 1 схематически изображен макет элемента. При сборке макетов серьезное внимание обращалось на качество сепараторов; по ходу сборки с помощью омметра непрерывно контролировали отсутствие коротких замыканий между электродами.

Макеты герметизировали с помощью фланцевых крышек с уплотнением из кислотостойкой резины. Как показали специальные эксперименты, такая конструкция обеспечивала полную герметичность в течение всего времени эксперимента.

Макет заливали электролитом, в качестве которого в большинстве опытов использовали раствор 1 М LiBF₄ в γ -бутиролактоне (ЗАО «Ласкрафт», г. Казань). В некоторых опытах электролитом служил 1 М LiClO₄ в смеси ПК – ДМЭ (7 : 3) (ООО «Литий-элемент», г. Саратов). После заливки электролитом макет выдерживали не менее суток с целью хорошей пропитки электродного пакета и сепараторов электроли-

том и только после этого проводили разряд в том или ином режиме.

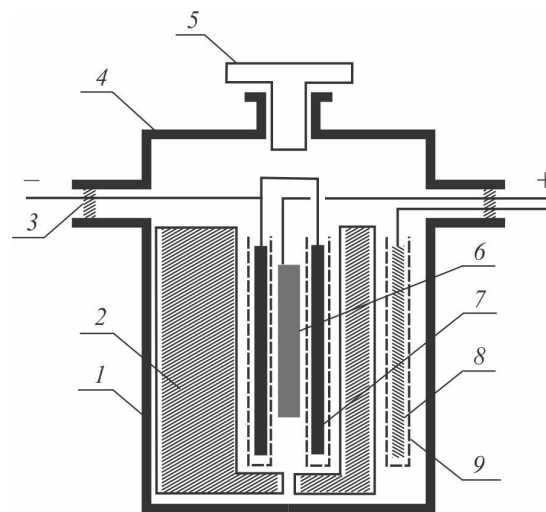


Рис. 1. Схема макета элемента: 1 – корпус, 2 – вкладыш, 3 – резиновая прокладка, 4 – крышка, 5 – винтовая пробка, 6 – катод, 7 – литиевые аноды, 8 – электрод сравнения, 9 – сепаратор

Fig. 1. The diagram of the element model: 1 – housing, 2 – liner, 3 – rubber gasket, 4 – cover, 5 – screw plug, 6 – cathode, 7 – lithium anodes, 8 – reference electrode, 9 – separator

Термостатирование макетов осуществляли с помощью термостата марки УН. Для оценки газовыделения использовалась специальная конструкция крышки макета элемента, которая представляла собой тефлоновый винт, соединенный с газоотводным шлангом (диаметром 1 мм), опущенным в емкость с глицерином.

Все работы по изготовлению анодов, сборке макетов и заливке их электролитом проводили в перчаточных боксах в атмосфере осушенного аргона. С целью обеспечения хорошего качества поверхности лития и уменьшения толщины пассивной пленки в атмосферу бокса добавляли небольшое количество (5–10%) углекислого газа.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2–4 приведены вольтамперные характеристики на ячейках с электродами на основе диоксида марганца, фторированного электрода и фторированного углерода с добавкой диоксида марганца. В каче-

стве электролита использовался 1 М LiBF₄ в γ -бутиролактоне. Данные, приведенные на рис. 2–4, относятся к разным степеням разряженности ячеек. Видна очень хорошая воспроизводимость результатов для ячеек с электродами из фторированного углерода,

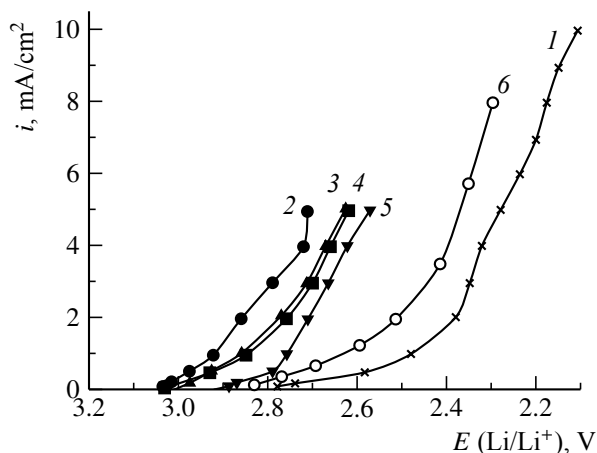


Рис. 2. Вольтамперные характеристики ячеек с различными материалами катода: 1 – CF_x (степень разряженности 5%), 2, 3, 4, 5 – MnO₂ (степень разряженности 4.5%), 6 – CF_x + MnO₂ (степень разряженности 8%)

Fig. 2. Current-voltage curves of cells with different types of cathode material: 1 – CF_x (degree of discharge of 5%), 2, 3, 4, 5 – MnO₂ (degree of discharge of 4.5%), 6 – CF_x + MnO₂ (degree of discharge of 8%)

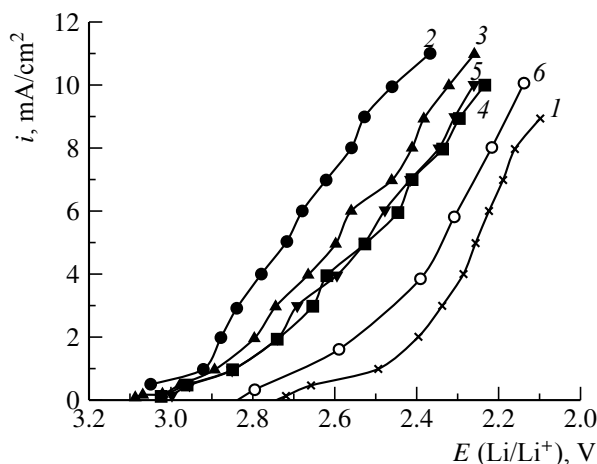


Рис. 3. Вольтамперные характеристики ячеек с различными материалами катода: 1 – CF_x (степень разряженности 10%), 2, 3, 4, 5 – MnO₂ (степень разряженности 11.1%), 6 – CF_x + MnO₂ (степень разряженности 12%)

Fig. 3. Current-voltage curves of cells with different types of cathode material: 1 – CF_x (degree of discharge of 10%), 2, 3, 4, 5 – MnO₂ (degree of discharge of 11.1%), 6 – CF_x + MnO₂ (degree of discharge of 12%)

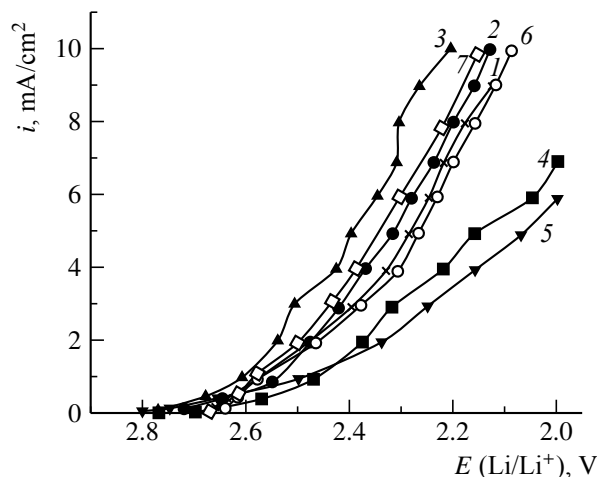


Рис. 4. Вольтамперные характеристики ячеек с различными материалами катода: 1, 6 – CF_x (степень разряженности 40%), 2, 3, 4, 5 – MnO₂ (степень разряженности 23%), 6 – CF_x + MnO₂ (степень разряженности 30%)

Fig. 4. Current-voltage curves of cells with different types of cathode material: 1, 6 – CF_x (degree of discharge of 40%), 2, 3, 4, 5 – MnO₂ (degree of discharge of 23%), 7 – CF_x + MnO₂ (degree of discharge of 30%)

приготовленными по хорошо отработанной технологии.

Вольтамперные кривые для всех ячеек нелинейны, но в интервале плотностей тока от 4 до 10 мА/см² все же можно с определенной уверенностью вычислить эффективное внутреннее сопротивление (R^*) ячеек, как наклон линейных участков кривых. Данные приведены в табл. 2.

Таблица 2 / Table 2

Эффективное внутреннее сопротивление ячеек
Effective internal resistance of cells

Материал катода	Емкость		R, Ом	R*, Ом · А · ч
	мА · ч	%		
MnO ₂	4.0	4.45	4.7	0.42
MnO ₂	10.0	11.1	5.6	0.50
MnO ₂	20.6	23.0	3.7	0.33
CF _x	10.0	5.0	3.3	0.66
CF _x	20.0	10.0	4.1	0.82
CF _x	80.0	40.0	3.7	0.74
CF _x + MnO ₂	14.4	8.0	3.6	0.64
CF _x + MnO ₂	21.6	12.0	3.3	0.59
CF _x + MnO ₂	54.0	30.0	3.1	0.56

Как видно, в общем эффективное внутреннее сопротивление ячеек с электродами их диоксида марганца примерно вдвое меньше, а у электродов из фторированного углерода с добавкой диоксида марганца – в полтора раза меньше, чем у ячеек с электродами из фторированного углерода. Характерно, что значения эффективного внутреннего сопротивления слабо зависят от степени разряженности электродов. (При этом надо иметь в виду, однако, что интервал степеней разряженности был довольно узким, основные эффекты следовало бы ожидать в самом конце разряда.)

Разрядные испытания в интервале потенциалов от 3.0 до 2.0 В показали, что при плотности тока разряда 0.4 mA/cm^2 емкость макета элемента LiMnO_2 составляет $92 \text{ mA}\cdot\text{ч}$. Для макета элемента системы $\text{Li}/(\text{MnO}_2 + \text{CF}_x)$ это значение составляет $108 \text{ mA}\cdot\text{ч}$ (рис. 5). Как и следовало ожидать, разряд макетов элементов обеих систем при повышенных температурах происходит при несколько больших потенциалах и удается снять на 10% емкости больше по сравнению с разрядом при 20°C (рис. 6).

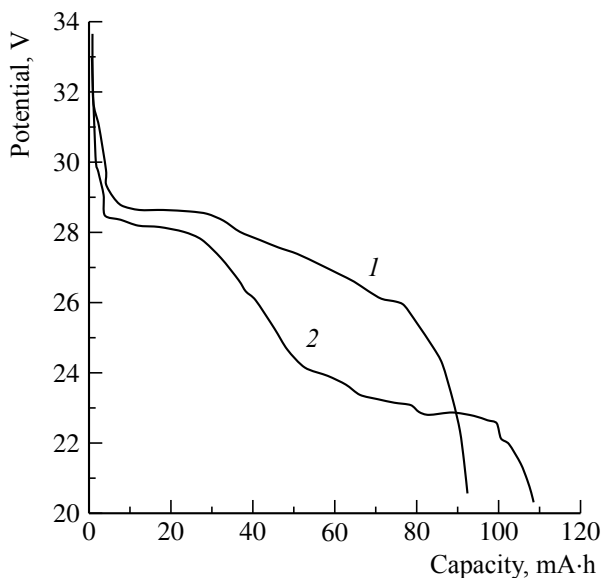


Рис. 5. Разрядные характеристики макетов элементов Li/MnO_2 (1) и $\text{Li}/(\text{MnO}_2 + \text{CF}_x)$ (2) при 20°C . Плотность тока 0.4 mA/cm^2

Fig. 5. Discharge curves of element models Li/MnO_2 (1) and $\text{Li}/(\text{MnO}_2 + \text{CF}_x)$ (2) at 20°C . Current density being 0.4 mA/cm^2

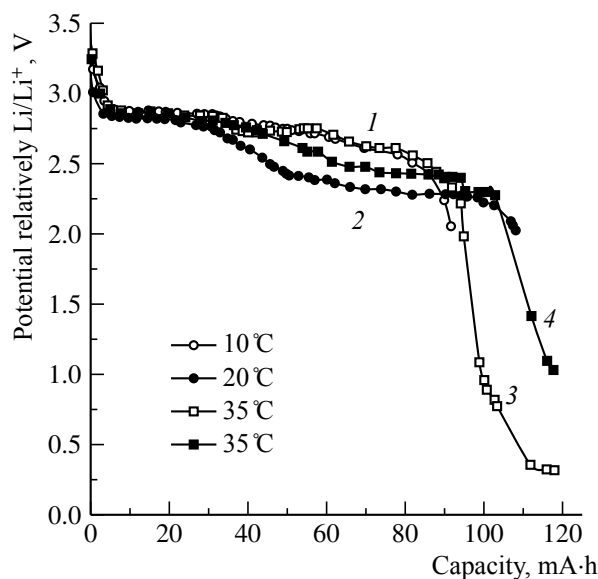


Рис. 6. Разрядные характеристики макетов элементов системы Li/MnO_2 (1, 3) и $\text{Li}/(\text{MnO}_2 + \text{CF}_x)$ (2, 4) при различных температурах. Плотность тока 0.4 mA/cm^2

Fig. 6. Discharge curves of the element models of the system Li/MnO_2 (1, 3) and $\text{Li}/(\text{MnO}_2 + \text{CF}_x)$ (2, 4) at different temperatures. Current density being 0.4 mA/cm^2

Разрядные испытания макетов элементов при температуре 35°C показали, что газовыделение начинается при снижении напряжения до 1.1 В и заканчивается при достижении напряжения 0.3 В. При температуре 70°C газовыделение наблюдается в более широком интервале значений напряжения – от 1.6 до 0 В. Скорость газовыделения составляла 0.025 мл/ч . Общее газовыделение составило 0.05 мл .

Таким образом общее газовыделение может быть оценено при полном разряде элементов в $0.5 \text{ мл/А}\cdot\text{ч}$. Эта величина не представляет серьезных проблем при конструировании элементов. Достаточно предусмотреть свободный объем (газовую подушку) в элементе в $5 \text{ мл/А}\cdot\text{ч}$, чтобы повышение внутреннего давления при полном разряде не превышало 10%.

В растворах γ -бутиролактона газовыделение вообще отсутствует в любых условиях разряда. Глубокий разряд макетов элемента обеих систем и даже их переполусовка, как при комнатной, так и при повышен-

ной температурах не приводит к разложению электролита и каким-либо фатальным последствиям.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, замена положительного электрода с фторированным углеродом на электрод на основе диоксида марганца могла бы привести к трехкратному снижению тепловыделения (общего теплового потока). Следует особо подчеркнуть, что проведенное экспериментальное сравнение дает возможность оценить только относительные значения полного внутреннего сопротивления. Реальные значения этого параметра, полученные на полномасштабных эле-

ментах, приготовленных по отработанной технологии будут существенно отличаться от значений, полученных в данной работе. Трудно оценить, как распределяется термическое сопротивление стенок элемента, но как первое грубое приближение можно считать, что трехкратное снижение теплового потока приведет к снижению температуры наружной стенки примерно до 50°C. Но поскольку удельная емкость диоксида марганца ~ в полтора раза меньше, чем фторуглерода, то для сохранения емкости источника тока лучше использовать фторуглеродный катод с добавкой диоксида марганца. Целесообразно использовать в качестве электролита растворы с добавкой диметоксизтана или подобного ему разбавителя.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Туманов Б. И., Алашкин В. М., Батраков Ю. А., Фатеев С. А. Опыт исследования, проектирования и производства литиевых батарей различного назначения // *Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах* : тез. докл. IV Междунар. конф. в 2 т. М. : ИХФ, 1996. Т. 2. С. 197–198.
2. Туманов Б. И., Алашкин В. М., Батраков Ю. А., Кукушкин А. Н., Николенко П. И., Фатеев С. А. Разработка нового источника питания на основе унифицированной литиевой батареи 12ФУЛ-150 // *Фундаментальные проблемы электрохим. энергетики* : тез. докл. IV Междунар. конф. Саратов : Изд-во Сарат. ун-та, 1999. С. 130–131.
3. Романов В. В. Серебряно-цинковые аккумуляторы. М. : Воениздат, 1964. 104 с.
4. Кедренский И. А., Дмитренко В. Е., Грудянов И. И. Литиевые источники тока. М. : Энергоатомиздат, 1992. 240 с.
5. Багоцкий В. С., Скундин А. М. Химические источники тока. М. : Энергоиздат, 1981. 360 с.
6. Химические источники тока : справочник / под ред. Н. В. Коровина, А. М. Скундина. М. : Изд-во Моск. энерг. ин-та, 2003. 740 с.
7. Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties / Institute for Basic Standards National Bureau of Standards, USA, Circular 500. Washington, 1961. Part 1. 270-3 Technical Note.
8. Ilchev N., Manev V., Banov B., Momchilov A. Discharge of chemical and electrochemical manganese dioxides in nonaqueous electrolytes // *Electrochemistry: Abstracts of 41st Meet. Int. Soc. Prague, 1990*. P. 23.
9. Ерейсская Г. П., Демьян В. В., Таланов В. М., Ходарев О. Н., Иванов В. В. Наноконпозиты оксидов – электродные материалы химических источников тока // *Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики: материалы VI Междунар. конф.* Саратов : Изд-во Сарат. ун-та, 2005. С. 133–135.
10. Ilchev N. The lithium-manganese dioxide cell // *J. Power Sources*. 1989. Vol. 27, № 3. P. 265–269.
11. Ueno K., Watanabe N., Nakajima T. Thermodynamic studies of discharge reactions in Li/CF_x elements // *J. Fluorine Chem.* 1982. Vol. 19. P. 323–332.
12. Митькин В. Н. Новейшие электродные материалы для литиевой химической энергетики. Новосибирск : Изд-во ОАО «Новосибирский завод химконцентратов», 2001. 162 с.
13. Nakajima T., Mabuchi A., Hagiwara R., Watanabe N. Thermodynamic characteristics of fluorocarbon // *Primary and Secondary Ambient Temperature Lithium Batteries* / eds. J.-P. Gabano., Z. Takehara, P. Bro. Pennington: The Electrochem. Soc., 1988. Proceeding Volumes 88-6. P. 23–29.
14. Sandifer I. R., Suchanski M. R. Electrochemical characteristics of Li/CF batteries and their half-elements // *J. Appl. Electrochem.* 1984. Vol. 14, № 3. P. 329–340.
15. Crespi A. M., Merrit D. R., Skarstad P. M. Introduction of lithium into the structure of manganese dioxide // *5th Int. Meeting on Lithium Batteries: Ext. Abstr. Beijing, 1990*. Abstr. 1C-5. P. 37–38.

16. Фиалков А. С., Полякова Н. В., Дубасова В. С., Пономарева Т. А., Тянь Л. С., Савостьянова Н. А. Структура и свойства фторуглерода как катодного материала ХИТ // Сб. тез. докл. 2-й Всесоюз. конф. по электрохим. энергетике. М.: Изд-во Моск. энерг. ин-та, 1984. С. 5–6.

17. Погодаев В. П., Кедринский И. А., Земсков С. В., Горностаев Л. Л., Данилкин В. И., Куценюк Ю. Б. Сравнительные характеристики элементов с катодами из фторуглеродных материалов // Сб. тез. докл. 2-й Всесоюз. конф. по электрохим. энергетике. М.: Изд-во Моск. энерг. ин-та, 1984. С. 34.

18. Reddy T. B., Sullivan J. R., Shakked A. Investigation of lithium-manganese dioxide elements // *Lithium Batteries* / ed. A. N. Dey. Pennington: The Electrochem. Soc., 1987. P.V. 84-1. P. 334–344.

19. Черножук Т. В. Электрическая проводимость, сольватация и межчастичные взаимодействия в растворах литиевых солей в γ -бутиролактоне, пропиленкарбонате и его смесях с 1,2-диметоксиэтаном: дис. ... канд. хим. наук. Харьков, 2015. 159 с.

20. Dudley J. T., Wilkinson D. P., Thomas G. Conductivity of electrolytes for rechargeable lithium batteries // *J. Power Sources*. 1991. Vol. 35. P. 59–82.

REFERENCES

1. Tumanov B. I., Alashkin V. M. Batrakov Yu. A., Fateev S. A. Research, design experience and production of lithium batteries of various destination. *Fundamental'nye problemy preobrazovaniya energii v litievyykh elektrohim. sistemakh: tezisy dokladov IV Mezhdunarodnoy konferencii* [Fundamental problems energy conversion in lithium electrochemical systems: abs. doc. IV Int. conf.]. Moscow, 1996, Semenov Institute of Chemical Physics Publ., vol. 2, pp. 197–198 (in Russian).

2. Tumanov B. I., Alashkin V. M. Batrakov Yu. A., Kukushkin A. N., Nikolenko P. I., Fateev S. A. Development of a new power source on based on a unified lithium battery 12FUL-150. *Fundamental'nye problemy elektrohim. energetiki: tezisy dokladov IV Mezhdunarodnoy konferencii* [Fundamental problems of electrochemical energetics: abs. IV Int. conf.]. Saratov, Izdatel'stvo Saratovskogo universiteta, 1999, pp. 130–131 (in Russian).

3. Romanov V. V. *Serebryano-cinkovye akkumulyatory* [Silver-zinc batteries]. Moscow, Voenizdat Publ., 1964. 104 p. (in Russian).

4. Kedrenskij I. A., Dmitrenko V. E., Grudyanov I. I. *Litievye istochniki toka* [Power sources]. Moscow, Energoatomizdat Publ., 1992. 240 p. (in Russian).

5. Bagockij V. S., Skundin A. M. *Himicheskie istochniki toka* [Chemical power sources]. Moscow, Energoizdat Publ., 1981. 360 p. (in Russian).

6. *Khimicheskie istochniki toka: spravochnik*. Pod red. N. V. Korovina, A. M. Skundina [N. V. Korovin, A. M. Skundin, eds. Chemical current sources: handbook]. Moscow, Moscow Power Engineering Institute Publ., 2003. 740 p. (in Russian).

7. *Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties*. Institute for Basic Standards National Bureau of Standards, USA, Circular 500. Washington, 1961, part 1, 270-3 Technical Note.

8. Ilchev N., Manev V., Banov B., Momchilov A. Discharge of chemical and electrochemical manganese dioxides in nonaqueous electrolytes. *Electrochemistry: Abstracts of 41st Meet. Int. Soc. Prague, 1990*, pp. 23.

9. Erejsskaya G. P., Dem'yan V. V., Talanov V. M., Hodarev O. N., Ivanov V. V. Oxide

nanocomposites electrode materials of power sources. *Fundamental'nye problemy elektrohimicheskoy energetiki: Materialy VI Mezhdunarodnoy konf.* [Fundamental problems of electrochemical energetics: abs. VI Int. conf.]. Saratov, Izdatel'stvo Saratovskogo universiteta, 2005, pp. 133–135.

10. Ilchev N. The lithium-manganese dioxide cell. *J. Power Sources*, 1989, vol. 27, no. 3, pp. 265–269.

11. Ueno K., Watanabe N., Nakajima T. Thermodynamic studies of discharge reactions in Li/CF_x elements. *J. Fluorine Chem.*, 1982, vol. 19, pp. 323–332.

12. Mit'kin V. N. *Novejshie elektrodnye materialy dlya litievoy himicheskoy energetiki* [The latest electrode materials for lithium power sources]. Novosibirsk, Izdatel'stvo "Novosibirskii zavod khimkontsentratov", 2001. 162 p. (in Russian).

13. Nakajima T., Mabuchi A., Hagiwara R., Watanabe N. Thermodynamic characteristics of fluorocarbon. In: J.-P. Gabano, Z. Takehara, P. Bro, eds. *Primary and Secondary Ambient Temperature Lithium Batteries*. Pennington, The Electrochem. Soc., 1988, Proceeding Volumes 88–6, pp. 23–29.

14. Sandifer I. R., Suchanski M. R. Electrochemical characteristics of Li/CF batteries and their half-elements. *J. Applied Electrochem.*, 1984, vol. 14, no. 3, pp. 329–340.

15. Crespi A. M., Merrit D. R., Skarstad P. M. Introduction of lithium in-to the structure of manganese dioxide. *5th Int. Meeting on Lithium Batteries*. Beijing, 1990, Ext. Abstr. 1C-5, pp. 37–38.

16. Fialkov A. S., Polyakova N. V., Dubasova V. S., Ponomareva T. A., Тянь Л. С., Савостьянова Н. А. The structure and properties of fluorocarbon as a cathode material power sources. *Sb. tez. dokladov 2 Vsesoyuznoj konferencii po elektrohimicheskoy energetike* [Abs. 2nd All-Union. conf. electrochem. power engineering]. Moscow, Moscow Power Engineering Institute Publ., 1984, pp. 5–6 (in Russian).

17. Pогодаев В. П., Кедринский И. А., Земсков С. В., Горностаев Л. Л., Данилкин В. И., Куценюк Ю. Б. Comparative characteristics of elements with cathodes of fluorocarbon materials. *Sb. tez. dokladov 2 Vsesoyuznoj konferencii po elektrohimicheskoy*

energetike [Abs. 2nd All-Union. conf. electrochem. power engineering]. Moscow, Moscow Power Engineering Institute Publ., 1984, pp. 34 (in Russian).

18. Reddy T. B., Sullivan J. R., Shakked A. Investigation of lithium-manganese dioxide elements. In: A. N. Dey, ed. *Lithium Batteries*. Pennington, The Electrochem. Soc., 1987, P.V. 84–1, pp. 334–344.

19. Chernozhuk T. V. *Elektricheskaya provodimost', sol'vatsiya i mezchastichnye vzaimodejstviya*

v rastvorah litievyh solej v γ -butirolaktone, propilenkarbonate i ego smesyah s 1,2-dimetoksietanom [Electrical conductivity, solvation and interparticle interactions in solutions of lithium salts in γ -butyrolactone, propylene carbonate and mixtures thereof with 1,2-dimethoxyethane]. Diss. Cand. Sci. (Chem.). Har'kov, 2015. 159 p. (in Russian).

20. Dudley J. T., Wilkinson D. P., Thomas G. Conductivity of electrolytes for rechargeable lithium batteries. *J. Power Sources*, 1991, vol. 35, pp. 59–82.

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», г. 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», г. 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», г. Москва. Служебный тел.: (495) 362-75-19, e-mail: sesmirnov53@mail.ru

Библиографическое описание статьи

Фатеев С. А., Пуцылов И. А., Смирнов С. Е. К вопросу тепловыделений в литий-фторуглеродных ХИТ // *Электрохимическая энергетика*. 2020. Т. 20, № 2. С. 87–98. DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2020-20-2-87-98>

For citation

Fateev S. A., Putsylov I. A., Smirnov S. E. On the Issue of Heat Emissions in Lithium-fluorocarbon Cells. *Electrochemical Energetics*, 2020, vol. 20, no. 2, pp. 87–98 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2020-20-2-87-98>