ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ЭНЕРГЕТИКА. 2004. Т.4, № 4. С.227–230

УДК 541.136

О ПРИЧИНАХ СНИЖЕНИЯ МОЩНОСТИ ЛИТИЙ-ТИОНИЛХЛОРИДНЫХ ХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА ПРИ ХРАНЕНИИ

М.С. Плешаков, Н.И. Ялюшев*, Д.Б. Федотов*, А.М. Рыбалов*

Научное конструкторско-технологическое бюро химических источников тока (НКТБХИТ), Новочеркасск, Россия

** Южно-Российский государственный технический университет (Новочеркасский политехнический институт), Россия*

Поступила в редакцию 31.01.2005

Рассмотрены причины снижения мощности литий-тионилхлоридных элементов после длительного хранения. Показано, что снижение напряжения разряда после хранения обусловлено не только пассивацией литиевого электрода, но и пассивацией углеродного электрода. Обосновывается предположение о том, что пассивация углеродного электрода обусловлена образованием слоя продуктов реакций, которые протекают в локальных гальванопарах коллектор тока – электродный материал.

The reasons of decrease in capacity of lithium-thionyl chloride elements after long storage are considered. It is shown the discharge voltage reduction after storage is caused not only by passivation of a lithium electrode but also by passivation of a carbon electrode. The assumption is proved that passivation of the carbon electrode is caused by formation of a layer of reactions products, which proceed in local galvanic pairs «a collector of a current – an electrode material».

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время литий-тионилхлоридные элементы (ЛТЭ) известны как самые энергоемкие из ряда ХИТ постоянной готовности [1, 2]. Существенным достоинством этих источников тока является и продолжительная сохранность заряда. Данная характерная особенность ЛТЭ обусловлена образованием пассивирующей пленки на литиевом электроде, препятствующей его саморазряду. Однако пассивация лития приводит и к снижению мощности элементов. При включении ЛТЭ на разряд наблюдается «провал» напряжения, глубина и длительность которого увеличиваются с возрастанием времени хранения. Наличие пассивирующих пленок на литиевом электроде косвенно ограничивает и емкость ЛТЭ, отдаваемую при высоких токах разряда [3]. В последние десятилетия исследователи многих стран предложили различные решения проблемы сохранности разрядных характеристик литиевого электрода. К ним относятся: использование в качестве отрицательного электрода многокомпонентных сплавов; установка между токовыводами электродов шунтирующего сопротивления; модифицирование поверхности сплавами различных металлов или солевыми ионопроводящими пленками; нанесение на поверхность отрицательного электрода или поверхность сепаратора, обращенную к нему, ионопроводных пленок из органических материалов; подбор ионогенных солей и добавок для электролита, затрудняющих рост пассивирующих пленок; подбор температур хранения элементов, при которых процесс роста пассивирующих пленок замедлен; проведение кратковременных разрядов элементов в процессе хранения и перед использованием ЛТЭ в технических устройствах.

Однако снижение пассивации литиевого электрода за счет перечисленных или иных технических решений не устранило проблему снижения мощности ЛТЭ при длительном хранении.

В экспериментальной части статьи приведены результаты исследований влияния времени хранения ЛТЭ на их мощность и емкость при повышенных токах разряда. Приводятся данные, свидетельствующие о том, что после разрушения поверхностных пленок на литии именно пассивное состояние положительного электрода ограничивает ток разряда элемента после хранения, при котором возможно снять емкость, равную емкости до хранения (за исключением потери емкости за счет саморазряда).

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Эксперименты проведены с использованием катодно лимитированных элементов ER14P рулонной конструкции, произведенных ООО «Элиак» (г. Новочеркасск).

Отрицательные электроды изготавливали накаткой литиевой фольги на гальванический никелевый коллектор тока.

Положительные электроды одной части элементов (группа А) изготавливали накаткой электродного материала (ЭМ), состоящего из углерода и фторопластового связующего, на никелевый коллектор тока, представляющий собой гальваническую никелевую сетку толщиной 50 мкм и степенью открытия 50%. Другая часть элементов (группа В) содержала положительные электроды, изготовленные накаткой ЭМ на коллектор тока из пористого никеля (пеноникеля). Третья группа элементов (группа С) содержала положительные электроды, изготовленные накаткой ЭМ на гальванический никелевый

© М.С. ПЛЕШАКОВ, Н.И. ЯЛЮШЕВ, Д.Б. ФЕДОТОВ, А.М. РЫБАЛОВ, 2004

коллектор тока, но в состав ЭМ для развития поверхности коллектора тока вводили 50% металлического порошка. Электроды всех трех групп имели одинаковые геометрические размеры.

В качестве электролита использовали раствор 1M $LiAlCl_4$ в тионилхлориде (ТХ).

После хранения элементов при нормальных комнатных условиях (НКУ) в течение 1, 6 и 12 месяцев проводили распассивацию литиевых электродов кратковременным ступенчатым гальваностатическим разрядом, с помощью которого разрушали поверхностные пленки на литиевом электроде, и тем самым доводили до постоянного, независимого от времени хранения, уровня их влияния на мощность и емкость ЛТЭ [4]. Распассивацию проводили при следующем режиме: разряд в течение трех минут током 0,5 А; двух минут током 1 А; одной минуты током 3 А. При этом снимаемая емкость (менее 2% от номинальной емкости) была ничтожно мала для блокировки продуктами разряда пор угольного электрода и не влияла на характер вольтамперных (ВА) кривых. Это позволило все отличия на ВА кривых для групп А, В, С, наблюдаемые при испытании элементов после хранения, отнести на счет углеродного электрода.

После распассивации получали вольтамперные характеристики испытываемых элементов при температуре 0°С. Каждую точку ВА кривой определяли при разряде в течение 3...30 с – времени, необходимого для достижения стабильного уровня напряжения.

После восстановления НРЦ элементов проводили гальваностатический разряд при температуре 0°С до напряжения 2 В.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис.1 приведены зависимости результатов разряда более 100 элементов ER14P группы А. Видно, что с ростом тока разряда выше определенной границы емкость элементов резко падает. При этом емкость не теряется, а появляются ограничения по ее «извлечению» при этих токах. Уровень границы смещается в сторону меньших токов при увеличении времени хранения, повышении температуры при хранении и снижении температуры при разряде.

Рассмотрим результаты испытаний трех групп элементов ER14P, отличающихся способом изготовления коллектора тока положительного электрода (рис. 2–4).

По пять элементов из каждой группы испытывали в течение одного месяца с даты изготовления (свежеизготовленные элементы) и по пять элементов – после хранения в течение 6 и 12 месяцев. Испытания начинали с распассивации каждого элемента.

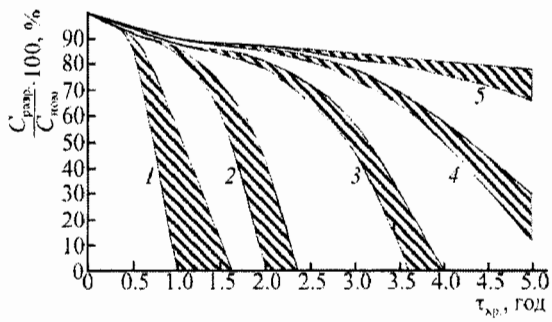


Рис.1. Зависимость отношения разрядной емкости после хранения к разрядной емкости до хранения от времени хранения ЛТЭ. Ток разряда, А: *1* – $2C_{ном}$; *2* – $C_{ном}$; *3* – $0.5C_{ном}$; *4* – $0.1C_{ном}$; *5* – $0.01C_{ном}$

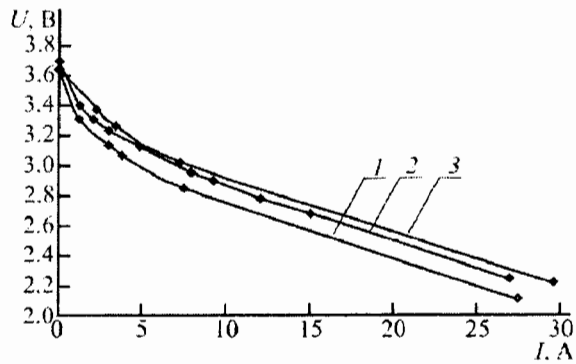


Рис.2. Вольтамперные зависимости свежеизготовленных элементов ER14P: *1* – группа А; *2* – группа В; *3* – группа С

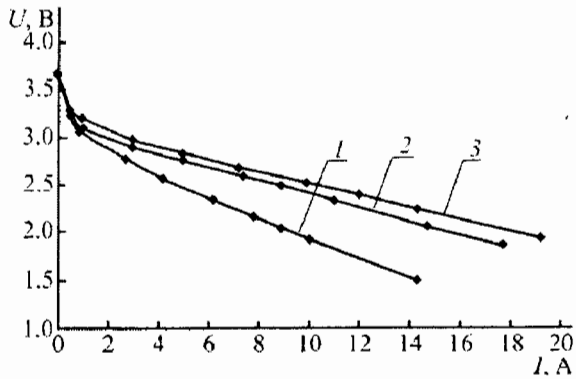


Рис.3. Вольтамперные зависимости элементов ER14P после хранения в течение 6 месяцев: *1* – группа А; *2* – группа В; *3* – группа С

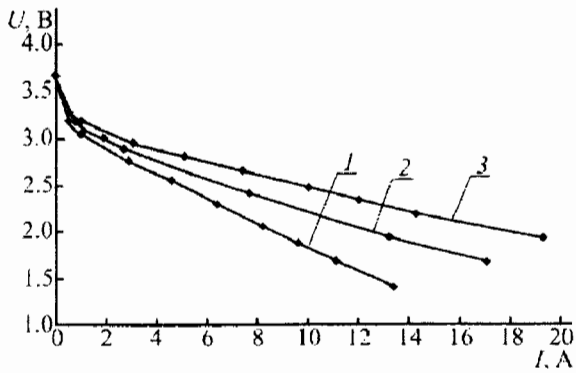


Рис.4. Вольтамперные зависимости элементов ER14P после хранения в течение 12 месяцев: *1* – группа А; *2* – группа В; *3* – группа С

Из приведенных зависимостей можно увидеть, что для всех типов свежеизготовленных элементов при одинаковых токах разряда отличия в уровне напряжения незначительны. Но уже после шести месяцев, а в еще большей степени после 12 месяцев хранения, мощность элементов существенно отличается в зависимости от способа изготовления коллектора тока.

Кривые, приведенные на рис. 5, позволяют утверждать, что выявленные на начальном этапе разряда элементов зависимости (см. рис. 2–4) справедливы в течение всего периода разряда.

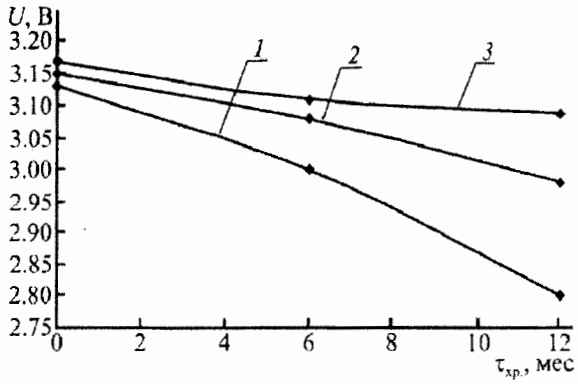


Рис.5. Зависимость напряжения в середине разряда элементов ER14P от времени хранения (ток разряда 3 А; температура разряда 0°С): *1* – группа А; *2* – группа В; *3* – группа С

Объяснить эти данные изменением удельного сопротивления ЭМ при введении металлического порошка нельзя, так как, во-первых, замер этого параметра дал величины 0.47 и 0.63 Ом·см для электродов групп А и С соответственно, то есть введение металлического порошка в ЭМ не только не снижает удельное сопротивление, но и увеличивает его. Во-вторых, отличие в электропроводности ЭМ проявилось бы и на ВА кривых, полученных на свежеизготовленных элементах.

Наиболее вероятной причиной выявленного характера снижения мощности ЛТЭ при хранении является углубляющаяся во времени пассивация угольного электрода.

На основании накопленного экспериментального материала предлагаем следующую схему процессов, приводящих при хранении к пассивации положительного электрода и, как следствие, к снижению мощности и разрядной емкости ЛТЭ.

Известно, что углеродный электрод существенно ограничивает величины разрядных токов ЛТЭ [5, 6]. Поляризация угольного электрода зависит от структуры ЭМ – объема пор и распределения их по размерам, от его удельной поверхности, от наличия слоев веществ, повышающих адгезию ЭМ к коллектору тока, от его конструкции и от состава электролита, а также от многих иных причин.

Основной причиной ограничения емкости при разряде свежеизготовленного углеродного электрода ЛТЭ является блокировка его порового пространства продуктами восстановления ТХ, в основном хлористым литием. При этом в зависимости от условий разряда процесс контролируется диффузионными ограничениями как по подводу активных частиц через продукты разряда к саже, так и по подводу электронов через продукты к деполяризатору. Не исключены и ограничения по миграции ионов лития к месту реакции перехода [7].

При хранении ЛТЭ дополнительно к ограничениям, перечисленным выше, накладываются ограничения, связанные с химическим взаимодействием сажи, основного компонента ЭМ положительного электрода, с раствором электролита и образованием на границе раздела фаз поверхностных пленок из продуктов таких реакций. Процесс разряда электрода идет через эти растущие во время хранения пленки, обладающими полупроводниковыми свойствами, но из-за большой площади и малой толщины не приводящими к заметному росту поляризации и снижению емкости [8].

Неустойчив при контакте с электролитом и коллектор тока из никеля. На его поверхности образуются слои продуктов взаимодействия с раствором электролита, затрудняющих разряд ТХ [9].

При контакте никелевого коллектора тока с ЭМ после заливки ЛТЭ раствором электролита возникает гальванопара, в которой анодом является никель (+ 2.5÷2.9 В), а катодом – сажа, углерод (+ 3.6÷3.9 В относительно литиевого электрода). В процессе хранения такого электрода образуются пленки продуктов реакций, состоящие, вероятно, из нерастворимых соединений никеля, например $NiCl_2$.

Основное количество образующихся продуктов реакций расположено на границе раздела никель – углеродный материал, а толщина и соответственно сопротивление пленки этих продуктов будут расти во времени. Учитывая, что площадь границы раздела довольно мала (площадь коллектора тока угольного электрода элемента ER14P – 60 $см^2$, площадь ЭМ – $4 \cdot 10^6$ $см^2$), даже небольшое изменение толщины этой пленки при хранении ЛТЭ приводит к заметному росту поляризации угольного электрода.

Эта пленка, в отличие от пассивной пленки на литиевом электроде, в процессе разряда не разрушается. При этом, если ток разряда ниже определенной границы, то перенос носителей заряда через пленку не является замедленной стадией, а разрядная емкость после хранения равна разрядной емкости до хранения (за исключением емкости, теряемой за счет саморазряда и равной двум – трем процентам в год).

Если же ток разряда выше определенной границы, то перенос носителей заряда через пленку становится скоростьопределяющей стадией процес-

са. Поляризация электрода увеличивается, а напряжение источника тока раньше достигает величины конечного напряжения, при котором разряд прекращают. Разрядная емкость ЛТЭ в этом случае существенно меньше разрядной емкости до хранения. Так как поры угольного электрода еще полностью не заблокированы хлористым литием, разрядную емкость элемента в этом случае можно повысить, снизив ток разряда или установив другой уровень конечного напряжения.

Таким образом, снижение мощности и разрядной емкости литий-тионилхлоридных химических источников тока при хранении происходит, наряду с другими причинами, и за счет пассивации углеродного электрода.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе показано, что существенной причиной снижения мощности и емкости литий-тионилхлоридных элементов является пассивация углеродного электрода при длительном хранении ХИТ. Эффективным методом увеличения сохранности значений электрических характеристик данного типа источника тока является развитие площади контакта коллектора тока с электродной массой.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Нижниковский Е.А.* // Электрохимическая энергетика. 2002. Т.2, №1. С.35.

2. *Кромптон Т.* Первичные источники тока. М.: Мир, 1986.

3. *Dey A.N.* // Thin Solid Films. 1977. V.43. P.131.

4. *Shah P.M.* // Proc. 34th Inter. Power Sources Symp. N.Y., 1990. P.222.

5. *Hills A.J., Hampson N.A., Hayes M.* // J. Appl. Electrochem. 1987. V.17. P.702.

6. *Dey A.N., Hamilton N., Bowden W.* // Proc. 29th Power Sources Conf. N.Y., 1980. P.164.

7. *Коломоец А.М., Плешаков М.С., Шароватов Е.П.* // Изв. Сев.-Кавказ. науч. центра высшей школы естественных наук. 1985. №4. С.62.

8. *Поваров Ю.М., Чахов Н.И.* // Электрохимия. 1980. Т.16. С.977.

9. Пат. 4366212 США, МКИ H01 M4/36. Non-aqueous cell with fluid cathode depolarizer and corrodible cathode / *Dey A.N., Bowden W.L., Bro P.* Заявл. 09.02.81., № 232778.