

ДОСЛІДЖЕННЯ ДЖЕРЕЛ СТРУМУ СИСТЕМИ Li/CuPbBiSe_3

Представлені результати дослідження CuPbBiSe_3 як активної катодної речовини 1,5 В елементів із літійовим анодом. Для джерел живлення типорозміру "2325" з 1М LiBF_4 в γ -бутиролактоні як електроліт визначено параметри при неперервному розряді струмами різної густини. Отримані високі значення питомої об'ємної енергії ($> 500 \text{ Вт}\cdot\text{год}/\text{дм}^3$) свідчать про реальні практичні перспективи вивченої електрохімічної системи. Аналізується механізм струмотворчої реакції.

CuPbBiSe_3 is studied as a cathode material for 1,5 V primary elements with lithium anode has been examined. Constant discharge parameters for 2325-type batteries with 1 M LiBF_4 in γ -butyrolactone as electrolyte are determined at different current density. The obtained high specific volume energies (over $500 \text{ W}\cdot\text{h}/\text{dm}^3$) give the evidence for promising application of the electrochemical system under investigation. The mechanism of current-forming reaction is analyzed.

Сучасний етап розвитку технології первинних гальванічних елементів характеризується інтенсивним пошуком нових електродних матеріалів: дешевих, доступних у достатній кількості, екологічно безпечних та таких, які б забезпечували максимальні питомі енергетичну ємність та потужність. Підвищеною увагою дослідників та користувачів автономної радіоапаратури користуються джерела струму з літійовим анодом. Як активні матеріали позитивних електродів літійових батарей запропоновано велику кількість сполук [1-4], які, однак, не дозволяють значною мірою реалізувати величезний потенціал літійового електрода. Це стимулює роботу із синтезу нових матеріалів, які могли б накопичувати більше літійових атомів на одиницю об'єму.

На даний час серед первинних літійових джерел струму домінують тривольтові, а клас номінальної напруги 1,5 В досить обмежений. Однак саме останні батареї мають очевидну перевагу й можуть безпосередньо замінити традиційні електрохімічні системи (ртутно-цинкові, срібно-цинкові тощо). За сукупністю параметрів найкращими півторавольтовими елементами є Li/CuO та Li/FeS_2 . Основні їх недоліки – низькі розрядні струми та відносно висока вартість активних катодних матеріалів. У даній роботі як катодна речовина вперше досліджується перспективна сполука CuPbBiSe_3 .

Експериментальна частина

Сполуку CuPbBiSe_3 одержували шляхом прямого сплавлення стехіометричної кількості ком-

понент. Синтез проводився у вакуумованій до залишкового тиску $\sim 10^{-5}$ мм рт. ст. та запаяній кварцовій ампулі при температурі $\sim 850^\circ\text{C}$ протягом 6÷8 год.

Експерименти виконувалися для дискових елементів стандартного типорозміру "2325" ($\varnothing 23$ мм, $h 2,5$ мм). Катоди для них виготовляли за порошковою технологією. Після механічного подрібнення матеріал оброблявся в кульковому млині "Санд" з метою отримання дрібнодисперсного ($d \leq 75$ мкм) порошку. Дискподібні електроди діаметром 19,5 та висотою $\sim 1,15$ мм формувалися при кімнатній температурі у спеціальній пресформі під тиском $\sim 10^3$ кг/см². При цьому механічна міцність таблеток забезпечувалася використанням в'язучої речовини. Для ефективного використання CuPbBiSe_3 , тобто протікання струмотворчої реакції у всьому об'ємі, до катодної суміші додавався також випаровувач. Після термообробки у вакуумі при температурі 220°C протягом 2-х годин формувалася пориста структура електрода з відносним об'ємом пор близько 20%. Як електролітну систему використовували одномолярний розчин тетрафторборату літію (LiBF_4) у γ -бутиролактоні, а як сепаратор – нетканий поліпропілен. Товщина літійового диска-анода вибиралася такою, щоб забезпечити розрядну ємність не нижче 400 мА·год. Оскільки літій завжди був у надлишку отримані коефіцієнти використання катодів обмежувалися параметрами CuPbBiSe_3 .

Експлуатаційні характеристики визначали при неперервному розряді постійним струмом різної густини. Спочатку літєві елементи розряджали до 1,0 В струмом 1 мА, після чого навантаження знижувалося до 0,3 мА. Експерименти завершували при робочому струмі 100 мкА та тій же напрузі відсічки.

Результати й обговорення

Типова розрядна крива системи Li/CuPbBiSe₃ при тріступеновому режимі розряду й кімнатній температурі наведена на рис. 1, а результати для кількох елементів узагальнені в таблиці 1.

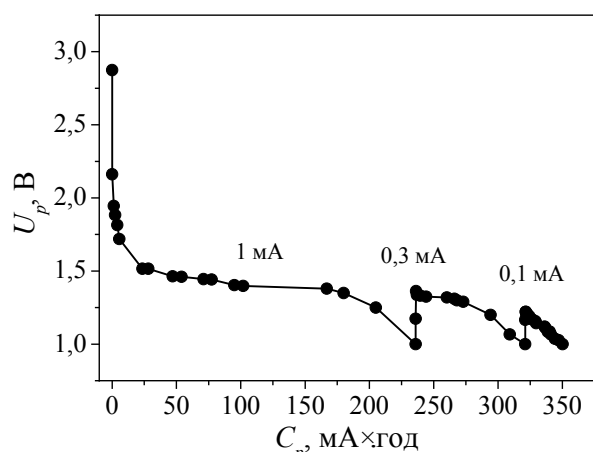


Рис. 1. Розрядна характеристика елемента Li/CuPbBiSe₃

Таблиця 1. Розрядні параметри елементів Li/CuPbBiSe₃

№ ел.	Вага акт., мат.	C _p , мА·год			ΣC _p , мА·год
		1 мА, 1В	0,3 мА, 1В	0,1 мА, 1В	
1	1,2	236,4	84,53	29,07	350,0
2	1,2	240,1	72	40	352,1
3	1,2	243	55	45	343,0
4	1,2	246	57,3	42,3	345,6

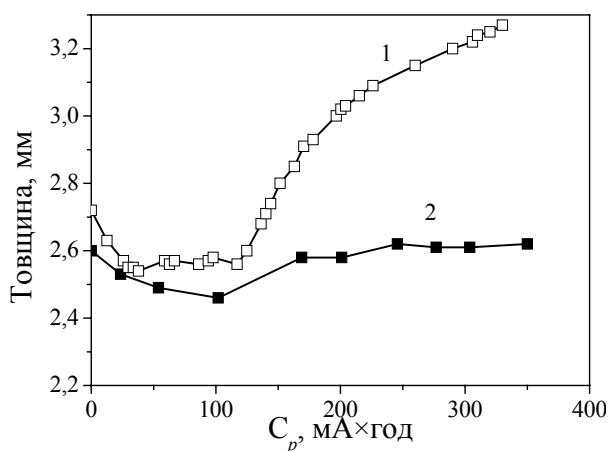


Рис. 2. Зміна товщини з глибиною розряду для Li/CuBiSe₂ (1) та Li/CuPbBiSe₃ (2) елементів типорозміру "2325"

Отримана ємність джерела струму для одно-міліамперної ділянки становить ~240 мА·год, а сумарна - ~350 мА·год. Тобто при номінальній напрузі 1,5 В експериментально отримана енергія складає ~525 мВт·год, що з урахуванням об'єму елемента відповідає питомій об'ємній енергії ~505 Вт·год/дм³. Оскільки вага активного катодного матеріалу становила 1,2 г, то для експериментальної питомої вагової енергії маємо значення ~438 Вт·год/кг.

Відомо, що питомі експлуатаційні параметри джерел струму залежать від їх типорозміру, конструкції, технології виготовлення, режиму розряду тощо, які у свою чергу визначаються областю конкретного практичного застосування. Характеристики "2325" елементів із літєвим анодом, що серійно випускаються провідними фірмами світу, при вказаному режимі розряду наразі невідомі. Зокрема, для такого ж типорозміру джерел струму електрохімічної системи Li/CF_x фірми "Panasonic" з номінальною напругою 3,0 В навіть при дуже низькому струмі розряду (30 мкА) розрядна ємність становить 165 мА·год і відповідає енергії 495 мВт·год. Це означає, що CuPbBiSe₃ як активна речовина літєвих джерел живлення не поступається рекламованим аналогам.

Відомо, що всі джерела струму з літєвим анодом дещо набухають у процесі зберігання після їх виготовлення, причому максимальна зміна товщини спостерігається в початковий період. Такий процес визначається взаємодією металічного літію з компонентами електроліту й катодної маси і його неможливо уникнути, а тільки мінімізувати. Для оцінки ж перспектив практичного використання більш важливим моментом є потовщення елементів безпосередньо в процесі їх розряду. Раніше вивчені такого ж типорозміру півторавольтові джерела струму з активними катодними матеріалами на основі шаруватих селенідів вісмуту Bi₂Se₃, Bi₂Se₃<1 мас.% Cu), мідновісмутового селеніду CuBiSe₂ та 1М розчином LiBF₄ як електроліт [5-8] характеризувалися значною товщиною в кінці розряду (2,9–3 мм). Для дослідженої нами електрохімічної системи набухання не виявлено і кінцева товщина джерела практично не перевищує 2,6 мм (рис. 2), що є позитивним фактором.

Рентгенофазовий аналіз катодів повністю розряджених систем Li/Bi₂Se₃, Li/InSe, Li/GaSe дозволив ідентифікувати металічні складові та

халькогенід літію Li₂Se [9]. Питання про струмоторчу реакцію для досліджуваних нами джерел струму на даний час є відкритим та вимагає, зокрема, аналізу кінцевих продуктів. Допускаючи аналогічну хімічну диспропорційну реакцію при розряді, вирахуємо теоретичну питому вагову енергію за співвідношенням $W_0 = E_0 \cdot Q / 3600m$ (E_0 – рівноважний потенціал, у вольтах; Q – максимальна величина заряду, яку можна отримати від елемента при протіканні в ньому реакції, в кулонах; m – маса реагентів, у кілограмах). При $E_0 = 1,5$ В отримуємо $W_0 = 318$ Вт·год/кг. Розраховане значення істотно нижче реально отриманого. Це свідчить, що механізм струмоторчої реакції не такий простий та, ймовірно, необхідно також додатково враховувати взаємодію літію з металічними компонентами катоду.

Висновки

Наведені результати вивчення властивостей CuPbBiSe₃ показують, що ця сполука є перспективною як активний катодний матеріал 1,5 В літійових джерел живлення. Подальше підвищення їх питомих ємнісних та енергетичних параметрів пов'язане з оптимізацією синтезу CuPbBiSe₃, електролітного розчину, технологій компактування електродів та виготовлення елементів.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Кедринский И.А., Дмитренко В.Е., Грудянов И.И. Литиевые источники тока. – М.: Энергоатомиздат, 1992.
2. Скундин А., Нижниковский Е. Литиевые первичные элементы // Электронные компоненты. Вып 4: Источники питания. – М: "Электроника", 2001. – С.27-31.
3. Кромптон Т. Первичные источники тока. – М.: Мир, 1986.
4. Варьтаев В.Н., Дасоян М.А., Никольский В.А. Химические источники тока. – М.: Высшая школа, 1990.
5. Патент України №46137 С2. Гальванічний елемент. Ковалюк З.Д., Мінтянський І.В., Савицький П.І. та ін. – 2002.
6. Патент України №45130 А. Літійовий елемент. Заслонкін А.В., Ковалюк З.Д., Мінтянський І.В. та ін. – 2002.
7. Заслонкін А.В., Ковалюк З.Д., Мінтянський І.В. та ін. Катодні матеріали для літійових джерел струму на основі шаруватого селеніду вісмуту // Науковий вісник ЧНУ. Вип. 86: Фізика.Електроніка. – Чернівці: ЧНУ, 2000. – С.153-156.
8. Заслонкін А.В., Ковалюк З.Д., Мінтянський І.В. та ін. Вплив міді на властивості селеніду вісмуту як катодного матеріалу літійових елементів // Вісник Львівського університету. Вип. 42: Серія хімічна. – Львів: Львівський університет, 2002. – С.126-129.
9. Гаврилюк С.В. Кристалічна структура та фізичні властивості інтеркалатів шаруватих сполук A^3B^6 і A^5B^6 : Автореф. дис. ... канд. фіз.-мат. наук. – Чернівці, 2004. – 16 с.