

НОВІ КАТОДИ ДЛЯ ЛІТІЄВИХ ЕЛЕМЕНТІВ НА ОСНОВІ CuPbBiSe_3

О.В.Дудяк

Чернівецьке відділення Інституту проблем матеріалознавства
ім. І.М. Францевича НАН України, вул. І.Вільде, 5, Чернівці, 58001
e-mail: chimsp@unicom.cv.ua

Представлено результати дослідження CuPbBiSe_3 як активної катодної речовини елементів на 1,5 В з літєвим анодом. Для джерел живлення типорозміру „2325” з використанням 1 М LiBF_4 в γ -бутиролактоні як електроліту визначено параметри при неперервному розряді струмами різної густини. Отримані високі значення питомої об’ємної енергії (понад 500 Вт·год/дм³) свідчать про реальні практичні перспективи вивченої електрохімічної системи. Аналізується механізм струмотворчої реакції.

Сучасний етап розвитку технології первинних гальванічних елементів характеризується інтенсивним пошуком нових електродних матеріалів – дешевих, доступних в 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 літєвим анодом. Як активні матеріали позитивних електродів літєвих батарей запропоновано велику кількість сполук [1–4], які, однак, не дозволяють значною мірою реалізувати величезний потенціал літєвого електрода. Це стимулює роботу по синтезу нових матеріалів, які могли б нагромаджувати більше літєвих атомів на одиницю об’єму.

На даний час серед первинних літєвих джерел струму домінують тривольтові, а клас з номінальною напругою 1,5 В досить обмежений. Однак саме останні батареї мають очевидну перевагу та можуть безпосередньо замінити традиційні електрохімічні системи (ртутно-цинкові, срібно-цинкові тощо). За сукупністю параметрів найкращими півторавольтовими елементами вважаються Li/CuO та Li/FeS_2 . Основними їх недоліками є низькі розрядні струми та відносно висо-

ка вартість активних катодних матеріалів. У даній роботі як катодна речовина вперше досліджується сполука CuPbBiSe_3 , яку одержували шляхом прямого сплавлення стехіометричної кількості компонент. Синтез проводився у вакуумованій до залишкового тиску $\sim 10^{-5}$ мм рт. ст. та запаяній кварцовій ампулі при температурі ~ 850 °С протягом 6÷8 год.

Експерименти виконувалися для дискових елементів стандартного типорозміру „2325” (діаметр 23 мм, висота 2,5 мм). Катоди для них виготовляли за порошковою технологією. Після механічного подрібнення матеріал оброблявся в кульковому млині „Санд” з метою отримання дрібнодисперсного (діаметром до 75 мкм) порошку. Дискподібні електроди діаметром 19,5 та висотою $\sim 1,15$ мм формувалися при кімнатній температурі у спеціальній пресформі під тиском близько 10^3 кг/см². При цьому механічна міцність таблеток забезпечувалася використанням в’язучої речовини. Для ефективного використання CuPbBiSe_3 , протікання струмотворчої реакції у всьому об’ємі до катодної суміші додавався також випарувач. Після термообробки у вакуумі при температурі 220°С протягом двох годин формувалася пориста структура електрода з відносним об’ємом пор близько 20%.

Як електролітну систему використовували одномолярний розчин тетрафторборату літію LiBF_4 в γ -бутиролактоні, а як сепаратор – нетканий поліпропілен. Товщина літєвого диска-анода вибиралася з того розрахунку, щоб забезпечити розрядну ємність не нижче 400 мА·год. Так як 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 понижувалося до 0,3 мА. Експерименти завершували при робочому струмі 100 мкА та тій же напрузі відсічки.

Типову розрядну криву системи Li/CuPbBiSe_3 при тріступеневому режимі розряду і кімнатній температурі наведено на рис. 1, а результати для декількох елементів узагальнено в таблиці 1. Отримана ємність джерела струму для одноміліамперної ділянки становить ~ 240 мА·год, а сумарна – ~ 350 мА·год. Тобто при номінальній напрузі 1,5 В експериментально отримане значення енергії становить ~ 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.

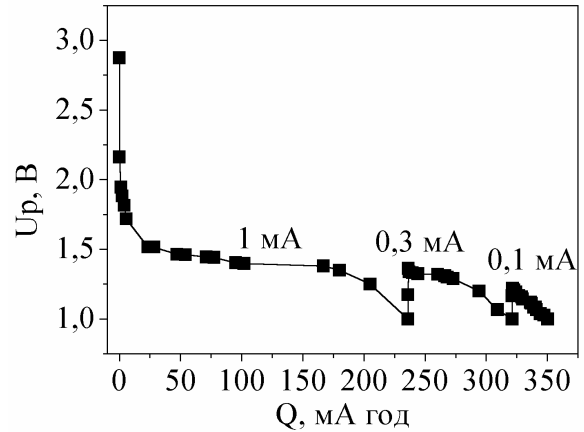


Рис. 1. Розрядна характеристика елемента Li/CuPbBiSe_3 .

Відомо, що питомі експлуатаційні параметри джерел струму залежать від їх типорозміру, конструкції, технології виготовлення, режиму розряду тощо, які в свою чергу визначаються областю конкретного практичного застосування. Характеристики „2325” елементів з літєвим анодом, що серійно випускаються провідними фірмами світу, при вказаному режимі розряду невідомі. Для такого ж типорозміру джерел струму електрохімічної системи Li/CF_x фірми „Panasonic” з номінальною напругою 3,0 В, зокрема, навіть при дуже низькому струмі розряду (30 мкА) розрядна ємність становить 165 мА·год і відповідає енергії 495 мВт·год. Це означає, що CuPbBiSe_3 як активна речовина літєвих джерел живлення не поступається рекламованим аналогам.

Таблиця 1. Розрядні параметри елементів Li/CuPbBiSe_3

№	Вага активного матеріалу, г	C_p , мА·год			ΣC_p , мА·год
		1 мА, 1 В	0.3 мА, 1В	0.1 мА, 1 В	
1	1,2	236.4	84.53	29.07	350
2	1.2	240.1	72	40	352.1
3	1.2	243	55	45	343
4	1.2	246	57.3	42.3	345.6

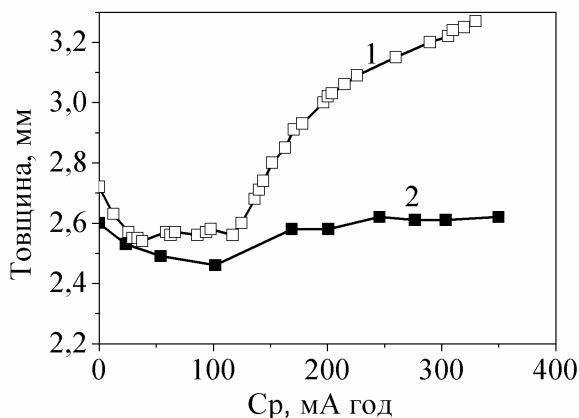


Рис. 2. Зміна товщини з глибиною розряду для Li/CuBiSe₂ (1) та Li/CuPbBiSe₃ (2) елементів типорозміру „2325”.

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 та катодної маси; його не можна уникнути, можна 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 1 М розчином LiBF₄ як електроліт [5÷8] характеризувалися значною товщиною в кінці розряду (2,9÷3,3 мм). Для дослідженої нами електрохімічної системи на-

бування 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 [9] дозволив ідентифікувати металічні складові та халькогенід літію Li₂Se. Питання про струмоторворчу реакцію для досліджуваних нами джерел струму на даний час є відкритим та вимагає, зокрема, аналізу кінцевих продуктів. Допускаючи аналогічну хімічну диспропорційну реакцію при розряді, обчислимо 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, та m – маса реагентів у кілограмах). При $E_0 = 1,5$ В отримуємо $W_0 = 318$ Вт·год/кг. Обчислене значення істотно нижче від реально отриманого. Це свідчить, що механізм струмоторворчої реакції не є таким простим та, ймовірно, необхідно також додатково враховувати взаємодію літію з металічними компонентами катоду.

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

Література

1. И. А. Кедринский, В. Е. Дмитренко, И. И. Грудянов, Литиевые источники тока (Энергоатомиздат, Москва, 1992).
2. А.Скундин, Е.Нижниковский, Электронные компоненты, № 4, 27 (2001).
3. Т.Кромптон, Первичные источники тока (Мир, Москва, 1986).
4. В.Н.Варыпаев, М.А.Дасоян, В.А.Никольский, Химические источники тока (Высшая школа, Москва, 1990).
5. З. Д. Ковалюк, І. В. Мінтянський, П. І. Савицький та ін., Гальванічний елемент, Патент України №46137 С2 (2002).

6. А.В.Заслонкін, З.Д.Ковалюк, І.В.Мінтянський та ін., Літєвий елемент, Патент України №45130 А (2002).
7. А.В.Заслонкін, З.Д.Ковалюк, І.В.Мінтянський та ін., Наук. вісник Чернівецького університету. Фізика. Електроніка, 86, 92 (2000).
8. А.В.Заслонкін, З.Д.Ковалюк, І.В.Мінтянський та ін., Вісник Львівського університету. Серія хімічна, 42, 126 (2002).
9. С.В.Гаврилюк, Автореферат. дис. канд. фіз.-мат. наук (ЧНУ, Чернівці, 2004).

NEW CuPbBiSe₃-BASED CATHODES FOR LITHIUM ELEMENTS

O.V.Dudyak

Chernivtsi Department of Institute for Problems of Materials Science,
Ukr. Nat. Acad. Sci., Iryna Vilde St. 5, Chernivtsi, 58001
e-mail: chimsp@unicom.cv.ua

CuPbBiSe₃ 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 LiBF₄ in γ -butyrolactone as electrolyte are determined at different current densities. The obtained high specific volume energies (over 500 Wh/dm³) give the evidence for promising applications of the electrochemical system under investigation. The mechanism of the current-forming reaction is analyzed.