

Дорогие читатели и авторы журнала
“ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ЭНЕРГЕТИКА”!

Редакционная коллегия поздравляет Вас с выходом первого номера международного журнала “Электрохимическая энергетика”.

Необходимость его издания диктуется многими обстоятельствами. В мире происходит бурное развитие промышленности химических источников тока (ХИТ). За последние годы освоено производство новых ХИТ: литиевых первичных элементов, безртутных марганцево-цинковых и воздушно-цинковых миниатюрных элементов, никель-металлгидридных и литий-ионных аккумуляторов, электрохимических конденсаторов и электрохимических энергоустановок на основе топливных элементов (ЭУТЭ). Проводятся крупномасштабные исследовательские и опытно-конструкторские работы по совершенствованию литий-ионных, воздушно-металлических, бром-цинковых и высокотемпературных аккумуляторов, электрохимических конденсаторов и электрохимических энергоустановок на основе топливных элементов с полимерными, оксидными и расплавленными электролитами, по улучшению характеристик традиционных ХИТ. Химические источники тока и ЭУТЭ находят все более широкое применение в космической, военной, компьютерной и электронной промышленности, в энергетике и связи, на транспорте и в медицине. Важную роль электрохимическая энергетика может выполнять в решении экологических проблем, стоящих перед человечеством. Ежегодно на многих международных научных конференциях обсуждаются вопросы электрохимической энергетике, в мире издаются журналы, посвященные электрохимической энергетике или отдельным ее направлениям.

В последние годы Россия и страны СНГ в области электрохимической энергетике оказались в информационном вакууме. Здесь нет специального журнала, посвященного проблемам электрохимической энергетике. Издательства практически прекратили выпускать литературу по химическим источникам тока, библиотеки не получают зарубежных журналов по ХИТ. В академическом журнале “Электрохимия” публикуются статьи, посвященные некоторым вопросам электрохимической энергетике, однако они в основном относятся к проблемам фундаментального характера. Редкие конференции по электрохимической энергетике, проводимые в России и странах СНГ, малочисленны, а на международные конференции, проводимые в развитых странах, выезжают лишь по несколько человек.

Между тем в России и странах СНГ ощущается огромная потребность в химических источниках тока, сохранилось их производство, продолжают активно работать некоторые научные коллективы и школы, которые по конкретным направлениям электрохимической энергетике имеют определенные достижения, в том числе и мирового уровня.

Поэтому издание международного журнала “Электрохимическая энергетика” нам представляется необходимым и своевременным. Задачей журнала является освещение состояния научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ в области электрохимической энергетике в России, странах СНГ и других странах мира, информирование о работах предприятий, кафедр и лабораторий, о проводимых конференциях и совещаниях, выставках, о подготовке кадров. Планируется информировать читателей о характеристиках химических источников тока и энергетических установок на основе топливных элементов, выпускаемых зарубежными и отечественными фирмами, их экономических и экологических показателей, о новых сферах применения ХИТ. Предполагается выпуск тематических номеров журнала, посвященных отдельным видам ХИТ и ЭУТЭ, подсистемам и компонентам, а также публикация обзорных статей. Определенный объем будет отведен рекламе.

Периодичность журнала на первом этапе – 4 номера в год, позднее, по мере роста тиража и популярности журнала, число номеров возрастет. Первоначально журнал будет издаваться на русском языке с аннотациями статей на английском языке, которые размещаются на сайте журнала в Интернете. В перспективе – издание английской версии журнала.

Уважаемые читатели и авторы, руководители предприятий, АО, институтов, кафедр и лабораторий! Редколлегия журнала обращается к Вам с призывом активно сотрудничать с журналом: публиковать и рецензировать статьи, подписываться на журнал, распространять информацию о нем.

Все предложения по содержанию и форме журнала просим направлять в редакцию журнала.

Редколлегия журнала

Dear readers and authors
of ELECTROCHEMICAL POWER ENGINEERING,

The Editorial Board congratulates you on the appearance of the first issue of a new international journal, *Electrochemical Power Engineering*.

The necessity of this journal is conditioned by many circumstances. The industry of chemical power sources (CPS) has been rapidly developing in the world. Recently, the production of novel CPS was launched, namely, lithium primary cells, mercury-free manganese-zinc and air-zinc diminutive cells, nickel-metal hydride and lithium-ionic batteries, electrochemical capacitors and fuel-element-based electrochemical power plants (FEBEPP). Large-scale researches are being carried out to improve lithium-ionic, air-metallic, bromide-zinc, and high-temperature batteries, electrochemical capacitors, and FEBEPP with polymeric, oxide, and molten electrolytes; to upgrade the traditional CPS. These power sources find use in cosmic, military, computer, and electronic industries, in power engineering and communication, on transport and in medicine. Electrochemical power engineering can play an important role in solving the environmental problems faced by the mankind. Many international conferences regularly discuss questions of CPS, journals devoted to electrochemical power engineering are issued.

Lately, Russia and the other NIS turned out to be in information vacuum in the field of electrochemical power engineering. There is no special journal devoted to the problems of electrochemical power engineering. The publishers have practically stopped issuing literature on CPS, our libraries do not receive foreign journals on this subject. The Russian academical journal "Electrochemistry" publishes papers devoted to some questions of electrochemical power engineering but they are mainly of fundamental nature. Rare conferences on electrochemical power engineering held in Russia and the other NIS attract a limited number of specialists while few scientists have the financial possibility to attend meetings abroad.

Meanwhile, there is a great need in CPS in Russia and the other NIS, their production is preserved, some research groups and even schools continue working with their achievements in certain branches of electrochemical power engineering being on a world level.

That is why our new international journal "Electrochemical power engineering" seems a necessity. Its goal is to provide an insight into the researches on the topic in Russia and other countries, to inform the reader of the work of enterprises, chairs, and laboratories, of meetings held, of exhibitions, of training of specialists. The reader will be informed of the performance of various CPS and FEBEPP produced by foreign and domestic companies, of the economic and environmental topics, of novel applications of CPS. Special issues devoted to separate kinds of CPS and FEBEPP, their subsystems and units are planned. Reviews and advertising will also take place.

For the time being, the journal is quarterly; then, as the circulation and popularity will rise, the number of issues per year will be increased. The present official language is Russian with abstracts in English. A completely English version of the journal is planned.

Dear readers and authors, heads of enterprises, companies, institutions, chairs, and laboratories, you are welcome to participate in any form: to submit and review papers, to subscribe to the journal, to spread information about it.

All comments and suggestions should be sent to the Editorial Board.

Editorial Board



ОГЛАВЛЕНИЕ

- Скундин А.М.*
Литий-ионные аккумуляторы: современное состояние, проблемы и перспективы 5
- Коровин Н.В.*
Химические источники тока с воздушными электродами 16
- Барсуков В.З., Хоменко В.Г., Чивиков С.В., Антоненко П.А.*
Физико-химические основы разработки воздушно-металлических источников тока с катализатором на основе полианилина 24
- Райхельсон Л.Б., Архангельская З.П.*
Развитие технологии никель-цинкового аккумулятора в России. К 100-летию создания аккумулятора 31
- Казаринов И.А., Бурашникова М.М.*
Теоретические и прикладные аспекты проблемы шунтирования никель-кадмиевых аккумуляторов 36
- Жуковский В.М., Бушкова О.В., Лирова Б.И., Кругляшов А.Л.*
Новые литий-проводящие полимерные электролиты для химических источников тока 43
- Волгин М.А., Куликова Л.Н., Коноплянцева Н.А., Гридина Н.А., Львов А.Л.*
Электрохимическое поведение углеродных волокон, допированных бором и кадмием 50
- Колосницын В.С., Карасева Е.В., Аминева Н.А., Даниленко В.Н.*
Влияние условий синтеза на электрохимические, электрофизические и структурные характеристики литированных оксидов кобальта 56
- Сухов В.В., Овсянников В.М., Дмитриенко А.О., Былинкина Н.Н.*
Сравнительная характеристика материалов состава $\text{Li}_y\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ для катодов литий-ионных аккумуляторов 62
- Нижниковский Е.А., Шимченко В.А., Кузовов В.В.*
Обеспечение резервного электропитания автономной радиоэлектронной аппаратуры длительного действия 66
- Юрина Е.С., Овсянников В.М., Варламова Т.М., Хомяков Е.И.*
Влияние аниона на свойства растворов литиевых солей в диэтилкарбонате 69
- Присяжный В.Д., Андрийко А.А., Чмиленко Н.А.*
Литированные оксиды марганца как материалы положительного электрода литиевого аккумулятора 73
- Сербиновский М.Ю.* Математическая модель формирования ленточных электродов 80
- Пономаренко С.М., Демахин А.Г., Завельский В.О.*
Характеристика свойств электролитных систем хлорид алюминия – тионилхлорид – соразтворитель по данным спектроскопии ЯМР 86

TABLE OF CONTENTS

- Skundin A.M.*
Lithium-ionic batteries: the modern state, problems, and outlook 5
- Korovin N.V.*
Batteries with air electrodes 16
- Barsukov V.Z., Khomenko V.G., Chivikov S.V., Antonenko P.A.*
Physico-chemical fundamentals of development of air-metal batteries with a polyaniline catalysts 24
- Raikhelson L.B., Arkhangelskaya Z.P.*
The development of technologic of nickel-zinc rechargeable cell. For centenary of the cell creation 31
- Kazarinov I.A., Burashnikova M.M.*
Theoretical and applied aspects of the nickel-cadmium battery shunting problem 36
- Zhukovsky V.M., Bushkova O.V., Lirova B.I., Kruglyashov A.L.*
New lithium conducting polymer electrolytes for power sources 43
- Volgin M.A., Kulikova L.N., Konopyantseva N.A., Gridina N.A., L'vov A.L.*
Electrochemical behavior of boron- and cadmium-doped carbon fibers 50
- Kolosnitsin V.S., Karaseva E.V., Amineva N.A., Danilenko V.N.*
Effect of synthesis conditions on electrochemical, electrophysical and structural characteristics of lithium cobalt oxide 56
- Sukhov V.V., Ovsyannikov V.M., Dmitrienko A.O., Bylinkina N.N.*
Comparative examination of $\text{Li}_y\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ materials for lithium-ion battery cathodes 62
- Nizhnikovskiy E.A., Shimchenko V.A., Kuzovov V.V.*
Reserve long-duration power supply provision for self-contained radio-electronic equipment 66
- Yurina Ye.S., Ovsyannikov V.M., Varlamova T.M., Khomyakov E.I.*
Anion effect on the properties of some lithium salts in diethyl carbonate 69
- Prisyazhny V.D., Andryko A.A., Chmilenko N.A.*
Lithium-modified manganese oxides as materials for the positive electrode of the lithium battery 73
- Serbinovsky M.Yu.*
Mathematical model of tape electrode production 80
- Ponomarenko S.M., Demakhin A.G., Zavelsky V.O.*
Property characteristics of electrolyte systems of aluminium chloride – thionilchloride – cosolvent as defined by the MMR spectroscopy 86

УДК 541.136.3

ЛИТИЙ-ИОННЫЕ АККУМУЛЯТОРЫ: СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ, ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ

А.М.Скундин

Институт электрохимии им. А.Н.Фрумкина РАН, Москва, Россия

Поступила в редакцию 15.12.2000 г.

Рассмотрены современное состояние разработок литий-ионных аккумуляторов, основные проблемы и перспективы их усовершенствования.

A modern state of developments of lithium-ion batteries, as well as their main problems and the directions of their advancing are reviewed.

ВВЕДЕНИЕ

Литий-ионные аккумуляторы отметили свой первый десятилетний юбилей. Идея создания литий-ионных аккумуляторов получила бурное развитие в начале 90-х годов. Этому предшествовало более двадцати лет, посвященных попыткам создания аккумуляторов (перезаряжаемых источников тока) с отрицательным электродом из чистого металлического лития и с неводным (апротонным) электролитом. Значительные успехи, достигнутые в 70-80-е годы в области создания первичных (одноразовых) источников тока с литиевым анодом, вселяли уверенность, что и проблема создания перезаряжаемых источников тока будет решена довольно быстро. Однако при этом возникли трудности с отрицательным электродом. При его заряде, т.е. при катодном осаждении лития, возникают осложнения, типичные для гальванической практики. Известно, что поверхность лития в апротонных электролитах покрывается пассивной пленкой. Эта пленка имеет свойства твердого электролита с проводимостью по ионам лития. Пленка достаточно тонкая (ее толщина не превышает единиц нанометров), и она хорошо защищает литий от саморазряда, т.е. от взаимодействия с электролитом. При катодном осаждении лития образуется свежая очень активная поверхность, на которой нарастает пассивная пленка, а так как литий осаждается в форме дендритов, то во многих случаях пленка полностью обволакивает отдельные микрочастицы лития,

предотвращая их электронный контакт с основой. Такое явление получило название "инкапсулирование". Инкапсулирование приводит к тому, что при каждом заряде часть лития выбывает из дальнейшей работы. Поэтому во вторичные элементы с металлическим литиевым электродом приходится закладывать избыточное по сравнению со стехиометрическим количество лития. Этот избыток составляет от 4- до 10-кратного, таким образом, эффективная удельная емкость лития уменьшается от теоретического значения 3828 мА·ч/г до значений 380–800 мА·ч/г. Кроме того, дендритообразование может привести к коротким замыканиям, т.е. к пожаро- и взрывоопасности таких устройств. Еще в 80-е годы очень много усилий было направлено на разработку таких электролитов, которые обеспечили бы образование гладких литиевых осадков, и хотя в этом направлении были достигнуты определенные успехи, проблема создания циклируемого металлического литиевого электрода до сих пор остается нерешенной.

Проблемы, связанные с использованием металлического лития, пытались обойти, применив в качестве отрицательного электрода подходящий литиевый сплав. Наиболее популярным был сплав лития с алюминием. На таком электроде при разряде происходит вытравливание лития из сплава, т.е. понижение его концентрации, а при заряде концентрация лития в сплаве возрастает. Активность лития в сплаве несколько меньше, чем в чистом металлическом литии,

так что потенциал сплавного электрода несколько более положителен (примерно на 0,2-0,4 В). Это приводит, с одной стороны, к снижению рабочего напряжения, но с другой стороны – к уменьшению взаимодействия сплава с электролитом, т.е. к уменьшению саморазряда. Дисковые аккумуляторы VL 2020 с литий-алюминиевым отрицательным электродом и положительным электродом из оксида ванадия номинальной емкостью 20 мА·ч/г при разряде от напряжения 3,2 до 2,0 В были разработаны в фирме Мацусита. Ресурс таких аккумуляторов составлял около 1000 циклов при разряде на глубину 10% и около 450 циклов при разряде на глубину 20%. В лаборатории реактивного движения в Калифорнии были разработаны образцы аккумуляторов, обеспечивающие до 600 циклов при глубине разряда 50%, т.е. с намного лучшими характеристиками, чем в фирме Мацусита. Небольшая глубина разряда приводит, конечно, к существенному снижению удельных характеристик, т.е. к практической потере преимуществ аккумуляторов с литиевым электродом. Основная принципиальная проблема использования литий-алюминиевых сплавов состоит в том, что при изменении состава сплава (при циклировании) очень сильно изменяется удельный объем сплава. При глубоких разрядах происходит раскрошивание электрода, поэтому данное направление не получило развития.

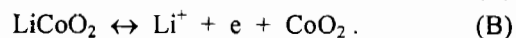
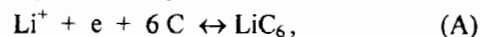
С точки зрения удельных объемов, более предпочтительны сплавы лития с тяжелыми металлами (типа сплава Вуда). Такие варианты также были разработаны в фирме Мацусита. Удельные характеристики электродов на основе сплавов тяжелых металлов очень низки, так что и это направление считается малоперспективным.

Революцию в развитии перезаряжаемых литиевых источников тока произвело сообщение о том, что в Японии разработаны аккумуляторы с отрицательным электродом из углеродных материалов [1-4]. Углерод оказался очень удобной матрицей для интеркаляции лития. Удельный объем многих углеродных графитированных материалов при внедрении достаточно большого количества лития изменяется не более чем на 10% [5].

Потенциал углеродных электродов, содержащих не слишком большое количество интеркалированного лития, может быть положительнее потенциала литиевого электрода на 0,5-0,8 В. Для того чтобы напряжение аккумулятора было достаточно высоким, японские исследователи применили в качестве активного материала положительного электрода оксиды кобальта. Литированный оксид кобальта имеет потенциал около 4 В относительно литиевого электрода, так что рабочее напряжение аккумулятора имеет характерное значение 3 В.

При разряде аккумулятора происходит деинтеркаляция лития из углеродного материала (на отрицательном электроде) и интеркаляция лития в ок-

сид (на положительном электроде). При заряде процессы идут в обратном направлении:



Таким образом, во всей системе отсутствует металлический (нульвалентный) литий, а процессы разряда и заряда сводятся к переносу ионов лития с одного электрода на другой. По этой причине такие аккумуляторы получили название “литий-ионных” [1], или аккумуляторов типа кресла-качалки (rocking chair cells) [6], или аккумуляторов SWING [7].

Сразу же после сообщения японских авторов о разработке литий-ионных аккумуляторов начался определенный бум в области исследования интеркаляции лития в углеродные материалы, а затем и в материалы положительного электрода. К настоящему времени опубликовано несколько сотен работ на эту тему. Из работ общего и обзорного характера можно упомянуть публикации [6, 8-17].

Первые образцы литий-ионных аккумуляторов дисковой (монетной) конструкции были разработаны в фирме Моли в 1991 г. [18]. Элементы типоразмера 1225 (диаметр 12 мм, толщина 2,5 мм) при токе разряда 1 мА и токе заряда 0,5 мА имели емкость около 7 мА·ч и ресурс около 300 циклов. Однако наибольшего размаха производство литий-ионных аккумуляторов достигло в Японии, где лидерство прочно удерживает фирма Сони. В этой фирме выпускаются не только миниатюрные дисковые, но также и цилиндрические аккумуляторы спиральной конструкции и призматические аккумуляторы. Вторым по значению производителем является фирма Санье. Заметные масштабы производства имеет фирма Мацусита. Еще несколько японских фирм также осваивают рынок литий-ионных аккумуляторов.

Литий-ионные аккумуляторы очень быстро завоевали огромную популярность и практически обеспечили развитие сетей сотовых телефонов. Темпы роста промышленного производства литий-ионных аккумуляторов поразительны. Так, мировой объем продаж малогабаритных литий-ионных аккумуляторов (предназначенных для питания портативной аппаратуры – сотовых телефонов, пейджеров, видеокамер, ноутбуков, фотоаппаратов, беспроводного инструмента и т.п.) возрос с 1991 по 1997 год с 5 до 2100 млн долл. [19]. (В [20] указывается, что мировой рынок всех типов литий-ионных аккумуляторов в 1996 году оценивается в 5 млрд долл.) Если в первой половине девяностых годов производство литий-ионных аккумуляторов было практически монополизировано японскими фирмами, то к настоящему времени серьезную конкуренцию этим фирмам составляют многочисленные китайские компании (Лишен, Шен-Жен Олип, Руфер, НУВ Бэттери, ВУД Бэттери, Пауэр Тек Интернешнл, Аллитек, Ухань Лизинь Рауэр Соурсез, Пасифик Энерджитек и др.), а также солидные производители в ФРГ (Варта),

Франции (САФТ), США (Игл Пичер, Энерджайзер, Рэйовак, Беллкор, Ярдни и др.), Канаде (Моли).

Как правило, литий-ионные аккумуляторы выпускаются в цилиндрическом и призматическом вариантах; дисковые конструкции, популярные еще 5–7 лет тому назад, составляют лишь небольшую долю общего объема производства. Номенклатура выпускаемых в настоящее время литий-ионных аккумуляторов обширна, что объясняется, вероятно, стремлением разных фирм, выпускающих электронную технику массового применения, сохранить оригинальность своих конструкций. Так, фирмы BYD (КНР) и Санье (Япония) выпускают номенклатурные ряды призматических аккумуляторов из 13 типоразмеров. Фирма Моли выпускает 9 типоразмеров призматических аккумуляторов, фирма Максвелл – 8, фирма АТВ – 7, Сони – 6, Панасоник и LG – по 3 типоразмера.

Наряду с выпуском литий-ионных аккумуляторов малых размеров как в Японии, так и в европейских странах и США, уделяется большое внимание созданию крупногабаритных аккумуляторов, пригодных как для электромобиля, так и для сглаживания нагрузок в автономных электросетях [9, 21–26].

ХАРАКТЕРИСТИКИ СОВРЕМЕННЫХ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Данные о технических характеристиках литий-ионных аккумуляторов можно обнаружить в основном в рекламных материалах и проспектах разных фирм. Несмотря на относительную несерьезность таких источников информации, им, по всей видимости, можно доверять. Это доверие основывается, прежде всего, на существовании жесткой конкуренции между различными компаниями. В результате технические характеристики изделий разных фирм в основном совпадают, что иллюстрируется, например, данными таблицы, в которой приведены основные характеристики цилиндрических аккумуляторов типоразмера 18650, выпускаемых разными производителями. Кроме того, приводимые в рекламных материалах характеристики изделий в общем согласуются с характеристиками индивидуальных активных веществ и т.п., приводимыми в научной литературе.

Т а б л и ц а

Основные характеристики цилиндрических аккумуляторов 18650 разных фирм-производителей

Фирма	Напряжение разряда, В	Емкость, мА·ч/г	Масса, г	Уд. энергия, Вт·ч/кг
Sanyo	3,6	1350	40	121
Lishen	3,6	1600	43	135
Sony	3,6	1400	40	126
Power Tech Int.	3,7	1350	42	119
Lixing	3,6	1400	42	120
Pacific Energytech	3,7	1700	43	150

В целом современные литий-ионные аккумуляторы характеризуются следующими обобщенными показателями:

напряжение разряда	3,5–3,7 В
ресурс	500–1000 циклов
удельная энергия	100–160 Вт·ч/кг 250–360 Вт·ч/л
саморазряд	6–10% в месяц
диапазон рабочих температур	от –20 до +60 °С
максимальный ток разряда	2 С

К приведенным обобщенным характеристикам следует относиться критически и рассматривать их только как некоторые номинальные ориентиры. Все показатели так или иначе в значительной степени зависят от условий. Для каждого конкретного изделия разрядное напряжение зависит от тока разряда, степени разряженности, температуры; ресурс зависит от режимов (токов) разряда и заряда, температуры, глубины разряда; диапазон рабочих температур зависит от степени выработки ресурса, допустимых рабочих напряжений и т.п.

ПЕРСПЕКТИВЫ УЛУЧШЕНИЯ ХАРАКТЕРИСТИК ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Анализ литературы за последние несколько лет показывает, что во всем мире проводится интенсивная работа с целью усовершенствования литий-ионных аккумуляторов. Основные усилия направлены на поиск новых активных материалов отрицательного и положительного электродов, а также на поиск возможностей модификации известных материалов с целью повышения их удельной емкости, на поиск новых и усовершенствование традиционных электролитов, а также на исследования механизмов деградации характеристик с целью повышения ресурса аккумуляторов и срока их сохраняемости.

Материал отрицательного электрода. Усовершенствования углеродных материалов отрицательного электрода касаются в основном различных приемов поверхностной обработки с целью снижения необратимой емкости. Известно, что при первом заряде отрицательного электрода из углеродного материала (особенно из графитированного материала) происходит катодное восстановление компонентов электролита (растворителя и аниона соли) с образованием поверхностной пленки сложного состава. Этот процесс протекает на чистой поверхности углерода и после образования поверхностной пленки практически прекращается. Наиболее интенсивно восстанавливается пропиленкарбонат, что привело некоторых исследователей к выводу о принципиальной невозможности использовать электролиты, содержащие этот растворитель, в литий-ионных аккумуляторах. В то же время пропиленкарбонат обладает определенными преимуществами, например, перед этиленкарбонатом (который рассматривается как основная альтернатива пропиленкарбонату). Растворимость большинства солей в пропиленкарбонате достаточно велика, а его температура замерзания

намного ниже, чем температура замерзания этиленкарбоната, что обеспечивает широкий температурный диапазон работы аккумуляторов. На восстановление электролита при первой катодной обработке расходуется определенное количество электричества, вполне сравнимое с удельной емкостью материала; это количество электричества представляет собой необратимую емкость отрицательного электрода. Для снижения этой необратимой емкости вначале рекомендовались различные добавки в электролит, например, диоксид углерода, краун-эфиры, диоксид серы, этиленсульфит, диоксид азота, ненасыщенный винилкарбонат и т.д. [27-37]. Позже были предложены различные виды поверхностной обработки самого углеродного материала или даже нанесение на него определенных защитных фазовых покрытий. Так, неоднократно указывалось на благотворное действие мягкого окисления поверхности графитовых материалов [38-40]. В [41] предлагалось легкое серебрение частиц графитового материала, что, по мнению авторов, может приводить к снижению необратимой емкости. Авторы [42] рекомендовали вакуумно наносить тончайшую пленку олова. Более реальным представляется предложение наносить на частицы графита еще более мелкие частицы никеля (т.е., по сути, покрывать графит пористым никелевым покрытием) [43]. Такая обработка приводит, по данным авторов, к снижению необратимой емкости с 310 до 40 мА·ч/г и одновременно к некоторому повышению обратимой емкости. К аналогичному результату приводит также нанесение на частицы графита тонкого слоя неграфитированного углерода [44, 45]. Судя по методу нанесения – обработка графитового порошка в кипящем слое смесью азота с парами толуола при температуре 1000°C – покрытие представляет собой пироуглерод. По данным авторов [45], такое покрытие полностью ликвидирует необратимую емкость в разных электролитах, как содержащих пропиленкарбонат, так и основанных на этиленкарбонате. Наконец, заслуживает интереса остроумное предложение заранее формировать на поверхности графитового материала защитную пленку, имитирующую ту пленку, что образовывалась бы при первой катодной поляризации в рабочем электролите. Такую защитную пленку предлагалось формировать как химическим (обработка бутиллитием) [46], так и электрохимическим [47] путями.

Несколько лет тому назад появились сообщения о возможности создания углеродных материалов с большей интеркаляционной емкостью по литию, чем для материала LiC_6 [37, 48-58]. Хотя впоследствии оказалось, что такие материалы страдают относительно высокой деградацией характеристик и повышенная интеркаляционная емкость проявляется только в начале их работы, исследования в этом направлении все же продолжают, правда, без особых перспектив на успех [59-64].

Начиная с 1997 г. внимание многих исследователей и разработчиков было направлено на создание отрицательных электродов литий-ионных аккумуляторов, основанных не на углеродных материалах, а на оксидах олова [65-80]. Довольно быстро было выяснено, что в этом случае литий внедряется не собственно в оксид, а в металлическое олово, которое образуется при первоначальной катодной поляризации электрода:



Дальнейшее внедрение лития в олово протекает формально полностью аналогично его внедрению в углерод:

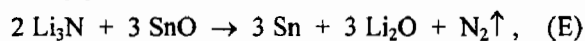


но в отличие от внедрения в углерод показатель x в данном случае может быть довольно большим – до 4,4 (при внедрении в графит этот показатель равен 1/6). При $x = 4,4$ теоретическая удельная емкость оловянного электрода составляет 991 мА·ч/г и 7234 мА·ч/см³. Столь высокие значения теоретической удельной емкости, в особенности при расчете на единицу объема, объясняют повышенный интерес исследователей к такому активному материалу. Даже если производить расчет не на олово (в которое и происходит интеркаляция лития), а на исходный оксид, например, на SnO_2 , то и в этом случае получаются довольно высокие удельные показатели – 781 мА·ч/г и 5428 мА·ч/см³. Однако применение оксидов или других соединений олова сопряжено и с определенными проблемами. Наиболее важная из них, это уже упомянутая проблема, общая для всех металлических электродов, – изменение удельного объема металла при интеркаляции лития. Особенность олова состоит в том, что при помощи разных технологических ухищрений его можно получить в необычайно мелкодисперсном виде, в виде частиц с характерными размерами в единицы нанометров (в последнее время появились жаргонные термины “наночастицы”, “нанотехнология” и т.д.). Один из факторов диспергирования олова – это его образование в матрице из оксида лития по уравнению (С). Именно этот фактор рассматривался как решающий в работах [67-72].

Другой принцип приготовления высокодисперсных частиц – использование сплавов и интерметаллических соединений олова [73-78]. Но и в этом случае устойчивость мелкодисперсной фазы олова или интерметаллического соединения обеспечивается наличием другой, неактивной фазы. Предложены и некоторые остроумные и довольно сложные методики изготовления отрицательных электродов на основе олова. Так, в [79] предлагается химически осаждать олово в порах полимерной мембраны. Эта мембрана (поликарбонатный фильтр) имеет систему монодисперсных цилиндрических пор диаметром 50 нм. Перед осаждением олова мембрану наносят на токоотвод из фольги, а после осаждения олова мембрану выжигают. Получается

“щетка” из оловянных ворсинок, которая окисляется на воздухе до кристаллического SnO_2 . Приготовленные таким образом электроды отличаются высокой стабильностью характеристик при циклировании и способны разряжаться огромными токами (полный разряд за 1 минуту!). Авторы [80] предлагают использовать двухфазную систему, состоящую из смеси порошков олова и интерметаллического соединения олова с сурьмой (SnSb). Ультрадисперсные порошки предлагается получать химическим восстановлением с помощью борогидрида. В такой двухфазной системе литий внедряется вначале в интерметаллид, а фаза олова при этом играет роль стабилизирующей матрицы. После полного внедрения лития в интерметаллид начинается его интеркаляция в олово, таким образом, эта “матрица” не является инертной (как Li_2O), а вносит дополнительный вклад в емкость. На таких электродах получена удельная емкость 360 мА·ч/г в течение 200 циклов. В работе [78] предлагается приготавливать интерметаллид состава Ni_3Sn_2 механохимическим методом – обработкой порошков никеля и олова в шаровой мельнице. Электроды на основе такого интерметаллического соединения имеют удельную емкость до 327 мА·ч/г или 2740 мА·ч/см³. Таким же механохимическим методом предлагается изготавливать интерметаллическое соединение индия с сурьмой (InSb) [81]. Электроды из этого соединения имеют вполне приемлемые характеристики, но имеют серьезные недостатки – индий дорог, а сурьма токсична. Однако авторы выражают надежду, что индий удастся заменить на медь, а сурьму – на олово.

Представляет интерес идея, высказанная в работе [82]. Наноккомпозит $\text{Sn-Li}_2\text{O}$ предлагается изготавливать по реакции оксида олова (SnO) с нитридом лития (Li_3N) в шаровой мельнице в аргонной атмосфере. Эту реакцию,



следует проводить в течение 5 суток, но при этом получается уже готовый композит, так что не приходится расходовать заряд на первичное восстановление олова по реакции (С).

В [83] описан метод приготовления сплава лития с цинком методом контролируемого соосаждения из паров индивидуальных металлов. Смесь паров конденсируют на титановом токоотводе, охлаждаемом сухим льдом. Получается удачная микроструктура сплава, позволяющая проводить циклирование с высокими плотностями тока.

В заключение этого раздела следует упомянуть первую работу по применению отрицательных электродов на основе олова в литий-ионных системах с полимерным электролитом [84].

Оловосодержащие системы – наиболее популярные, но не единственные системы, предлагавшиеся в последнее время для отрицательных электродов литий-ионных аккумуляторов. Среди них есть и довольно экзотические. Например, в [85] предлагает-

ся соединение внедрения KC_8 . Авторы [86] предлагают в качестве активного материала силицид магния (Mg_2Si), обладающий начальной емкостью 1370 мА·ч/г, которая, однако, за первые 10 циклов равномерно снижается до 100 мА·ч/г. В [87] предлагается использовать сложный нитрид $\text{Li}_{2,6}\text{Co}_{0,4}\text{N}$, имеющий начальную емкость 760 мА·ч/г, но также характеризующийся очень большой деградацией. В [88] описана натрий-молибденовая бронза состава $\text{Na}_{0,25}\text{MoO}_3$, которая обладает, по данным авторов, интеркаляционной емкостью по литию 940 мА·ч/г или 4000 мА·ч/см³. Однако при разряде такого электрода его потенциал изменяется в очень широких пределах (от 3 В до 0,005 В), что неприемлемо для многих областей применения литий-ионных аккумуляторов. В [89, 90] описан отрицательный электрод на основе $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.

Интересное предложение высказано в работе [91]. Здесь предложено использовать внедрение лития в кремний. Вообще литий дает сплавы с кремнием вплоть до состава $\text{Li}_{4,4}\text{Si}$, что соответствует теоретической удельной емкости 4000 мА·ч/г. Известно, однако, что внедрение лития в кремний сопровождается большими изменениями удельного объема. Авторы применили лазерно-индуцированный метод приготовления порошка кремния из силана. Полученные частицы имеют размер всего около 80 нм и не разрушаются при циклировании. Электроды, изготовленные из смеси такого кремниевого порошка с сажей, имели практическую емкость 1700 мА·ч/г после десятого и 1300 мА·ч/г после двадцатого циклов.

Хотя в настоящее время уже общепризнано, что литий-ионный вариант аккумулятора имеет несомненные преимущества перед аккумулятором с металлическим литиевым электродом, работы по усовершенствованию последнего все же продолжают, правда в весьма скромных масштабах. В основном эти исследования направлены на поиск различных методов обработки поверхности (или введения в электролит соответствующих добавок), которая препятствовала бы дендритообразованию при катодном осаждении лития. Было установлено, например, что добавки небольших (следовых) количеств фтористого водорода в пропиленкарбонатный электролит способствуют осаждению лития не в виде дендритов, а в виде плотного мелкозернистого сплошного слоя [92, 93]. Неоднократно указывалось на благотворное влияние обработки поверхности лития диоксидом углерода (или просто введения в электролит самого CO_2 или продуктов, выделяющих его при взаимодействии с литием) [94, 95]. В [96] было предложено модифицировать поверхность лития нанесением мономолекулярных слоев неионных поверхностно-активных веществ, в частности, диметилового эфира полиэтиленгликоля или сополимера диметилсиликона с пропиленоксидом.

Кроме того, было обнаружено, что в некоторых специально подобранных электролитах дендритообразование не происходит даже в отсутствие добавок. Примером такого электролита может служить раствор гексафторарсената лития в 1,3-диоксолане с добавкой трибутиламина (эта добавка препятствует полимеризации диоксолана) [97-99].

Наконец, есть много указаний на то, что контакт с твердым электролитом, как традиционным органическим полимерным [100-102], так и экзотическим неорганическим [103], также подавляет дендритообразование при катодном осаждении лития.

Материал положительного электрода. Многочисленные работы по совершенствованию положительных электродов литий-ионных аккумуляторов сводятся в основном к усовершенствованию их структуры. Это достигается как различными технологическими приемами, так и введением различных модификаторов.

Так, было установлено, что кристаллографическая модификация кобальтита лития O_2 имеет более выраженную слоистую структуру, чем обычная (нормальная) модификация O_3 [104]. Такой материал предложено получать ионным обменом из кобальтита натрия ($Na_{2/3}CoO_2$) в растворе бромид лития в гексиловом спирте. Хотя по многим параметрам материал с модификацией O_2 почти не отличается от кобальтита лития с модификацией O_3 , первый более стабилен при циклировании. Другой метод приготовления кобальтита лития с хорошей текстурой, т.е. с преимущественной ориентацией кристаллитов по направлению интеркаляции лития – это радиочастотное магнетронное напыление тонких пленок [105], которое также способствует обратимому циклированию, т.е. повышению ресурса аккумуляторов. С той же целью – повышения обратимости циклирования – был предложен оригинальный метод суперкритического водяного синтеза высокодисперсных порошков $LiCoO_2$ [106]. Следуя этому методу, водные растворы гидроксида лития и нитрата кобальта под давлением 30 МПа совместно с водным раствором пероксида водорода под тем же давлением и при температуре $400^\circ C$ подают в электрическую печь, где за 30 с происходит реакция синтеза.

Одно из преимуществ кобальтита по сравнению с другими материалами положительного электрода заключается в достаточно высоком потенциале, при котором происходит его литирование, т.е. разряд положительного электрода. Однако это преимущество оборачивается и недостатком, поскольку заряд положительного электрода происходит при еще более положительных потенциалах, при которых возможно окисление электролита на каталитически активной поверхности кобальтита. Для преодоления этого недостатка в работе [107] предложен метод модификации поверхности положительного электрода. Модификация состоит в нанесении на поверхность тончайшего (толщиной не более 0,1 мкм) слоя

алмазоподобного углерода методом плазменного напыления из паров этилена. Полученные электроды стабильно циклируются в интервале потенциалов от 3,0 до 4,2 В с удельной емкостью более 200 мА·ч/г.

Близкий прием был применен в работе [108] для модификации смешанного соединения $LiSr_{0,002}Ni_{0,9}Co_{0,1}O_2$. На порошок этого соединения наносят слой гидроксида магния и затем отжигают его на воздухе при температуре $600^\circ C$. При этом образуется покрытие из оксида магния, что препятствует окислению электролита при заряде электрода и приводит к возрастанию разрядной емкости со 145 до 160 мА·ч/г и улучшению циклируемости (деградация емкости составляет 0,4 мА·ч/г-цикл).

В [109] рассказано о благотворном влиянии покрытия из $LiMn_2O_4$, которое наносится на порошок $LiCoO_2$ как для защиты от окисления электролита при заряде, так и для повышения термической стойкости самого кобальтита. (Известно, что при нагревании кобальтит способен разлагаться с выделением кислорода и этот процесс протекает особенно быстро на порошках с высокой дисперсностью.)

Основной недостаток никелатов лития как материала положительного электрода состоит в невозможности провести полное делитирование; как правило, материал формулы Li_xNiO_2 циклируют только в интервале $0,5 < x < 1,0$. Более глубокое делитирование приводит к необратимым структурным изменениям. В [110] было обнаружено, что материал с нарушенной стехиометрией, а именно материал $Li_xNi_{1,02}O_2$, может обратимо циклироваться во всем диапазоне x (т.е. $0 < x < 1$).

Эффективным средством улучшения характеристик литированных оксидов является использование смешанных оксидов, в частности смешанных оксидов никеля и кобальта. Такие материалы были предложены относительно давно, но до сих пор продолжают совершенствоваться [111-114]. Несколько больший интерес представляют новые или более сложные смешанные оксидные материалы. Так, в [115] описан материал общей формулы $Li_8(Ni_5Co_2Mn)O_{16}$, отличающийся достаточно высокой удельной емкостью (около 150 мА·ч/г) и стабильностью при циклировании (деградация емкости около 0,4 мА·ч/г-цикл). Материал получают тонким синтезом из неводных растворов соответствующих солей (растворы в метаноле и тетрагидрофуране) и последующим контролируемым отжигом.

В [116] предлагается смешанный оксидный материал с модификацией O_2 и общей формулой $Li_{2/3}(Ni_{1/3}Mn_{2/3})O_2$. В структурном отношении этот материал является аналогом слоистого кобальтита [104]. Так же, как и слоистый кобальтит, этот материал получают ионным обменом из натриевой бронзы $Na_{2/3}(Ni_{1/3}Mn_{2/3})O_2$ (или в более общем виде $Na_{2/3}(Ni_xMn_{1-x})O_2$). Разрядная емкость такого материала составляет около 180 мА·ч/г, но на разрядной кривой проявляются две ступени: при потенциале

около 3,9 В происходит перенос электрона на 3d уровень никеля, а при потенциале 2,9 В – изменение валентности марганца от +4 до +3.

Серия никелатов лития, модифицированных магнием, описана в [117]. Эти материалы имеют общую формулу $\text{Li}_{1+x}\text{NiMg}_x\text{O}_{2+2x}$. Введение магния приводит к стабилизации структуры никелата, что, с одной стороны, позволяет проводить его более глубокое делитирование, т.е. приводит к росту удельной емкости, а с другой – снижает скорость деградации емкости при циклировании. Материал с $x = 0,15$ имеет удельную емкость около 145 мА·ч/г, которая за первые 30 циклов лишь слегка увеличивается.

Из перспективных смешанных материалов на основе кобальтита лития следует отметить еще два. Материал общей формулы $\text{LiCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ разрабатывается с целью снижения стоимости материалов положительного электрода: целесообразна хотя бы частичная замена чрезвычайно дорогого кобальта на дешевое железо [118, 119]. В первоначально разработанных материалах доля железа была невелика ($x < 0,1$); затем были разработаны материалы с $x = 0,24$. К сожалению, разработанные до сих пор материалы обладают слишком большой скоростью деградации емкости при циклировании, но работы в этом направлении продолжаются, что связано, конечно, с заманчивой перспективой существенного удешевления литий-ионных аккумуляторов.

Смешанные кобальт-марганцевые шпинели обеспечивают разряд при очень высоких потенциалах – номинально около 5 В. Хотя применение таких материалов в аккумуляторах предъявляет очень жесткие требования к электролиту (который не должен окисляться при заряде, при потенциале около 5,3 В), в принципе, сама по себе возможность повышения напряжения аккумулятора весьма заманчива. Пятивольтовые материалы разрабатываются уже несколько лет [120-122]. К настоящему времени описаны два примера таких материалов: $\text{Li}_2\text{CoMn}_3\text{O}_8$ и LiCoMnO_4 .

Хотя подавляющее количество выпускаемых в настоящее время литий-ионных аккумуляторов имеют положительные электроды на основе соединений кобальта и никеля, наиболее популярным объектом исследования остаются соединения марганца. Это объясняется как стремлением разработать более дешевые электродные материалы, так и существенной сложностью взаимосвязей между структурой и свойствами таких соединений.

Раньше основными материалами, предлагавшимися для положительных электродов, были литий-марганцевые шпинели. Основной их недостаток (наряду с несколько меньшей, чем у кобальтитов и никелатов удельной емкостью) состоит в относительно большой деградации емкости при циклировании, особенно при повышенных температурах. В последнее время внимание исследователей привлекают нешпинельные метастабильные и разупорядо-

ченные структуры, в том числе моноклинная (m-LiMnO₂) и орторомбическая (o-LiMnO₂) модификации [123-130]. Высокие характеристики таких материалов связаны, в частности, с высокой плотностью дефектов на границах их кристаллитов и с малым размером самих кристаллитов (5–20 нм). Для получения таких структур рекомендуется допировать шпинели малыми количествами других элементов, в том числе алюминия [127-129] или калия [130]. Так, моноклинная модификация $\text{LiAl}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{O}_2$ имеет емкость 130–150 мА·ч/г при циклировании в интервале потенциалов от 2,0 до 4,4 В [127]. Материал состава $\text{LiAl}_{0,05}\text{Mn}_{0,95}\text{O}_2$ в орторомбической модификации имеет емкость 150 мА·ч/г, а в моноклинной модификации – около 200 мА·ч/г [129], причем падение емкости за цикл для этих материалов было около 0,05%, тогда как для обычных шпинелей падение емкости превышает 0,5% за цикл.

Другой путь повышения стабильности оксидно-марганцевых материалов при циклировании состоит в получении аморфных (или аморфизированных) структур. Пример такой структуры представляет сложное соединение общей формулы $\text{Li}_{1,5}\text{Na}_{0,5}\text{MnO}_{2,85}\text{I}_{0,12}$ [131–133]. Это аморфное соединение хорошо циклируется, и за первые 40 циклов его емкость не только не уменьшилась, а возросла со 120 до 125 мА·ч/г. В [134] предлагается исходить вообще из аморфного диоксида марганца, который в интервале потенциалов от 4,0 до 1,5 В циклируется на глубину более 400 мА·ч/г, что соответствует изменению x в формуле Li_xMnO_2 от 0 до 1,6. Ясно, что емкость в более узком диапазоне потенциалов будет ниже, но все же ее значения вполне привлекательны (например, 260 мА·ч/г в интервале от 4,0 до 2,5 В).

Еще один подход к получению стабильных материалов – это использование золь-гель технологии. Особенно интересен ее вариант с использованием суперкритической сушки. Например, в [135] описана технология, при которой вначале из водного раствора перманганата калия и fumarата лития получают гидрогель, затем проводят замещение растворителя вначале на ацетон, затем – на гексан, и такой гексаногель сушат в условиях, близких к критическим. В критических условиях исчезает пограничное натяжение и сохраняется чрезвычайно мелкодисперсная структура. Электроды из материала с формулой $\text{Li}_{0,9}\text{MnO}_{2,5}$ при разряде до потенциала 2,9 В имели емкость около 440 мА·ч/г. Особенно важно, что такие электроды могут разряжаться очень большими токами. Так, при разряде током 270 мА/г была получена емкость 200 мА·ч/г, при разряде током 1 А/г, т.е. в режиме 2,5 С, емкость составляла 150 мА·ч/г, а максимальная нагрузка, при которой были испытаны эти электроды, соответствовала режиму 7,5 С (полный разряд за 8 мин.!). В работе [136] золь-гель методом получен материал $\text{LiAl}_{0,24}\text{Mn}_{1,76}\text{O}_{3,98}\text{S}_{0,02}$, который хотя и имеет хорошо выраженную шпинельную

структуру, циклируется без заметного снижения емкости, составляющей 230 мА·ч/г.

Несколько парадоксальный вывод сделан авторами работы [137]. В отличие от большинства других исследователей они приготовили литий-марганцевую шпинель с хорошо выраженной кристаллическостью и с крупными кристаллитами. Несмотря на это, материал прекрасно циклировался, хотя и с не очень высокой емкостью (менее 80 мА·ч/г).

Уже указывалось на такой прием, как покрытие частиц кобальтита тонким слоем оксидов марганца [109]. Та же группа исследователей предложила и «обратный» вариант – нанесение кобальтита лития на частицы литий-марганцевой шпинели [138]. Такое покрытие наносится в виде геля из ацетатов лития и кобальта и затем отжигается. Указывается, что этот прием позволит снизить скорость деградации с 1,1 мА·ч/г-цикл до 0,06 мА·ч/г-цикл.

Кроме основных материалов положительного электрода, основанных на литированных оксидах кобальта, никеля и марганца, предлагались и другие (экзотические) материалы, например LiFePO_4 с теоретической удельной емкостью 170 мА·ч/г (практически около 100 мА·ч/г при потенциале 3,4 В) [139], или литированные оксиды хрома с емкостью около 200 мА·ч/г [140]. Перспективы таких материалов пока не ясны. В настоящей статье не рассматриваются также работы по использованию оксидов ванадия. Эти материалы хотя и имеют достаточно высокие значения удельной емкости, но их разрядное напряжение меняется по мере разряда в очень широких пределах.

Материал для электролита. Количество работ, посвященных электролитам литий-ионных аккумуляторов существенно уступает масштабу работ по электродным материалам, однако и в этом направлении в последнее время появились интересные сообщения, вселяющие надежду на возможность улучшения характеристик аккумуляторов. Проводятся разработки как новых жидких электролитов (в том числе разработки новых солей и новых растворителей), так и особенно твердых полимерных электролитов.

Из новых солей для жидких электролитов основное внимание привлекают производные таких новых соединений, как бис-трифторметилсульфонилмид лития («имид лития») и трис-трифторметилсульфонилметид лития («метид лития»). К ним можно отнести, например, такие соединения, как циклические имиды $\text{Li}[\text{N}(\text{SO}_2)(\text{CF}_2)_n(\text{SO}_2)]$, где n может быть от 1 до 4 [141, 142], а также асимметричный метид $\text{Li}[\text{C}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2(\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)]$ и бис-метид $\text{Li}_2[\text{C}_2(\text{SO}_2\text{CF}_3)_4(\text{S}_2\text{O}_4\text{C}_3\text{F}_6)]$ [143], имиды с длинными фторалкильными цепочками [144], гексафторпропан-1,3-бис-сульфонил-бис(трифторметилсульфонил)метанид лития [145] и др.

Другие соли, предлагаемые для электролитов литий-ионных аккумуляторов, относятся к классу

борсодержащих соединений, в частности, различные бораты и хелатобораты [146-154]. Эти соли используются не как основные компоненты электролитов, а как добавки, расширяющие интервал потенциалов стабильности электролита, повышающие растворимость других солей и снижающие коррозионное воздействие электролита на материал токоотводов (в частности алюминий). Большой интерес представляет добавка гексаметоксициклотрифосфазена ($(\text{NP}(\text{OCH}_3)_2)_3$), способствующая снижению пожароопасности литий-ионных аккумуляторов [155].

Основная проблема твердых полимерных электролитов – это их проводимость. Уже в самом начале разработок литиевых источников тока было выяснено, что обычные твердые полимерные электролиты характеризуются сильной температурной зависимостью проводимости, причем, если при температурах выше 80–90°C их ионная проводимость могла бы считаться приемлемой, то с понижением температуры наступает резкое (скачкообразное) снижение проводимости. Такой характер температурной зависимости проводимости связан с переходом полимера в кристаллическое состояние; именно температура стеклования и является критической температурой резкого изменения ионной проводимости. За прошедшие 20 лет удалось существенно подавить склонность полимерных цепей к кристаллизации (за счет поперечной сшивки, сополимеризации разных мономеров, организации ветвистых цепей и т.п.), в результате чего удалось поднять удельную проводимость истинно твердых полимерных электролитов при комнатной температуре от значений порядка 10^{-7} См/см до значений около 10^{-3} См/см [156, 157]. Несмотря на такой успех, разработки истинно твердых полимерных электролитов в основном уступили место разработкам гелеобразных электролитов и пористых (или загущенных) «твердых» электролитов [158].

Гелеобразные электролиты представляют собой поперечно-сшитые полимеры, в том числе, полиакрилонитрил, полиметилметакрилат, а в последнее время – сополимер винилидендифторида с гексафторпропиленом, набухшие в традиционном жидком электролите [159]. Их проводимость при комнатной температуре также имеет порядок 10^{-3} См/см [160].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nagaura T., Tozawa K. // Progr. Batt. Solar Cells. 1990. V.9. P.209.
2. Sony's New Lithium Ion Rechargeable Battery: Materials and Performance, JES Battery Newsletter / Eds. A.Kozawa, K.Fueki. № 5, Sept.-Oct. 1990.
3. Nagaura T. // 5th Int. Seminar Lith. Batt. Techn. and Appl. USA, Deerfield Beach, Fla, 1991. March 4-6. P.255.
4. Nagaura T. // Progr. Batt. Mat. 1991. V.10. P.209.
5. Dahn J.R., Fong R., Spoon M.J. // Phys. Rev. B. 1990. V.42. P.6424.
6. Scrosati B. // J. Electrochem. Soc. 1992. V.139. P.2776.
7. Bittihn R., Herr R., Hoge D. // J. Power Sources. 1993. V.43. P.223.

8. Megahed S., Scrosati B. // *J. Power Sources*. 1994. V.51. P.79.
9. Megahed S., Ebner W. // *J. Power Sources*. 1995. V.54. P.155.
10. Megahed S., Scrosati B. // *Interface*. 1995. V.4. P.34.
11. Scrosati B. // *Nature*. 1995. V.373. P.557.
12. Abraham K.M. // *Electrochim. Acta*. 1993. V.38. P.1233.
13. Багоцкий В.С., Скундин А.М. // *Электрохимия*. 1995. Т.31. С.342.
14. Багоцкий В.С., Скундин А.М. // *Электрохимия*. 1998. Т.34. С.732.
15. Koksang R., Baker J., Shi H., Saidi M.Y. // *Solid State Ionics*. 1996. V.84. P.1.
16. Dahn J.R., Zheng T., Liu Y., Xue J.S. // *Science*. 1995. V.270. P.590.
17. Armstrong A.R., Bruce P.G. // *Nature*. 1995. V.373. P.598.
18. Dahn J.R., von Sacken U., Juzkow M.W., Al-Janaby H. // *J. Electrochem. Soc.* 1991. V.138. P.2207.
19. Brodd R. // *Interface*. 1999. V.8, N 3. P.20.
20. Stevens D.A., Dahn J.R. // *J. Electrochem. Soc.* 2000. V.147. P.1271.
21. Tarascon J.M., Guyomard D. // *Electrochim. Acta*. 1993. V.39. P.1221.
22. Guyomard D., Tarascon J.M. // *Extend. Abstr. 7th Intern. Meet. Lithium Batt. Boston, 1994*. P.92.
23. Hossain S. // *Extend. Abstr. Fall Meet. Electrochem. Soc. USA, Miami Beach, 1994*. P.177.
24. Broussely M., Bodel J.M., Staniewicz R.J. // *Extend. Abstr. Fall Meet. Electrochem. Soc. USA, Miami Beach, 1994*. P.224.
25. Bodel J.M. et al. // *Power Sources 15*. Eds. A.Attewell, T.Keily. 1995. P.221.
26. Brandt K. // *J. Power Sources*. 1995. V.54. P.151.
27. Chusid O., Ein-Eli Y., Aurbach D. // *J. Power Sources*. 1993. V.43. P.47.
28. Besenhard J.O. et al. // *J. Power Sources*. 1993. V.44. P.413.
29. Ein-Eli Y., Thomas S.R., Koch V.R. // *J. Electrochem. Soc.* 1996. V.143. P.L195.
30. Shu Z.X., McMillan R.S., Murrery J.J., Davidson J. // *J. Electrochem. Soc.* 1995. V.142. P.L161.
31. Shu Z.X., McMillan R.S., Murrery J.J., Davidson J. // *J. Electrochem. Soc.* 1996. V.143. P.2230.
32. Wang C. et al. // *J. Power Sources*. 1998. V.74. P.142.
33. Shu Z.X., McMillan R.S., Murrery J.J. // *J. Electrochem. Soc.* 1993. V.140. P.L101.
34. Ein-Eli Y., Thomas S.R., Koch V.R. // *J. Electrochem. Soc.* 1997. V.144. P.1159.
35. Wrodnigg G.H., Wrodnigg T.M., Besenhard J.O., Winter M. // *Electrochem. Commun.* 1999. V.1. P.148.
36. Wagner M.W., Besenhard J.O., Liebenow C. // *Extend. Abstr. 1977 Joint Meeting (Electrochem. Soc. and ISE) Aug.31–Sept. 5, 1997, Paris (Vol. 97-2) Abstr. 101*. P.111.
37. Simon B., Boeue J.P., Spigal B., Broussely M. // *Extend. Abstr. 1977 Joint Meeting (Electrochem. Soc. and ISE) Aug.31–Sept. 5, 1997, Paris (Vol. 97-2) Abstr. 156*. P.184.
38. Peled E., Menachem C., Bar-Tow D., Melman A. // *J. Electrochem. Soc.* 1996. V.146. P.L4.
39. Menachem C., Golodnitsky D., Peled E. // *Extend. Abstr. 1977 Joint Meeting (Electrochem. Soc. and ISE) Aug.31–Sept. 5, 1997, Paris (Vol. 97-2) Abstr. 138*. P.157.
40. Ein-Eli Y., Koch V. // *J. Electrochem. Soc.* 1997. V.144. P.2968.
41. Momose H. et al. // *Extend. Abstr. 1977 Joint Meeting (Electrochem. Soc. and ISE) Aug.31–Sept. 5, 1997, Paris (Vol. 97-2) Abstr. 208*. P.251.
42. Sumiya K., Sekine K., Takamura T. // *Extend. Abstr. 1977 Joint Meeting (Electrochem. Soc. and ISE) Aug.31–Sept. 5, 1997, Paris (Vol. 97-2) Abstr. 288*. P.350.
43. Yu P., Ritter J.A., White R.E., Popov B.N. // *J. Electrochem. Soc.* 2000. V.147. P.1280.
44. Kurabayashi I., Yokoyama M., Yamashita M. // *J. Power Sources*. 1995. V.54. P.3.
45. Yoshio M. et al. // *J. Electrochem. Soc.* 2000. V.147. P.1245.
46. Scott M.G., Whitehead A.H., Owen J.R. // *J. Electrochem. Soc.* 1998. V.145. P.1506.
47. Billaud D., Naji A., Willmann P. // *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 1995. P.1867.
48. Yata S. et al. // *Synthetic Metals*. 1994. V.62. P.153.
49. Sato K. et al. // *Science*. 1994. V.264. P.556.
50. Xue J.S., Dahn J.R. // *J. Electrochem. Soc.* 1995. V.142. P.3668.
51. Sandi G., Winans R.E., Carrado K.A. // *J. Electrochem. Soc.* 1996. V.143. P.L95.
52. Huang B. et al. // *J. Power Sources*. 1996. V.58. P.231.
53. Mabuchi A., Tokumitsu K., Fujimoto H., Kasuch T. // *J. Electrochem. Soc.* 1995. V.142. P.1041.
54. Zheng T., Zhong Q., Dahn J.R. // *J. Electrochem. Soc.* 1995. V.142. P.L211.
55. Matsumura Y., Wang S., Shinohara K., Maeda T. // *Synthetic Metals*. 1995. V.71. P.1757.
56. Xing W., Xue J.S., Dahn J.R. // *J. Electrochem. Soc.* 1996. V.143. P.3046.
57. Tokumitsu K., Mabuchi A., Fujimoto H., Kasuch T. // *J. Power Sources*. 1995. V.54. P.444.
58. Tokumitsu K., Mabuchi A., Fujimoto H., Kasuch T. // *J. Electrochem. Soc.* 1996. V.143. P.2235.
59. Yu-Ping Wu et al. // *Electrochem. and Solid-State Lett.* 1999. V.2. P.118.
60. Sandi G. et al. // *J. Electrochem. Soc.* 1999. V.146. P.3644.
61. Braun J., Lipka S., Kashauer R., Cao Xuejun // *Extend. Abstr. 1977 Joint Meeting (Electrochem. Soc. and ISE) Aug.31–Sept. 5, 1997, Paris (Vol. 97-2) Abstr. 148*. P.172.
62. Whitehead A.H., Eweka I.E., Owen J.R. // *Extend. Abstr. 1977 Joint Meeting (Electrochem. Soc. and ISE) Aug. 31 – Sept. 5, 1997, Paris (Vol. 97-2) Abstr. 218*. P.262.
63. Xing Weibing, Dunlap R.A., Dahn J.R. // *J. Electrochem. Soc.* 1998. V.145. P.62.
64. Disma F., Aymard L., Dupont L., Tarascon J.-M. // *J. Electrochem. Soc.* 1997. V.143. P.3959.
65. Idota Y. et al. // *Science*. 1997. V.276. P.1395.
66. Besenhard J.O., Yang J., Winter M. // *J. Power Sources*. 1997. V.68. P.87.
67. Courtney I.A., Dahn J.R. // *J. Electrochem. Soc.* 1997. V.144. P.2045.
68. Courtney I.A., Dahn J.R. // *J. Electrochem. Soc.* 1997. V.144. P.2943.
69. Li H., Huang X., Chen L. // *Electrochem. and Solid-State Lett.* 1998. V.1. P.241.
70. Liu W., Huang X., Wang Z., Li H., Chen L. // *J. Electrochem. Soc.* 1998. V.145. P.59.
71. Brousse T., Retoux R., Herterich U., Schleich D.M. // *J. Electrochem. Soc.* 1998. V.145. P.3.
72. Courtney I.A., McKinnon W.R., Dahn J.R. // *J. Electrochem. Soc.* 1999. V.146. P.59.
73. Mao O., Dunlap R.A., Dahn J.R. // *J. Electrochem. Soc.* 1999. V.146. P.405.
74. Mao O., Dahn J.R. // *J. Electrochem. Soc.* 1999. V.146. P.414.
75. Mao O., Dahn J.R. // *J. Electrochem. Soc.* 1999. V.146. P.423.
76. Mao O. et al. // *Electrochem. and Solid-State Lett.* 1999. V.2. P.3.
77. Mao O., Dunlap R.A., Courtney I.A., Dahn J.R. // *J. Electrochem. Soc.* 1998. V.145. P.4195.
78. Ehrlich G.M. et al. // *J. Electrochem. Soc.* 2000. V.147. P.886.
79. Li N., Marin C.R., Scrosati B. // *Electrochem. and Solid-State Lett.* 2000. V.3. P.316.
80. Yang J., Wachtler M., Winter M., Besenhard J.O. // *Electrochem. and Solid-State Lett.* 1999. V.2. P.161.

81. *Vaughey J.T., O'Hara J., Thackeray M.M.* // *Electrochem. and Solid-State Lett.* 2000. V.3. P.13.
82. *Foster D.L., Wolfenstijn J., Read J.R., Behl W.K.* // *Electrochem. and Solid-State Lett.* 2000. V.3. P.203.
83. *Shi Zh., Liu M., Gole J.L.* // *Electrochem. and Solid-State Lett.* 2000. V.3. P.312.
84. *Panero S., Savo G., Scrosati B.* // *Electrochem. and Solid-State Lett.* 1999. V.2. P.365.
85. *Sconocchia S., Tossici R.* // *Electrochem. and Solid-State Lett.* 1998. V.3. P.159.
86. *Kim H., Choi J., Hun-Joon Sohn, Tak Kang* // *J. Electrochem. Soc.* 1999. V.146. P.4401.
87. *Shodai T., Saito K., Okada S., Sakurai Y., Yamaki J.* // *Extend. Abstr. 1977 Joint Meeting (Electrochem. Soc. and ISE) Aug. 31 – Sept. 5, 1997, Paris (Vol. 97-2) Abstr. 220.* P.264.
88. *Leroux F., Goward G.R., Power W.P., Nazar L.F.* // *Electrochem. and Solid-State Lett.* 1998. V.1. P.255.
89. *Peramunage D., Abraham K.M.* // *J. Electrochem. Soc.* 1998. V.145. P.2609.
90. *Peramunage D., Abraham K.M.* // *J. Electrochem. Soc.* 1998. V.145. P.2615.
91. *Li H., Huang X., Chen L., Wu Z., Liang Y.* // *Electrochem. and Solid-State Lett.* 1999. V.2. P.547.
92. *Kanamura K., Shiraishi S., Tamura H., Takehara Z.* // *J. Electrochem. Soc.* 1994. V.141. P.2379.
93. *Kanamura K., Shiraishi S., Takehara Z.* // *J. Electrochem. Soc.* 1996. V.143. P.2187.
94. *Aurbach D., Gofer Y., Ben-Zion M., Aped P.* // *J. Electroanal. Chem.* 1992. V.339. P.451.
95. *Osaka T., Momma T., Tajima T., Matsuda Y.* // *J. Electrochem. Soc.* 1995. V.145. P.1057.
96. *Mori M., Naruoka Y., Naoi K., Fauteux D.* // *J. Electrochem. Soc.* 1998. V.145. P.2340.
97. *Aurbach D., Gofer Y., Ben-Zion M.* // *J. Power Sources.* 1992. V.39. P.163.
98. *Aurbach D., Moshkovich M.* // *J. Electrochem. Soc.* 1998. V.145. P.2629.
99. *Aurbach D., Zinigrad E., Teller H., Dan P.* // *J. Electrochem. Soc.* 2000. V.147. P.1274.
100. *Osaka T., Homma T., Momma T., Yarimizu H.* // *J. Electroanal. Chem.* 1997. V.421. P.153.
101. *Tarascon J.-M. et al.* // *Solid State Ionics.* 1996. V.86-88. P.49.
102. *Osaka T. et al.* // *J. Electrochem. and Solid-State Lett.* 1999. V.2. P.215.
103. *Neudecker B.J., Dudney N.J., Bates J.B.* // *J. Electrochem. Soc.* 2000. V.147. P.517.
104. *Paulsen J.M., Mueller-Neuhaus J.R., Dahn J.R.* // *J. Electrochem. Soc.* 2000. V.147. P.508.
105. *Bates J.B. et al.* // *J. Electrochem. Soc.* 2000. V.147. P.59.
106. *Kanamura K. et al.* // *Electrochem. and Solid-State Lett.* 2000. V.3. P.256.
107. *Endo E. et al.* // *J. Electrochem. Soc.* 2000. V.147. P.1291.
108. *Ho-Jin Kweon, Dong Gon Park* // *Electrochem. and Solid-State Lett.* 2000. V.3. P.128.
109. *Jaephil Cho, Geunbae Kim* // *Electrochem. and Solid-State Lett.* 1999. V.2. P.253.
110. *Croguennec L., Pouillier C., Delmas C.* // *J. Electrochem. Soc.* 2000. V.147. P.1314.
111. *Li W., Currie J.* // *J. Electrochem. Soc.* 1997. V.144. P.2773.
112. *Jaephil Cho, Geunbae Kim, Hong Sup Lim* // *J. Electrochem. Soc.* 1999. V.146. P.3571.
113. *Jaephil Cho et al.* // *J. Electrochem. Soc.* 2000. V.147. P.15.
114. *Winter M., Besenhard J.O., Spahr M., Novak P.* // *Adv. Mater.* 1998. V.10. P.725.
115. *Boyle T.J. et al.* // *J. Electrochem. Soc.* 1999. V.146. P.1683.
116. *Paulsen J.M., Thomas C.L., Dahn J.R.* // *J. Electrochem. Soc.* 2000. V.147. P.861.
117. *Chun-Chiech Chang, Jin Yong Kim, Kumta P.N.* // *J. Electrochem. Soc.* 2000. V.147. P.1722.
118. *Alcantara R. et al.* // *J. Power Sources.* 1999. V.81-82. P.547.
119. *Kobayashi H. et al.* // *J. Electrochem. Soc.* 2000. V.147. P.960.
120. *Tarascon J.M. et al.* // *J. Electrochem. Soc.* 1994. V.141. P.1421.
121. *Kawai H., Nagata M., Takamoto H., West A.R.* // *Electrochem. and Solid-State Lett.* 1998. V.1. P.212.
122. *Kawai H., Nagata M., Takamoto H., West A.R.* // *J. Mater. Chem.* 1998. V.8. P.837.
123. *Davidson I.J., McMillan R.J., Murray J.J., Greedan G.E.* // *J. Power Sources.* 1995. V.54. P.232.
124. *Croguennec L. et al.* // *Solid State Ionics.* 1996. V.89. P.127.
125. *Croguennec L., Deniard P., Brec R.* // *J. Electrochem. Soc.* 1997. V.144. P.3323.
126. *Vitins G., West K.* // *J. Electrochem. Soc.* 1997. V.144. P.2587.
127. *Young-Il Jang, Biying Huang, Yet-Ming Chiang, Sadoway D.R.* // *Electrochem. and Solid-State Lett.* 1998. V.1. P.13.
128. *Haijeng Wang, Young-Il Jang, Yet-Ming Chiang* // *Electrochem. and Solid-State Lett.* 1999. V.2. P.490.
129. *Yet-Ming Chiang et al.* // *Electrochem. and Solid-State Lett.* 1999. V.2. P.107.
130. *Sa Heum Kim, Wan M.Im., Jin K.Hong, Seung M.Oh.* // *J. Electrochem. Soc.* 2000. V.147. P.413.
131. *Kim J., Manthiram A.* // *Nature.* 1997. V.390. P.265.
132. *Kim J., Manthiram A.* // *Electrochem. and Solid-State Lett.* 1999. V.2. P.55.
133. *Horn C.R. et al.* // *J. Electrochem. Soc.* 2000. V.147. P.395.
134. *Jun John Xu, Kinser A.J., Owens B.B., Smyrl W.H.* // *Electrochem. and Solid-State Lett.* 1998. V.3. P.1.
135. *Passerini S., Caustier F., Giorgette M., Smyrl W.H.* // *Electrochem. and Solid-State Lett.* 1999. V.2. P.483.
136. *Yang-Kook Sun, Yang-Seok Jeon, Hwack Joo Lee* // *Electrochem. and Solid-State Lett.* 2000. V.3. P.7.
137. *DongSu Ahn, MyongYoup Song* // *J. Electrochem. Soc.* 2000. V.147. P.874.
138. *Cho J. et al.* // *Electrochem. and Solid-State Lett.* 1999. V.2. P.607.
139. *Padhi A.K., Nanjundaswamy K.S., Goodenough J.B.* // *J. Electrochem. Soc.* 1997. V.144. P.1188.
140. *Pancaj Arora, Dong Zhang, Popov B.N., White R.E.* // *Electrochem. and Solid-State Lett.* 1998. V.1. P.249.
141. *Webber A.* // *J. Electrochem. Soc.* 1991. V.138. P.2586.
142. *Jüschke R., Henkel G., Sartori P.* // *Z. Naturforsch.* 1997. Bd. 52b. S.359.
143. *Jüschke R., Köckerling M., Sartori P.* // *Z. Naturforsch.* 1998. Bd. 53b. S.135.
144. *Kita F. et al.* // *J. Power Sources.* 1997. V.68. P.307.
145. *Barthel J., Carl E., Gores H.J.* // *Electrochem. and Solid-State Lett.* 1999. V.2. P.218.
146. *Barthel J., Wühr M., Buestrich R., Gores H.* // *J. Electrochem. Soc.* 1995. V.142. P.2527.
147. *Barthel J., Buestrich R., Carl E., Gores H.* // *J. Electrochem. Soc.* 1996. V.143. P.3565.
148. *Barthel J., Buestrich R., Carl E., Gores H.* // *J. Electrochem. Soc.* 1996. V.143. P.3572.
149. *Handa M., Fukuda S., Sasaki Y.* // *J. Electrochem. Soc.* 1997. V.144. P.L235.
150. *Barthel J. et al.* // *J. Electrochem. Soc.* 1997. V.144. P.3866.
151. *Barthel J., Schmid A., Gores H.J.* // *J. Electrochem. Soc.* 2000. V.147. P.21.

152. Sun X., Lee H.S., Yang X.Q., McBreen J. // J. Electrochem. Soc. 1999. V.146. P.3655.
153. Lee H.S., Yang X.Q., Xiang C.L., McBreen J. // J. Electrochem. Soc. 1998. V.145. P.2813.
154. Sun X. et al. // Electrochem. and Solid-State Lett. 1998. V.1. P.239.
155. Chang Woo Lee, Rajeev Venkatachalapathy, Jai Prakash // Electrochem. and Solid-State Lett. 2000. V.3. P.63.
156. Angell C.A., Liu C., Sanchez E. // Nature. 1993. V.362. P.137.
157. Watanabe M., Yamada S., Sanui K., Ogata N. // J. Chem. Soc. Chem. Comm. 1993. P.929.
158. Murata K., Izuchi S., Yoshihisa Y. // Electrochim. Acta. 2000. V.45. P.1501.
159. Hayamizu K., Aihara Y., Arai S., Price W.S. // Solid State Ionics. 1998. V.107. P.3.
160. Aihara Y., Arai S., Hayamizu K. // Electrochim. Acta. 2000. V.45. P.1321.

УДК 541.13

ХИМИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ ТОКА С ВОЗДУШНЫМИ ЭЛЕКТРОДАМИ

Н.В.Коровин

Московский энергетический институт (Технический университет), Россия

Поступила в редакцию 18.09.2000 г.

Проанализировано современное состояние развития ХИТ с воздушными электродами. Обсуждены основные проблемы восстановления кислорода воздуха и пути их решения. Приведены основные типы, параметры и области применения первичных воздушно-цинковых ХИТ. Рассмотрены ХИТ с механически перезаряжаемыми анодами (цинковыми и алюминиевыми), приведены параметры этих ХИТ. Обсуждены проблемы электрически перезаряжаемых воздушных и цинковых электродов и ХИТ и пути их решения. Приведены параметры электрически перезаряжаемых ХИТ с цинковыми, железными и металлгидридными анодами.

A modern state of the batteries with the air electrodes is analysed. The problems of the oxygen reduction from an air and main ways of their solution are discussed. The primary air-Zn batteries types, their problems and solutions and application spheres are reported. The parameters of the mechanically rechargeable batteries with Zn and Al anodes are considered. The problems of the air and zinc electrically rechargeable electrodes and ways of their solution are discussed. The air-iron, air-zinc and air-metalhydride batteries parameters are reported.

ВВЕДЕНИЕ

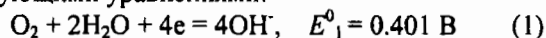
Применение воздушных электродов в химических источниках тока (ХИТ) весьма перспективно, так как не создает экологических проблем, позволяет экономить дефицитные материалы (активные катодные компоненты), снижать стоимость и увеличивать удельную энергию ХИТ. Теоретические параметры ХИТ с воздушными электродами значительно выше теоретических параметров традиционных, новых и вновь разрабатываемых ХИТ (табл. 1).

воздушных электродов, целесообразно сначала рассмотреть воздушные электроды.

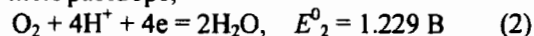
ВОЗДУШНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ

Активным компонентом воздушного электрода служит кислород.

Реакция полного восстановления кислорода (четырёхэлектронная реакция) может быть представлена следующими уравнениями:



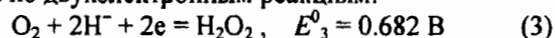
– в щелочном растворе,



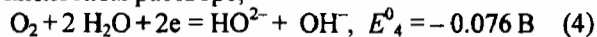
– в кислотном растворе.

Теоретические значения равновесных потенциалов реакций (1) и (2) удастся получить лишь при специальной подготовке некоторых электродов и при глубокой очистке растворов электролитов. На электродах устанавливается стационарный потенциал, значение которого обычно отрицательнее равновесного потенциала на 100-500 мВ. Это обусловлено протеканием параллельных и побочных реакций на электроде. Процесс восстановления кислорода изучали многие российские (Багоцкий, Тарасевич, Некрасов и др.) и зарубежные ученые (Егер, Дамьянович, Илиев, Визенер и др.) [1-10]. Этот процесс достаточно сложен.

В продуктах восстановления кислорода обычно обнаруживается пероксид водорода. Соответственно восстановление кислорода в этом случае может проходить по двухэлектронным реакциям:



– в кислотном растворе,



– в щелочном растворе.

Образующийся пероксид водорода либо восстанавливается, либо разлагается на кислород и воду.

Таким образом, кислород может восстанавливаться по двум параллельным путям: по четырем-

Таблица 1

Теоретические параметры ХИТ с воздушными электродами ($P_{\text{O}_2}=21$ кПа) при 298 К

Анод	ЭДС, В	Удельная емкость, А·ч/г	Удельная энергия, Вт·ч/г	Плотность энергии, кВт·ч/л
Li	3.43	3.86	13.24	7.02
Al	2.55	2.98	7.6	22.11
Mg	3.16	2.20	6.97	12.12
Zn	1.64	0.82	1.34	9.6
Fe	1.26	0.96	1.21	9.52
LaNi ₅ H ₆	1.2	0.37	0.44	2.64

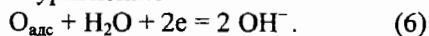
Однако при создании ХИТ с воздушными электродами возникает необходимость применения катализаторов воздушных электродов, предотвращения взаимодействия кислорода с анодными материалами, карбонизации щелочного электролита и учета влияния влажности воздуха на параметры ХИТ.

К настоящему времени изучены ХИТ с анодами, приведенными в табл.1. Некоторые из них нашли практическое применение. Все ХИТ с воздушными электродами можно подразделить на первичные, механически и электрически перезаряжаемые элементы. Учитывая, что характеристики этих ХИТ в значительной мере зависят от поведения и параметров

электронной реакции до воды или гидроксид-ионов и по двухэлектронной реакции до пероксида водорода. Большинство исследователей считают, что четырехэлектронная реакция восстановления кислорода возможна, если при его адсорбции происходит разрыв связей в молекуле кислорода:



Адсорбированный кислород затем восстанавливается, например по уравнению



Реакция (6) может протекать по ступеням.

На пирографите, активированном угле и некоторых других катализаторах разрыва связи в молекуле кислорода не происходит из-за относительно невысокой энергии адсорбции на них кислорода. Процесс в этом случае протекает через присоединение электрона к адсорбированной молекуле кислорода, которое обычно лимитирует весь процесс восстановления кислорода.

Катализаторы кислородного электрода ускоряют либо стадию адсорбции, либо стадию восстановления адсорбированных частиц, либо разложение пероксида водорода. Каталитическую активность проявляют металлы платиновой группы, серебро, оксиды некоторых металлов (табл. 2).

Таблица 2

Плотности тока обмена J_0 (A/m^2) восстановления кислорода в 1 М КОН при 298 К

Катализатор	J_0	Источник
Pt	$1 \cdot 10^{-6}$	[11]
Rh	$3 \cdot 10^{-7} - 3 \cdot 10^{-8}$	[2]
Ir	$1 \cdot 10^{-7}$	[2]
Ag	$8 \cdot 10^{-5}$	[2]
La_xMnO_3	10^{-2}	[2]
MnO_2	$2 \cdot 10^{-3}$	[2]
Графит (1М NaOH)	10^{-9}	[12]

Видно, что плотности тока обмена реакции на платиновых металлах относительно невелики (на 3-6 порядков меньше токов обмена водородного электрода [2]). Более высокую активность имеют серебро, оксиды марганца и перовскиты (см. табл. 2). Уже давно применяются в качестве катализаторов восстановления кислорода активированные угли, характеризующиеся несколько меньшей активностью по сравнению с платиновыми металлами, но имеющие высокую удельную площадь поверхности, что позволяет получать технически приемлемые токи в источниках тока. Кроме приведенных в табл. 2 катализаторов к настоящему времени предложены многие другие активные катализаторы: оксиды никеля, например ($\text{NiO} + \text{Li}_2\text{O}$), кобальта (Co_2O_3), шпинели (NiCo_2O_4 , MnCo_2O_4 , CoAl_2O_4), перовскиты (LaCoO_3 , $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ и др.), макроциклические комплексы, их полимеры и пиррополимеры [1-3, 9, 13, 14].

Восстановление кислорода можно ускорить, применив электроды с высокоразвитой поверхностью, например пористые электроды [1, 2, 15], состоящие обычно из катализатора, гидрофобизатора (фторопласта) и токопроводящего компонента. Кинетика электродных процессов на пористых электродах осложнена процессами переноса заряда и вещества в порах и получила название макрокинетики электродных процессов. Из анализа уравнений, описывающих макрокинетику на пористых газодиффузионных электродах и соответственно на кислородном пористом электроде [15, 16], можно сделать некоторые выводы:

1) кривая зависимости габаритной плотности тока от массовой доли фторопласта, пористости катализатора и фторопласта проходит через максимум, эксперименты подтверждают эти закономерности;

2) габаритная плотность тока возрастает с уменьшением размера частиц катализатора и фторопласта, зависит от концентрации электролита, влияющей на электропроводность, растворимость и коэффициент диффузии кислорода;

3) габаритная плотность тока возрастает с повышением температуры, так как при этом увеличиваются константа скорости реакции, электропроводность электролита и коэффициент диффузии кислорода;

4) зависимость габаритной плотности тока от потенциала электрода определяется не только микрокинетическим (тафелевским) коэффициентом наклона, но и соотношением кинетических и транспортных коэффициентов, а также толщиной электрода; эффективный коэффициент наклона поляризационной кривой $b_{\text{эф}}$ может изменяться от b до $4b$ в зависимости от типа контроля процесса и толщины электрода;

5) характерная длина процесса L определяется соотношением констант скоростей процессов переноса и реакций, электрод может быть равнодоступен при кинетическом режиме процесса и при превышении соотношения характерной длины процесса к толщине электрода в 4-5 раз.

Парциальное давление кислорода в воздухе почти в 5 раз ниже давления воздуха. Из-за наличия инертного компонента (азота) меняется механизм переноса активного компонента в газовой фазе [17]. При использовании кислорода перенос его в газовой фазе осуществляется в основном за счет стефановского потока, возникающего вследствие снижения давления в зоне реакции из-за потребления реагента. Поэтому транспорт кислорода в диффузионном слое электрода и в порах гидрофобизатора не лимитирует восстановление кислорода. При наличии инертных компонентов стефановский поток подавляется, так как из-за диффузии инертного компонента в зону реакции перепад давления в газовой фазе практически отсутствует. Поэтому концентрация кислорода в зоне реакции значительно меньше концентрации его

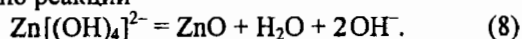
в воздухе. Это приводит к снижению скорости процесса на воздушном электроде.

Первичные воздушно-цинковые ХИТ

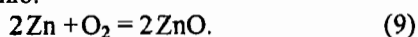
Токообразующую реакцию в воздушно-цинковых ХИТ в начале разряда можно представить следующим уравнением:



По мере накопления цинкат-ионов они диссоциируют по реакции

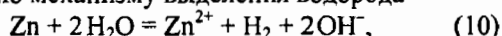


Соответственно меняется токообразующая реакция (7) на реакцию:



Для поступления воздуха в ХИТ крышка элемента имеет специальное "дыхательное" отверстие. Вследствие замены расходуемых оксидов металлов на кислород воздуха увеличивается доля объема и массы цинка в общей массе ХИТ и соответственно растет емкость и энергия ХИТ. Напряжение элементов в значительной мере зависит от потенциала воздушного элемента, который при постоянной температуре и постоянной скорости поступления воздуха остается постоянным, поэтому напряжение ХИТ при разряде практически не изменяется.

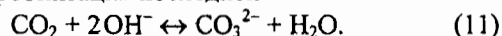
Однако при разработке воздушно-цинковых ХИТ возникают сложности из-за относительно высокой поляризации катодов, коррозии и пассивации цинка, старения электролита и воздействия CO_2 и влаги на поведение ХИТ. Как указывалось ранее, поляризацию воздушного электрода снижают применением катализаторов (обычно активированного угля и диоксида марганца) и пористых электродов с высокоразвитой поверхностью. Коррозия цинка протекает как по механизму выделения водорода



так и по механизму взаимодействия с кислородом (реакции (7) и (9)). Для снижения скорости коррозии применяют цинк высокой чистоты, к которому добавляют небольшие количества свинца или другого металла, имеющего высокое перенапряжение водорода, в электролит вводят ингибиторы коррозии.

Пассивация цинка вызывается образованием на его поверхности пассивных оксидных пленок при повышенной плотности тока. На пассивацию оказывает влияние переход гидроксида цинка из активной в малоактивную форму (старение раствора и гидроксида). Пассивацию предотвращают снижением истинной плотности тока путем применения порошковых цинковых анодов.

При контакте воздуха с раствором щелочи происходит карбонизация последней



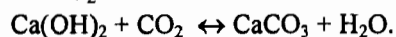
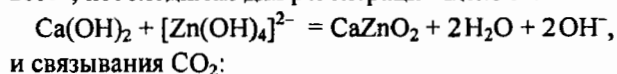
На характеристики воздушно-цинковых ХИТ влияет влажность воздуха. При низкой влажности происходит испарение воды из электролита, пересушка катодов и постепенное разрушение элементов. При высокой влажности имеет место разбавление

электролита, затопление газовых пор катодов и соответственно ухудшение параметров элементов. Для предупреждения воздействия компонентов воздуха на элементы "дыхательные" отверстия заклеиваются пленками на время хранения элементов до их включения под нагрузку.

Большое влияние на характеристики этих ХИТ оказывает скорость поступления воздуха в элементы, которая в первую очередь определяется размерами "дыхательных" отверстий. При высокой скорости поступления воздуха в элементы увеличивается ток и мощность, но снижается срок службы ХИТ. Поэтому для каждого типа и размера ХИТ может существовать оптимальная скорость подвода воздуха.

К настоящему времени разработаны и производятся воздушно-цинковые призматические и дисковые ХИТ. Призматические ХИТ емкостью от 30 до 3300 А·ч выпускаются в виде готовых к употреблению и резервных (водоактивируемых) [1, 18, 19]. Они применяются в системах сигнализации на железных дорогах, навигационных буйках, в сейсмической телеметрии и системах связи.

Призматические ХИТ имеют монолитные цинковые аноды, блочные или карманные угольные катоды и раствор щелочи. На дне сосуда имеется известь, необходимая для регенерации щелочи:



Резервные ХИТ содержат сухую щелочь, герметизируются до эксплуатации и активируются путем заливки водой. Призматические ХИТ со свободным электролитом выпускаются в виде элементов с напряжением 1.0 - 1.3 В и батарей с напряжением от 2.5 до 7 В, имеют удельную энергию 200 - 250 Вт·ч/кг и 230 - 300 Вт·ч/л. Более высокие характеристики имеют ХИТ с гелеобразным электролитом и анодами из порошкообразного цинка (250-290 Вт·ч/кг и 330-340 Вт·ч/л).

Малогабаритные портативные ХИТ выпускаются в пуговичном и призматическом вариантах [18-21]. Они состоят из анодов с порошкообразным цинком, сепаратора с электролитом, тонкого углеродистого катода с катализатором (обычно MnO_2), гидрофобной (гидрозащитной) фторопластовой пористой пленки для подвода воздуха к катоду и воздухо-распределительной мембраны. Воздух поступает в ХИТ через отверстие в крышке, которое закрыто пленкой до начала работы ХИТ.

К достоинствам этих ХИТ следует отнести постоянство разрядного напряжения. Срок службы ХИТ определяется запасом цинка и составляет 2-3 месяца. Удельная энергия этих ХИТ лежит в пределах 200-400 Вт·ч/кг и 400-800 Вт·ч/л. Напряжение и емкость ХИТ снижаются с увеличением нагрузки, особенно выше нормированного тока $j > 0,015 \text{ А/см}^2$. Предельный нормированный ток (0.02 - 0.07 А/см^2) зависит от скорости подвода воздуха и снижается с

увеличением емкости. Отсюда следует, что путем ускорения подвода воздуха при регулировании его влажности можно увеличить мощность ХИТ. Пуговичные ХИТ емкостью 50-500 мА·ч применяются в слуховых аппаратах различного типа. Некоторые из них разработаны в Московском энергетическом институте (МЭИ) [20-21] и выпускаются АО "Энергия" (г. Елецк). Как следует из табл. 3, они превосходят по емкости другие первичные ХИТ и имеют меньшую стоимость.

Таблица 3

Сравнение характеристик первичных ХИТ PR-44 (типоразмер 675) (диаметр 11.6 мм, высота 5.4 мм) разных систем [20]

Параметры	Воздух-Zn	MnO ₂ -Zn	HgO-Zn	AgO-Zn	CuO-Li
U _{ном} , В	1.2	1.2	1.27	1.45	1.45
C, мА·ч	450	110	200	160	290
W, мВт·ч	540	130	260	270	290
Относительная стоимость	1	0.7	1.8	3.5	5.0

Исследования показывают, что при сравнении с другими ХИТ, включая Ni-Cd аккумуляторы, воздушно-цинковые ХИТ благодаря постоянному разрядному напряжению наиболее совместимы по медицинским показателям со слуховыми аппаратами.

Пуговичные ХИТ с более высокой емкостью и призматические портативные ХИТ емкостью 30-200 А·ч находят применение в пейджерах, портативных зарядных устройствах, ноутбуках и коммуникационных системах. Высокие удельные параметры, экологическая совместимость и невысокая стоимость открывают дальнейшие перспективы для широкого применения воздушно-цинковых ХИТ.

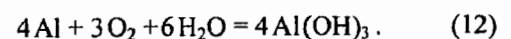
Механически перезаряжаемые ХИТ

Для увеличения срока службы и удельной энергии ХИТ их аноды могут механически заменяться. Предложено несколько вариантов воздушно-цинковых ХИТ с механически заменяемыми анодами [1, 18, 22, 23]. В 90-х годах израильская фирма "Electric Fuel" разработала ХИТ мощностью от 4 до 30 кВт (с пиковой мощностью до 74 кВт), удельной мощностью 40-45 Вт/кг, энергоемкостью от 18 до 150 кВт·ч и удельной энергией 180 Вт·ч/кг и 220 Вт·ч/л. Элементы состоят из кассетных анодов, содержащих порошкообразный цинк, раствор электролита, рамкотокоотводы и сепараторы (конверты), с двух сторон анодов находятся воздушные электроды, содержащие активный катализатор восстановления кислорода. Номинальное напряжение элементов в батарее при токе разряда C/5 составляет 1.16 В. Основной причиной потери напряжения является поляризация воздушного электрода. После расхода цинка аноды регенерируются на специальной станции. Фирма уже создала несколько таких станций. По расчетам авто-

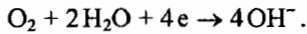
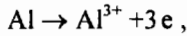
ров эффективный КПД с учетом расхода энергии на регенерацию цинка составляет 52%, а стоимость батареи – 75-125 \$/кВт·ч. Данная батарея разрабатывается для электромобиля и других транспортных систем. В настоящее время эти ХИТ проходят испытания на нескольких типах электромобилей. К их недостаткам следует отнести необходимость создания сети станций для замены и регенерации анодов и электролита. Кроме того, они имеют относительно невысокую удельную мощность и требуют очистки воздуха от CO₂.

Более высокую по сравнению с цинком удельную емкость имеет алюминий. Алюминий довольно распространенный на Земле металл. Поэтому, начиная с 70-х годов, проявляется большой интерес к воздушно-алюминиевым ХИТ [18, 24-27]. Анодное растворение алюминия осложняется его пассивацией в нейтральных средах (в области pH 5-10) и коррозией, особенно в щелочных и кислых растворах. В нейтральных средах растворение алюминия активируется ионами хлора, что позволяет использовать солевые хлоридные электролиты. Коррозию алюминия в щелочных и нейтральных средах удается существенно замедлить легированием его небольшими количествами (сотые доли процента) галлия, индия, свинца, олова и других тяжелых металлов. В настоящее время разрабатываются ХИТ в основном с щелочными и солевыми электролитами. Как показали наши исследования и работы других авторов, элементы с щелочным электролитом, легированными анодами и воздушными электродами, активируемые серебром и другими активными катализаторами, могут работать длительное время при комнатной температуре, плотности тока 100 мА/см² и напряжении 1.2-1.1 В. В США создано несколько типов воздушно-алюминиевых ХИТ с щелочным электролитом для замены автономных дизельных или бензиновых генераторов мощностью 120 Вт и для электромобиля с энергоемкостью 190 кВт·ч [18]. Российская фирма "Альтен" разработала воздушно-алюминиевый ХИТ мощностью 7 кВт, предназначенный для электромобиля и имеющий удельные энергию до 200 Вт·ч/кг и мощность до 60 Вт/кг. Несмотря на высокие электрические характеристики и относительно невысокую стоимость, этот тип воздушно-металлических ХИТ не нашел широкого применения, что обусловлено его недостатками: сложностью обслуживания, в том числе сбора продуктов реакции – гидроксидов алюминия, низким КПД (38% без учета расхода энергии на регенерацию алюминия), относительно невысокой удельной мощностью.

Более простым в обслуживании и дешевым является воздушно-алюминиевый ХИТ с солевым электролитом (раствором NaCl) [18, 20, 21, 25, 26]. Токообразующую реакцию можно представить в следующем виде:



На аноде идет растворение алюминия, на катоде – восстановление O_2 :



Кроме того, алюминий подвергается коррозии:



Скорость коррозии алюминия в солевом растворе значительно меньше, чем в щелочном, и снижается при легировании его небольшими добавками галлия, олова и свинца (до 10^{-6} мм/ч). Тем не менее, полностью предотвратить коррозию, особенно при работе ХИТ, не удается.

Реальные процессы, протекающие в ХИТ, значительно сложнее реакций (12),(13). Ион алюминия гидролизуется, что приводит к подкислению прианодного пространства. В анодном растворе алюминия участвуют ионы хлора. Активация алюминия хлор-ионами и подкисление прианодного пространства снижают анодную поляризацию. С другой стороны, образование оксидной пленки на алюминии приводит к росту анодной поляризации. Вследствие восстановления кислорода происходит подщелачивание прикатодного пространства, что приводит к образованию комплексов, например $[Al(OH)_4]^-$. В растворе электролита наряду с указанными продуктами могут существовать более сложные соединения, например $[Al(OH)_x Cl_y]^-$, $[Al_n(OH)_m(H_2O)_l Cl_l]^z$. С увеличением концентрации ионов хлора должна расти его доля, уменьшаться доля гидроксид-ионов в составе комплексов и возрастать концентрация гидроксид-ионов в растворе и pH раствора, что и было подтверждено в наших экспериментах [26]. Продукты реакции находятся в коллоидном состоянии, причем золь по мере накопления продуктов реакции переходит в гель. Гелеобразование затрудняет замену электролита. Неперемешиваемый раствор (при концентрации NaCl 12-15%) позволяет получить электричество в количестве до 100 А·ч/л, а при интенсивном перемешивании эта цифра может быть удвоена.

В МЭИ разработаны портативные воздушно-алюминиевые ХИТ мощностью до 300 Вт. В качестве воздушных применяются двухслойные электроды толщиной 1-1.2 мм. Диффузионный слой состоит из гидрофобизатора (на основе суспензии фторопласта), сажи и металлической сетки, активный слой содержит активированный уголь и фторопласт. В пределах плотностей тока от 2 до 25 mA/cm^2 и при 298 К зависимость потенциала электрода (по Н-шкале) E от габаритной плотности тока J_r описывается уравнением Тафеля:

$$E = 0.03 - 0.18 \lg J_r.$$

Электролитом служит 15%-ный раствор NaCl. Зависимость напряжения от концентрации соли проходит через максимум при этой концентрации, что обусловлено в основном влиянием концентрации соли на анодную поляризацию. Эта концентрация электролита была выбрана как рабочая в ХИТ. Зави-

симость напряжения ХИТ от плотности тока в пределах 1-25 mA/cm^2 при 298 К выражается уравнением

$$U = 1.5 - 0.25 \lg J_r.$$

Разрядное напряжение при плотностях тока до 20 mA/cm^2 и 293-298 К практически не изменяется до истощения раствора. Коэффициент использования алюминия (фарадеевский коэффициент) лежит в пределах 80-90%. Созданы ХИТ с емкостью 50-1000 А·ч (при многократной смене анодов через каждые 50-100 часов работы и раствора через 6-8 часов работы). Удельная энергия ХИТ составляет 80-150 Вт·ч/кг (без смены анодов) и 200-400 Вт·ч/кг (при смене анодов). При наличии теплозащитного кожуха они могут работать при низких температурах окружающей среды (238 К и ниже). Удельная стоимость ХИТ лежит в пределах 100-120 \$/кВт·ч. Основные области применения воздушно-алюминиевых ХИТ: светильники, фонари, переносные радиоприемники и телевизоры, электробритвы, дрели, холодильники, зарядные устройства, аварийные и резервные системы, устройства освещения ограждений и барж, навигационные устройства. В табл. 4 приведены параметры некоторых ХИТ, собираемых из модулей.

Таблица 4

Параметры некоторых воздушно-алюминиевых ХИТ

Напряжение, U_{pu} ($U_{разр}$), В	Размеры, см	Масса без электролита, кг	Применение
3.7 (2.4)	14x8x13	0,5 (с кожухом)	Светильник, 1,9 Вт
6.1 (4.0)	10x10x10	0,4	Фонарь, 4 Вт
9.1 (7.0)	16x12x10	0.9	Люминесц. светильник, 7 Вт
12.2 (8.0)	20x10x10	0.8	Магнитола, 12 Вт
18.3 (12.0)	30x10x10	1.2	Портативный телевизор, 12 Вт

В МЭИ были также разработаны ХИТ, использующие морскую воду.

Для дальнейшего улучшения параметров воздушно-алюминиевых ХИТ с соевым электролитом необходима оптимизация структуры пористых воздушных электродов, введение недорогих и эффективных катализаторов, оптимизация состава и технологии получения анодов, введение флокулянтов для ускорения коагуляции геля, перемешивание электролита.

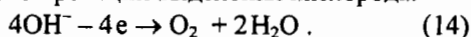
Созданы также воздушно-магниевые ХИТ, параметры которых близки к параметрам ХИТ с алюминиевыми анодами [18, 27].

Электрически перезаряжаемые ХИТ

Большой интерес вызывает разработка электрически перезаряжаемых ХИТ с воздушными электродами. Для создания таких ХИТ с приемлемыми характеристиками было необходимо решить много проблем и прежде всего разработать активные и стабильные перезаряжаемые воздушные электроды, по-

высить ресурс анодов, удельную мощность и КПД ХИТ. Наиболее сложная – первая задача.

Лимитирующие стадии и кинетика прямой реакции восстановления кислорода (1) отличаются от таковых обратной реакции выделения кислорода:



Соответственно катализаторы прямой реакции могут оказаться неактивными в обратной реакции. Реакцию (14) ускоряют никель и некоторые оксиды (MnO_2 , RuO_2 - TiO_2 , IrO_2 , RhO_3). Реакция (14) протекает при высоких анодных потенциалах, при которых многие катализаторы и их носители неустойчивы. В качестве устойчивых носителей обратимого воздушного электрода могут служить графитизированная ткань, термообработанная при высоких температурах сажа и никель. Предложены три подхода к решению проблемы катализатора: применение бифункционального катализатора (для реакций (1) и (14)), композиции из двух катализаторов в одном слое и двух катализаторов в разных слоях электрода. В качестве бифункциональных предложено несколько катализаторов: серебро, оксиды иридия и родия [23], бронза- $\text{Na}_x\text{Pt}_3\text{O}_4$ [28], пирохлоры – $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ ($\text{A} = \text{Pb}, \text{Bi}; \text{B} = \text{Ru}, \text{Ir}$) [29], перовскиты – ABO_3 ($\text{A} = \text{La}, \text{Ca}; \text{B} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{MnO}_2$) [23, 30], пирополимеры [31, 32], NiO_xCoO_x . Сравнительные данные по активностям некоторых из них приведены в табл. 5.

Таблица 5

Разность потенциалов выделения кислорода и восстановления его из воздуха при плотности тока 100 mA/cm^2 при 298 К на различных катализаторах [23, 28-39]

Катализатор	ΔE , мВ
$\text{Pb}_2\text{Ru}_{1,42}\text{Pb}_{0,58}\text{O}_7$	392
$\text{Na}_x\text{Pt}_3\text{O}_4$	532
$\text{Pb}_2\text{Ir}_{2-x}\text{Pb}_x\text{O}_7$	557
RhO_3	587
Ni-MnO_2	900
LaNiO_3	620
$\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{CoO}_3$	637
Электрод с Ag	910
Электрод с ПП*	950
NiO-CoO	1200

Видно, что большинство бифункциональных катализаторов содержат платиновые металлы. В МЭИ [31, 32] разработан двухслойный пористый гидрофобизированный воздушный электрод, не содержащий платиновых катализаторов и способный циклироваться. Первоначально бифункциональным катализатором служил пиролизированный макроцикл кобальта – пирополимер (ПП*, см. табл. 5), созданный в ИНЭОС РАН и Ивановском государственном химико-технологическом университете. Дальнейшие работы показали, что более высокую активность и стабильность имеет

трехслойный электрод с никелевым слоем, активным в реакции выделения кислорода, средним слоем с катализатором восстановления кислорода (диоксидом марганца, перовскитом или пирополимером) и диффузионным слоем для подвода воздуха. Разность потенциалов выделения кислорода и восстановления кислорода воздуха на таких электродах составляла 700-800 мВ. Хаас с сотрудниками создали перезаряжаемый воздушный электрод с бифункциональным катализатором $\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{CoO}_3$ [30]. Разность потенциалов выделения кислорода и восстановления кислорода на этом электроде при плотности тока 100 mA/cm^2 была 900-950 мВ. В качестве анодов в паре с воздушными электродами применялись железо, цинк, а в последнее время – металлогидриды.

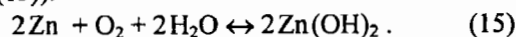
Воздушно-железные ХИТ разрабатывали шведская национальная корпорация развития [33], фирмы Вестингауз (США) [34] и Сименс (ФРГ) [34]. Все они использовали воздушный электрод с серебряным катализатором на никелевой [33] и углеродистой [34] основах. Фирма Сименс применяла двухслойный (соответственно из никеля и сажи) электрод. Отрицательным служил электрод, изготовленный из чистого дисперсного железного порошка. Параметры ХИТ приведены в табл. 6. Как видно, ХИТ имеют высокую удельную энергию и приемлемый ресурс. Стоимость их оценивается порядка $150 \text{ \$/кВт}\cdot\text{ч}$. Однако воздушно-железные ХИТ имеют низкие удельную мощность и КПД (ниже 50%), которые заметно снижаются при температурах ниже 273 К.

Таблица 6

Параметры электрически перезаряжаемых ХИТ

Анод	$U_{\text{раз}}$, В	Энергоемкость, Вт·ч	Удельная энергия, Вт·ч/кг	Удельная мощность, Вт/кг	Ресурс, циклы (ч)	Источник
Fe	1.0-0.9	30000	70-80	20	1000	[33]
Fe	1.0-0.9	40000	75-100	20	500	[34]
Zn	1.2-0.9	100	130	40	(400)	[18]
Zn	1.3-1.0	120	120	40	(1500)	[18]
Zn	1.3-1.0	15-240	120	60	500	[36,37]
MH_x	0.8-0.7	-	65-100	70	-	[24, 38, 39]

При разработке воздушно-цинковых перезаряжаемых ХИТ наряду с проблемами воздушного электрода возникают серьезные проблемы цинкового электрода (дендритообразование и перемещение активной массы). Эти проблемы удается в значительной мере решить при переходе на вторичный процесс разряда цинка, т.е. через гидроксид и оксид цинка (реакции (9) и (15)):



Для этого используют щелочной раствор, насыщенный ZnO , вводят добавки, снижающие растворимость цинка (KF и K_2CO_3 [35]), добавляют волокна в состав электрода, применяют устойчивые сепараторы. Для снижения скорости коррозии цинка в состав

анода вводят PbO. Фирма AER Energy Resources разработала воздушно-цинковый портативный ХИТ, предназначенный для ноутбуков, емкостью 20 А·ч [18]. К особенностям этого ХИТ можно отнести управление скоростью поступления воздуха (от нулевой до максимальной, соответствующей току пика – 3А). Характеристики ХИТ приведены в табл. 6. Фирма Dreisbach Electromotive разрабатывает ХИТ планарного типа биполярной конструкции, предназначенный для электромотоцикла [18]. Анод готовится из порошкового цинка. Электролит (КОН) содержит загуститель. Для устойчивой работы ХИТ регулируется влажность воздуха и удаляется CO₂ (см. табл. 6).

В Швейцарии [36, 37] разрабатывается воздушно-цинковый ХИТ с анодом на основе порошкового цинка, электролитом, состоящим из раствора КОН, ZnO и KF, и двухслойным воздушным электродом с перовскитовым катализатором на носителе из графитизированной сажи. Параметры ХИТ приведены в табл. 6. Из нее следует, что воздушно-цинковые ХИТ характеризуются высокими значениями удельной энергии, однако их удельная мощность относительно невелика. За последние годы удалось существенно повысить ресурс этих ХИТ. Стоимость ХИТ оценивается в 120-130\$/кВт·ч. К недостаткам ХИТ следует отнести относительно невысокий КПД (40-45%) и чувствительность к перезаряду.

В последние годы проявляется интерес к ХИТ на основе системы воздух-металлгидрид (МН_x) [24, 38, 39]:



В качестве отрицательного используется электрод, содержащий водородсорбирующий интерметаллид, например типа АВ₅. У этого электрода нет недостатков, присущих перезаряжаемому цинковому электроду, однако он склонен к саморазряду, особенно при взаимодействии с кислородом, выделяющимся при заряде ХИТ. Для снижения скорости саморазряда необходимо применять диафрагму, непроницаемую для кислорода. Разработка этих ХИТ находится на стадии создания лабораторных макетов. Напряжение элементов при токе C/5 составляет 0.7-0.8 В при разряде и 1.4-1.5 В при заряде. Макеты испытаны в течение 30-100 циклов. В табл. 6 приведены расчетные данные по удельным параметрам данных ХИТ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработаны и производятся первичные воздушно-цинковые ХИТ, параметры которых значительно превосходят параметры традиционных первичных ХИТ.

Заметные успехи достигнуты в разработке перезаряжаемых ХИТ. Созданы и испытываются на электромотоциклах механически перезаряжаемые воздушно-цинковые ХИТ. Разработаны и производятся небольшими сериями воздушно-алюминиевые механически перезаряжаемые ХИТ с соевым электролитом,

удельная энергия которых достигает 400 Вт·ч/кг. Предложены новые относительно недорогие бифункциональные катализаторы воздушного электрода. Значительно увеличена наработка (до 500 циклов) воздушно-цинковых электрически перезаряжаемых ХИТ. Предложены и изучаются электрически перезаряжаемые ХИТ на основе системы воздух-металлгидрид.

Однако возможности развития ХИТ с воздушными электродами далеко не исчерпаны. Необходимо продолжить исследования воздушных электродов с целью увеличения их активности и ресурса, повышения стабильности подложек воздушных электродов, цинковых перезаряжаемых электродов и алюминиевых анодов, воздушно-металлгидридных ХИТ, оптимизации конструкций и совершенствования технологии ХИТ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Багоцкий В.С., Скундин А.М. Химические источники тока. М.: Энергоиздат, 1981.
2. Коровин Н.В. Электрохимическая энергетика. М.: Энергоатомиздат, 1991.
3. Wiesener K., Garcke J., Schneider W. Electrochem. Stromquellen. Berlin: Akademie Verlag, 1981.
4. Багоцкий В.С., Некрасов Л.Н., Шумилова Н.А. // Успехи химии. 1965. Т.34. С.1697.
5. Hoar J.P. The electrochemistry of oxygen. N.Y.: Interscience Publ., 1968.
6. Tarasevich M.R., Sadovskiy A., Yeager E. // Comprehensive Treatise of Electrochemistry / Eds. V.E.Conway, J.O.M.Bockris. V.7. Chap. 6. N.Y.: Plenum Press, 1983.
7. Дамьянович А., Бард А.Т. // Электрохимия. Прошедшие тридцать и будущие тридцать. М.: Мир, 1982. С.57-85.
8. Кун А.Т. // Электрохимия. Прошедшие тридцать и будущие тридцать. М.: Мир, 1982. С.108.
9. Коровин Н.В., Касаткин Э.В. // Электрохимия. 1993. Т.39. С.448.
10. Iliev I., Gamburzev S., Kaisheva A., Mrha J. // J. Appl. Electrochem. 1975. V.5. P.291.
11. Zinola C.F., Castro Luna A.M., Triaca W.E., Arvia A.J. // Electrochim. Acta. 1994. V.39. P.1627.
12. Perez J., Gonzalez E.R., Ticinelli E.A. // Electrochim. Acta. 1998. V.44. P.1329.
13. Радюшкина К.А., Тарасевич М.Р. // Докл. АН СССР. 1986. Т.288. С.397.
14. Базанов М.И., Силинг С.А., Смирнов Р.П. // Электрохимия. 1996. Т.32. С.1120.
15. Чизмаджев Ю.А., Маркин В.С., Тарасевич М.Р., Чирков Ю.Г. Макрокинетика процессов в пористых средах. М.: Наука, 1971.
16. Коровин Н.В., Лужин В.К. // Электрохимия. 1979. Т.15. С.360.
17. Коровин Н.В., Кичеев А.Г., Лужин В.К. // Электрохимия. 1972. Т.8. С.146.
18. Hamlen R. // Handbook of batteries / Ed. D.Linden. N.Y.: McGraw Hill, 1995. P.38.1-38.45.
19. Bender S.F., Cretzmeyer J.W., Reise T.F. // Handbook of batteries / Ed. D.Linden. McGraw Hill, 1995. P.12.1-12.16.
20. KoroVin N.V. // New promising electrochemical systems for rechargeable batteries / Eds. V.Barsukov, F.Beck. Dordrecht: Kluwer Academic Publisher, 1996. P.171.
21. KoroVin N., Kleimenov B., Agaphonov N., Guryanov M. // Ext. Abstr. 46th ISE Meeting. Xiamen, 1995. P.1-5-12.
22. Koretz B., Harats Y., Goldstein J.R., Korall M. // New promising electrochemical systems for rechargeable batteries / Eds. V.Barsukov, F.Beck. Dordrecht: Kluwer Academic Publisher, 1996. P.143.

23. *Jorissen L., Garche J.* // New promising electrochemical systems for rechargeable batteries / Eds. V.Barsukov, F.Beck. Dordrecht: Kluwer Academic Publisher, 1996. P.159.
24. *Коровин Н.В.* Новые химические источники тока. М.: Энергия, 1978.
25. *Korovin N.V., Kleimenov B.V., Dyachkov E.V., Voligova I.V.* // Ext. Abstr. Joint Intern. Meeting ES and ISE. Paris, 1997. P.288.
26. *Волигова И.В., Коровин Н.В., Клейменов Б.В., Дьячков Е.В.* // Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики: Материалы IV Междунар. конф. Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 1999. С.169.
27. *Бычковский С.К., Кассюра В.П., Самойлова Л.А.* // Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики: Материалы IV Междунар. конф. Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 1999. С.162.
28. *Swette L., Kackley N., McCarty S.A.* // J. Power Sources. 1991. V.36. P.323.
29. *Horowitz H.S., Longo J.M., Horowitz H.H.* // J. Electrochem. Soc. 1983. V.130. P.1851.
30. *Muller S., Striebel K., Haas O.* // Electrochim. Acta. 1994. V.39. P.1661.
31. *Korovin N.V., Voligova I.V., Kleimenov B.V.* // Ext. Abstr. 50th ISE Meeting. Italy, Pavia, 1999. P.1.19.
32. *Волигова И.В. и др.* // Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики: Материалы IV Междунар. конф. Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 1999. С.166.
33. *Carlsson L., Ojefors L.* // J. Electrochem. Soc. 1980. V.127. P.525.
34. *Jackovitz J.F., Bayles G.A.* // Handbook of batteries / Ed. D.Linden. N.Y.: McGraw Hill, 1995. P.30.1-30.24.
35. *Adler T.C., McLarnon F.R., Cairns E.J.* // J. Electrochem. Soc. 1993. V.140. P.289.
36. *Schlatter C., Cominellis Ch., Muller S., Haas O.* // Chimia. 1995. V.49. P.27.
37. *Muller S., Holzer F., Haas O.* // Batteries for portable application and electric vehicles / Eds. C.F.Holmes, A.R.Landgrebe. Pennington: Electrochem. Soc., 1997. P.859.
38. *Gamburtzev S. et al.* // Batteries for portable application and electric vehicles / Ed. C.F. Holmes, A.R. Landgrebe. Pennington: Electrochem. Soc., 1997. P.726.
39. *Волигова И.В., Ермакова М.Н., Клейменов Б.В., Коровин Н.В.* // Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики: Материалы IV Междунар. конф. Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 1999. С.165.

УДК. 541.13

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ РАЗРАБОТКИ ВОЗДУШНО-МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА С КАТАЛИЗАТОРОМ НА ОСНОВЕ ПОЛИАНИЛИНА

В.З.Барсуков, В.Г.Хоменко, С.В.Чивиков, П.А.Антоненко*

Киевский государственный университет технологий и дизайна, Украина

**Украинский государственный химико-технологический университет, Днепрпетровск*

Поступила в редакцию 25.05.2000 г.

Исследована возможность использования полианилина (ПАН) в качестве катализатора восстановления кислорода в воздушно-металлических источниках тока с анодами на основе Zn, Al и Mg. Полученные характеристики ХИТ систем "O₂(ПАН)-Zn" и "O₂(ПАН)-Mg" позволяют считать их перспективными для замены существующих марганцево-цинковых и воздушно-металлических ХИТ в некоторых областях практического применения.

The possibility for using of polyaniline (PAN) is investigated as the catalyst for oxygen reduction in Air - Metal batteries with Zn, Al and Mg anodes. The achieved characteristics of systems "O₂ (PAN) -Zn" and "O₂ (PAN)-Mg" allow one to consider their as the perspective systems for substitution of existing MnO₂-Zn and air - metal batteries in some fields of practical application.

ВВЕДЕНИЕ

Электронно-проводящие полимеры (ЭПП), которые в литературе называют еще "органическими металлами", привлекают большое внимание исследователей, что связано с их разнообразными физико-химическими свойствами и перспективами практического применения. К числу наиболее стабильных и доступных полимеров относится полианилин (ПАН).

В работах [1, 2] сообщалось о возможности применения ПАН в качестве катализатора восстановления кислорода в кислых и нейтральных средах. Использование кислорода воздуха как активного вещества для положительных электродов химических источников тока (ХИТ) с таким катализатором позволяет создать электрохимические системы с достаточно большим сроком службы и удельной энергией. В связи с этим основное внимание в данной работе уделено разработке пригодных для широкого практического использования композитных электродов с воздушной деполяризацией (ВД) на основе ПАН и исследованию макетов различных вариантов воздушно-металлических систем, в которых в качестве отрицательного электрода использовали Zn, Al и Mg.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Разработку электродов ВД на основе ПАН можно считать конкурентоспособной из-за целого ряда достоинств полимера:

- а) относительно низкой стоимости ПАН и его исходного мономера – анилина;
- б) технологической простоте получения ПАН;
- в) небольшой плотности ПАН, позволяющей создать легкий катод, благодаря которому ХИТ может обладать высокой удельной емкостью и энергией;

г) высокой химической и электрохимической стабильности ПАН, которая создает предпосылки для создания электродов ВД с длительным сроком службы и хранения.

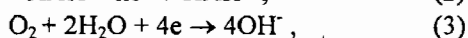
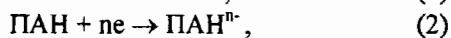
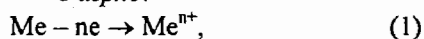
Электрокаталитическое восстановление кислорода на ПАН протекает в кислых и нейтральных средах [1, 2]. Это позволяет при создании воздушно-металлических ХИТ заведомо отказаться от использования щелочного электролита. Известно, что именно карбонизация щелочного электролита является основной причиной быстрого (в течение нескольких месяцев) выхода из строя стандартных воздушно-металлических ХИТ после приведения их в действие. Несомненно, что характеристики электрода ВД будут сильно зависеть от его эффективной электропроводности, толщины и площади удельной поверхности. В этой связи применение ЭПП особенно перспективно, так как полимер может быть получен в виде тонких проводящих пленок, нанесенных на пористый каркас. Кроме того, в этом случае необходимо отметить возможность достижения больших значений эффективной удельной поверхности полимерного электрода. Следуя [3], проводящий полимер можно рассматривать как "батарею микроэлектродов", реализованных на молекулярном уровне. Каждая элементарная полимерная цепь с чередующимися двойной и одинарной химическими связями (цепь поли-π-сопряжения) может рассматриваться в виде такого единичного микро-электрода.

Особенно важно отметить, что ПАН может быть применен для изготовления перезаряжаемого электрода, способного работать как воздушный катод при разряде и как "протекторный" анод при заряде. Для реализации подобных электродов обычно необходима локализация электрохимических реакций заряда и разряда на различных участках поверхности электрода. Наиболее простой путь – введение в активную массу различных материалов (протекто-

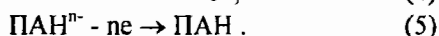
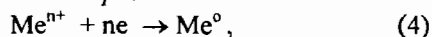
ров), участвующих в реакции заряда и разряда электрода. При этом разряд на электроде ВД должен протекать в основном благодаря реакции восстановления кислорода, а введенные добавки "протектора" должны выполнять роль частично расходуемого вещества. Реакция заряда для такого электрода должна быть локализована на этих добавках.

Роль добавки, удовлетворяющей этим условиям, может выполнять собственно ПАН. Запишем основные (наиболее вероятные) электрохимические реакции в нейтральной среде, которые будут протекать при разряде-заряде металл-воздушного элемента с ПАН в качестве катализатора и "протектора":

Разряд:



Заряд:



Как видно из приведенных реакций, при разряде металл-воздушного ХИТ ПАН участвует в токообразующей реакции одновременно с восстановлением кислорода. При этом устанавливается компримисный потенциал. В зависимости от соотношения величин потенциалов ПАН и восстановления кислорода могут возникнуть два варианта. Первый — потенциал ПАН электрода более электроположителен, или близок к потенциалу восстановления кислорода; при этом повышается разрядное напряжение элемента. Во втором варианте потенциал ПАН электрода электроотрицательнее, чем потенциал электровосстановления кислорода. Второй вариант в принципе также может быть реализован при сообщении ПАН определенного количества электричества. Тем не менее, он не пригоден для воздушных электродов, так как приводит к снижению рабочего напряжения на элементе, и осуществлять его заведомо не целесообразно.

Проанализируем более подробно первый вариант. Потенциал монотонно снижается по мере разряда ПАН электрода. Затем достигается потенциал восстановления кислорода и в дальнейшем электрод ведет себя аналогично обычному воздушному электроду.

Рассмотрим процесс заряда. Здесь возможен только один вариант, при котором реакция на электроде идет с меньшим перенапряжением, чем выделение кислорода. Именно этот вариант реализуется в нашем случае, так как заряд ПАН электрода проходит при очень малом перенапряжении.

Таким образом, существуют теоретические предпосылки для реализации перезаряжаемого ХИТ с электродом ВД на основе ПАН. Количество зарядно-разрядных циклов такого воздушно-металлического ХИТ зависит, с одной стороны, от емкости ПАН, а с другой, — от способности металлического электрода к регенерации.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

ПАН обычно получают либо путем электрохимического окисления на различных электродных материалах, либо путем непосредственного окисления анилина при контакте с химическим окислителем. Электрохимическая полимеризация имеет ряд преимуществ перед химической. Во-первых, продуктом реакции является электроактивная пленка на поверхности электрода, обладающая высокой электропроводностью. Во-вторых, выход по току близок к 100%, что позволяет получать пленку нужной массы и толщины. Наконец, в-третьих, свойства полимерной пленки можно контролировать в процессе ее синтеза. Несмотря на эти достоинства, электрохимический способ получения полимера недостаточно производителен в условиях возможного массового выпуска ХИТ, а также требует высокой степени очистки реактивов. В связи с этим исследования в данной работе были направлены, главным образом, на изучение полимера, полученного химическим путем. За основу была принята методика синтеза ПАН, изложенная в работе [4]. Синтез ПАН проводился в растворах минеральных кислот (серная или соляная), концентрация которых обычно составляла 1 М. Концентрация анилина не превышала 0,5 М. Использовались разнообразные химические окислители (дихромовокислый калий, персульфат аммония, пероксид водорода и т.д.). Количество окислителя не превышало стехиометрическое, так как при избытке наблюдается частичное разрушение полимера. Такой переокисленный ПАН малоприменим для разработки электродов. Полимер извлекали из реакционной среды фильтрованием раствора. Затем осадок промывали и сушили при температуре не более 100°C. Для изготовления электродов применяли измельченный полимер.

Для контроля качества синтезированного материала и оценки его свойств использовали гальваностатические и циклические вольтамперометрические методы исследования. Электрохимические измерения выполнялись в стандартной ячейке по трехэлектродной схеме с использованием хлорсеребряного электрода сравнения и платинового вспомогательного электрода. Измерения проводились на потенциостате ПИ-50-1.1.

Все потенциалы в статье приведены относительно стандартного водородного электрода.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для реализации лабораторной модели циклируемого воздушного электрода были изготовлены экспериментальные ПАН электроды путем напыления частиц полимера на графитовый стержень площадью 0,5 см². Для изготовления этих электродов использовали полимеры, полученные как химическими, так и электрохимическими методами в разных условиях. Результаты выполненных исследований показали, что при определенных условиях хими-

ческого синтеза ПАН можно успешно получить продукт, который имеет электрохимические характеристики на уровне лучших полимерных пленок, полученных электрохимическим способом. Циклические вольтамперные кривые для ПАН, синтезированного химическим путем, имеют тот же характер, что и для ПАН, осажденного электрохимической полимеризацией (рис.1). С учетом этих обстоятельств, а также значительно более высокой производительности химического синтеза, в дальнейшем для электродов ВД использовали ПАН, полученный химической полимеризацией.

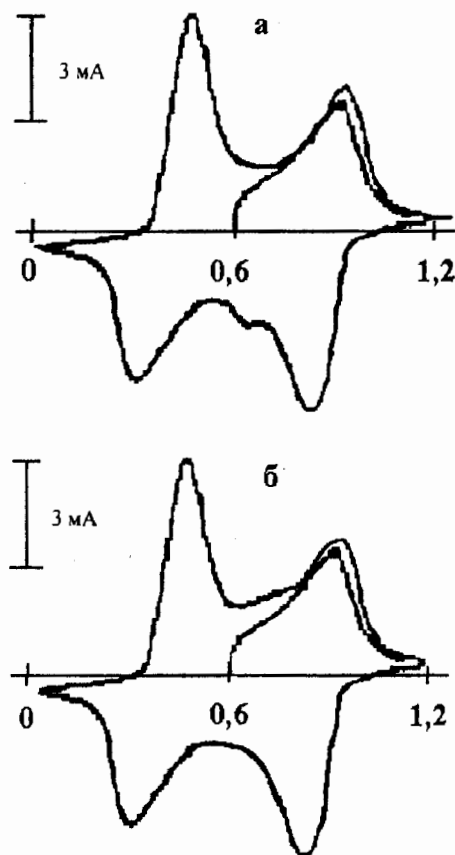


Рис. 1. Циклические вольтамперные кривые на графитовом электроде ($S = 0,5 \text{ см}^2$), покрытом химически (а) и электрохимически (б) синтезированным ПАН. Электролит — 1 М НСl; скорость развертки — 50 мВ/с

На рис. 2 приведены гальваностатические зарядно-разрядные кривые для экспериментального ПАН электрода в различных режимах разряда. Следует отметить, что при разряде электрода относительно малыми значениями тока появляется область устойчивого значения потенциала (кривая 3). Эта область, собственно, и соответствует процессу электровосстановления кислорода на ПАН электроде.

Рассмотрим реакции, которые в принципе могут протекать при восстановлении кислорода в кислых и нейтральных средах, и соответствующие им стандартные и электродные потенциалы [5]:

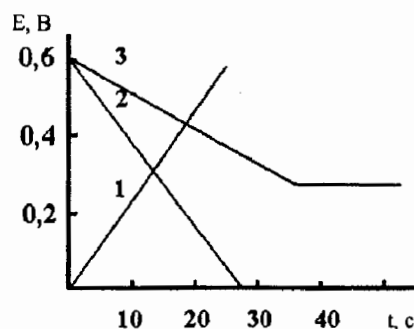
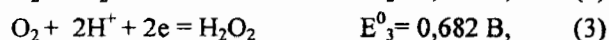


Рис. 2. Гальваностатические зарядно-разрядные кривые ПАН электрода ($S = 0,5 \text{ см}^2$) в 1 М растворе соляной кислоты: 1 — зарядная кривая $I_1 = 2 \text{ мА}$; 2, 3 — разрядные кривые при токах $I_2 = 2 \text{ мА}$ и $I_3 = 0,1 \text{ мА}$ соответственно

Стационарный потенциал ПАН электрода, который устанавливается в 1М растворе соляной кислоты ($\text{pH} \sim 0$), составляет обычно около 0,56 В. Исходя из близких к этой величине значений стандартных потенциалов и учета реальных концентраций растворенного кислорода и пероксида водорода (порядка 10^{-3} М), можно предположить, что электровосстановление кислорода на ПАН электроде протекает с образованием пероксида водорода (реакция (3)). Этот механизм также подтверждается специальными экспериментами по устойчивому окрашиванию проб электролита при введении 0,5 М раствора KI, что является качественной реакцией на пероксид водорода.

Для изучения электрокаталитических свойств ПАН проведены хроноамперометрические исследования экспериментальных электродов в 1М растворе НСl. Эффективность ПАН как катализатора оценивали по значению предельного тока восстановления кислорода. Электрод потенциостатически выдерживали при потенциале 0,6 В, после чего потенциал ступенчато изменяли до 0,0 В и записывали соответствующие хроноамперометрические зависимости в разных условиях. На рис. 3 приведены такие зависимости.

Из экспериментальных данных видно, что ток восстановления кислорода в растворе, обедненном кислородом (кривая 2), имеет относительно невысокие значения в данном диапазоне потенциалов. Когда аналогичный эксперимент был выполнен после насыщения раствора кислородом, наблюдались значительно более высокие значения предельного тока (кривая 3). Наибольшие значения тока на ПАН электроде получены в растворах с непрерывной подачей кислорода к поверхности электрода (кривая 4). Поскольку на графите также возможно электровосстановление кислорода, в качестве базы сравне-

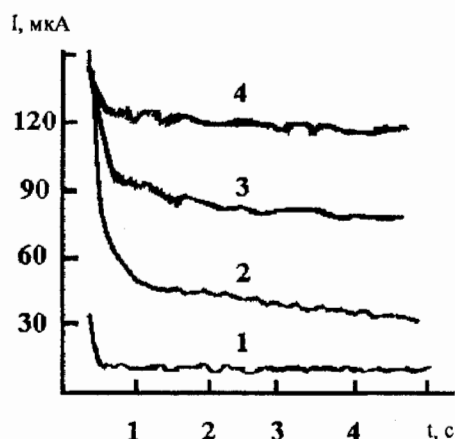


Рис. 3. Хроноамперометрические зависимости графитового электрода ($S = 0,5 \text{ см}^2$) до (1) и после (2, 3, 4) нанесения ПАН катализатора (масса ПАН 0,6 мг) в 1 М растворе HCl, полученные при изменении потенциала от 0,6 В до 0 В. Кривая 2 получена в растворе с низким содержанием кислорода (через раствор был пропущен азот); кривая 3 – в растворе, насыщенном кислородом, кривые 1, 4 – в растворе с непрерывной подачей кислорода к поверхности электрода

ния исследован графитовый электрод до нанесения ПАН в растворе с непрерывным подводом кислорода к электроду. Как и следовало ожидать, восстановление кислорода наблюдается в таком же диапазоне потенциалов, что и на ПАН электроде. В то же время на ПАН электроде восстановление кислорода протекает значительно более активно. Из рис. 3 (кривая 1) видно, что предельный ток электровосстановления кислорода очень невысок для графитового электрода. Таким образом, можно уверенно утверждать, что основной вклад в токообразующий процесс вносит электровосстановление кислорода на ПАН катализаторе.

В работе исследовали также электрокаталитическое восстановление кислорода на электродах с разным количеством нанесенного ПАН. В табл. 1 приведены результаты соответствующего эксперимента. Видно, что наибольший выигрыш в каталитической активности проявляют электроды с относительно небольшой толщиной (массой) нанесенного полимера.

Таблица 1

Предельные токи электровосстановления кислорода на ПАН электроде ($S=0,5 \text{ см}^2$) в 1 М растворе HCl, мкА

Масса ПАН, мг	Емкость ПАН, мкЛ	I_1	I_2	I_3
0,3	52	13	72	108
0,6	108	27	89	125
0,9	164	31	97	141
1,2	193	33	103	154
1,5	240	37	106	159
2,0	341	39	107	162

Примечание. I_1 – в обедненном по кислороду; I_2 – в растворе, насыщенном кислородом; I_3 – в растворе с подачей кислорода к поверхности электрода.

При увеличении содержания ПАН свыше 1,2 мг скорость электровосстановления кислорода существенно не меняется. В связи с этим для создания эффективных электродов ВД необходимо конструировать электроды с относительно небольшой толщиной полимера, но в то же время электрод должен обладать большой удельной поверхностью.

Одним из возможных решений поставленной задачи может быть разработка композитных материалов на основе ПАН и терморасширенного графита с развитой внутренней поверхностью. Были получены такие материалы с содержанием графита в композите в пределах от 10 до 70%.

Разработанные электроды были применены для изготовления и испытания макетов воздушно-металлических ХИТ. В работе изучали прежде всего возможность создания малогабаритного первичного ХИТ с большим сроком службы, поскольку большинство выпускаемых ХИТ данного типа имеют срок эксплуатации несколько месяцев. Например, по данным фирмы Duracell Inc., Bethel, Conn. срок эксплуатации воздушно-цинковых ХИТ типа DA230, DA675 составляет два месяца.

Для проверки рассмотренных предпосылок и оценки практических возможностей был реализован воздушно-цинковый ХИТ в стандартном цилиндрическом типоразмере «AAA» с использованием цинкового стаканчика от соответствующего марганцево-цинкового элемента. В таком исполнении MnO_2 электрод был заменен на значительно более лёгкий воздушный электрод с ПАН катализатором, полученным химическим способом. Характеристики рассматриваемого воздушно-металлического элемента в значительной мере зависят от состава электролита. Одним из основных ограничений в этом случае может быть испарение воды, которое приводит к высушиванию электролита и постепенной потере работоспособности системы. Эта проблема типична при разработке воздушно-металлических элементов, так как данные электрохимические системы должны быть открыты для свободного доступа кислорода воздуха. Одним из вариантов решения проблемы испарения воды может быть применение гигроскопических солей для приготовления электролита. С этой целью мы детально исследовали равновесие растворов хлористого цинка с атмосферной влагой. Результаты экспериментов показали, что 40-60%-ные растворы хлористого цинка находятся в достаточно устойчивом динамическом равновесии с атмосферной влагой при средней влажности воздуха 60-80% в широком температурном диапазоне. Вместе с тем следует отметить, что минимальное значение удельного сопротивления раствора хлористого цинка находится в диапазоне концентраций от 20 до 40%. Поэтому в качестве оптимального «компромисса» между электропроводностью и устойчивостью к испарению обычно выбирали 40-45% ZnCl_2 .

Таблица 2

Сравнительная характеристика разработанных воздушно-металлических ХИТ и стандартного щелочного марганцево-цинкового элемента

Характеристики ХИТ	O ₂ (ПАН)Zn	O ₂ (ПАН)Mg	O ₂ (ПАН)Al	MnO ₂ -Zn
Разрядная емкость, мА·ч	420	340	310	380
Удельная энергия, Вт·ч/кг	140	200	126	45
Масса элемента, г	3	2,7	2,7	11,0
Размеры, см (H/d)	4,5/1,0	4,5/1,0	4,5/1,0	4,5/1,0
Напряжение разомкнутой цепи, В	1,2	1,8	1,3	1,5
Разрядное напряжение, В (R нагрузки = 200 Ом)	1,0	1,6	1,1	1,1-1,3
Ток короткого замыкания, А	1,0	1,2	1,0	1,4
Срок службы, лет	5	<1	<0,5	<2
Саморазряд, % в месяц	1,5-2,0	2,0-4,0	3,0-6,0	1,0-3,0
Количество циклов	≥ 50	-	-	-

ХИТ системы «воздух(ПАН)/ZnCl₂/Zn» были реализованы в двух вариантах: как перезаряжаемый и как первичный источники. Перезаряжаемый ХИТ отличался увеличенным содержанием ПАН и электролита по сравнению с первичным вариантом. Источник отдавал минимальную удельную энергию порядка 140 Вт·ч/кг при непрерывном глубоком разряде. Максимальная величина удельной энергии, которую можно устойчиво получать в режиме непрерывного циклирования такого ХИТ, составляла около 20 Вт·ч/кг, причём эта величина в наших макетах ограничивалась емкостью полимерного электрода и зависела от его запаса в источнике.

При использовании сепаратора фирмы "Varta" для свинцово-кислотного аккумулятора было получено 50 глубоких зарядно-разрядных циклов, после чего образовавшиеся дендриты цинка приводили к коротким замыканиям между электродами. Срок службы такого ХИТ, несомненно, может быть увеличен при применении более совершенных сепарационных материалов и порошковых цинковых электродов, что будет препятствовать дендритообразованию в системе.

Основные характеристики разработанных воздушно-цинковых ХИТ с ПАН катализатором приведены в табл. 2 (столбец 2), типичные гальваностатические разрядные кривые – на рис. 4.

Сопоставление разработанных воздушно-цинковых ХИТ со стандартными марганцево-цинковыми элементами в том же типоразмере "AAA" (столбец 5) демонстрирует значительные преимущества разработанных ХИТ как с точки зрения удельной энергии (140 против 45 Вт·ч/кг), так и по сроку службы (5 лет против максимум 2 лет). При этом следует отметить, что энергетические возможности воздушно-цинковой системы не были реализованы полностью.

Как следует из рис. 4, на кривой непрерывного разряда 2 можно выделить участок быстрого сниже-

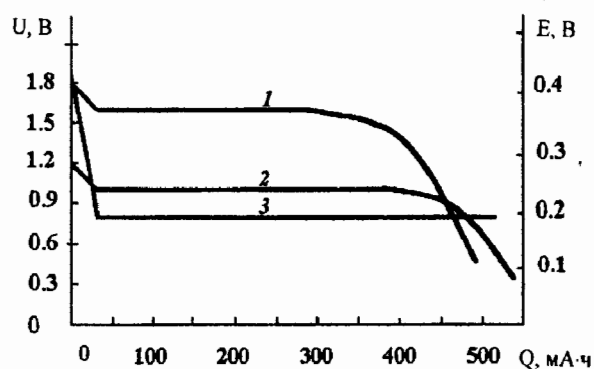


Рис. 4. Разрядные кривые цилиндрических O₂(ПАН)-Mg (1) и O₂(ПАН)-Zn (2) ХИТ; зависимость потенциала ПАН катода ВД в режиме непрерывного разряда (3) (R нагрузки = 200 Ом)

ния напряжения, который связан с собственно разрядом полимерного электрода. Далее наблюдается участок стабильного значения напряжения (ответствующий собственно кислородной деполяризации), после которого происходит постепенное снижение напряжения.

Независимая регистрация потенциала ПАН электрода (кривая 3) во время разряда ХИТ указывает на то, что снижение рабочего напряжения системы связано, в первую очередь, с увеличением внутреннего сопротивления ХИТ, но не с возрастанием поляризации O₂/ПАН электрода. Воздушный электрод с ПАН катализатором демонстрирует идеальную горизонтальную разрядную кривую вплоть до практически полной выработки запаса цинка в элементе (кривая 3).

Наиболее очевидным продуктом разрядной реакции на цинковом электроде в нейтральном или слабокислом электролите должно быть образование Zn(OH)₂ или ZnO. В условиях непрерывного разряда, когда достигается значительное содержание цинка в электролите, в осадок выпадает оксихлорид ZnCl₂·4Zn(OH)₂ [7] на поверхности отрицательного

электрода и в порах сепаратора. По-видимому, именно образование оксихлорида приводит к постепенному увеличению внутреннего сопротивления ХИТ.

Исходя из изложенного, можно определить некоторые дальнейшие пути повышения удельной энергоемкости и срока службы воздушно-цинковых макетов ХИТ с ПАН катализатором:

а) увеличение рабочей поверхности цинкового электрода; это можно осуществить, применив рулонную конструкцию ХИТ или используя порошковый цинковый электрод;

б) использование гидрофобной мембраны [8] в "дыхательных" отверстиях ХИТ, что позволит избежать испарения воды и отказаться от применения концентрированного раствора $ZnCl_2$ в качестве электролита (образование нерастворимых продуктов разряда цинкового электрода более характерно для концентрированных растворов хлористого цинка).

В работе также исследовались характеристики ХИТ с ПАН катализатором и другими анодными материалами (Mg, Al) с целью возможного дальнейшего повышения удельной энергии системы. Использование в качестве анодных материалов магния и алюминия является достаточно перспективным. Во-первых, стандартный потенциал у этих металлов значительно более отрицателен, чем у цинка, что дает возможность увеличить ЭДС элемента при замене в нем цинкового анода. Во-вторых, электрохимический эквивалент этих металлов также значительно ниже, чем у цинка. Наконец, преимуществом этих легких металлов является их более высокая распространенность в земной коре (по сравнению с цинком). По этим соображениям нами были сконструированы макеты воздушно-металлических ХИТ с алюминиевыми и магниевыми анодами.

В элементе с алюминиевым анодом в качестве электролита использовали гигроскопичный раствор $AlCl_3$. Для замедления коррозии и ускорения образования защитной пленки на Al электролит содержал присадку хромат-ионов, являющихся анодными ингибиторами. Основные характеристики данного ХИТ приведены в табл. 2 (столбец 4). Необходимо отметить, что при исследовании возможностей применения алюминия в качестве анодного материала авторы столкнулись со следующими проблемами:

1) резким понижением напряжения элемента при включении его на разряд после периода бездействия;

2) очень высокой поляризацией после включения нагрузки алюминиевого анода (явление отрицательного дифференц-эффекта);

3) значительной коррозией анода, особенно при прерывистых режимах эксплуатации;

4) неравномерностью растворения анода, которая приводит к местному (точечному) его разъеданию.

Все это не позволило реализовать элемент со значительным сроком эксплуатации и с более высоким рабочим напряжением, чем в элементе с цинковым анодом.

Повысить электрические характеристики воздушно-металлической системы удалось, в какой-то мере, за счет применения магниевого анода. В работе был испытан воздушно-магниевый источник тока цилиндрической конструкции, подобный ХИТ с цинковым анодом. Для элементов длительного действия, как показали исследования, наиболее подходящим электролитом является раствор $MgBr_2$.

К основным достоинствам магниевого элемента относится его высокое разрядное напряжение, превышающее примерно на 0,6 В напряжение ХИТ с цинковым анодом, и более высокая удельная энергия (до 200 Вт·ч/кг). Хотя эффективное использование магния в элементе значительно ниже, чем у цинка, однако, вследствие низкого электрохимического эквивалента, фактический весовой расход магния на единицу электричества не превышает 30% от подобной величины для цинка.

Для замедления коррозии Mg в электролит были добавлены различного рода ингибиторы. Однако полностью исключить коррозию анода не удалось, причем коррозия особенно сильно проявлялась при включении элемента на разряд и при увеличении плотности тока. Это прежде всего приводило к резкому снижению срока службы. К недостаткам элемента относится заметное ухудшение его характеристик при слабых прерывистых режимах разряда, так как магниевый анод после его активации под нагрузкой сохраняет свою активность и в неработающем состоянии. Недостатком элемента является также наличие у него периода "замедленного действия" при включении на разряд.

Необходимо отметить, что для создания макетов воздушно-магниевых ХИТ авторы статьи использовали чистый магний. Возможно, поэтому перечисленные недостатки в такой сильной степени были присущи данному ХИТ. Известно, что использование разного рода присадок (например Al, Zn, Mn) к магниевому аноду дает возможность значительно улучшить антикоррозионные свойства анода. Поэтому работу над воздушно-магниевой системой по-прежнему рассматриваем как весьма перспективную, и заинтересованы во всесторонних испытаниях для этих целей устойчивых к электрохимической коррозии магниевых сплавов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование ПАН как катализатора восстановления кислорода показывает принципиальную возможность применения ПАН для электродов ВД. В настоящей работе получены композитные воздушные электроды на основе ПАН и терморасширенного графита, которые использовались в макетах воздушно-металлических ХИТ. Как показывают результаты проведенных нами испытаний данных источников тока, их можно считать перспективными для замены существующих марганцево-цинковых и воздушно-металлических ХИТ в некоторых областях практического применения.

Дальнейшие исследования будут направлены на решение проблем, связанных с повышением циклируемости цинковых анодов, коррозионной стойкости магниевых сплавов, применением соответствующих сепарационных и мембранных материалов, а также усовершенствованием технологии и конструкции воздушно-металлических ХИТ с ПАН катализатором.

Авторы благодарны за финансовую поддержку исследований в рамках международного гранта INTAS-UA-95-214 и программы "Наука во имя мира" SFR 973849.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чивиков С.В., Барсуков В.З., Корнеев Н.В. // Фундаментальные проблемы электрокатализа: Тез.

докл. III Всесоюз. конф. по электрокатализу. М., 1992. 155 с.

2. Barsukov V., Chivikov S., Khomenko V. // Ext. Abstr. 50th ISE Meeting. Italy, Pavia, 1999. 387 p.

3. Barsukov V., Chivikov S. // Electrochim. Acta. 1996. V.41, №11/12. P. 1773-1779.

4. Ghosh Soumyadeb, Kalpagam V. // Synthetic Metals. 1989. V.33. P.11-17.

5. Справочник химика. М.: Химия, 1984. Т.3. С.744-745.

6. Chahoon N.C. // Trans. Electrochem. Soc. 1947. V.92. P.157.

7. Пат. 05205784 Япония. Oxygen-permeable composite membranes and batteries using them / Noya Shigetō, Ogawa Masahiko, Eda Nobuo (Japan); Matsushita Electric Ind Co Ltd. (Japan); Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 05205784 A2; 13 Aug.1993 .

УДК 621.355.82

РАЗВИТИЕ ТЕХНОЛОГИИ НИКЕЛЬ-ЦИНКОВОГО АККУМУЛЯТОРА В РОССИИ. К 100-ЛЕТИЮ СОЗДАНИЯ АККУМУЛЯТОРА

Л.Б.Райхельсон, З.П.Архангельская

ОАО «Аккумуляторная компания "Ригель"», Санкт-Петербург, Россия

Поступила в редакцию 29.11.2000 г.

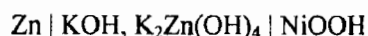
В обзоре, посвященном столетию никель-цинкового (НЦ) аккумулятора, рассмотрены этапы его развития. Первый этап (1900-1970 гг.) включает работы по выбору рациональной технологии изготовления и конструкции аккумулятора для возможных областей применения и решения проблем, возникающих при совместном функционировании цинкового и оксидноникелевого электродов. Второй этап (1970-2000 гг.) посвящен созданию НЦ аккумуляторов с удельной энергией от 50 до 75 Вт·ч·кг⁻¹ и сроком службы от 50 до 450 циклов в зависимости от конкретного назначения.

In the review devoted to centenary of Nickel-Zinc rechargeable cell, the following steps of its development are examined. The first step (1900-1970) includes the works in the field of selection of the rational manufacturing technology and the cell design for the possible fields of application and solution of the problems appeared at the joint functioning of zinc and nickel oxide plates. The second step (1970-2000) is devoted to Nickel-Zinc cells creation having specific energy within the range 50 – 75 W·h·kg⁻¹ and service life within 50 – 450 cycles in dependence upon the exact field of application.

Никель-цинковый (НЦ) аккумулятор, вступая в свое второе столетие, продолжает привлекать к себе внимание высокой энергоемкостью, сочетающейся с повышенными мощностными характеристиками. Отличаясь высокой устойчивостью к воздействию механических нагрузок и длительной сохранностью заряженного состояния, он обладает сравнительно невысокой стоимостью. Столетний юбилей НЦ аккумулятор отмечает, находясь на уровне, конкурентоспособном по отношению к мировым достижениям в области источников тока на основе других электрохимических систем.

Развитие НЦ аккумулятора происходило параллельно с решением сложных электрохимических проблем, возникающих при совместном функционировании цинкового и оксидноникелевого электродов (ОНЭ).

Использование системы



для создания обратимо работающего источника тока впервые было предложено Т. Михайловским в английском патенте в 1899 г. [1] и в русском патенте в 1901 г. [2]. На основе этих патентов ирландский ученый Друм в 1933 г. [3] создал мощную аккумуляторную батарею емкостью 600 А·ч. В ней применялись трубчатые оксидноникелевые электроды и растворимый цинковый электрод с сетчатой никелевой основой, на которую при заряде осаждался металлический цинк в виде плотного осадка. Однако практического применения батарея не получила, так как ее емкость быстро снижалась из-за расслоения электролита и неравномерного осаждения цинка на электроде.

Дальнейшие работы по созданию НЦ аккумулятора проводились в России в довоенные годы А.Л.Марковичем [4], В.С.Даниель-Беком и Т.Н.Ка-

лайдой [5], которые подтвердили принципиальную обратимость никель-цинковой системы. В связи с использованием ОНЭ ламельной конструкции и монолитного цинкового электрода им не удалось тогда обеспечить устойчивую работу НЦ аккумулятора (срок службы составлял 10-15 циклов), но были выявлены причины возникающих трудностей: «отравление» ОНЭ в присутствии цинкатоных ионов, значительные потери цинка на отрицательном электроде и последующая его пассивация.

Интерес к никель-цинковой системе возобновился только в 50-е годы в связи с разработкой пористого цинкового электрода и улучшенных гидратцеллюлозных сепараторов для серебряно-цинкового аккумулятора. В этот же период появилась возможность создания устойчиво работающего НЦ аккумулятора с ОНЭ безламельной конструкции, не подверженным «отравлению» в присутствии цинкатоных ионов [6, 7].

Первое практическое применение НЦ аккумулятор, разработанный Н.А.Жулидовым в 1958 г. [8, 9], получил как источник питания для шахтных светильников. Им впервые в отрицательный электрод для снижения растворимости оксидных соединений цинка был введен гидроксид кальция и применен электролит пониженной концентрации. На основе этой разработки в 1964-1966 гг. Луганским заводом было изготовлено 2 млн батарей ЗНЦ-8 («Украина»), которые эксплуатировались в шахтах. Батареи при 8-часовом режиме разряда имели удельную энергию 40 Вт·ч·кг⁻¹ и обеспечивали до 130-150 циклов. Впоследствии батарея была снята с производства в связи с ее заменой на герметичную никель-кадмиевую батарею, имевшую больший срок службы.

В этот же период В.В.Романов разработал НЦ аккумулятор емкостью 6,5 А·ч, имеющий срок служ-

бы 90-100 циклов [10]. Им впервые был предложен способ уравнивания степени заряженности положительного и отрицательного электродов путем проведения глубоких периодических разрядов до напряжения 0,1 В. Низкое перенапряжение выделения водорода на ОНЭ позволяет избежать осаждения на нем цинка при сдвиге потенциала в сторону отрицательных значений.

В конце 50-х годов работы по совершенствованию НЦ аккумулятора проводились также в Ленинградском научно-исследовательском аккумуляторном институте (ВНИАИ) (З.П.Архангельская и др.), в Горьковском политехническом институте (В.Н.Флеров с сотр.). Во ВНИАИ к тому времени уже имелся определенный опыт работ с обратимым пористым цинковым электродом для серебряно-цинковых (СЦ) источников тока, а также существовала технология изготовления ОНЭ с металлокерамической основой для никель-кадмиевых аккумуляторов. Поэтому для разрабатываемого НЦ аккумулятора была выбрана конструкция, аналогичная конструкции СЦ аккумулятора с уплотненным в сосуде электродным блоком.

Опыт разработки во ВНИАИ отечественного никель-цинкового аккумулятора НЦ-10 обобщен в работе [11]. Срок службы этого аккумулятора составлял 150 циклов, а удельная энергия – 55 Вт·ч·кг⁻¹. Он мог разряжаться токами, отвечающими режиму 1–2 С, и сохранял работоспособность при пониженных температурах (до минус 30°C). Основной проблемой на этой стадии разработки являлось прорастание дендритов цинка через сепараторы, что сопровождалось появлением утечек тока. Для предотвращения роста дендритов цинка использовали добавку в электролит лигносульфоната натрия, который, как позднее выяснилось, был недостаточно стоек и окислялся при взаимодействии с ОНЭ. В дальнейшем были применены более стойкие поверхностно-активные вещества (ПАВ), относящиеся к классу преднизолона [12, 13] и высокомолекулярных полимеров (полиэтиленоксид и блокполимеры на его основе [14]).

Большое значение для обеспечения обратимой работы НЦ аккумулятора имели исследования, позволившие разработать технологический процесс изготовления гидратцеллюлозной пленки, обладающей повышенной прочностью и химической стойкостью [15,16]. Анализ результатов исследований, выполненных в 60-70 годы [17], показал, что удельная энергия НЦ аккумулятора может достигать 75-80 Вт·ч·кг⁻¹, что ставит его на второе место среди традиционных источников тока с водным электролитом после СЦ аккумуляторов. Имея близкие с СЦ аккумуляторами значения рабочих напряжений, он в ряде случаев может заменять их, при этом не требуется разработка новых зарядных устройств. Это позволило определить области техники, в которых его целесообразно использовать.

Дальнейшее развитие НЦ аккумулятора происходило в направлении создания источников тока для электромобилей, автономных энергетических установок и портативной аппаратуры. Работы были сосредоточены на предприятиях НПО «Источник» (Ленинград) и НПО «Квант» (Москва).

ХАРАКТЕРИСТИКИ НЦ АККУМУЛЯТОРОВ РАЗЛИЧНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Основными задачами при создании НЦ источников тока для электромобилей являлось увеличение удельной энергии на первом этапе до 65-70 Вт·ч·кг⁻¹ и срока службы до 300-500 циклов. Первыми отечественными аккумуляторами, разработанными в НПО «Источник» для электромобиля, явились НЦ-125 и НЦ-250. Аккумуляторы НЦ-125 в 1979 г. прошли испытания совместно с электромобилями заводов РАФ (г. Рига) и ВАЗ (г. Тольятти), а аккумуляторы НЦ-250 – с автофургоном завода ЕРАЗ (г. Ереван).

Характеристики аккумуляторов, представленные в табл. 1, подтверждают их преимущество по сравнению со свинцовыми батареями, которые при массовой энергии 35-40 Вт·ч·кг⁻¹ за один цикл обеспечивают пробег электромобиля 45-50 км, а батарея из аккумуляторов НЦ-125 – 120-140 км.

Таблица 1

Характеристики НЦ аккумуляторов,
выпускаемых ОАО «АК "Ригель"»

Типоразмер аккумулятора	Назначение	Удельная энергия, Вт·ч·кг ⁻¹	Срок службы, циклы	Интервал рабочих температур, °С	Режим разряда в долях емкости (С)
НЦ-125	Электромобили	50	150-200	+5 ÷ +40	0,2-2
НЦ-180	“	60	300	“	0,2-2
НЦ-250	“	50	150	“	0,2-2
НЦ-50	В подводных средствах движения	60	60	-4 ÷ +35	0,5-1
НЦ-200	“	75	50	“	0,5-1
НЦ-10	Питание портативной аппаратуры	50	150-200	-30 ÷ +50	1-2
НЦ-25	“	55	250-450	-40 ÷ +40	До 4

В 1980 г. на Олимпийских играх НЦ батареи в составе электромобиля РАФ-2210 успешно выполнили задачу по обслуживанию соревнований по марафонскому бегу и спортивной ходьбе.

В 1981-85 гг. завод «Ленинская Искра» (Ленинград), преемником которого является ОАО «АК "Ригель"», поставлял НЦ батареи заводу ВАЗ. При прак-

тической эксплуатации батарей в электромобиле подтвержден срок службы 150-200 циклов. В настоящее время они применяются в специальных типах электромобилей (спортивных, гоночных).

В 1991-94 гг. ОАО «АК "Ригель"» по заказу фирмы «Samsung» (Корея) разработан аккумулятор НЦ-180 со сроком службы 300 циклов для использования в электромобиле. Увеличение срока службы достигнуто созданием условий, при которых поддерживается сбалансированность процессов на цинковом электроде и ОНЭ.

В 80-х годах были созданы НЦ аккумуляторы, предназначенные для питания постоянным током силовых агрегатов автономных объектов. Основной задачей, которая решалась в процессе их создания, являлось обеспечение более высокой удельной энергии за счет ограничения ресурса. Повышенная энергоемкость аккумулятора НЦ-200 ($75 \text{ Вт}\cdot\text{ч}\cdot\text{кг}^{-1}$) была достигнута в результате оптимизации конструкции и изменения соотношения активных масс, а также благодаря усовершенствованию технологических процессов при изготовлении электродов. Для снижения до минимума газовой выделения применены эффективные ингибиторы (Pb, Cd). Поэтому газовыделение при хранении незначительно и полностью отсутствует при разряде. Аккумулятор обладает высокой устойчивостью по отношению к механическим воздействиям и допускает ускоренный заряд.

Аккумулятор НЦ-50 предназначен для применения в подводных средствах движения. Имеет стабильные характеристики в режимах до 1-2 С.

Используемые в портативной аппаратуре и средствах связи аккумуляторы НЦ-10 и НЦ-25 обладают хорошей работоспособностью при разрядах в широком интервале плотностей тока и температур (до минус 40°C). Срок службы улучшенных образцов увеличен до 300-450 циклов. Общий срок хранения всех разработанных НЦ аккумуляторов в настоящее время составляет 5 лет, в том числе 2 года в заряженном состоянии.

Приведенные достаточно высокие энергетические и эксплуатационные характеристики промышленно выпускаемых НЦ аккумуляторов достигнуты в результате исследований, выполненных в 90-х годах в ОАО «АК "Ригель"».

Работы, проводимые по никель-цинковым источникам тока в НПО «Квант» (В.Е.Дмитренко, М.Д.Кочергинский и др.), были направлены главным образом на создание аккумуляторных батарей для электромобиля [18-20]. Основными проблемами при этом являлись достижение длительного срока службы и обеспечение ускоренного заряда [18-21].

Наряду с развитием НЦ аккумуляторов с уплотненным блоком пластин для решения этих задач в НПО «Квант» проводились исследования и опытно-конструкторские работы по созданию никель-цинкового аккумулятора с перемешиваемым электролитом [22]. Конструктивное оформление такого аккумулятора берет свое начало от аккумулятора

Друмма. Electroды аккумулятора расположены на расстоянии 1,4 мм друг от друга, что позволяет использовать макропористые сепараторы. Для обеспечения полного растворения активной массы при разряде цинкового электрода применяется небольшой избыток активной массы, что необходимо для получения качественных осадков цинка при их осаждении. Перемешивание электролита в межэлектродном пространстве во время заряда осуществляется путем вибрации пакета электродов. В [22] приведены характеристики аккумулятора емкостью 260 А·ч. Его удельная энергия составила $50 \text{ Вт}\cdot\text{ч}\cdot\text{кг}^{-1}$. Срок службы – 600-2000 циклов в зависимости от конечной величины емкости. Пробег электромобиля за сутки достигал 300 км.

Разработанный аккумулятор по своим энергетическим характеристикам и сроку службы находился на уровне иностранных образцов (шведский аккумулятор «Wibrocell»). Однако промышленный выпуск батарей с вибрирующим пакетом электродов не производится, что связано с необходимостью проведения их доразрядов и сменой электролита.

Работы по созданию НЦ аккумулятора с уплотненным блоком электродов за границей в период 60-90-х годов проводили также для использования в средствах передвижения и в портативной аппаратуре [23]. Характеристики российских аккумуляторов и батарей находятся в настоящее время примерно на одинаковом уровне с иностранными, а в ряде случаев их превосходят. Удельная энергия составляет $50-75 \text{ Вт}\cdot\text{ч}\cdot\text{кг}^{-1}$. Ресурс при циклировании на полную емкость составляет 200 циклов, при циклировании на 75-80 % – 400 циклов. Этот ресурс недостаточен для того, чтобы обеспечить массовое использование НЦ батарей в электромобиле. Поэтому проблема увеличения срока службы остается актуальной.

ПУТИ УВЕЛИЧЕНИЯ СРОКА СЛУЖБЫ НЦ АККУМУЛЯТОРОВ

Решение этой проблемы оказалось достаточно сложным в связи с одновременным влиянием на ограничивающую срок службы аккумулятора работоспособность цинкового электрода нескольких факторов, роль которых оценивается неоднозначно.

В качестве наиболее вероятной причины ухудшения состояния цинкового электрода рассматривается значительная растворимость цинка в щелочном электролите и переход части активной массы в поры положительного электрода [24], что ведет к «потере формы». Изменению формы цинкового электрода, по данным [25] способствует расслоение электролита, ведущее к возникновению внутриэлектродной потенциальной пары, а также влияние конвекции электролита [26].

Однако более подробное исследование динамики изменений, происходящих в цинковом электроде, позволяет установить, что хотя снижение растворимости цинковых ионов играет положительную роль,

но определяющее значение для сохранения цинковым электродом работоспособности имеет степень сбалансированности основных и побочных электрохимических реакций на цинковом электроде и на ОНЭ [27]. Влияние же других факторов, в том числе и растворимости цинка, имеет значение в той степени, в которой оно поддерживает или нарушает этот баланс.

Так, при наличии в цинковом электроде избытка активного материала растворение цинка и его осаждение в ОНЭ (которое происходит в начальный период циклирования) не приводит к «потере формы». Этот процесс начинается позже, когда межэлектродный перенос заканчивается. Преимущественное растворение цинка в верхней части электрода начинается и протекает симбатно с усилением дисбаланса в степени заряженности цинкового электрода и ОНЭ.

При зарядах аккумулятора в условиях перемешивания электролита, способствующего равномерному распределению тока, «потери формы» не наблюдается. Применение электролитов с пониженной растворимостью цинкатыных ионов (карбонатный или фторсодержащий электролиты) не предотвращает «потерю формы», а только замедляет этот процесс.

В противоположность этому изменение формы в значительной степени замедляется в случае подавления побочных процессов на электродах и выравнивания их скоростей, например, при понижении степени заряженности аккумулятора при циклировании с контролем конечного напряжения.

Сохранению формы цинкового электрода способствуют все факторы, оказывающие благоприятное влияние на равномерное распределение тока на поверхности электрода, в том числе введение добавок, повышающих перенапряжение выделения кислорода и водорода (металлические и органические ПАВ).

Таким образом, не отрицая влияния на изменение состояния цинкового электрода высокой растворимости цинка в электролите, необходимо сделать вывод, что проблема срока службы НЦ аккумулятора заключается в неполной обратимости цинкового электрода и ОНЭ и неодинаковой скорости протекающих на них побочных процессов.

В связи с этим для замедления изменения состояния цинкового электрода необходимо использовать все меры, поддерживающие сбалансированность основных и побочных процессов на электродах.

Нарушение баланса в состоянии электродов приводит к несоответствию степени заряженности противоположных участков положительного и отрицательного электродов. Оно проявляется, в первую очередь, в их верхней части: на отрицательном электроде с каждым циклом количество цинка, растворяющегося при разряде, начинает превышать количество, возвращающееся при заряде, что приводит к изменению его формы.

Дальнейшее функционирование НЦ аккумулятора происходит в условиях неравномерной поляризации обоих электродов. При этом, с одной стороны, создаются условия для неполного разряда ОНЭ, а с другой, для дальнейшего изменения формы цинкового электрода. Усиливающаяся при этом неравномерность в распределении тока на цинковом электроде с изменившейся формой приводит к локальной пассивации цинка на наиболее нагруженных участках его поверхности [27]. Многократное повторение этих процессов сопровождается снижением емкости аккумулятора.

Логическим продолжением исследований по стабилизации цинкового электрода и характеристик НЦ аккумулятора явилась разработка принципов их герметизации, что позволило также повысить степень сбалансированности процессов на электродах.

В герметизированных НЦ аккумуляторах, разработанных ОАО «АК "Ригель"», баланс между количествами выделяющегося и восстанавливающегося кислорода обеспечивается его ионизацией на цинковом электроде при его диффузии через микропористый сепаратор [28]. Хотя скорость ионизации кислорода на цинке невелика ($0,2 - 0,8 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$), она достаточна для практически полного поглощения кислорода за период заряда и последующего разряда.

Исследования динамики выделения водорода и его поглощения на ОНЭ показало, что эти процессы могут быть сбалансированы при уровне его давления 100-200 кПа.

Установленная возможность элиминирования протекающих побочных процессов явилась предпосылкой для обеспечения сбалансированности основных процессов и стабилизации характеристик аккумуляторов. При этом благодаря применению более стойких микропористых сепараторов удается стабилизировать состав электролита за счет поглощения выделяющегося кислорода и замедления накопления карбоната калия.

Срок службы герметизированного НЦ аккумулятора составил 300-450 циклов [23]. Он может быть увеличен за счет повышения равномерности распределения кислорода в порах сепаратора и цинкового электрода.

ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ НЦ АККУМУЛЯТОРОВ

Современный НЦ аккумулятор представляет собой высокоэнергоемкий источник тока, работающий в широком интервале токовых нагрузок и температур. Он может использоваться как в вентилируемом, так и в герметизированном состоянии, выдерживать длительное хранение в заряженном виде при незначительном саморазряде. Удельная энергия составляет $50-75 \text{ Вт}\cdot\text{ч}\cdot\text{кг}^{-1}$. Срок службы в зависимости от условий применения – от 50 до 450 циклов. Однако ресурс аккумуляторов с набухающими гид-

ратцеллюлозными сепараторами можно считать в значительной степени исчерпанным.

Дальнейшее увеличение ресурса до 700 циклов и более может быть достигнуто в герметизированном варианте аккумулятора, где могут быть использованы современные микропористые химически стойкие сепараторы. Одновременно это позволит стабилизировать состав электролита за счет поглощения кислорода и снижения накопления карбоната калия. Значительные резервы связаны также с дальнейшим совершенствованием технологии изготовления ОНЭ и цинкового электрода.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пат. № 15370 Англия. 1899.
2. Пат. 5100 Россия. 1901.
3. *Drumt J.J., Fay J.M.* The Railway Engineer. 1933. V.54, № 9. P. 258, 280-281.
4. *Маркович А.Л.* Сборник научно-технических работ по химическим источникам тока. Л.: Центральная аккумуляторная лаборатория, 1936. Вып.4. С.236.
5. *Калайда Т.Н.* Исследование новой системы щелочного аккумулятора, называемой никель-цинковый аккумулятор: Дис... канд. техн. наук. Л., 1939.
6. *Флеров В.Н.* // Журн. прикл. химии. 1959. Т.32, в.6. С.1306-1312.
7. *Флеров В.Н. и др.* // Вестн. электропромышленности. 1960. Вып.11. С.66.
8. А.с. № 116812 СССР. Щелочной аккумулятор / *Жулидов Н.А.* (СССР). Заявл. 07.04.58. Кл.21В-17.
9. *Жулидов Н.А., Ефремов Ф.И.* // Вестн. электропромышленности. 1963. Вып.2. С.74.
10. *Романов В.В., Хашев Ю.М.* Химические источники тока. М.: Советское радио, 1963. С.383.
11. *Архангельская З.П., Котоусов С.Г., Машевич М.Н.* // Новое в производстве аккумуляторов. М.: ВНИИЭМ, 1964. В.2. С.51-61.
12. А.с. № 486404 СССР. Способ изготовления безламельного окисно-никелевого электрода щелочно-никель-цинкового аккумулятора / *Бачаев А.А., Михаленко М.Г., Флеров В.Н.* (СССР). Заявл. 18.12.73. Кл. Н 01 т 35/02, Н 01 т 43/04; Бюл. изобр. 1975. № 36. С.137.
13. *Элькинд К.М., Бачаев А.А., Михаленко М.Г., Флеров В.Н.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1976. Т.19, вып.7. С.1083.
14. А.с. № 465682 (СССР). Цинковый электрод для щелочного аккумулятора / *Алексеева М.Е., Згонник В.Н., Архангельская З.П. и др.* (СССР). Оpubл. 30.03.1975. Кл. Н 01 т 35/02, Н 01 т 43/02; Бюл. изобр. 1975. № 12. С.103.
15. *Кузнецова В.П., Торопцева Т.Н.* // Журн. прикл. химии. 1964. Т.37, вып.6. С.1334-1340.
16. *Животинский П.Б.* Пористые перегородки и мембраны в электрохимической аппаратуре. Л.: Химия, 1978. 143 с.
17. *Архангельская З.П. и др.* // Электротехн. пром-сть. Сер. Хим. и физ. источники тока. М.: Информэлектро, 1978. С.47.
18. *Дмитренко В.Е., Титов А.В., Левинсон В.С., Никитина З.Я.* // Электротехн. пром-сть. Сер. Хим. и физ. источники тока. М.: Информэлектро, 1970. Вып.1. С.3.
19. *Лидоренко Н.С. и др.* Всемирный электротехнический конгресс. М.: Информ-электро, 1977.
20. *Лидоренко Н.С., Дмитренко В.Е., Никитина З.Я.* // Электротехн. пром-сть. Сер. Хим. и физ. источники тока. М.: Информ-электро, 1971. Вып.8. С.3.
21. *Дмитренко В.Е., Зубов М.С., Барсуков В.З., Сагоян Л.Н.* // Электрохимия. 1987. Т.23, вып. 9. С.1240.
22. *Кочергинский М.Д. и др.* // Электрохимия. 1980. Т.16, вып.8. С.1110.
23. *Кромптон Т.* Вторичные источники тока. М.: Мир, 1985. 301 с.
24. *Adler T.C., McLarnon E.R., Cairns E.J.* // J. Electrochem. Soc. 1993. V.140, № 2. P.289-294.
25. *Базаров С.П. и др.* Химические источники тока. Л.: Энергоатомиздат, 1983. С.68.
26. *Gunther R.G., Bendert R.M.* // J. Electrochem. Soc. 1987. V.134, № 4. P.782-791.
27. *Алексеева М.Е. и др.* // Журн. прикл. химии. 1998. Т.71, вып.6. С.940-941.
28. *Алексеева М.Е. и др.* // Журн. прикл. химии. 1998. Т.71, вып.10. С.1653-1656.
29. *Алексеева М.Е. и др.* // Журн. прикл. химии. 1997. Т.70, вып.12. С.1975-1980.

УДК 541.136

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ПРИКЛАДНЫЕ АСПЕКТЫ ПРОБЛЕМЫ ШУНТИРОВАНИЯ НИКЕЛЬ-КАДМИЕВЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

И.А.Казаринов, М.М.Бурашникова

Саратовский государственный университет, Россия

Поступила в редакцию 18.10.2000 г.

Проанализированы механизмы шунтирования никель-кадмиевых аккумуляторов кадмием. Показано, что основной причиной, приводящей к короткому замыканию источника тока, является перенос активной массы отрицательного электрода в межэлектродное пространство. Полное или частичное ее катодное восстановление приводит к потере сепаратором электроизоляционных свойств и, как следствие, к внутреннему замыканию электродов.

В качестве эффективного способа защиты аккумуляторов от внутреннего короткого замыкания предложено нанесение на поверхность неформированных кадмиевых электродов никелевых барьерных покрытий толщиной 5-15 мкм. На основании экспериментальных данных предложен механизм их защитного действия.

The possible mechanisms of cadmium shunting in nickel-cadmium batteries are analyzed. The transfer of the negative electrode active mass to the interelectrode gap is shown to be the main cause leading to a short circuit. The complete or partial cathodic reduction of this mass results in the separator losing its insulating ability and in an internal short circuit.

In order to protect batteries from an internal short circuit, the deposition of 5-15 mcm nickel barrier coatings onto the surface of half-finished cadmium electrodes is proposed. A mechanism of their protecting action is hypothesized on the basis of experimental data.

ВВЕДЕНИЕ

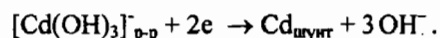
Внутреннее короткое замыкание никель-кадмиевых аккумуляторов (НКА) является одной из основных причин, снижающих ресурс работы источников тока. Особенно остро эта проблема проявляется в НКА, предназначенных для работы в условиях длительного циклирования и длительного хранения в заряженном состоянии. Для успешного ее решения прежде всего необходимо изучить природу процессов шунтообразования в НКА и на основании этого разработать эффективные методы защиты источника тока от внутреннего короткого замыкания. Настоящее исследование и посвящено решению указанных выше проблем.

1. ПРИРОДА ПРОЦЕССОВ ШУНТООБРАЗОВАНИЯ В НКА

В литературных источниках [1-12] в основном обсуждаются два механизма шунтирования НКА кадмием. Первый механизм связан с ростом на кадмиевом электроде дендритов металлического кадмия, "прошивающих" насквозь сепаратор. Второй механизм затрагивает процессы миграции активной массы кадмиевого электрода в межэлектродное пространство, в результате чего происходит накопление соединений кадмия в поровом пространстве сепаратора. Частичное или полное восстановление оксидных соединений кадмия делает сепарационный материал электропроводящим, а это, в свою очередь, приводит к замыканию отрицательного и положительного электродов – так называемому "мягкому" короткому замыканию. Рас-

смотрим аргументы в пользу того и другого механизма шунтирования НКА.

"Дендритный" механизм связан с ростом дендритов металлического кадмия на активных участках поверхности кадмиевого электрода по реакции восстановления гидроксокадматных ионов:



Этот механизм хорошо изучен для случая шунтирования никель-цинковых и серебряно-цинковых аккумуляторов дендритами цинка [13-16]. В основе данного механизма лежит образование дендритов как специфической морфологической разновидности кристаллов металлов, рост которых осуществляется при вполне определенных условиях [1-2]. Исследования по кинетике дендритообразования на кадмиевом электроде показали [3-5], что такой механизм шунтирования НКА маловероятен. Во-первых, в данных условиях мы имеем дело с очень низкой концентрацией растворимых продуктов (даже в концентрированных растворах щелочи концентрация гидроксокадматных комплексов не превышает 10^{-4} моль/л). Во-вторых, основным фактором, способствующим дендритообразованию, является высокий уровень катодной поляризации ($\eta_{\text{кр}} \geq 200$ мВ). При заряде НКА уровень поляризации кадмиевого электрода не превышает 20-50 мВ. В-третьих, рост дендритов из щелочных гидроксокадматных растворов начинается только после очень длительной катодной поляризации (свыше 6 суток), что нереализуемо при эксплуатации НКА.

Реализация механизма "мягкого" короткого замыкания прежде всего связана с возможностью переноса соединений кадмия (гидроксокадматных

ионов, микрочастиц кадмия и гидроксида кадмия) в межэлектродное пространство. Среди многих механизмов переноса выделим следующие:

1) конвективный перенос соединений кадмия с потоком щелочного электролита при интенсивном газовыделении;

2) конвективный перенос соединений кадмия с потоком щелочного электролита при специфических объемных изменениях в активной массе, имеющих место при заряде и разряде;

3) непосредственный контакт активной массы кадмиевого электрода с сепаратором;

4) миграция и диффузионный перенос отрицательно заряженных гидроксокадматных комплексов;

5) электрофоретический перенос коллоидных отрицательно заряженных частиц гидроксида кадмия.

Неоспоримым аргументом в пользу первого механизма переноса является тот факт, что шунтирование НКА кадмием чаще всего наблюдается при использовании режимов эксплуатации с длительными перезарядками [2, 6, 7].

Конвективный перенос соединений кадмия с потоком электролита может быть вызван также специфическими объемными изменениями активной массы электрода [8]. Во время разряда металлический кадмий ($\rho_{\text{Cd}} = 8,2 \text{ г/см}^3$) превращается в гидроксид кадмия ($\rho_{\text{Cd(OH)}_2} = 4,81 \text{ г/см}^3$), что приводит к увеличению объема активной массы и выдавливанию электролита из порового пространства электрода в межэлектродное пространство. Интенсивность работы такого "конвективного насоса" зависит от режима циклирования: плотности зарядного и разрядного токов, глубины разряда и заряда, т.е. от факторов, которые оказывают влияние на скорость изменения пористости электрода [17].

Очевидным является также и третий механизм переноса соединений кадмия. При непосредственном контакте отрицательного электрода с сепаратором (это особенно характерно для аккумуляторов с плотной сборкой электродов) происходит вдавливание активной массы в поры сепаратора. Естественно, при заряде источника эта активная масса также будет восстанавливаться до металлического состояния.

Так как и анодный и катодный процессы на кадмиевом электроде протекают с участием растворимых промежуточных продуктов – тригидроксокадматных комплексов – $[\text{Cd(OH)}_3]^-$ [18], концентрация которых в приэлектродном слое может превышать равновесную растворимость гидроксида кадмия в несколько раз [19-21], то миграционный и диффузионный механизмы переноса соединений кадмия в виде растворимых продуктов также должны вносить свой определенный вклад. Следует отметить, что образующиеся пересыщенные по гидроксокадматным комплексам щелочные растворы неустойчивы, и их распад будет приводить к осаждению гидроксида кадмия в межэлектродном пространстве и в порах сепаратора.

В работах [9-11] обсуждается вопрос электрофоретического переноса коллоидных частиц гидроксида кадмия. Однако низкие значения электрофоретических подвижностей отрицательно заряженных частиц гидроксида кадмия [10,11] позволяют сделать вывод о том, что этот механизм переноса в процессах шунтирования источника тока решающего значения не имеет.

Наличие в межэлектродном зазоре соединений кадмия может приводить к шунтированию источника тока по двум моделям:

- рост "миграционных" зон на поверхности кадмиевого электрода [8,12];

- фронтальное загрязнение (забивка пор) сепарационного материала гидроксидом кадмия с последующим восстановлением его до металлического состояния [19].

Использование микрофотоъемки [8] позволило установить принципиальное различие между этими моделями шунтирования.

"Миграционные зоны" формируются преимущественно на зародышеобразующих участках поверхности кадмиевого электрода и состоят из смеси аморфного кадмия и гидроксида кадмия. Металлический кадмий в виде нитеобразных кристаллов всегда присутствует в миграционной зоне, так как при разряде происходит его самопассивация. Миграционные области являются выступающими структурами, которые по мере циклирования источника возрастают, проникают внутрь сепаратора и в итоге приводят к замыканию источника тока.

Таким образом, анализ показывает, что шунтирование НКА кадмием является следствием переноса соединений кадмия в межэлектродное пространство. Поэтому наиболее перспективным способом устранения процессов шунтообразования в источнике тока является метод защиты, в основу которого положено снижение скорости переноса соединений кадмия по всем перечисленным выше механизмам. Одним из таких универсальных способов является формирование на поверхности кадмиевого электрода защитного барьерного слоя из металлического никеля [22-28].

2. ОЦЕНКА БАРЬЕРНЫХ СВОЙСТВ НИКЕЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ НА ПОВЕРХНОСТИ КАДМИЕВОГО ЭЛЕКТРОДА И МЕХАНИЗМ ИХ ЗАЩИТНОГО ДЕЙСТВИЯ

Никелевые покрытия толщиной 10-20 мкм наносились на поверхность неформированных кадмиевых электродов по специально разработанной двухстадийной методике. Первая стадия – формирование на поверхности кадмиевого электрода электропроводного слоя методом химического никелирования кадмиевого электрода из борогидридных растворов, или катодным восстановлением оксиднокадмиевого электрода в холостом электролите никелирования (не содержащем ионы никеля (II)). Вторая стадия – гальваническое нанесение никелевого

покрытия из стандартных электролитов никелирования. Такая методика позволяла наносить на поверхность кадмиевого электрода блестящие никелевые покрытия с оптимальной пористостью и хорошей адгезией, не оказывающие негативного влияния на работоспособность кадмиевого электрода.

Оценка защитных барьерных свойств никелевых покрытий проводилась по определению концентрации гидроксокадматных комплексов в межэлектродном пространстве, а также по содержанию кадмия в порах сепаратора.

2.1. Концентрация гидроксокадматных комплексов в межэлектродном пространстве

Определение концентрации гидроксокадматных ионов в межэлектродном пространстве проводилось по методике, приведенной в работе [21]. Она основана на регистрации кривых спада тока процесса катодного восстановления гидроксокадматных ионов на кадмиевом микроэлектроде, находящемся в межэлектродном зазоре макета электродного блока, состоящего из кадмиевого (рабочего) электрода и двух симметрично расположенных оксидно-никелевых электродов, после включения потенциала, соответствующего области предельного диффузионного тока. Генерирование растворимых продуктов – гидроксокадматных ионов – осуществлялось анодным окислением рабочего кадмиевого электрода в гальваностатических условиях.

На рис. 1 представлены хроноамперограммы процесса катодного восстановления растворимых продуктов на кадмиевом микроэлектроде, находящемся в межэлектродном зазоре, при скорости анодного окисления рабочего кадмиевого электрода 10 mA/cm^2 . В соответствии с закономерностями нестационарной диффузии все хроноамперограммы, независимо от скорости окисления, характеризуются монотонным снижением тока во времени, а в координатах $i - 1/\sqrt{t}$ данная зависимость имеет прямолинейный вид и экстраполируется в начало коор-

динат. Из угловых наклонов линейных участков $i, 1/\sqrt{t}$ -зависимостей были рассчитаны концентрации гидроксокадматных комплексов в межэлектродном зазоре (рис.2, а). Как видно из этого рисунка, концентрация гидроксокомплексов кадмия в межэлектродном зазоре зависит от скорости анодного окисления кадмиевого электрода. Однако в электродных блоках, в которых рабочий кадмиевый электрод предварительно покрывался никелевой барьерной пленкой, концентрация гидроксокадматных комплексов в межэлектродном пространстве в 1,5-2 раза ниже. Следует отметить, что значение концентрации гидроксокадматных комплексов в межэлектродном пространстве и в первом, и во втором случаях значительно превышает величину равновесной концентрации гидроксокомплексов кадмия в $8,1 \text{ M}$ растворе KOH , равную $1,3 \times 10^{-7} \text{ моль/см}^3$ [29]. Величина пересыщения зависит также и от степени разряженности кадмиевого электрода (рис. 2, б). Высокие значения пересыщений щелочного электролита по гидроксокадматным ионам (в некоторых условиях достигающие семнадцатикратных) делают эти растворы неустойчивыми, а их распад приведет к осаждению в межэлектродном зазоре, в том числе и в порах сепаратора, гидроксида кадмия. Однако практически во всех исследуемых условиях никелирование поверхности кадмиевого электрода приводит к снижению степени пересыщения, а следовательно, и количества гидроксида кадмия, находящегося в порах сепаратора.

2.2. Влияние никелевых барьерных покрытий на содержание кадмия в порах сепаратора

Оценка барьерных свойств никелевых покрытий проводилась также по определению содержания кадмия в порах сепарационного материала. Количество кадмия определялось фотоколориметрически с использованием в качестве индикатора сульфарсазена [30]. Испытания проводились как на макетах, так и непосредственно в НКА на различных этапах их работы.

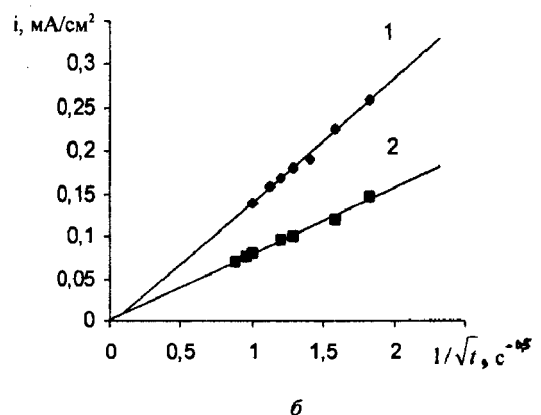
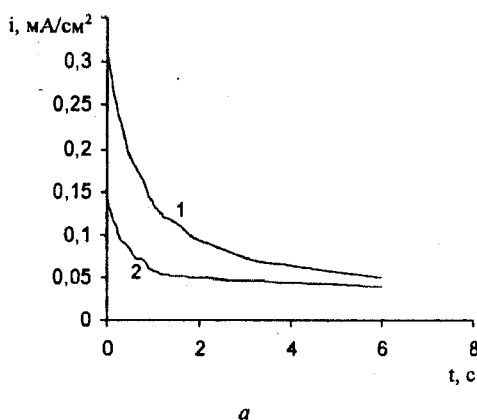


Рис.1. Хроноамперограммы (а) и $i, 1/\sqrt{t}$ -зависимости (б) процесса катодного восстановления гидроксокадматных комплексов на кадмиевом микроэлектроде при скорости анодного окисления рабочего кадмиевого электрода 10 mA/cm^2 , время анодного окисления 2 мин.; 1 – исходный, 2 – никелированный кадмиевые электроды

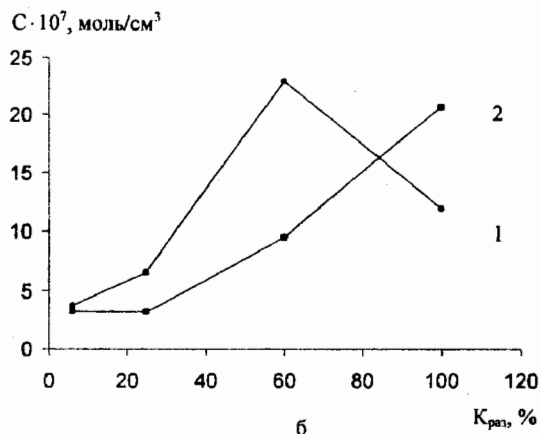
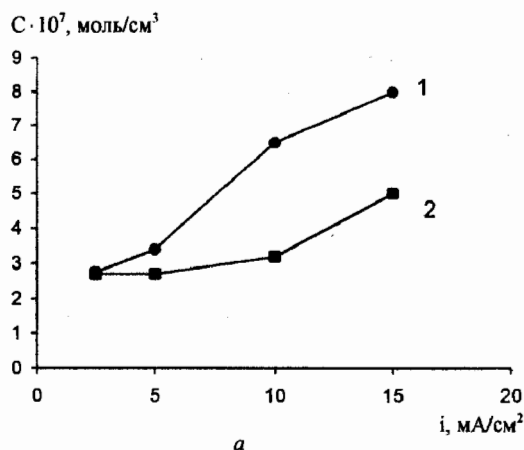


Рис. 2. Зависимость концентрации гидросокомплексов кадмия в межэлектродном зазоре от скорости анодного окисления (а) и от степени разряженности рабочего кадмиевого электрода (б); 1 – исходный, 2 – никелированный кадмиевые электроды

2.2.1. Макеты НКА. Были изготовлены макеты НКА трех вариантов, в которых использовались пресованные кадмиевые электроды толщиной 0,35 мм без никелевого покрытия (вариант 1), кадмиевые электроды с никелевым покрытием 5 мкм (вариант 2) и 10 мкм (вариант 3). Перед сборкой макетов НКА кадмиевые электроды заворачивались в два слоя сепаратора типа ФПП. Циклирование макетов НКА осуществлялось стандартным режимом при плотностях зарядного и разрядного токов 30 мА/см². После 40-го цикла проводился химический анализ сепарационного материала на содержание в нем кадмия. Результаты химического анализа приведены в табл. 1.

Таблица 1

Содержание кадмия в сепарационном материале после формирования макетов НКА (стандартный режим формирования)

Номер варианта электрода	Толщина никелевого покрытия, мкм	Масса кадмия, мг на 10 мг сепаратора	
		1-й слой сепаратора	2-й слой сепаратора
1	-	1.31±0,07	0.03±0,01
2	5	0.89±0,01	0.03±0,01
3	10	0.40±0,07	0.02±0,01

Из представленных данных видно, что нанесение на поверхность кадмиевого электрода никелевого барьерного покрытия толщиной 10 мкм приводит к снижению содержания кадмия в сепараторе (прилегающий слой) приблизительно в 3 раза. Во втором слое сепаратора содержание кадмия на уровне фона и практически не зависит от толщины никелевого покрытия.

Известно, что шунтирование НКА чаще всего наблюдается при циклировании аккумуляторов в режиме перезаряда [6, 7]. В связи с этим была проведена оценка защитных свойств никелевых барьерных пленок на поверхности кадмиевых электродов в исследуемых макетах НКА, формирование которых проводилось в условиях перезаряда:

$i_{\text{зар.}} = i_{\text{раз.}} = 30 \text{ мА/см}^2$, $t_{\text{зар.}} = 3,2 \text{ ч}$, $t_{\text{раз.}} = 3 \text{ мин. } 48 \text{ с}$. После 30-го цикла был проведен химический анализ сепаратора на содержание в нем кадмия. Результаты химического анализа приведены в табл. 2.

Таблица 2

Содержание кадмия в сепарационном материале после формирования макетов НКА в условиях перезаряда

Номер варианта электрода	Толщина никелевого покрытия, мкм	Масса кадмия, мг на 10 мг сепаратора	
		1-й слой сепаратора	2-й слой сепаратора
1	-	3,5±0,4	0,12±0,03
2	5	1,1±0,1	0,03±0,01
3	10	0,36±0,03	0,03±0,01

Из данных, приведенных в табл. 2, видно, что для макетов НКА с кадмиевыми электродами 1-го варианта (без никелевого покрытия) при данном режиме формирования количество кадмия в первом слое сепаратора возросло почти в 3 раза по сравнению с макетами НКА, формируемыми стандартным режимом (ср. табл. 1 и табл. 2). Это лишнее подтверждает, что перезаряд НКА является одной из наиболее существенных причин, приводящих к заполнению пор сепаратора соединениями кадмия. В то же время в макетах НКА с никелированными кадмиевыми электродами (вариант 3) количество кадмия в сепараторе снизилось на порядок.

Таким образом, никелевые барьерные покрытия на поверхности кадмиевого электрода эффективно препятствуют переносу активной массы кадмиевого электрода в межэлектродное пространство, даже в условиях циклирования источника в режиме длительного перезаряда.

2.2.2. Никель-кадмиевые аккумуляторы типа НКГК-33СА. Оценка эффективности защитных свойств никелевых барьерных покрытий была проведена также в герметичных никель-кадмиевых аккумуляторах типа НКГК-33СА. Формировка аккумуляторов как опытных, так и контрольных прово-

дидась по стандартной технологии, оптимизированной по предельному снижению газовыделения. Толщина никелевых покрытий на кадмиевом электроде опытной серии НКА составляла 15-20 мкм.

После завершения формировки была проведена разборка по одному аккумулятору каждого варианта для определения содержания кадмия в сепараторе. Для этого отбирались по два отрицательных электрода с прилегающим к ним сепарационным материалом: один электрод из центра блока, другой – второй по счету – от стенки корпуса. При этом контроль содержания кадмия в сепараторе проводился на трех уровнях по высоте пластин (табл.3).

Как видно из данных, приведенных в табл.3, никелевое покрытие на поверхности кадмиевого электрода позволяет значительно снизить содержание кадмия в сепарационном материале на этапе формировки исследуемых герметичных аккумуляторов. Это свидетельствует о высоких защитных свойствах покрытий из никеля, обеспечивающих практически полное исключение выброса активной массы в поры сепаратора.

Следует также отметить, что при разборке аккумуляторов с никелированными кадмиевыми электродами их поверхность имела блестящее никелевое покрытие с сеткой мелких трещин.

2.3. Термодинамический и кинетический аспекты защитного действия никелевых покрытий

В предыдущих разделах было показано, что никелевые покрытия, нанесенные на поверхность кадмиевых электродов, играют роль своеобразного дополнительного барьерного слоя, препятствующего переносу активного материала в межэлектродный зазор. Однако в механизме защитного действия никелевых покрытий очень важную роль должен играть и термодинамический фактор, так как шунтирование источника тока в условиях разомкнутой цепи связано с процессами восстановления оксидных фаз кадмия на поверхности заряженного кадмиевого электрода. Для уточнения механизма защитного действия никелевого покрытия были проведены потенциометрические исследования исходных и никелированных кадмиевых электродов

(кадмиевые электроды изготавливались по прессованной технологии). Потенциалы измерялись относительно оксидно-ртутного электрода сравнения в том же растворе щелочи (8,1 М КОН), снабженного капилляром Лугина. Потенциометрические измерения проводились как на полностью заряженных, так и на полностью разряженных электродах. Предварительно электроды подвергались электрохимической формировки в течение 4-х циклов при плотности разрядного и зарядного токов 30 мА/см².

В табл. 4 представлены результаты потенциометрических измерений кадмиевых электродов с различной толщиной никелевого покрытия как в заряженном, так и в разряженном состояниях.

Из данных, приведенных в табл. 4, видно, что нанесение на поверхность кадмиевых электродов никелевых покрытий приводит к смещению потенциала поверхности электродов в положительную сторону. Это смещение происходит тем сильнее, чем больше толщина никелевого покрытия. Такое "облагораживание" поверхности кадмиевого электрода естественно приведет к термодинамическим затруднениям процесса восстановления гидроксида кадмия до металлического состояния. Особая значимость этих результатов связана с тем, что при хранении источника тока в условиях разомкнутой цепи переход окисленных соединений кадмия в металлическое состояние происходит на активных участках поверхности электрода вблизи равновесного потенциала системы Cd / Cd(OH)₂, OH⁻. В этих условиях даже незначительное смещение потенциала в положительную сторону приведет к термодинамическому запрету процесса восстановления гидроксида кадмия, гидроксида кадматных ионов до металлического состояния и, как следствие, к резкому снижению вероятности шунтирования источника тока.

В этом плане интересно проанализировать и кинетический аспект процесса катодного восстановления гидроксида кадматных ионов на поверхности кадмиевого электрода. На рис. 3 представлены потенциодинамические поляризационные кривые процесса катодного восстановления гидроксида кадматных ионов на вращающихся дисковых

Таблица 3

Содержание кадмия в сепарационном материале после формировки аккумуляторов НКГК-33СА (в мг/0,1г сепаратора)

Серия аккумуляторов	Центр			Край		
	Верх	Середина	Низ	Верх	Середина	Низ
Контрольная	0.17±0,01	0.11±0,01	0.19±0,01	0.23±0,01	0.15±0,01	0.25±0,01
Опытная	0,004±0,001	0.008±0,001	0.006±0,002	0.012±0,001	0.009±0,002	0.008±0,002

Таблица 4

Результаты потенциометрических измерений кадмиевых электродов с различной толщиной никелевого покрытия

-E _{орз} , В	Состояние электрода	Толщина никелевого покрытия, мкм			
		-	10	15	30
	заряженное	0,908±0,001	0,906±0,001	0,904±0,001	0,902±0,001
	разряженное	0,902±0,001	0,898±0,001	0,895±0,001	0,892±0,001

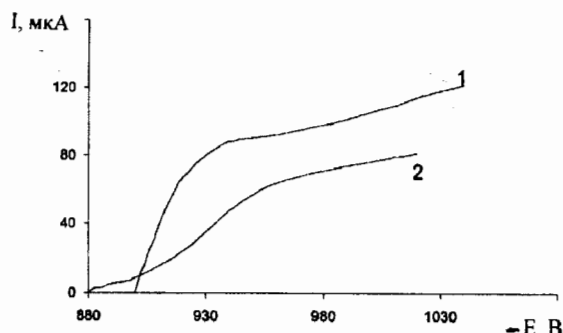


Рис. 3. Поляризационные кривые катодного восстановления гидроксокадматных комплексов на кадмиевом (1) и никелированном кадмиевом (2) электродах в 8.1М растворе КОН при скорости вращения электрода 2900 об/мин

электродах из кадмия (кривая 1) и никелированного кадмиевого электрода (кривая 2) в 8,1 М растворе КОН при скорости вращения электрода 2900 об/мин. Сравнение показывает, что скорость катодного восстановления гидроксокадматных ионов на никелированной поверхности, особенно в области потенциалов, близких к значению равновесного потенциала системы $\text{Cd}/\text{Cd}(\text{OH})_2, \text{OH}^-$, значительно ниже, чем на дисковом электроде из кадмия.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что наряду с термодинамическими затруднениями процесс катодного восстановления гидроксокадматных комплексов на никелированной поверхности кадмиевого электрода происходит и со значительными кинетическими затруднениями. Это, в свою очередь, приведет к замедлению скорости катодного восстановления гидроксидных фаз, находящихся в порах сепаратора, при протекании через электрод катодного тока и, как следствие, к снижению вероятности образования шунтирующих мостиков при формировке и заряде НКА.

Авторы выражают благодарность В.В.Теньковцеву за проведение испытаний защитных свойств никелевых покрытий непосредственно в герметичных никель-кадмиевых аккумуляторах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Шунтирование НКА кадмием происходит по механизму "мягкого" короткого замыкания, который связан с переносом активной массы отрицательного электрода в межэлектродное пространство. Постепенное заполнение пор сепаратора гидроксидом кадмия и полное либо частичное его катодное восстановление приводит к потере электроизоляционных свойств сепаратора и, как следствие, к внутреннему замыканию источника тока.

Эффективным способом защиты НКА от внутреннего короткого замыкания является нанесение на поверхность неформированных кадмиевых электродов никелевых барьерных покрытий толщиной 5-15 мкм. Механизм их защитного действия прежде всего связан со снижением скорости

переноса соединений кадмия в межэлектродное пространство, а также с термодинамическими и кинетическими затруднениями процесса восстановления гидроксида кадмия на поверхности никелированного кадмиевого электрода.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Diggle J.W., Despic A.R., Bockris J.O'M. // J. Electrochem. Soc. 1969. V.116, №11. P.751.
2. Despic A.R., Popov K.I. // Modern Aspect of Electrochemistry. №7 / Eds. B.E.Conwy, J.O'M Bockris. N.Y.: Pergamon Press, 1972, Ch.4. P.199.
3. Barnard R. // J. Appl. Electrochem. 1983. V.13, №6. P.751.
4. Armstrong R.D., Churchouse S.J. // Electrochim. Acta. 1983. V.28, №2. P.185.
5. Теньковцев В.В., Борисов Б.А., Ткачева А.М. // Сб. работ по химическим источникам тока. Л.: Энергоатомиздат, 1989. С.59.
6. Dick K.L. et al. // Power Sources 7. London: Academic Press, 1979. P.195.
7. Назарова Т.М., Абахаев М.Г. // Исследования в области химических источников тока. Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 1974. Вып.3. С.42.
8. Fritts D.H., Dueber R.E. // J. Electrochem. Soc. 1985. V.132, №9. P.2039.
9. Mayer S.W. // J. Electrochem. Soc. 1976. V.123, №2. P.159.
10. James S.D. // J. Electrochem. Soc. 1976. V.123, № 12. P.1857.
11. James S.D., Neihof R.A. // J. Electrochem. Soc. 1977. V.124, №7. P.1057.
12. Dueber R.E., Fritts D.H. // J. Electrochem. Soc. (Ext. Abst.). 1983. V.83, №9-14. P.9.
13. Дмитренко В.Е., Никитина З.Я., Залкинд Д.И. // Электротехн. пром-сть. Сер. Хим. и физ. источники тока. 1972. Вып.1(9). С.3.
14. Романов В.В., Хашев Ю.М. Химические источники тока. М.: Радио, 1978. 260 с.
15. Шапот М.В., Левенфиш М.Г., Левин Н.И., Кочетова Т.Н. // Сб. работ по химическим источникам тока. Л.: Энергия, 1970. Вып.5. С.124.
16. Диггл Д.У., Дамьянович А. // Электрохимия. 1971. Т.7, вып.8. С.1107.
17. Казьмин В.В. Структурные и электрохимические характеристики пористых кадмиевых электродов: Автореф. дис... канд. хим. наук. Саратов, 1999. 18 с.
18. Казаринов И.А. Физико-химические основы теории кадмиевого электрода и механизм влияния комбинированных активирующих добавок на его работу: Автореф. дис... д-ра хим. наук. М., 1992. 40 с.
19. Теньковцев В.В., Борисов Б.А., Надеждина Л.С. // Журн. прикл. химии. 1995. Т.68, №7. С.1126.
20. Надеждина Л.С., Борисов Б.А., Теньковцев В.В. // Химические источники тока. СПб.: НПО Источник, 1991. С.38.
21. Дмитриенко Т.Г., Хомская Е.А., Бурданова Н.Ф. // Электрохимия. 1997. Т.33, №8. С.985.
22. Заявка 290461 Япония / Кайя Хидзо, Ямасита Кацуми, Кусака Масако; Мацусита дэнки сангэ к.к. №63241317; Заявл. 27.09.88; Опубл. 29.03.90; Кокай токко кохо. Сер. 7(1). 1990. 32. С.401-410; РЖЭ. 1991. №9.
23. Пат. 4938780 США, МКИ³ H01M 4/26 / Kaiya Hideo, Jamashita Katumi, Kusaka Masako (Япония); Matsushita Electric Industrial Co., Ltd. №407750; Заявл. 15.09.89; Опубл. 03.07.90; №63241317 (Яп.); МКИ 29/623.5; РЖЭ. 1991. №12.
24. А.с. №999130 ЧССР, МКИ H01M4/30. Способ изготовления двухслойных отрицательных электродов для герметически закрытых электрохимических источников тока / Мрга И., Индра И. (ЧССР); Заявл. 29.08.80; Опубл. 23.02.83; Бюл. изобр. 1983, №7. С.287.
25. Sathyanarayana S. // Power Sources 7. London: Academic Press, 1979. P.149.

26. Пат. 1248465 Япония, МКИ Н01М 4/26 / Иваки Цугому, Гомо Такадзи, Мориваки Иосио, Арая Акио (Япония); Мацусита дэнки сангё к.к. №6376708; Заявл. 30.03.88; Оpubл. 04.10.89; Кокай токке кохо. Сер.7(1). 1989. С.313.

27. Заявка 1-260760 Япония, МКИ Н01М 4/24 / Кайа Хидэо, Ямасита Кацуми, Кусака Масако (Япония); Мацусита дэнки сангё к.к. №6388707; Заявл. 11.04.88; Оpubл. 18.10.89; Кокай токке кохо. Сер.7(1). 1989. С.321.

28. Заявка 1-260761 Япония, МКИ Н01М 4/26 / Кайа Хидэо, Ямасита Кацуми, Кусака Масако (Япония); Мацусита дэнки сангё к.к. №6388708; Заявл. 11.04.88; Оpubл. 18.10.89; Кокай токке кохо. Сер.7(1). 1989. С.327.

29. *Объедков Ю.И., Львова Л.А., Казаринов И.А.* // Электрохимия. 1975. Т.11, №8. С.1247.

30. *Кадникова Н.В., Пенькова Л.И., Казаринов И.А.* // Исследования в области химических источников тока. Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 1980. Вып.7. С.35.

УДК 541.122;541.8;541.133;546.34

НОВЫЕ ЛИТИЙПРОВОДЯЩИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ ДЛЯ ХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА

В.М.Жуковский, О.В.Бушкова, Б.И.Лирова, А.Л.Кругляшов

Уральский государственный университет им. А.М.Горького, Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 20.04.2000 г.

Проанализированы принципиальные подходы к созданию перспективных для практического использования твердых полимерных электролитов (ТПЭ). Получены новые ТПЭ на основе аморфных сополимеров акрилонитрила СКН-40 и ПАН и солей лития LiAsF_6 , LiCF_3SO_3 , LiClO_4 . Определены пределы растворимости солей в полимерной матрице СКН-40. Методом ИК-спектроскопии изучены процессы ионной сольватации и ассоциации в широком диапазоне концентраций соли. Измерены транспортные характеристики ТПЭ в интервале 20-100°C. Установлено и объяснено изменение механизмов ионного транспорта в разных концентрационных областях.

The main roads of development in industrially useful solid polymer electrolytes (SPEs) are briefly reviewed. New SPEs based on acrylonitrile copolymers PBAN and PAN and lithium salts LiAsF_6 , LiCF_3SO_3 , LiClO_4 have been obtained. The limits of salts solubility in polymer matrix PBAN were established. Ion solvation and ion association processes have been studied by IR spectroscopy. Conducting properties of SPEs were measured at 20-100°C. The existence of different ion transport mechanisms corresponding to different salt concentration regions are discussed.

ВВЕДЕНИЕ

Перспективность использования твердых полимерных электролитов (ТПЭ) в электрохимической энергетике подчеркивается учеными всех промышленно развитых странах мира [1]. На основе ТПЭ могут быть созданы малогабаритные высокоэнергоемкие перезаряжаемые химические источники тока (ХИТ). Замена жидкого электролита на полимерный позволяет избежать ряда технологических проблем и сделать ХИТ полностью твердофазными, способными принимать любую желаемую форму. Практическое использование ТПЭ в ХИТ до сих пор сдерживается рядом присущих им недостатков: невысокой проводимостью полимерных электролитов при комнатных температурах, существенной анионной проводимостью и нестабильностью электрических характеристик электролита во времени.

Согласно современным представлениям твердые полимерные электролиты рассматривают как растворы ионных солей в полимерной матрице, выступающей в качестве "неподвижного растворителя" [2, 3]. Обязательным условием является наличие в полимере полярных групп $-\text{O}-$, $-\text{NR}-$, $-\text{NH}-$, $-\text{S}-$ и т.п., способных вступать в донорно-акцепторное взаимодействие с ионами [3]. Полимеры, содержащие электронодонорные группировки и отвечающие ряду стерических требований [3], ведут себя как высокомолекулярные растворители и растворяют ионные соли до высоких концентраций, образуя устойчивые комплексы ион-полимер [4, глава 3]. Как и для обычных диполярных апротонных растворителей, для полимеров характерна предпочтительная сольватация катионов.

Подавляющее большинство исследований как фундаментального, так и прикладного характера вы-

полнено для ТПЭ на основе полиэфиров, главным образом, полиэтиленоксида (ПЭО) – полимера с кристаллической структурой, склонного образовывать кристаллические комплексы с растворенными в нем солями. Согласно [5] их высокую ионную проводимость обеспечивает аморфная часть полимерного электролита. Поэтому главным направлением исследований полимерных электролитов на основе ПЭО стало модифицирование их структуры с целью подавления кристаллизации. Были использованы следующие приемы:

- 1) введение добавок второго некристаллизующегося полимера (поливинилацетата [6], полиметилметакрилата [7] и т.д.);
- 2) добавление инертных к электролиту неорганических соединений типа Al_2O_3 [8], LiAlO_2 [9] и др., т.е. получение композитных электролитов;
- 3) сшивание полимерной матрицы в трехмерную сетку [10].

Эти приемы позволили существенно повысить электропроводность ТПЭ. Однако ее величина при комнатной температуре не превышает $10^{-5} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$, а механические свойства ТПЭ на основе ПЭО в большинстве случаев остаются неудовлетворительными.

Параллельно развивалось другое направление исследований – поиск новых полимерных матриц среди некристаллизующихся полимеров и сополимеров, содержащих электронодонорные группы. В качестве макромолекулярного растворителя для получения ТПЭ было предложено использовать полимеры и сополимеры разнообразной структуры (гребнеобразные, лестничные, сетчатые, сшитые, взаимопроницающие сетки) [1]. Тем не менее, особого прогресса по сравнению с электролитами на основе ПЭО пока не достигнуто.

Самым эффективным способом повышения проводимости ТПЭ при температурах, близких к комнатной, оказалось введение пластификатора – низкомолекулярного диполярного апротонного растворителя. Такие электролиты, представляющие собой полимерный каркас, удерживающий в себе раствор жидкого электролита, получили название гелеобразных. Чаще всего для их получения используют полиакрилонитрил, политетраэтиленгликольдиакрилат, поливинилпирролидон и др. [11,12]. Гелеобразные электролиты имеют достаточно высокую ионную проводимость (до $10^{-3} - 10^{-4} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ при 25°C), вполне удовлетворительные механические свойства и рассматриваются как наиболее приемлемые материалы для использования в ХИТ [13]. Недостатками гелеобразных электролитов являются термодинамическая нестабильность их фазового состава (фазовые диаграммы таких систем не изучены) и склонность к образованию пассивирующих слоев на поверхности литиевого анода, вызванная присутствием низкомолекулярного растворителя.

Нерешенной проблемой для вышеупомянутых ТПЭ остается нежелательное участие анионов в ионном транспорте. В полимерном электролите подвижны и катион, и анион. Последний вносит даже больший вклад в проводимость из-за связывания катиона полярными группами полимерной матрицы. Подвижность аниона может быть уменьшена (но не преодолена полностью) путем использования солей с анионами большого размера [14]. Другой способ – получение полиэлектролита, в котором отрицательный заряд химически связан с полимерной цепью [4, глава 6]. Электропроводность таких ТПЭ достигает лишь величин порядка $10^{-9} - 10^{-5} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$. Для ее увеличения в пленку полиэлектролита вводят пластификатор [4, 15], что решает одни проблемы, но порождает другие.

С технологической точки зрения наиболее привлекательны высокопроводящие полимерные электролиты, не содержащие низкомолекулярного растворителя. Желательно, чтобы они обладали униполярной проводимостью по катиону щелочного металла. В последнее время предпринята попытка получить электролиты, в которых подвижность ионов не зависит от подвижности сегментов полимерной матрицы – это системы типа “полимер в соли” [16] и жидкие кристаллы [17]. Исследований в этом направлении пока проведено немного, но они подтверждают, что такие электролиты демонстрируют повышенную проводимость при температурах, близких к комнатной.

Таким образом, создание новых полимерных электролитов, обладающих одновременно высокими транспортными характеристиками при температурах окружающей среды, стабильностью фазового состава и хорошими механическими свойствами, все еще остается актуальной проблемой. Ее решение является

необходимым условием дальнейшего прогресса электрохимической энергетики.

Целью данной работы является оценка перспектив использования твердых полимерных электролитов в химических источниках тока. В работе сопоставлены свойства ТПЭ на основе традиционной полимерной матрицы – полиэтиленоксида и новых ТПЭ на основе выпускаемых российской промышленностью сополимеров акрилонитрила. Все полимерные электролиты не содержали низкомолекулярного растворителя.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве полимерных матриц для приготовления ТПЭ использовали сополимер акрилонитрила и бутадиена марки СКН-40, содержащий 40 мас.% звеньев акрилонитрила, молекулярной массы $4,4 \cdot 10^5$, с температурой стеклования -32°C (эластомер при комнатной температуре), и стеклообразный сополимер, содержащий 93 мас.% звеньев акрилонитрила и звенья итаконовой и метакриловой кислот в качестве компонентов сополимеризации, молекулярной массы $6,6 \cdot 10^4$, с температурой стеклования 75°C (в дальнейшем для краткости изложения он обозначен как ПАН-сополимер). СКН-40 предварительно очищали от технологических примесей и гель-фракции.

В качестве солей лития использовались LiClO_4 , LiCF_3SO_3 , LiAsF_6 (“Aldrich”).

Для приготовления пленок использовались также подвергнутые двойной перегонке метилэтилкетон и ацетонитрил.

Образцы в виде пленок толщиной 70-100 мкм получали методом полива из раствора. Отсутствие остаточного низкомолекулярного растворителя и следов воды контролировали методами ИК-спектроскопии и весового анализа.

Фазовый состав образцов определяли методами оптической микроскопии в поляризованном свете (ПОЛАМ-Р311) и рентгенофазового анализа (Stoe STADI-P, Cu K_α -излучение).

Ионно-молекулярные и ионно-ионные взаимодействия изучали методом ИК-спектроскопии (UR-20, область частот $600 - 3600 \text{ см}^{-1}$). О спектроскопическом проявлении ионно-молекулярных и ионно-ионных взаимодействий в исследуемых системах судили по изменению положения максимума и интенсивности полос поглощения полимерной матрицы при введении в нее солей и изменению колебательных спектров поглощения анионов.

Электропроводность образцов в интервале $20 - 100^\circ\text{C}$ измеряли мостом переменного тока R-5083 методом электрохимического импеданса (область частот 0,1-100 кГц) в герметичной двухконтактной ячейке с блокирующими ионный транспорт (Pt) или обратимыми (Li) электродами. Литиевые числа переноса измеряли методом потенциостатической поляризации [18]. Измерения электронных чи-

сел переноса поляризационным методом показали, что все исследуемые ТПЭ – ионные проводники с пренебрежимо малой ($\leq 0,005$) электронной составляющей проводимости.

Приготовление образцов и все измерения проводили в условиях, исключающих попадание влаги в пленки.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Твердые полимерные электролиты на основе полиэтиленоксида (ПЭО)

Выполненные авторами исследования влияния добавок аморфного полимера – поливинилацетата (ПВА) – на морфологию и ионный транспорт в электролитах $(\text{ПЭО}_{1-x}\text{ПВА}_x)_{10}\text{LiClO}_4$, а также на диффузионную подвижность радионуклида ^{22}Na в пленках $\text{ПЭО}_{1-x}\text{ПВА}_x$ показали, что введение ПВА в количествах, соответствующих $x \leq 0,20$ существенно увеличивает скорость электро- и массопереноса. Результаты этих исследований были опубликованы ранее [19, 20, 21]. Наибольший эффект увеличения проводимости в пленках $(\text{ПЭО}_{1-x}\text{ПВА}_x)_{10}\text{LiClO}_4$ и коэффициента диффузии радионуклида ^{22}Na в $\text{ПЭО}_{1-x}\text{ПВА}_x$ наблюдался при температурах, близких к комнатной; выше 60°C (т.е. температуры плавления ПЭО) эффект был минимальным. При 25°C электропроводность достигала $10^{-5}\text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$, что очень близко к результатам других авторов, полученным при модифицировании ТПЭ на основе ПЭО [6, 7]; однако ее величина все еще недостаточна для создания эффективно работающих ХИТ. Анализ литературных данных, посвященных модифицированию структуры ТПЭ на основе ПЭО, в том числе собственных, показывает, что величина электропроводности $\sigma \sim 10^{-5}\text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ (при комнатной температуре) приближается к предельной для электролитов на основе ПЭО. Это обусловлено, по-видимому, характерным для них механизмом ионного транспорта. Поэтому представляется, что, с точки зрения технического использования, возможности улучшения транспортных свойств ТПЭ на основе ПЭО практически исчерпаны (не считая случаев введения низкомолекулярного пластификатора, что не всегда желательно). Такие электролиты могут быть рекомендованы к использованию лишь при повышенных температурах (выше 60°C).

Твердые полимерные электролиты на основе сополимеров акрилонитрила

В качестве полимерных матриц, альтернативных ПЭО, нами были выбраны сополимеры акрилонитрила, выпускаемые российской промышленностью. По своей химической природе звенья акрилонитрила $[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CN})-]$ являются аналогами ацетонитрила $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{N}$, низкомолекулярного дипольного апротонного растворителя, известного как среда

для жидких литийпроводящих электролитов. Выбор сополимеров акрилонитрила, а не гомополимера ПАН (широко используемого для получения гелеобразных полимерных электролитов) исключает кристаллизацию полимерной матрицы, а также позволяет варьировать ее физические свойства в широком диапазоне от эластомера до стеклообразного полимера при комнатной температуре. Авторами были выбраны два сополимера, один из которых находился в высокоэластическом состоянии (СКН-40), а другой – в стеклообразном (ПАН-сополимер).

Для электролитов СКН-40 - соль лития (LiClO_4 , LiCF_3SO_3 , LiAsF_6) были выполнены систематические исследования в широком интервале концентраций и температур с целью установления корреляции между структурой полимерного электролита и транспортными свойствами. Принято во внимание, что различные локальные структуры, образующиеся в разных концентрационных областях при растворении соли в полимере, должны порождать различные механизмы ионного транспорта, определяющие, в конечном итоге, величину проводимости электролита.

Корректная интерпретация транспортных свойств полимерных электролитов делает необходимым знание фазовых равновесий в соответствующих системах полимер – соль, поэтому методами РФА, оптической микроскопии и ИКС были определены границы растворимости солей лития LiClO_4 , LiCF_3SO_3 , LiAsF_6 в СКН-40 при комнатной температуре (табл. 1). По данным ИК-спектроскопии, растворение солей лития происходит за счет образования донорно-акцепторной связи $\text{C}\equiv\text{N}\dots\text{Li}^+$ между нитрильной группой СКН-40 и катионом лития; взаимодействия между полимером-растворителем и анионами отмечено не было. Таким образом, ТПЭ на основе СКН-40 в пределах области гомогенности соответствующей системы можно рассматривать как раствор соли лития в макромолекулярном растворителе [22]. Локальные структуры, существующие в таком растворе в различных концентрационных и температурных областях, определяются процессами ионной сольватации и ассоциации.

Таблица 1

Пределы растворимости солей лития в СКН-40

Соль лития	Отношение [CN]:[Li]	Концентрация, мол. %
LiAsF_6	4:1	9,2
LiCF_3SO_3	4:1	9,2
LiClO_4	2:1	16,8

Параллельно с измерениями транспортных свойств электролитов систем СКН-40 - LiClO_4 , СКН-40 - LiAsF_6 и СКН-40 - LiCF_3SO_3 методом ИК-спектроскопии в широком интервале концентраций (от $[\text{CN}]:[\text{Li}] = 100:1$ до предела растворимости соли) при $25-100^\circ\text{C}$ были изучены ионно-молекулярные и ионно-ионные взаимодействия в системе СКН-40 - LiAsF_6 .

Таблица 2

Проявление ионной ассоциации
в ИК-спектрах пленок СКН-40 - LiAsF₆

Состав образцов (отношение [CN]:[Li])	ν ₃ , см ⁻¹			
	свободные ионы	контактные ионные пары	ионные тройники	
100:1	702	-	-	
60:1	702	675	-	
40:1	702	675	-	
30:1	702	675	-	
20:1	702	675	720	
15:1	702	675	720	
10:1	702	675	720	
7:1	702	675	720	745
5:1	702	675	720	745
4:1	702	675	720	745

В области невысоких концентраций соли лития (которая ограничивается отношением [CN]:[Li]≈30:1) температурные зависимости электропроводности в аррениусовских координатах имеют типичный для ТПЭ вид дуги с небольшой кривизной (рис.1), что характерно для модели свободного объема [23]; при этом кривая охлаждения практически совпадает с кривой нагрева. Поведение исследуемых ТПЭ при невысоких концентрациях соли лития близко к поведению ТПЭ других систем (в частности, электролитов на основе ПЭО и других полиэфиров), обусловленному реализацией "liquid-like" механизма ионного транспорта, когда подвижны и координированный катион, и свободный анион [3]. В ТПЭ, в отличие от жидких неводных электролитов, не может осуществляться трансляционный перенос сольватированного полимерными цепями катиона. Перемещение ионов возможно лишь вследствие локального движения сегмента цепи, например, поворота. По-видимому, транспорт ионов осуществляется посредством последовательного разрыва координационных связей и образования новых связей между ионом и цепью (или цепями) полимера. Осуществление такого механизма предполагает доступность некоторого свободного объема, делающего возможным перемещение сегментов полимерной цепи [3, 23]. Процесс разрыва и образования связей обусловлен сегментальной подвижностью полимерной цепи [3]. Данная гипотетическая схема ионного транспорта не принимает во внимание ионно-ионные взаимодействия и может быть справедлива для достаточно разбавленных растворов. Действительно, исследование пленок системы СКН-40 - LiAsF₆ методом ИКС (табл. 2) показало, что в этом концентрационном интервале ионная ассоциация при температурах, близких к комнатной, незначительна – доля контактных ионных пар не превышает 5%. Однако величина проводимости исследуемых ТПЭ в пределах данной концентрационной области даже при температурах порядка 90°С достигает лишь величины 10⁻⁵ Ом⁻¹·см⁻¹, что явно недостаточно для их практического использования.

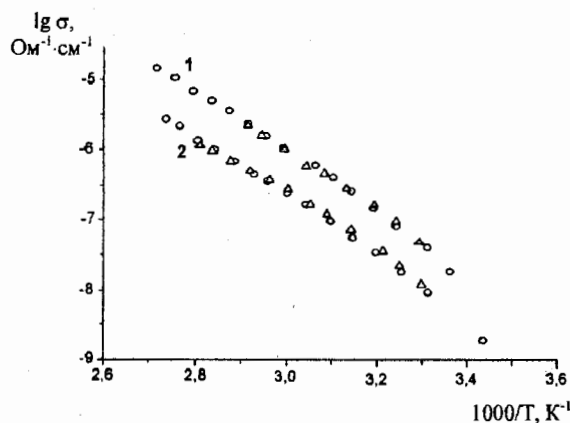


Рис. 1. Температурные зависимости электропроводности для ТПЭ СКН-40 - LiAsF₆ (1) и СКН-40 - LiClO₄ (2) с отношением [CN]:[Li] = 60:1; о – охлаждение, Δ – нагрев

Увеличение концентрации соли лития до отношений [CN]:[Li] от ~20:1 до ~10:1 приводит к тому, что температурные зависимости проводимости образцов в аррениусовских координатах постепенно приближаются к прямолинейным. Одновременно с этим при измерениях в режиме "охлаждение – нагрев" на зависимости lg σ - 1/T появляется явно выраженный гистерезис: кривая нагрева при t < 60°С лежит заметно выше кривой охлаждения (рис. 2).

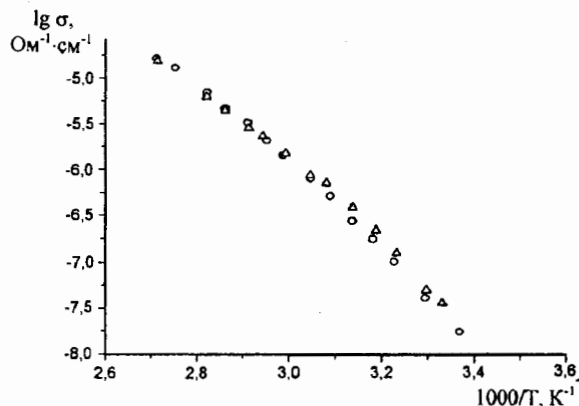


Рис. 2. Температурные зависимости электропроводности для ТПЭ СКН-40 - LiAsF₆ с отношением [CN]:[Li]=20:1; о – охлаждение, Δ – нагрев

Величина гистерезиса возрастает по мере увеличения концентрации соли. Анализ вида ИК-спектров электролитов системы СКН-40 - LiAsF₆ показал, что в этом интервале концентраций наряду со свободными анионами AsF₆⁻ наблюдается резкое увеличение числа контактных ионных пар Li⁺ · AsF₆⁻ и по мере дальнейшего увеличения концентрации появляются ионные тройники типа Li⁺ · AsF₆⁻ · Li⁺ (см. табл. 2). Измерения катионных чисел переноса для электролитов СКН-40 - LiClO₄, выполненные поляризационным методом, показали, что в ионном транспорте принимают участие как положительно,

так и отрицательно заряженные частицы, т.е. в переносе одновременно участвуют носители заряда различной природы. Их соотношение изменяется с температурой, а процессы установления равновесия заторможены из-за особенностей поведения полимерного растворителя. Поэтому наклон зависимости $\lg \sigma - 1/T$ обусловлен одновременно несколькими процессами: а) собственно миграцией заряженных частиц различного сорта; б) изменением соотношения их концентраций с температурой. Появление гистерезиса на зависимостях охлаждение – нагрев, очевидно, связано с замедленной кинетикой процессов образования и диссоциации ионных ассоциатов. Подчинение температурной зависимости уравнению Аррениуса является формальным.

Анализ литературы свидетельствует, что большая часть предложенных ТПЭ относится к вышеупомянутому концентрационному интервалу, поскольку именно здесь наблюдаются максимальные величины электропроводности. Полученные авторами результаты хорошо согласуются с литературными данными: по мере увеличения концентрации соли до $[CN]:[Li] \sim 10:1$ проводимость ТПЭ на основе СКН-40 возрастает и по величине приближается к проводимости электролитов других изученных систем [4]. Так же, как и у электролитов на основе ПЭО, практически значимые величины электропроводности достигаются лишь при повышенных температурах, а при комнатной не превышают $10^{-7} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$. В отличие от полимерных электролитов с невысокими концентрациями соли, для таких электролитов пока не предложено общепризнанных моделей ионного транспорта, а участие в нем ионных ассоциатов (контактных ионных пар и ионных тройников) некоторыми авторами оспаривается [24]. Раскрытие истинного механизма ионного транспорта требует дальнейших исследований, направленных, в первую очередь, на более детальное изучение структуры макромолекулярных ионных растворов в этой концентрационной области.

При дальнейшем увеличении концентрации соли лития (от $[CN]:[Li] \approx 10:1$ до предела растворимости соли в СКН-40) результаты измерений по обычной методике в режиме “охлаждение – нагрев” становятся невоспроизводимыми; величины проводимости таких ТПЭ явным образом зависят от термической предыстории и для одного и того же образца могут различаться на несколько порядков величины (рис.3). Однако при соблюдении некоторых условий электролиты с предельно высокой концентрацией соли лития могут проявлять необычные транспортные свойства, не описанные в литературе для ТПЭ – в ряде случаев нами наблюдалась проводимость порядка $10^{-3} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ при температурах, близких к комнатной. Измерения литиевых чисел переноса, выполненные методом потенциостатической поляризации для высокопроводящих ТПЭ системы СКН-40 - LiClO_4 , а также для образцов с предельно

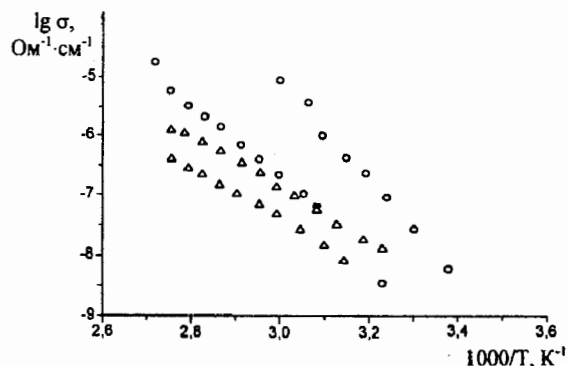


Рис. 3. Температурные зависимости электропроводности для ТПЭ СКН-40 - LiAsF_6 ($[CN]:[Li] = 5:1$) и СКН-40 - LiCF_3SO_3 ($[CN]:[Li] = 8:1$), полученные при повторных измерениях на одних и тех же образцах с интервалом 3-5 сут. (иллюстрация влияния термической предыстории образца и дрейфа параметров во времени); o – LiAsF_6 , Δ – LiCF_3SO_3

высокой концентрацией LiClO_4 , не проявляющих высокой проводимости, показали, что в ионном транспорте участвуют только положительно заряженные частицы. ИК-спектры в области валентных колебаний гексафторарсенат-иона образцов системы СКН-40 - LiAsF_6 с концентрацией соли, превышающей $[CN]:[Li] = 10:1$, указывают на присутствие в пленках значительных количеств ионных тройников или, возможно, ассоциатов более высокого порядка по мере приближения к пределу растворимости соли (см. табл. 2). Анализ ИК-спектров позволяет предполагать, что в структуру ионных ассоциатов могут быть включены и нитрильные группы полимера-растворителя, координированные катионами лития. Обнаруженное экспериментально влияние термической предыстории образца на его транспортные свойства указывает на замедленность процессов образования ионных ассоциатов и формирования равновесной структуры макромолекулярного ионного раствора. Очень низкая скорость релаксационных процессов подтверждается видом ИК-спектров, снятых для пленки СКН-40 - LiClO_4 ($[CN]:[Li] = 2,5:1$) до и после ступенчатой термообработки ($25-95^\circ\text{C}$) в процессе длительного хранения (8 месяцев) при комнатной температуре: вид спектра в области полосы поглощения нитрильных групп постоянно изменялся и так и не вернулся к первоначальному (рис. 4).

Обнаруженное авторами появление уникальной высокой литиевой проводимости при температурах, близких к комнатной, у ТПЭ с предельно высокими концентрациями соли лития требовало дополнительной экспериментальной проверки. Поэтому, в дополнение к данным, полученным для ТПЭ на основе СКН-40, были изучены транспортные свойства ТПЭ на основе другой полимерной матрицы – ПАН-сополимера. В качестве соли лития был взят перхлорат. Учитывая, что предел растворимости LiClO_4 в СКН-40 соответствует $[CN]:[Li] \approx 2:1$, проводимость ТПЭ на основе ПАН-сополимера измеряли для об-

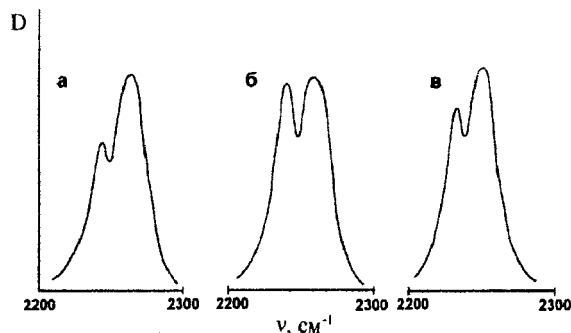


Рис. 4. ИК-спектры пленок SKN-40 - LiClO₄ ([CN]:[Li]=2,5:1) в области валентных колебаний ν_{CN}: а – исходная пленка, б – после ступенчатой термообработки, в – через 8 мес. (комнатная температура)

разцов с отношениями [CN]:[Li] от 5:1 до 2:1. Полученные пленки ТПЭ были аморфными (по данным РФА), прозрачными и стеклообразными. Измерения, проведенные после предварительной термообработки при 45°C, подтвердили существование области высокой проводимости. Все исследуемые образцы продемонстрировали высокие значения электропроводности – порядка 10⁻³–10⁻⁴ Ом⁻¹·см⁻¹ при 20–45°C (рис.5). При этом вид температурных зависимостей электропроводности, имеющих форму прямых линий, в координатах lg σ – 1/T характеризовался либо слабым наклоном, либо отсутствием заметного наклона, либо слабым противоположным наклоном [25]. Аналогичное поведение наблюдалось и для высокопроводящих электролитов систем SKN-40 - LiClO₄ и SKN-40 - LiAsF₆. Отсутствие температурной зависимости проводимости, так же, как и ее обратная зависимость в пределах ограниченной области концентраций, описаны в литературе для ряда жидких растворов литиевых солей в диполярных апротонных растворителях с относительно низкими значениями диэлектрической проницаемости и вязкости [26]. Согласно предположениям авторов [26] в концентрированном растворе образуются крупные ионные ассоциаты, включающие ионы, ионные пары и молекулы растворителя. Перенос заряда в таком электролите можно пред-

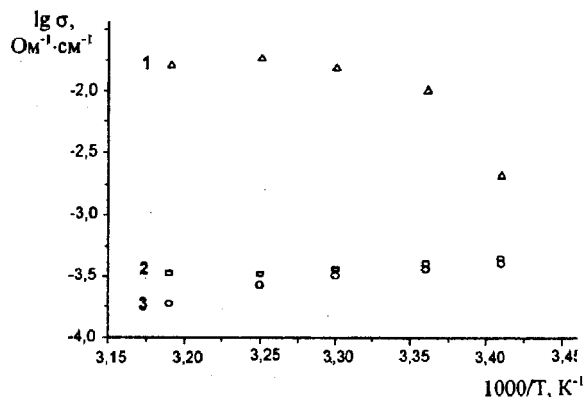


Рис. 5. Температурные зависимости электропроводности для ТПЭ ПАА-сополимер - LiClO₄: 1 – [CN]:[Li]=2:1; 2 - [CN]:[Li]=3:1; 3 - [CN]:[Li]=5:1

ставить как результат поворота, переориентации или перестройки этих больших кластеров, что не требует больших энергетических затрат.

Макромолекулярный растворитель является средой с низкой диэлектрической проницаемостью [27], поэтому в концентрированных макромолекулярных ионных растворах действительно должны существовать сильные ионно-ионные взаимодействия. Следовательно, полимерный электролит с высоким содержанием соли справедливо рассматривать как “кулоновскую жидкость”, имеющую больше общего с расплавленной солью или сольватом, чем с неводным раствором [4]. Результаты моделирования систем “растворитель – ионная соль” методом молекулярной динамики хорошо согласуются с этими взглядами [28]. При очень высоких концентрациях соли картина равновесия в модельной системе может быть представлена образованием больших кластеров и аппроксимирована структурой расплавленной соли, а ионная проводимость является результатом кооперативной перестройки конфигурации ионных кластеров. Результаты расчетов структурных, термодинамических и транспортных свойств в концентрированных неводных растворах, моделирующих ТПЭ, выполненные в работе [28], показывают, что образование ионных кластеров, характеризующихся особым механизмом ионного транспорта, в высококонцентрированных ТПЭ представляется очень вероятным.

Анализ всей совокупности полученных авторами экспериментальных данных и литературных источников позволяет предположить, что полимерные системы, относящиеся к области высоких концентраций соли, являются наиболее перспективными объектами для создания высокопроводящих ТПЭ. По-видимому, высокопроводящее состояние в концентрированном макромолекулярном ионном растворе возникает при условии образования особой структуры раствора, состоящей из ионных кластеров некоторого оптимального размера, контактирующих друг с другом и образующих макрокластеры, пронизывающие пленку электролита. Образование такой структуры обеспечивает существование специфических низкоэнергетических путей миграции катионов. Возможно, в транспорте ионов принимает участие сильно разупорядоченная поверхность ионных ассоциатов. Характер температурных зависимостей проводимости высокопроводящих ТПЭ на основе сополимеров акрилонитрила может служить косвенным свидетельством образования ионных кластеров в исследуемых пленках. Однако условия формирования высокопроводящей структуры в ТПЭ и сама эта структура пока до конца не ясны и требуют дальнейшего изучения.

Систематические исследования ТПЭ на основе аморфных сополимеров акрилонитрила в широком диапазоне концентраций выявили рекордно высокую и, возможно, униполярную литиевую проводимость при температурах, близких к комнатной, у ТПЭ с

предельно высокими концентрациями соли лития. Превращение таких электролитов в материал, удовлетворяющий требованиям, предъявляемым к электролиту для ХИТ, делает необходимыми дальнейшие фундаментальные исследования структуры концентрированных макромолекулярных ионных растворов, механизмов ионной ассоциации и ионного транспорта, что позволит в дальнейшем обеспечить установление научно обоснованных режимов стабилизации их высокопроводящего состояния.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Попытки улучшения транспортных свойств традиционных ТПЭ на основе ПЭО путем добавки второго некристаллизующегося полимера (ПВА) и исследование механизма влияния добавок ПВА на структуру и ионный транспорт показали, что возможности такого способа увеличения проводимости исчерпываются предельной величиной $10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. По-видимому, это связано с ограничениями, накладываемыми самим механизмом ионного транспорта в таких электролитах. Существенного прогресса в повышении транспортных свойств удалось достичь для новых ТПЭ на основе сополимеров акрилонитрила в области высоких концентраций соли лития за счет формирования особой структуры полимерного электролита и реализации принципиально иного механизма ионного транспорта.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 00-03-32033) и Министерства образования РФ (грант № 97-9,3-324).

The research described in this publication was made possible in part by Award No.REC-005 of the U.S. Civilian Research & Development Foundation for the Independent States of the Former Soviet Union (CRDF).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Scrosati B., Neat R. // Applications of Electroactive Polymers / Ed. B.Scrosati. London: Chapman & Hall, 1993. P.182.
2. Linford R.G. // Applications of Electroactive Polymers / Ed. B.Scrosati. London: Chapman & Hall, 1993. P.1.

3. Bruce P.G., Gray F.M. // J. Solid State Electrochemistry. Cambridge: Cambridge University Press, 1995. P.119.
4. Gray F.M. Solid Polymer Electrolytes: Fundamentals and Technological Applications. New York: VCH Publishers, Inc., 1991. 245 p.
5. Berthier C. et al. // Solid State Ionics. 1983. V.11. P.91.
6. Orihara K., Yonekura H. // J. Macromol. Sci. 1990. V.27A. P.1217.
7. Florjanczyk Z., Wieczorek W. // Solid State Phenomena. 1994. Vol. 39-40. P. 161.
8. Croce F. et al. // J. Power Sources. 1990. Vol. 32. P. 381.
9. Capuano F., Croce F., Scrosati B. // J. Electrochem. Soc. 1991. V.138. P.1918.
10. MacCallum J.R., Smith M.J., Vincent C.A. // Solid State Ionics. 1984. V.11. P.307.
11. Cowie J.M.G. // Polymer Electrolyte Review-1 / Eds. J.R.MacCallum, C.A.Vincent. London: Elsevier, 1987. P.92.
12. Abraham K.M. // Applications of Electroactive Polymers / Ed. B.Scrosati. London: Chapman & Hall, 1993. P.96.
13. Wright P.V. // Electrochim. Acta. 1998. V.43. P.1137.
14. Reihel I., Bayoudh S., Baudry P., Majastre H. // Electrochim. Acta. 1998. V.43. P.1171.
15. Chung S.H. et al. // Solid State Ionics. 1998. V.112. P.153.
16. Angell C.A., Liu C., Sanchez E. // Nature (London). 1993. V.362. P.137.
17. McHattie G.S., Imrie C.T., Ingram M.D. // Electrochim. Acta. 1998. V.43. P.1151.
18. Bruce P.G., Vincent C.A. // J. Faraday Discuss. Chem. Soc. 1989. V.88. P.43.
19. Kruglyashov A.L. et al. // Solid State Phenomena. 1994. V.39-40. P.185.
20. Animitsa I.E., Kruglyashov A.L., Bushkova O.V., Zhukovsky V.M. // Solid State Ionics. 1998. V.106. P.321.
21. Animitsa I.E., Volosentseva L.I., Zhukovsky V.M. // Solid State Ionics. 1999. V.119. P.245.
22. Бушкова О.В., Лирова Б.И., Жуковский В.М. // Журн. физ. химии. 1999. Т.73. С.640.
23. Ratner M. // Polymer Electrolyte Review-1 / Eds. J.R.MacCallum, C.A.Vincent. London: Elsevier, 1987. P.173.
24. Boden N., Leng S.A., Ward I.M. // Solid State Ionics. 1991. V.45. P.261.
25. Bushkova O.V., Zhukovsky V.M., Lirova B.I., Kruglyashov A.L. // Solid State Ionics. 1999. V.119. P.217.
26. Плахотник В.Н., Товамаш Н.Ф., Ковтун Ю.В. // Докл. АН СССР. 1987. Т.292. С.1426.
27. MacCallum J.R., Vincent C.A. // Polymer Electrolyte Review-1 / Eds. J.R.MacCallum, C.A.Vincent. London: Elsevier, 1987. P.23.
28. Forsyth M. et al. // Solid State Ionics. 1992. V.53-56. P.1011.

УДК 541.136

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН, ДОПИРОВАННЫХ БОРОМ И КАДМИЕМ

М.А.Волгин, Л.Н.Куликова, Н.А.Коноплянцева, Н.А.Гридина, А.Л.Львов

Саратовский государственный университет, Россия

Поступила в редакцию 05.12.2000 г.

С помощью методов хронопотенциометрии, вольтамперометрии и потенциостатического включения определены электрохимические характеристики процесса интеркаляции лития в углеродное волокно на основе полиакрилонитрила: удельная электроемкость, кинетические токи, коэффициенты диффузии лития по волокну, токи саморазряда. Исследования выполнены при 298 К в 1 М растворах LiClO_4 в смешанных органических растворителях пропиленкарбонат + диметоксизтан (7:3) и пропиленкарбонат + диэтилкарбонат (3:1). Показано, что при введении гетероатомов существенно возрастает удельная электроемкость в сравнении с недопированным углеродным волокном при высокой обратимости процесса по току (98-100%). Линейный характер поляризационной характеристики кинетического тока в области поляризаций до 0,300 В свидетельствует о существенном влиянии непроводящих свойств пассивирующей пленки на кинетику интеркаляции лития. Допирующие элементы (бор, кадмий) существенно снижают поляризационное сопротивление в сравнении с недопированным углеродным волокном. Определены коэффициенты диффузии лития в борированном ($1,2 \cdot 10^{-11}$ – $3,7 \cdot 10^{-11}$ cm^2/c) и боркадмированном ($0,9 \cdot 10^{-11}$ – $2,2 \cdot 10^{-11}$ cm^2/c) углеродном волокне.

With the aid of chronopotentiometry, voltammetry, and potentiostatic closure, the electrochemical characteristics of lithium intercalation to polyacrylonitrile carbon fiber was determined, namely, the capacitance, kinetic currents, lithium diffusion coefficient, autocharge currents. The study was made at 298 K in 1 M solutions of LiClO_4 in some mixed organic solvents (propylene carbonate – dimethoxyethane 7:3, propylene carbonate – diethyl carbonate 3:1). Heteroatom introduction is shown to significantly raise the specific capacitance in comparison with the corresponding non-doped carbon fiber at a high reversibility by current (98-100%). The polarization characteristics of kinetic current is of the linear nature up to 0.300 V, which is evidence of a noticeable influence of the passivating film's ionic conduction properties on the lithium intercalation kinetics. The dopants (boron, cadmium) reduce the polarization resistance significantly in comparison with the corresponding non-doped carbon fiber. The diffusion coefficients of lithium in the boron- and boron-cadmium-doped carbon fiber is equal to $(1.2-3.7)10^{-11}$ and $(0.9-2.2)10^{-11}$ cm^2/s , respectively.

ВВЕДЕНИЕ

Литий-углеродные интеркаляционные соединения являются перспективными анодными материалами литий-ионных аккумуляторов, в связи с чем проявляется повышенный интерес к методам их синтеза и исследованию электрохимического поведения в апротонных электролитах [1, 2]. В качестве матриц, способных интеркалировать в свою структуру литий, предложено использовать разнообразные углеграфитовые материалы и, в частности, углеродные волокна (УВ) [3].

В настоящее время УВ и ткани на их основе производятся в промышленном масштабе для получения композиционных материалов.

УВ изучались в ряде работ с целью определения их состава, структуры, физико-химических свойств и электрохимических характеристик, а также влияния на эти показатели допирования УВ различными элементами [4-15].

Целью настоящей работы явилось исследование электрохимического поведения УВ, допированного бором, бором и кадмием, и оценка влияния этих элементов на электрохимические характеристики процесса интеркаляции лития: удельную емкость, кинетические токи, коэффициенты диффузии лития по волокну, а также саморазряд активного материала при экспозиции электродов в бестоковом состоянии.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Объектом исследования являлись углеродные волокна на основе полиакрилонитрила, допированные бором (образец 1), допированные бором и кадмием (образец 2). Борированное волокно использовалось нами в готовом виде. Технология синтеза включала в себя стадии термостабилизации на воздухе при температуре 473-573 К, предкарбонизации в инертной атмосфере при температуре 773 К, обработки нитей в растворе борной кислоты перед стадиями окончательной карбонизации и графитации при температурах 1973-2573 К. Борная кислота легко дегидратирует при термообработке до B_2O_3 , и при высоких температурах графитизации может происходить восстановление B_2O_3 до бора. По данным спектрального анализа углеродное волокно содержало 5 мас.% бора. Рентгеновский анализ углеродных жгутов проводился на дифрактометре ДРОН-1,5 с медным K_α излучением.

Для получения образца 2 борированное волокно электрохимически кадмировалось в трилонатной ванне кадмирования. Массу осажденного кадмия определяли по привесу и, параллельно, фотометрическим анализом. Затем кадмированное волокно подвергалось термодиффузионному отжигу при температуре 473 ± 20 К для равномерного распределения кадмия по всему объему нити. Содержание кадмия в образце составило $0,9 \pm 0,1$ ат.%.

Электрохимические измерения проводились в стандартных трехэлектродных герметичных стеклянных ячейках. Рабочий электрод представлял собой пучок волокон определенной массы, зажатый с одного из концов между двумя тонкими никелевыми пластинами, сваренными по периметру точечной сваркой для лучшего токоотвода. Вспомогательный электрод и электрод сравнения изготавливались из чистого лития. В качестве электролита использовался 1 М раствор LiClO_4 в смеси пропиленкарбоната (ПК) с диэтилкарбонатом (ДЭК) (3:1) для УВ, допированного бором, а также 1 М раствор LiClO_4 в смеси пропиленкарбоната с диметоксизтаном (ДМЭ) (7:3) для УВ, допированного бором и кадмием. Все электрохимические измерения проводились при термостатировании ячейки ($298 \pm 0,1$ К).

Сборка ячейки проводилась в герметичном перчаточном боксе в атмосфере аргона, дополнительно осушенного пятиокисью фосфора. В электрохимических измерениях при контролируемом потенциале предусматривалась автоматическая компенсация омического падения напряжения между рабочим электродом и электродом сравнения подобно работе [17].

Метод хронопотенциометрии

Данный метод использовался для определения удельной емкости при заряде и разряде, а также профилей изменения потенциала во времени. Под зарядом понимается интеркаляция лития в углеродное волокно.

Первоначально измерялся бестоковый потенциал электродов с помощью цифрового вольтметра Щ-1413, после чего проводилось многократное циклирование в гальваностатическом режиме. Образец 1 циклировался в интервале потенциалов 0,010-2,000 В токами поляризации от 6,67 до 41,67 мА/г. Образец 2 циклировался в области потенциалов 0,010-0,500 В током 6,70 мА/г. По кривым потенциал – время, фиксируемым самописцем КСП-4, определялась удельная емкость на каждом цикле.

Кроме того, этим методом нами измерялись токи саморазряда электродов посредством нахождения той емкости, которую необходимо сообщить электроду, чтобы вернуть изменившийся за время хранения в бестоковом состоянии потенциал электрода к исходному значению 0,010 В для литированного углеродного волокна.

Метод потенциостатического включения прямоугольного импульса

Этот импульсный метод применялся для определения кинетических характеристик деинтеркаляции лития из углеродного волокна.

Исходным при всех измерениях был потенциал 0,010 В. Измерения проводились в диапазоне задаваемых перенапряжений 0,010-0,300 В для образца 1 и 0,020-0,250 В для образца 2. Верхний предел измеряе-

мых токов был ограничен значением не более 10 мА, что обусловлено техническими возможностями применяемого потенциостата ПИ-50-1 при условии компенсации омической составляющей поляризации между рабочим электродом и электродом сравнения.

Прямоугольный импульс потенциала задавался на входе потенциостата ПИ-50-1 с помощью программатора ПР-8. Крутизна переднего фронта импульса составляла $3 \cdot 10^{-5}$ с, что на три порядка меньше времени начала регистрации кривых ток – время. Данные кривые снимались одновременно на запоминающем осциллографе С8-13 и самопишущем потенциометре КСП-4, что позволяло фиксировать токи в диапазоне от 0,01 до 3500 с. Длительность импульса потенциала выбиралась такой, чтобы изменяющийся во времени ток достигал фонового значения.

Вольтамперометрия

Этот метод применялся для получения общего характера поляризационных кривых для неравновесных и квазиравновесных условий интеркаляции-деинтеркаляции лития в углеродное волокно при различных скоростях развертки потенциала (для образца 1 применялись скорости в интервале $1 \cdot 10^{-5}$ – $4 \cdot 10^{-2}$ В/с, для образца 2 использовалась скорость $2 \cdot 10^{-4}$ В/с). При снятии потенциодинамических поляризационных кривых ток регистрировался с помощью двухкоординатного планшетного потенциометра ПДП 4-002 на диаграммный лист в интервале потенциалов 0,010-1,000 В для УВ, допированного бором и 0,010-0,500 В для УВ, допированного бором и кадмием.

Хронопотенциометрические измерения

Исходные бестоковые потенциалы образцов 1 и 2 составили соответственно 3,136 и 2,683 В. На рис. 1 показаны зарядно-разрядные кривые интеркаляции-деинтеркаляции лития в борированное и боркадмированное волокно. Непрерывное изменение потенциала по мере заряда и разряда без проявления задержек, характерных для графитизированной структуры [16], свидетельствует о том, что структура волокна сильно разупорядочена. Это согласуется с литературными данными, где описана анизотропная фибриллярная структура УВ, в которой кристаллиты чередуются с аморфными областями [6, 7], а также с данными рентгенофазового анализа, который показал наличие достаточно широкого пика интенсивности с расстоянием между смежными углеродными слоями 0,349 нм, характерным для турбостратной структуры.

В табл. 1 приведены данные по удельной емкости и кулоновской эффективности для шести циклов интеркаляции-деинтеркаляции лития в УВ, допированное бором при циклировании в интервале потенциалов 0,010-2,000 В. Следует отметить, что уже начиная со второго цикла обратимость по току близка к 100%. Максимальная удельная емкость борирован-

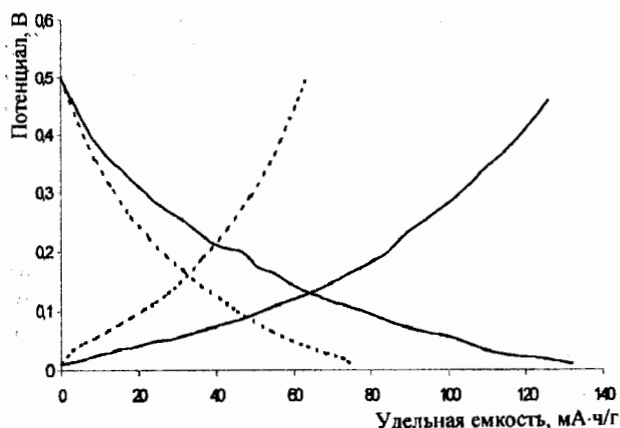


Рис. 1. Хронопотенциметрические кривые интеркаляции-деинтеркаляции лития в УВ в области потенциалов 0,010-0,500 В плотностью тока 6,70 мА/г: УВ, допированное бором; — УВ, допированное бором и кадмием

ного волокна составила 120-140 мА·ч/г и оставалась постоянной при изменении поляризующего тока от 6,67 до 41,67 мА/г. В сравнении с волокном, не содержащим бор, допирование бором увеличило удельную емкость волокна в 2,7 раза. В литературе влияние бора объясняется его акцепторным характером при замещении в решетке углерода. Бор имеет три валентных электрона – на один меньше, чем углерод. Уровень Ферми становится ниже, что позволяет большему количеству лития (донору электронов) интеркалироваться в углеродную матрицу. Кроме того, присутствие бора усиливает химическую связь между интеркалированным литием и боруглеродной матрицей по сравнению с чистым УВ. Как результат, потенциал лития в борзамещенном материале возрастает относительно незамещенного углерода, а емкость увеличивается [2].

Таблица 1

Зарядно-разрядные характеристики процесса интеркаляции-деинтеркаляции лития в УВ, допированное бором при циклировании в интервале потенциалов 0,010-2,000 В

№ цикла, заряда и разряда	Удельные токи, мА/г	Время, ч	Удельная емкость Q, мА·ч/г	Кулоновская эффективность Qз/Qр, %
1з	6,67	25,81	172,1	78
1р	6,67	20,03	133,5	
2з	6,67	21,08	140,1	97
2р	6,67	20,35	135,6	
3з	6,67	19,62	130,8	96
3р	16,67	7,50	125,0	
4з	6,67	19,17	127,8	100
4р	25,00	5,12	128,0	
5з	6,67	19,36	129,2	99
5р	33,33	3,84	128,0	
6з	6,67	18,17	121,2	100
6р	41,67	2,91	121,5	

Для образца 2 удельная емкость волокна оказалась в 2,2 раза больше по сравнению с борированным углеродным волокном и в 5,9 раза по сравнению с чистым УВ при циклировании в интервале потенциалов 0,010-0,500 В. Соответствующие данные приведены в табл. 2.

Таблица 2

Сравнительная характеристика величин удельной емкости борированного и боркадмированного УВ

№ цикла заряда и разряда	Удельный ток I, мА/г		Удельная емкость Q, мА·ч/г	
	борированное УВ	боркадмированное УВ	борированное УВ	боркадмированное УВ
1з	9,07	6,70	150,0	177,6
1р	9,07	7,00	106,6	88,4
2з	6,12	6,70	72,9	158,3
2р	6,12	6,70	61,8	116,6
3з	6,12	9,93	65,1	131,8
3р	6,12	6,70	62,2	130,1

Токи саморазряда составили 0,20 мА/г и 0,38 мА/г для образцов 1 и 2 соответственно. Это свидетельствует о хороших защитных свойствах пассивной пленки на борированном УВ. Большие токи саморазряда на боркадмированном УВ говорят о некотором ухудшении защитных свойств пассивной пленки при кадмировании. Это может быть связано с тем, что металл включается в структуру углерода, модифицируя поверхность волокна, и тем самым влияет на ионпроводящие свойства пассивирующей пленки.

Вольтамперометрия

На рис. 2,а показана типичная поляризационная кривая борированного УВ, снятая при скорости развертки потенциала $2 \cdot 10^{-4}$ В/с. Поляризационная кривая характеризуется появлением одного максимума тока деинтеркаляции лития в отличие от пироуглеродных пленок, для которых доказано наличие нескольких стадий интеркаляции лития [16].

При увеличении скорости развертки от $1 \cdot 10^{-5}$ до $4 \cdot 10^{-2}$ В/с наблюдается увеличение пикового тока примерно в 25 раз и сдвиг его в сторону все более положительных потенциалов, что свидетельствует о смешанном контроле процесса. Соответствующие данные представлены в табл. 3.

На рис. 2,б приведена поляризационная кривая для боркадмированного УВ, из которой видно, что удельный ток увеличился в 2,2 раза по сравнению с борированным УВ (от 80,5 до 180 мА/г), что говорит о значительном улучшении кинетики. Форма кривой для кадмированного УВ отлична от таковой для образца 1 и характеризуется растянутым по потенциалу максимумом тока.

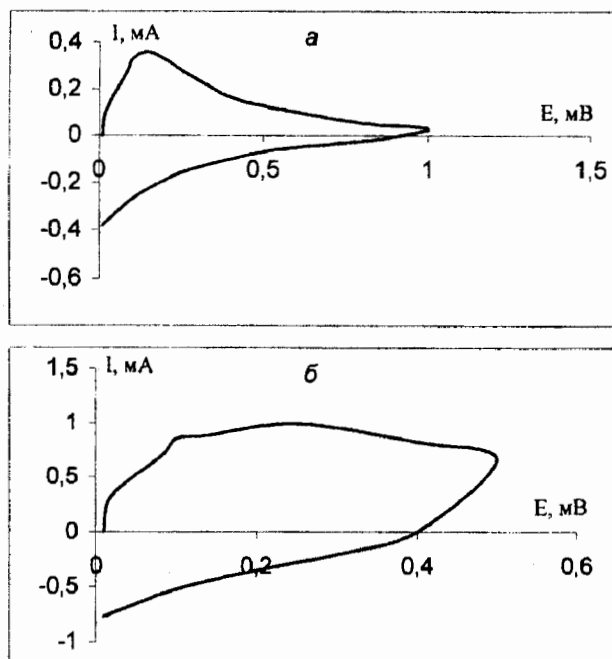


Рис. 2. Поляризационные кривые для УВ, снятые при скорости развертки потенциала $2 \cdot 10^{-4}$ В/с: а – для борированного волокна, б – для боркадмированного волокна

Таблица 3

Зависимость потенциалов максимума и тока максимума от скорости развертки потенциала для поляризационных кривых интеркаляции лития в борированное УВ

Скорость развертки $V \cdot 10^3, \text{В/с}$	Потенциал пика, В	Ток пика, мА/г
1	0,035	6,80
2	0,050	13,15
5	0,100	27,21
20	0,140	80,50
50	0,260	170,07
100	0,340	292,52
200	0,480	417,23
500	0,640	770,98
1000	1,150	1133,79
2000	1,550	1678,01

Метод потенциостатического включения

Метод потенциостатического включения в широком диапазоне поляризаций позволил определить кинетические токи деинтеркаляции лития, не осложненные диффузией его по углеродной матрице. На рис. 3 показано, что при временах до 0,2 с как для борированного, так и для боркадмированного волокна характерна линейная зависимость тока от времени в координатах $I - \sqrt{t}$, что говорит о смешанном контроле процесса [17].

При малых временах измерения можно пренебречь цилиндрической симметрией волокна и рас-

сматривать фронт диффузии как плоский, поскольку глубина диффузионного проникновения лития за время измерения гораздо меньше диаметра волокна. Для анодных токов по результатам статистической обработки трех параллельных опытов и проверки адекватности модели были получены уравнения линейной регрессии вида $I = A_1 + B_1 \cdot \sqrt{t}$.

Параметр A_1 соответствует кинетическому току, не осложненному диффузией лития по УВ. Из рис. 4 видно, что зависимость кинетических токов от величины поляризации линейна как для первого, так и для второго образца с поляризационным сопротивлением 58 и 36 Ом соответственно. Недопированные образцы волокна характеризовались поляризационным сопротивлением 175 Ом. Это подтверждает существенное влияние выбранных допирующих добавок на кинетику процесса. Линейность поляризационных характеристик в широком интервале потенциалов говорит о том, что кинетика определяется ионпроводящими свойствами пассивирующей пленки, а не замедленностью переноса электрона.

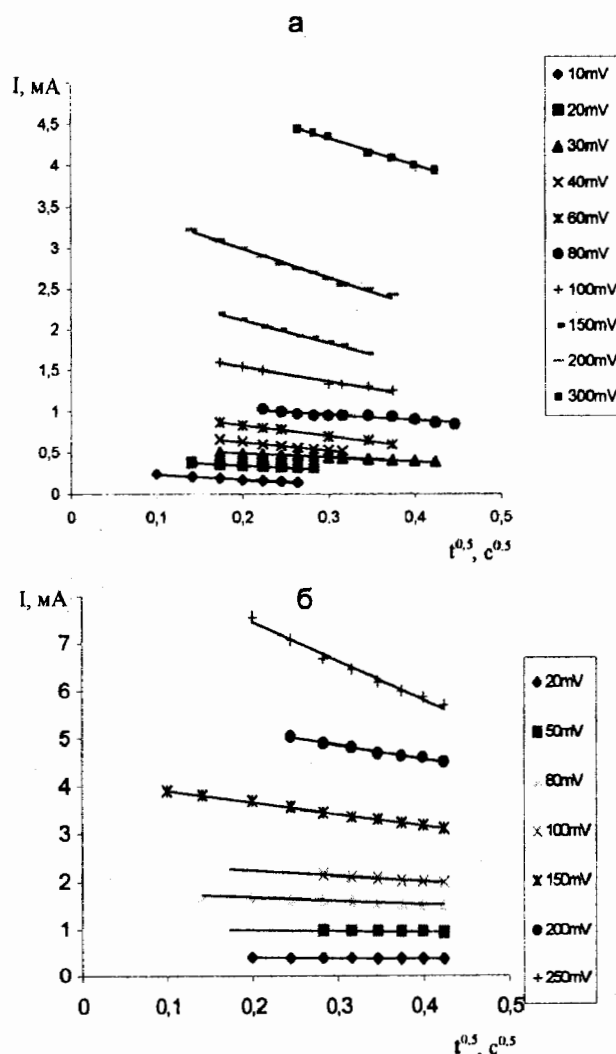


Рис. 3. Зависимость анодного тока от времени ($t \leq 0,2$ с) для УВ, допированных бором (а), бором и кадмием (б)

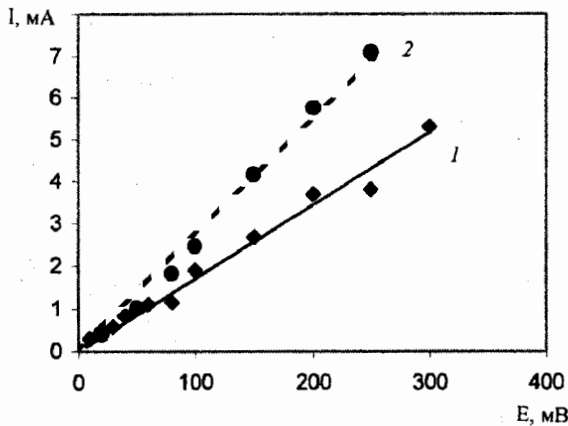


Рис. 4. Поляризационные кривые кинетического тока для УВ, допированных бором (1), бором и кадмием (2)

Падение тока во времени практически до нуля после включения импульса потенциала определенной амплитуды протекает очень длительно (1-3 ч), в отличие от пироуглеродных пленок (100-120 с) [16]. Это скорее всего связано с гораздо меньшим коэффициентом диффузии лития по углеродной матрице.

На рис. 5 приведены зависимости тока от времени при больших временах (до 3500 с для образца 1 и 1200 с для образца 2).

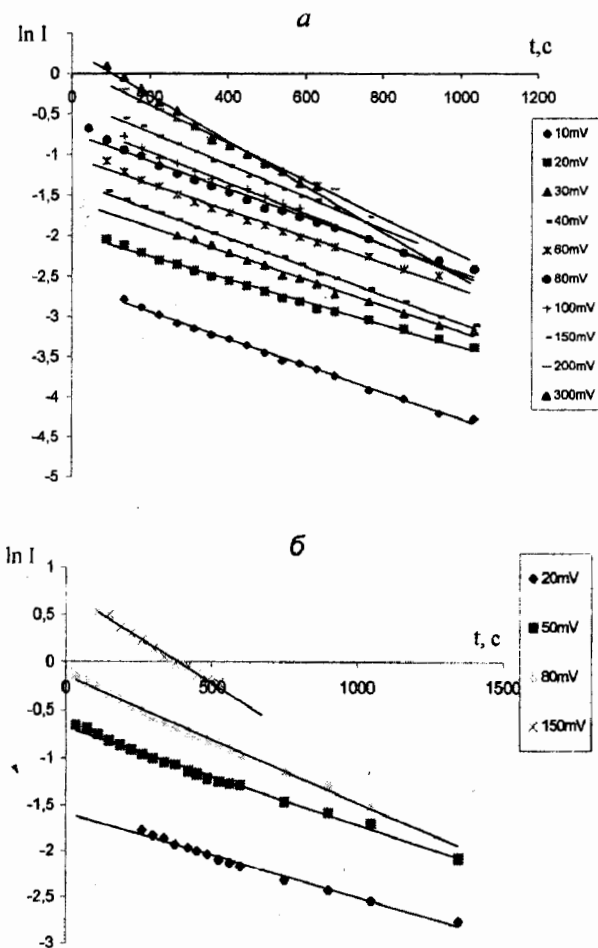


Рис. 5. Зависимость анодного тока от времени ($t > 0,2$ с) для УВ, допированных бором (а), бором и кадмием (б)

Они линейризовались в координатах $\ln I - t$ в соответствии с уравнением (1), вытекающим из уравнения (2) для чисто диффузионного контроля процесса в условиях цилиндрической диффузии при учете в сумме лишь первого слагаемого:

$$\ln I(t) = \text{Const} - \frac{\beta^2_n \cdot D \cdot t}{r_0^2}, \quad (1)$$

или в экспоненциальной форме

$$I = I_\infty \sum_{n=1}^{\infty} \exp\{-\beta^2_n \cdot \tau\}, \quad (2)$$

где

$$I_\infty = \frac{2n \cdot F \cdot A \cdot D \cdot (C^o - C^s)}{r_0}, \quad (3)$$

$$\tau = \frac{D \cdot t}{r_0^2}, \quad (4)$$

β_n – корни функции Бесселя первого рода нулевого порядка; n – число электронов; F – число Фарадея; D – химический коэффициент диффузии; C^o – объемная концентрация; C^s – поверхностная концентрация; r_0 – радиус; t – время.

Параметр B_2 уравнений регрессии вида $\ln I = A_2 + B_2 t$ позволил определить химические коэффициенты диффузии лития по УВ при известном диаметре волокна.

Химический коэффициент диффузии увеличивается с ростом поляризации электрода от $1,2 \cdot 10^{-11}$ до $3,7 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2/\text{с}$ для образца 1 и от $0,9 \cdot 10^{-11}$ до $2,2 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2/\text{с}$ для образца 2. Это свидетельствует о его зависимости от концентрации лития на поверхности и по толщине нити, так как амплитуда потенциала определяет поверхностную концентрацию лития в матрице.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью метода хронопотенциометрии определены удельные электроемкости и профили потенциала при интеркаляции-деинтеркаляции лития в углеродное волокно, допированное бором и кадмием. Показано, что при введении гетероатомов существенно возрастает удельная электроемкость в сравнении с недопированным углеродным волокном. Показана высокая обратимость электрохимического процесса по току (98-100%).

С помощью методов вольтамперметрии и потенциостатического включения определены условия (скорость линейного изменения потенциала и время от момента включения импульса потенциала), при которых скорость электрохимического процесса интеркаляции лития в углеродные волокна лимитируется ионпроводящими свойствами пассивирующей пленки и диффузией лития по объему углеродной матрицы.

Методом потенциостатического включения определены кинетические токи и поляризационные со-

противления процесса деинтеркаляции лития из углеродных волокон. Показано, что присутствие допирующих элементов (бор и кадмий) оказывает существенное влияние на соответствующие характеристики, снижая поляризационное сопротивление прохождению ионного тока в 3–4,9 раза в сравнении с недопированным УВ.

Определены коэффициенты диффузии лития по УВ турбостратной структуры (10^{-11} см²/с), которые на порядок ниже по сравнению с графитизированными углеродными матрицами.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы «Университеты России» (учетный номер проекта 990551).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Багоцкий В.С., Скундин А.М. // Электрохимия. 1998. Т.34. С.732.
2. Flandrois S., Simon B. // Carbon. 1999. V.37. P.165.
3. Nagaura T., Tozawa K. // Prog. Batt. Solar Cells. 1990. V.9. P.209.
4. Way B.M., Dahn J.R. // J. Electrochem. Soc. 1994. V.141. P.907.
5. Егоркина О.Ю., Скундин А.М. // Электрохимия. 1997. Т.33. С.464.
6. Левит Р.М. Электропроводящие химические волокна. М.: Химия, 1986. 200 с.
7. Перепелкин К.Е. Структура и свойства волокон. М.: Химия, 1985. 208 с.
8. Endo M. et al. // Carbon. 2000. P.732.
9. Peled E., Menachem C., Bar-Tow D., Melman A. // J. Electrochem. Soc. 1996. V.143. P.14.
10. Takashi Iijima, Kimihito Suzuki, Yoshiharu Matsuda // Synthetic metals. 1995. № 73. P.9.
11. Takashi Uchida, Yasuyuki Morikawa, Hiromasa Ikuta, Masataka Wakihara // J. Electrochem. Soc. 1996. V.143. P.2606.
12. Inaba M., Yoshida H., Ogumi Z. // J. Electrochem. Soc. 1995. V.142. P.20.
13. Wilson A.M., Dahn J.R. // J. Electrochem. Soc. 1995. V.142. P.326.
14. Way B.M. et al. // Phys. Rev. B. 1992. V.46. P.1697.
15. Koji Simiyra et al. // J. Electroanal. Chem. 1999. V.462. P.150.
16. Волгин М.А. и др. // Электрохимия. 1999. Т.35. С.1462.
17. Феттер К. Электрохимическая кинетика. М.: Химия, 1967. С.389.

УДК 541.13; 546.06

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ, ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ И СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЛИТИРОВАННЫХ ОКСИДОВ КОБАЛЬТА

В.С.Колосницын, Е.В.Карасева, Н.А.Аmineва, В.Н.Даниленко*

Институт органической химии Уфимского научного центра РАН, Россия

** Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, Уфа, Россия*

Поступила в редакцию 17.01.2001 г.

Изучены процессы термодеструкции ацетатов лития, кобальта и их смесей. Методами ИК-спектроскопии и термогравиметрического анализа установлено, что на начальной стадии нагрева смесей ацетатов лития и кобальта происходит образование двойных солей и лишь затем осуществляется их термодеструкция. Комплексонометрическим и йодометрическим титрованием изучено изменение окислительно-восстановительного состояния кобальта в процессе термодеструкции и установлено, что с ростом температуры синтеза степень окисления кобальта уменьшается. Методами рентгенофазового анализа, электронной сканирующей микроскопии и хронопотенциометрии исследованы структура, фазовый состав и электрохимические свойства полученных материалов. Показано, что образование сложных оксидов кобальта начинается при достаточно низких температурах (350°C). Однако электрохимическая емкость этих продуктов невелика, что объясняется низкой степенью кристалличности. Максимальной электрохимической емкостью обладают продукты, полученные при 750°C.

The processes of thermodestruction of lithium and cobalt oxides and their mixtures have been studied. The studies using the IR-spectroscopy as well thermogravimetric analysis showed, that during the initial stage of heating the mixtures of lithium and cobalt acetates the double salts form, and only then their thermodestruction proceeds. Using the methods of complexometric and iodometric titration the change of oxidative - reductive state of cobalt during the thermodestruction process has been studied, it has been found, that the increase in synthesis temperature leads to the decrease in the oxidation degree of cobalt. The phase composition as well electrochemical properties of materials obtained have been studied using the methods of X-ray phase analysis, scanning electron microscope and chronopotentiometry. It was shown, that the formation of complex cobalt oxides starts at enough low temperatures (350°C). But electrochemical capacity of these products is not high due to a low degree of crystallinity. Products obtained at 750°C possess the highest electrochemical capacity.

ВВЕДЕНИЕ

Литированные оксиды переходных металлов получили широкое распространение в качестве катодных деполяризаторов литий-ионных аккумуляторов [1, 2]. Их свойства определяются не только составом, но и способами получения. Наибольшее распространение получили твердофазный [3, 4] и золь-гель методы синтеза сложных оксидов [5, 6].

Для достижения наибольшей электрохимической эффективности сложные оксиды должны обладать хорошо выраженной кристаллической структурой с размером частиц 50-200 нм. Твердофазный синтез не позволяет получать мелкодисперсные материалы из-за их рекристаллизации, происходящей в результате длительного воздействия высокой температуры. Перспективным в этом отношении является золь-гель метод, дающий возможность синтезировать материалы с требуемыми свойствами при более низкой температуре и меньшем времени синтеза. При получении сложных оксидов золь-гель методом в качестве реакционной системы используют растворы солей металлов карбоновых кислот (чаще всего ацетатов) в многоатомных спиртах. Гели получают путем поликонденсации многоатомных спиртов с многоосновными кислотами. Сложные оксиды образуются в процессе термодеструкции полученных гелей. При этом можно ожидать, что свойства синтезированных соединений будут определяться условиями термодеструкции (температурой и временем). Из-за противоречивости

результатов исследований различных авторов трудно в полной мере судить о наиболее оптимальных условиях получения сложных оксидов.

Целью настоящей работы было изучение механизмов термодеструкции ацетатов лития, кобальта и их смесей, так как они наиболее часто используются в качестве исходных соединений при получении сложных оксидов золь-гель методом, и выявление факторов, определяющих электрохимические и физико-химические свойства образующихся материалов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных реагентов для синтеза сложных оксидов использовали $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{LiCH}_2\text{COO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Термогравиметрические исследования выполняли на Q-дериватографе системы F.Paulik, J.Paulik, L.Erdey венгерской фирмы "MOM". Величина навески – 0,2 г, скорость подъема температуры – 5°C/мин, тигель открытый, корундовый.

Энергию активации рассчитывали методом, предложенным авторами работы [7].

ИК-спектры были получены на приборе «SPECORD M-80» в вазелиновом масле в области 4000 – 400 cm^{-1} .

Для установления изменения окислительно-восстановительного состояния кобальта в процессе термодеструкции проводили химический анализ полученных образцов. Содержание двухвалентных и

трехвалентных ионов определяли методами комплексонометрического [8] и йодометрического титрования [9] соответственно. Концентрацию лития определяли методом пламенной фотометрии на пламенном анализаторе жидкости ПАЖ-2.

Электрическую проводимость порошкообразных образцов измеряли двухэлектродным методом при давлении 1000 кг/см^2 с помощью автоматического моста переменного тока Е7-8 на частоте 1 кГц.

Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре ДРОН-3М при $U = 40 \text{ кВ}$, $I = 20 \text{ мА}$, $\text{Cu-K}\alpha$ -излучение.

Структурные исследования осуществляли на сканирующем электронном микроскопе GSM-840.

Для проведения электрохимических исследований использовали двухэлектродную ячейку. Анодом служила фольга из металлического лития. Катод включал в свой состав 80% деполяризатора, 9% ацетиленовой сажи, 1% графита и 10% связующей композиции. Толщина катода составляла 150-200 мкм. Электролитом служил 1М раствор LiClO_4 в сульфолане.

Хронопотенциограммы при анодной и катодной поляризации снимали с помощью компьютерного потенциостата собственной разработки.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для обоснования температурного режима синтеза были проведены термогравиметрические исследования как исходных ацетатов лития и кобальта, так и их эквимольарной смеси. Полученные термограммы представлены на рис.1.

Установлено, что на первой стадии термодеструкции происходит отщепление кристаллогидратной воды. Разложение ацетатного аниона соли кобальта осуществляется в две стадии. Термогравиметрические исследования соединений, образование которых возможно при термодеструкции исследованных солей (карбонатов, формиатов), позволило предположить в качестве промежуточных продуктов формиаты. Термолиз формиатов приводит к образованию оксида трехвалентного кобальта.

При термодеструкции ацетата лития в качестве промежуточного продукта образуется карбонат.

Анализ результатов термогравиметрических исследований показывает, что механизм термодеструкции индивидуальных солей и их эквимольарной смеси различен. Это хорошо видно из представленных термограмм. Хотя кривые потери массы (TG) и дифференциального термического анализа (DTA) имеют схожую форму, однако и температурные интервалы, и энергии активации процессов разложения ацетат-иона индивидуальных веществ и их эквимольарной смеси различны.

Авторы предположили, что причиной этого является образование двойных солей. Двойные соли могут образовываться как в результате протекания механохимических реакций при получении смесей солей, так и при взаимодействии в расплавах кристал-

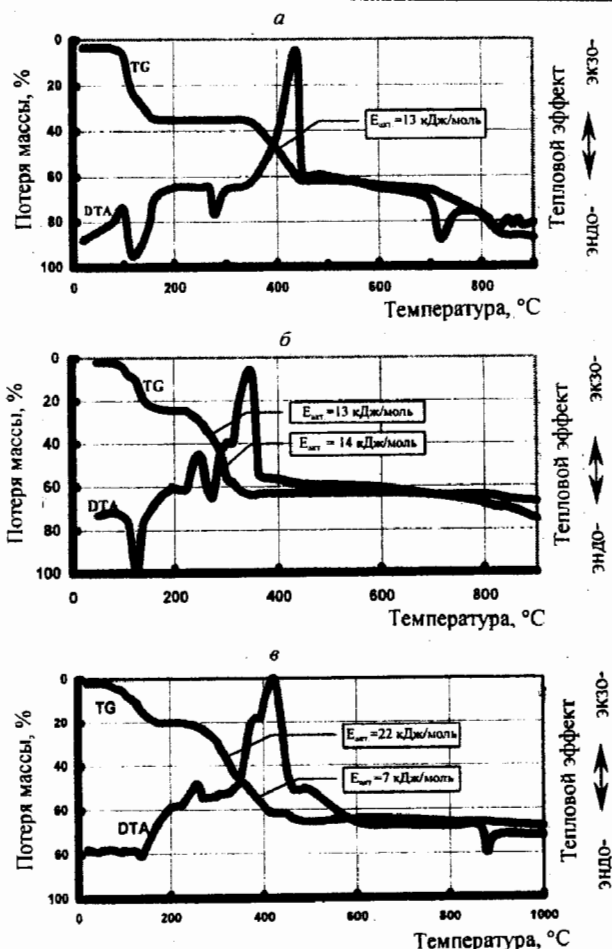


Рис. 1. Термограммы дигидрата ацетата лития ($\text{LiCH}_3\text{COO}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (а); тетрагидрата ацетата кобальта ($\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) (б) и их эквимольарной смеси, полученной механическим смешением (в); $\text{LiCH}_3\text{COO}\cdot 2\text{H}_2\text{O} : \text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O} = 1:1$

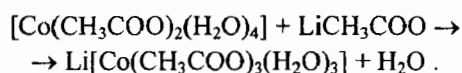
логидратов. Образование двойных солей ацетатами щелочных элементов и переходных металлов изучено в нескольких работах. Авторами работы [10] установлено, что в процессе сокристаллизации ацетатов щелочных элементов с ацетатами d-элементов образуются продукты состава $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 2\text{KCH}_3\text{COO}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{KCH}_3\text{COO}\cdot \text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, в которых образование ацидокомплексов ионами d-элементов происходит в условиях дефицита воды. В работе [11] методом электронной спектроскопии изучены межионные взаимодействия в водных растворах LiNO_3 , Li_2SO_4 , LiClO_4 , LiCl , LiCH_3COO и LiHCOO , содержащих постоянные концентрации солей $\text{Co}(\text{II})$ и $\text{Ni}(\text{II})$ с тем же анионом, что и соль лития. Было показано, что анионы CH_3COO^- и HCOO^- замещают молекулы воды, расположенные во внутренней координационной сфере переходного металла, тогда как анионы Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , как правило, располагаются во второй координационной сфере M^{2+} .

Для подтверждения образования двойных солей были проведены ИК-спектроскопические исследования как исходных кристаллогидратов ацетатов лития и кобальта, так и продуктов, полученных простым механическим смешением и сокристаллизацией

из водных растворов эквимольных количеств ацетатов лития и кобальта. Отнесение полос ИК-спектров проведено в соответствии с работами [12, 13].

Как видно из табл.1, в спектре кристаллогидрата ацетата лития в области валентных колебаний ОН-группы воды наблюдаются три полосы средней интенсивности с максимумами при 3464, 3336 и 3144 см⁻¹. Это отражает, по-видимому, наличие нескольких типов различно связанных с литием молекул воды. Полосы 3336 и 3144 см⁻¹ могут быть отнесены к валентным симметричным и асимметричным колебаниям ОН-групп воды соответственно. Полоса 3464 см⁻¹, по мнению авторов [13], может быть обусловлена поглощением адсорбированной воды. В спектре ацетата кобальта наблюдается лишь одна полоса, относящаяся к валентным колебаниям гидроксильных групп, с максимумом при 3336 см⁻¹.

Сопоставление спектров смесей, полученных механическим смешением и совместной кристаллизацией, со спектрами исходных веществ позволяет отметить, что в области валентных колебаний ОН-групп воды наблюдается по две полосы. В спектре смеси, полученной механическим смешением, максимумы полос наблюдаются при 3328 и 3152 см⁻¹. В спектре продукта сокристаллизации полосы соответствуют 3496 и 3136 см⁻¹. Это позволяет предположить, что формирование ацетатных комплексов кобальта происходит в обоих случаях за счет вытеснения координированных молекул воды в присутствии избытка ацетатных ионов по уравнению



Последнее предположение подтверждается положением полосы асимметричного валентного колебания COO⁻-группы. У ацетата лития наблюдается широкая полоса со сложной структурой в области 1600-1590 см⁻¹, у ацетата кобальта происходит некоторое смещение этой полосы в область 1588-1536 см⁻¹. Спектр механической смеси имеет две сильные полосы – 1596 и 1552 см⁻¹. В спектре продукта сокристаллизации наблюдается одна сильная полоса, имеющая несколько расщеплений, при 1576-1530 см⁻¹.

Смещение полосы асимметричного валентного колебания карбоксильной группы в низкочастотную область, по данным [12], соответствует упрочнению связи металл-ацетат, что и наблюдается при замене молекул воды на ацетатные группы. Однако процесс образования водно-ацетатных комплексов для механической смеси протекает в меньшей степени, нежели в продукте, полученном сокристаллизацией.

Различия в положении полос, относящихся к колебаниям гидроксильной и карбоксильной групп (см. табл.1), позволяют заключить, что, как при механохимическом взаимодействии, так и при сокристаллизации из растворов, действительно происходит образование двойных солей.

Таким образом, ИК-спектроскопические и термогравиметрические исследования показали, что на начальной стадии нагрева происходит образование двойных солей ацетатов лития и кобальта, и лишь затем осуществляется их термодеструкция.

Для выяснения влияния температуры на процесс синтеза термообработку смесей ацетатов проводили при трех различных температурах как в открытых, так и закрытых тиглях. Схема синтеза сложных оксидов представлена на рис.2.

Таблица 1

Основные полосы поглощения, наблюдаемые в ИК-спектрах ацетатов кобальта и лития и их смесей, см⁻¹

Вид колебаний	Вещество			
	LiCH ₃ COO·2H ₂ O	Co(CH ₃ COO) ₂ ·4H ₂ O	Co(CH ₃ COO) ₂ ·4H ₂ O : LiCH ₃ COO·2H ₂ O = 1:1, получено механическим смешением	Co(CH ₃ COO) ₂ ·4H ₂ O : LiCH ₃ COO·2H ₂ O = 1:1, получено сокристаллизацией из воды
ν(OH)	3464, 3336, 3144	3336	3328, 3152	3496, 3136
ν(C-H)	2928, 2856,	2920, 2856	2960, 2920, 2856,	2960, 2920, 2856,
δ(OH)	1710	1704	1704	
ν _{ас} (COO)	1696, 1648, 1616, 1592	1588, 1556, 1536	1596, 1552	1576 о с
ν _с (COO)	1440 с	1448, 1392	1456, 1392	1448, 1420, 1376
δ(CH ₃)	1350 сл	1328 с	1328	1340
ρ(CH ₃)	1052, 1024	1028 с	1028 ср	1050, 1028
δ(CC)	940			950 сл
δ(OCO)	680	684 с	680 с	676 с
π(COO)	624	624	624	628

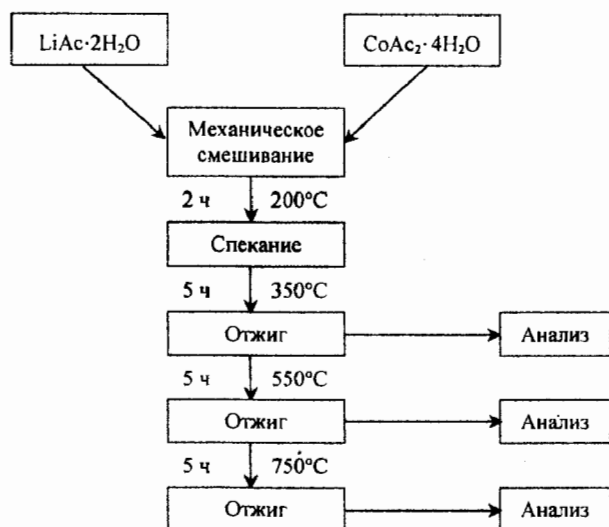


Рис. 2. Схема синтеза сложных оксидов кобальта

Состав полученных продуктов представлен в табл. 2. Было обнаружено, что общее содержание кобальта с ростом температуры прокаливания образцов уменьшается, и происходит увеличение содержания двухвалентных ионов. Возможно, это связано с тем, что при повышении температуры происходит разложение соединений, в которых кобальт присутствует в высшей степени окисления +4. Известно, что оксид Co(IV) и большинство соединений четырехвалентного кобальта малоустойчивы и при прокаливании переходят в его монооксид [14].

Таблица 2

Зависимость состава и электропроводности литированных оксидов кобальта от температуры синтеза

Температура синтеза, °С	Состав литированных оксидов кобальта	Электропроводность LiCoO_x , $\text{Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$
350	$\text{LiCo}^{\text{II}}_{0,18}\text{Co}^{\text{III}}_{1,04}\text{O}_{2,24}$	$5,4 \cdot 10^{-2}$
550	$\text{LiCo}^{\text{II}}_{0,83}\text{Co}^{\text{III}}_{0,36}\text{O}_{1,87}$	$2,5 \cdot 10^{-1}$
750	$\text{LiCo}^{\text{II}}_{1,1}\text{Co}^{\text{III}}_{0,04}\text{O}_{1,66}$	$2,3 \cdot 10^{-3}$

С ростом температуры синтеза происходит изменение величины электропроводности образующихся материалов (см. табл. 2). Максимальной проводимостью обладают соединения, синтезированные при 550°C.

Полученные авторами рентгенограммы подобны описанным в работе [15]. Как показали рентгенографические исследования (рис.3), образование литированных оксидов кобальта начинается при достаточно низких температурах (350°C). Однако при этих условиях образуются плохо сформированные кри-

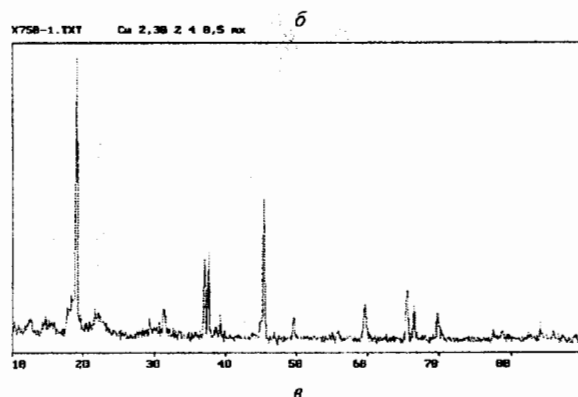
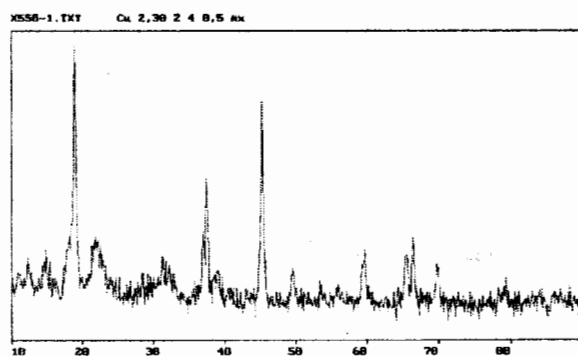
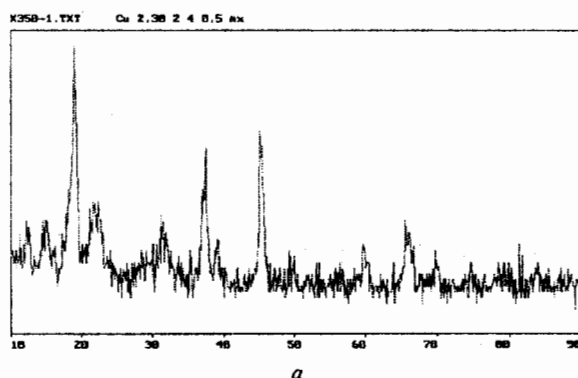
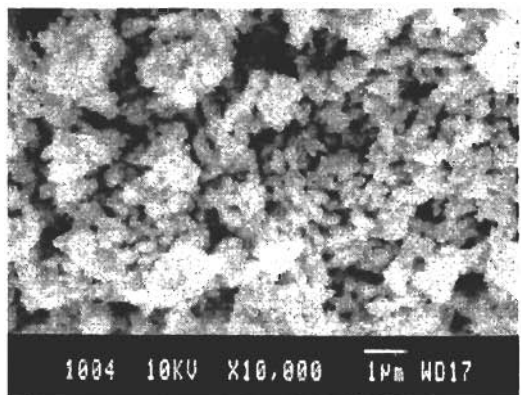


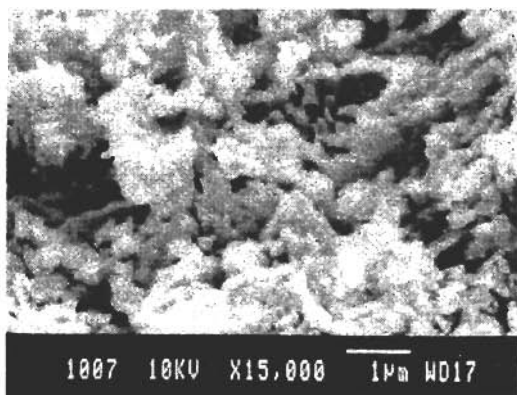
Рис. 3. Рентгенограммы литированных оксидов кобальта, синтезированных при: а – 350°C; б – 550°C; в – 750°C

сталлические структуры. По мере увеличения температуры термообработки степень кристалличности образцов возрастает, о чем свидетельствуют сужение наблюдаемых полос и снижение фоновой линии.

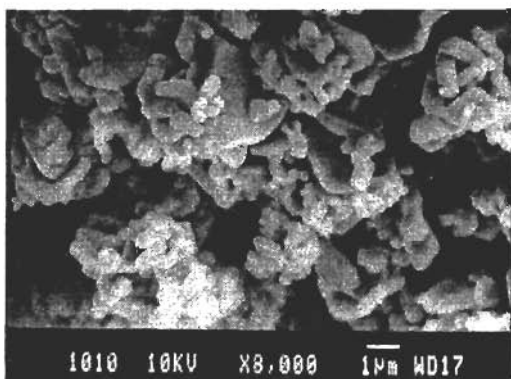
Исследование структуры сложных оксидов методом электронной сканирующей микроскопии (рис.4) также показало, что по мере увеличения температуры синтеза происходит увеличение размеров частиц. Размер частиц продуктов, полученных при 350°C, составил несколько сотен нанометров, а при 750°C – несколько микрон. Формирование четко



a



b



в

Рис. 4. Микрофотографии литированных оксидов кобальта, полученных при: а – 350°C; б – 550°C; в – 750°C

выраженной кристаллической структуры происходит лишь при температуре 700-750°C.

Таким образом, исследование фазового состава сложных оксидов методами рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии показало, что по мере увеличения температуры синтеза происходят уменьшение степени аморфности, увеличение кристалличности и размера частиц.

Циклические хронопотенциограммы литированных оксидов кобальта, синтезированных при различных температурах, представлены на рис. 5.

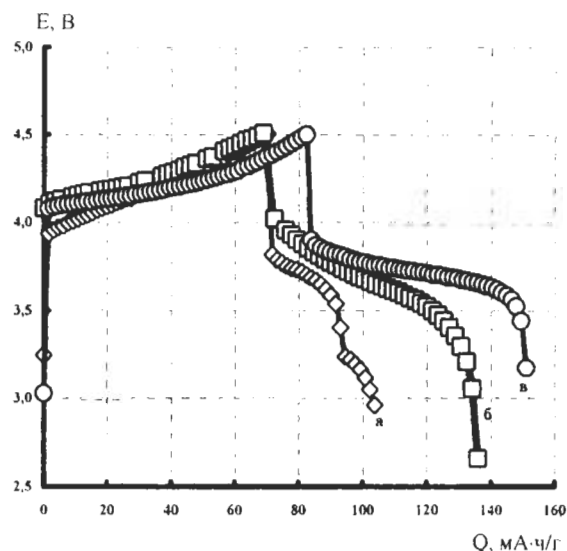


Рис. 5. Циклические хронопотенциограммы 1-го цикла литированных оксидов кобальта, синтезированных при: а – 350°C; б – 550°C; в – 750°C

Видно, что по мере увеличения температуры синтеза удельная разрядная емкость увеличивается. Так, для первого цикла она составила 50, 70 и 90 мА·ч/г для оксидов, полученных при 350, 550 и 750°C соответственно (меньшие значения величин электрохимической емкости по сравнению с литературными данными обусловлены более высокими плотностями поляризующего тока (1 мА/см²)). По мере циклирования происходит увеличение разрядной емкости. С ростом температуры синтеза электрохимическая емкость и эффективность циклирования полученных соединений увеличиваются. Экспериментальные исследования показывают, что большее влияние на энергоемкость полученных материалов оказывает степень их кристалличности, нежели размеры частиц.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показали, что в процессе термодеструкции смесей ацетатов кобальта и лития первоначально происходит образование двойных солей. Формирование литированных оксидов кобальта начинается при достаточно низких температурах (350°C). Однако электрохимическая емкость этих продуктов невелика вследствие низкой степени кристалличности. Наивысшей энергоемкостью обладают продукты, полученные при 750°C.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Moshtev R., Johnson B. // J. Power Sources 2000. V.91. P.86.
2. Tobishima Shin-ichi, Takei Koji, Sakurai Yoji, Yamaki Jun-ichi // J. Power Sources. 2000. V.90. P.188.

Влияние условий синтеза на электрохимические, электрофизические и структурные характеристики литированных оксидов кобальта

3. *Yoshio M. et al.* // *J. Power Sources*. 1998. V.74. P.46.
4. *Obrovac M.N., Mao O., Dahn J.R.* // *Solid State Ionics*. 1998. V.112. P.9.
5. *Peng Z.S., Wan C.R., Jiang C.Y.* // *J. Power Sources*. 1998. V.72. P.215.
6. *Chang Chun-Cheh, Kumta Prashant N.* // *J. Power Sources*. 1998. V.75. P.44.
7. *Пилюян Г.О., Новикова О.С.* // *Журн. неорган. химии*. 1967. Т.12. С.602.
8. *Пришибил Р.* Комплексоны в химическом анализе. М.: Иностран. лит., 1955. С.61.
9. *Крешков А.П., Ярославцев А.А.* Курс аналитической химии. Количественный анализ. М.: Химия, 1982. С.145.
10. *Борина А.Ф. и др.* // *Журн. неорган. химии*. 1990. Т.35. С.2668.
11. *Борина А.Ф.* // *Журн. неорган. химии*. 1990. Т.35. С.718.
12. *Накамота К.* Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1966. С.268.
13. *Макашун В.Н., Щегров Л.Н.* // *Успехи химии*. 1972. Т.16. С.1937.
14. *Реми Г.* Курс неорганической химии. М.: Мир, 1974. Т.2. С.289.
15. *Kumtaac P.N. et al.* // *J. Power Sources*. 1998. V.72. P.91.

УДК 541.136

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МАТЕРИАЛОВ СОСТАВА $\text{Li}_y\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ ДЛЯ КАТОДОВ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

В.В.Сухов, В.М.Овсянников, А.О.Дмитриенко, Н.Н.Былинкина

Саратовский государственный университет, Россия

Поступила в редакцию 22.11.2000 г.

Методом твердофазного отжига получены соединения состава $\text{Li}_y\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$. Оптимизированы условия синтеза (исходные компоненты, температура и время отжига), которые позволяют синтезировать фазы с $y \geq 0.97$, что является необходимым условием использования рассматриваемых материалов в качестве положительных электродов литий-ионных аккумуляторов. Изучены зарядно-разрядные характеристики электродов, изготовленных на основе соединений $\text{Li}_y\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$. Зарядные кривые первых циклов имеют относительно пологий характер и емкости, достигающие 120-130 мА·ч/г. Дальнейшее циклирование (обратимая емкость) существенно зависит как от величины x , так и от величины y . Электроды, изготовленные на основе фаз с $x = 1$ проявляют явную тенденцию к снижению емкости с увеличением номера цикла. Кобальтсодержащие соединения обладают более стабильными электрохимическими характеристиками. Сделан вывод, что материалы на основе смешанных оксидов лития, никеля и кобальта являются перспективными для использования в качестве катодов литий-ионных аккумуляторов как с точки зрения электрохимических характеристик, так и с точки зрения экономической целесообразности.

A number of $\text{Li}_y\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ compounds were synthesised by means of solid-state annealing. The synthesis conditions (the raw components, temperature, duration) were optimized so that phases with $y \geq 0.97$ were obtained suitable for making positive electrodes for lithium-ionic batteries. The charge-discharge characteristics of such $\text{Li}_y\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ electrodes were studied. The charging curves of several first cycles are slanted, the corresponding capacity reaches 120-130 mA·h/g. The capacity corresponding to further cycles essentially depends on x and y . The electrodes with $x = 1$ showed an obvious tendency to decrease their capacity in the course of cycling while the cobalt-containing compounds have more stable electrochemical characteristics. The materials based on mixed oxides of lithium, nickel and cobalt seem promising for making lithium-ionic battery cathodes from every viewpoint.

ВВЕДЕНИЕ

Попытки создания перезаряжаемого источника тока с анодом из металлического лития столкнулись с рядом проблем, главной из которых является аморфность катодного осадка лития и, как следствие, его высокая пожароопасность. В связи с этим в последнее время ведутся интенсивные исследования в области так называемых литий-ионных аккумуляторов, где в качестве отрицательного электрода используется углерод. Теоретическая емкость подобных источников тока составляет 372 мА·ч/г, что почти на порядок ниже, чем у аккумуляторов с металлическим анодом (3586 мА·ч/г). Несмотря на это литий-ионные аккумуляторы рассматривают как достойную альтернативу последним из-за их безопасности.

Впервые литий-ионные аккумуляторы появились на рынке в 1990 году благодаря фирме Sony Energetic [1]. В качестве катодов данные элементы содержат такие соединения, как LiCoO_2 [1,2], LiNiO_2 [2,3], LiMn_2O_4 [4,5]. Каждый из этих материалов имеет свои преимущества и недостатки. Наиболее часто используется LiCoO_2 вопреки его высокой стоимости по той причине, что достаточно легко осуществляется синтез материала с практически идеальной структурой. Наоборот, идеальную слоевую структуру Li_yNiO_2 получить существенно труднее, и продукт часто содержит небольшие примеси никеля внутри литиевых слоев, что серьезно

ухудшает его электрохимические характеристики. С другой стороны, стехиометрический Li_yNiO_2 более стабилен в процессе заряда-разряда. Смешанный оксид лития и марганца LiMn_2O_4 более дешевый и менее токсичный материал. Основной недостаток марганцевой шпинели – низкие электрохимические характеристики.

Для частичного устранения этого недостатка было предложено использовать в литий-ионных аккумуляторах катоды на основе смешанных оксидов металла, и в частности $\text{Li}_y\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ [6]. Данные соединения проявляют более стабильные зарядно-разрядные характеристики и обладают лучшими экономическими показателями.

В настоящей работе осуществлен синтез ряда твердых фаз состава $\text{Li}_y\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ и изучены их циклические характеристики в неводных средах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все образцы состава $\text{Li}_y\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ синтезировались методом твердофазного отжига стехиометрических количеств гидроксида лития (LiOH), оксида никеля (NiO) и кобальтовой шпинели (Co_3O_4). Образцы с содержанием $\text{Ni} \geq 0.2$ получались при нагревании смеси компонентов в воздушной атмосфере при температуре 750-800°C в течение 12 ч и последующем медленном охлаждении. Для синтеза твердой фазы состава Li_yNiO_2 использовалась более низкая температура (650°C) и 4-кратный, в сравнении со стехиомет-

Таблица 1

Условия синтеза и параметры кристаллической решетки соединений $\text{Li}_y\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$

Образец	Способ синтеза	Параметры решетки, Å		Li/Ni(Co)
		a	c	
LiNiO ₂	LiOH+NiO 800°C, 24 ч	2.873	14.116	0.85
	LiOH (5 % изб.)+NiO 800°C, 24 ч	2.885	14.147	0.86
	LiOH (4-кр. изб.)+NiO 700°C, 10 ч	2.885	14.185	0.97
	LiOH+Ni(NO ₃) ₂ 700°C, 10 ч	2.880	14.116	0.92
LiNi _{0.5} Co _{0.5} O ₂	LiOH+NiO+Co ₃ O ₄ 700°C, 10 ч	2.859	14.120	0.98
LiCoO ₂	LiOH+Co ₃ O ₄ 700°C, 10 ч	2.816	14.047	0.99

рическим, избыток LiOH для стабилизации ионов никеля в трехвалентном состоянии. Затем полученная фаза отмывалась от избытка ионов OH⁻ дистиллированной водой и высушивалась при температуре 180-200°C до постоянного веса. Такие условия синтеза позволяют получать материал со значением $y = 0.97$, что близко к стехиометрии. Идентификация полученных соединений осуществлялась рентгенографическим методом и элементным химическим анализом. Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре ДРОН-3.0 с использованием фильтрованного FeK_α -излучения. Содержание ионов лития в образцах определялось методом пламенной фотометрии, а содержание никеля и кобальта – методом абсорбционного эмиссионного анализа. Таким образом, были синтезированы и идентифицированы соединения $\text{Li}_{0.97}\text{Ni}_{1.03}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ и LiCoO_2 .

Электрохимические свойства полученных материалов изучались в трехэлектродной ячейке с литиевыми вспомогательным электродом и электродом сравнения в 1М растворе LiClO_4 в смеси пропиленкарбоната и диметоксизтана (7:3 об.). Исследуемый электрод представлял собой прессованный порошок, состоящий из 85 % активной массы, 5 % сажи и 10 % связующего (поливинилиденфторид). Геометрическая площадь поверхности электрода составляла 0,5 см².

Электрохимические испытания проводились при температуре 25°C в гальваностатическом режиме при плотности тока 0,2 мА/см² (3-3,5 мА/г активной массы) в интервале потенциалов 3,0-4,15 В.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как указывалось выше, наибольшие трудности представляет синтез стехиометрического никелата Li_yNiO_2 (где $x = 1$). В настоящей работе для синтеза соединения с x близким к 1 использовались различные никелевые компоненты (NiO и $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$) и варьировалась температура и время отжига смесей. В табл.1 приведены условия синтеза каждого из образцов и параметры кристаллической решетки полученных соединений.

Видно, что при стехиометрическом количестве гидроксида лития (и даже при его 5%-ном избытке) ни время отжига, ни температура фактически не влияют на величину x . При 4-кратном избытке LiOH и пониженной температуре синтеза полученное соединение близко к стехиометрии ($\text{Li/Ni} = 0.97$). При этом параметры кристаллической решетки близки к теоретическим. В работе использовался материал, синтезированный по этой методике. Следует отметить, что и фаза с избыточным количеством LiOH, и фаза, полученная после отмывки от избытка ионов OH⁻ и дальнейшей сушки при 180°C, имеют практически одинаковые параметры кристаллических решеток (в последнем случае $a = 2.886 \text{ Å}$ и $c = 14.163 \text{ Å}$).

Соединения LiCoO_2 и $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ в указанных условиях синтеза воспроизводимы с приведенными в табл.1 параметрами решетки.

На рис.1 приведены дифрактограммы полученных материалов. Видно, что все соединения кристаллизуются в гексагональной структуре. При переходе от LiNiO_2 к LiCoO_2 дифрактограммы не претерпевают каких-либо существенных изменений, что говорит о гомогенности полученных твердых фаз $\text{Li}_y\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$. Параметры кристаллической решетки монотонно уменьшаются при увеличении содержания ионов кобальта, что связано с меньшим размером иона ($r_{\text{Co}^{3+}} = 0.685 \text{ Å}$ и $r_{\text{Ni}^{3+}} = 0.700 \text{ Å}$) [7].

На рис.2 и в табл.2 приведены зарядно-разрядные характеристики первых циклов для электродов на основе синтезированных соединений $\text{Li}_y\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$. Видно, что зарядная кривая для $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ имеет более пологий вид в отличие от аналогичных характеристик для LiNiO_2 и LiCoO_2 . При этом величины емкости для первого заряда существенно не отличаются, но уже на втором цикле катод из смешанных оксидов лития, кобальта и никеля показывает и большую емкость, и более высокую эффективность циклирования. Надо отметить, что как никелат лития, так и кобальтат лития проявляют явную тенденцию к снижению зарядно-разрядной емкости на последующих циклах. Емкость же $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ лишь незначительно уменьшается к 8-му циклу до 80 мА·ч/г.

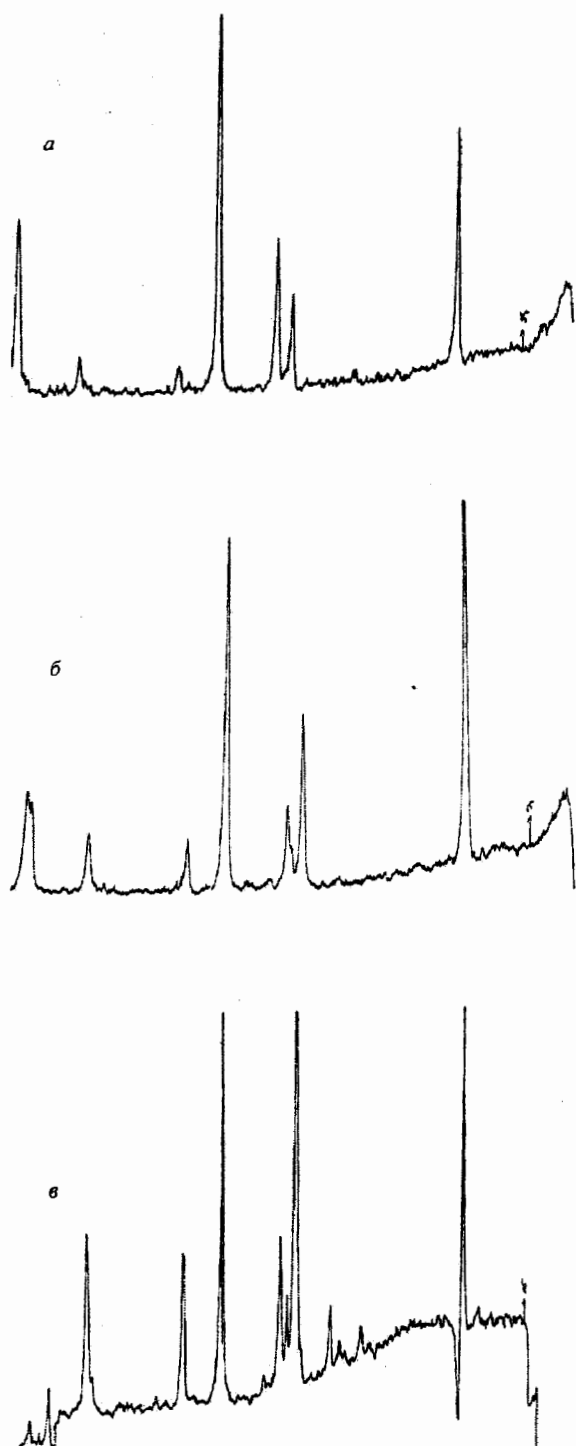


Рис.1. Дифрактограммы соединений состава $\text{Li}_y\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$:
 а – LiNiO_2 ; б – $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$; в – LiCoO_2

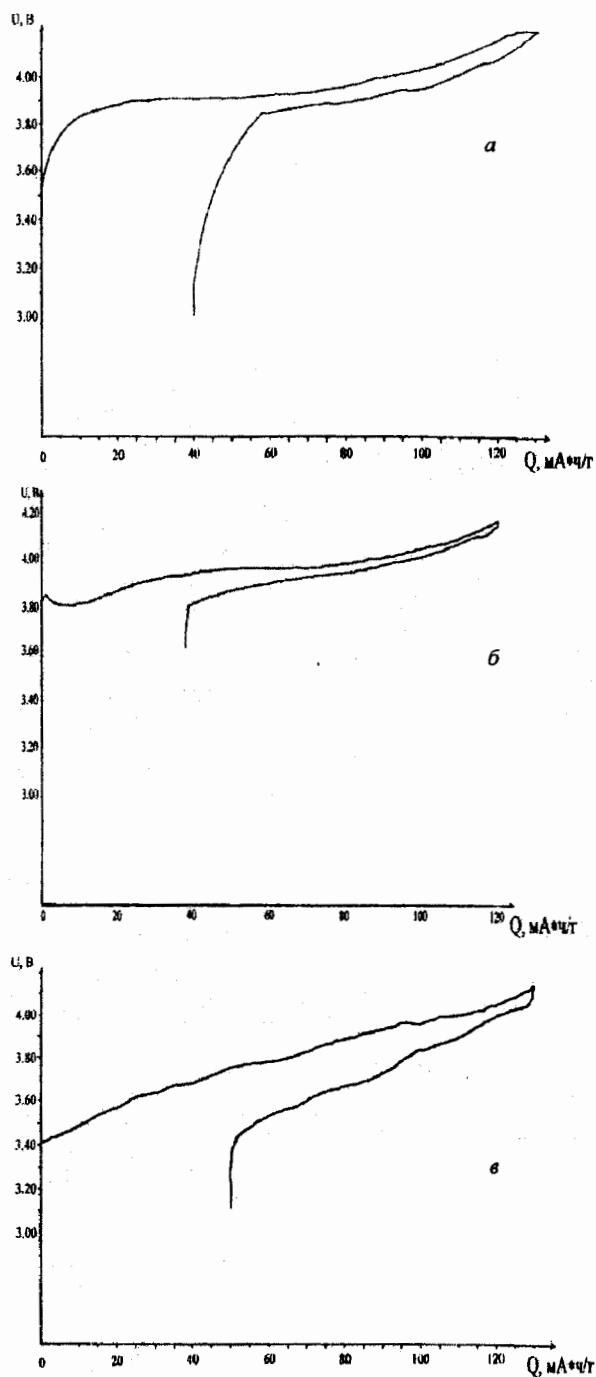


Рис.2. Зарядно-разрядные кривые первого цикла электродов на основе соединений $\text{Li}_y\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$: а – LiCoO_2 ; б – $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$; в – LiNiO_2

Таблица 2

Зарядно-разрядные характеристики электродов на основе $\text{Li}_y\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$

Величина у в $\text{Li}_y\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$		1.0	0.5	0
Емкость первого цикла, мА·ч/г	заряд	130	120	128
	разряд	80	82	88
Емкость второго цикла, мА·ч/г	заряд	80	87	89
	разряд	72	83	77
Эффективность циклирования, %	1-й цикл	69	68	69

Таким образом, соединения на основе смешанных оксидов лития, никеля и кобальта являются перспективными материалами для катодов литий-

ионных аккумуляторов как по своим электрохимическим характеристикам, так и с точки зрения их экономической целесообразности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nagaura T., Tazawa K. // Prog. Batteries Solar Cells. 1990. V.9. P.20.
2. Dahn J.R., Von Sacken U., Jukov M.R., Al-Janaby H. // J. Electrochem. Soc. 1991. V.137. P.2207.
3. Ozawa K. // Solid State Ionics. 1994. V.69. P.212.
4. Yamada A., Miura K., Hinokuma K., Tanaka M. // J. Electrochem. Soc. 1995. V.142. P.2149.
5. Tarascon J.M., Guyomard D. // J. Electrochem. Soc. 1991. V.138. P.2864.
6. Ohzuku T. et al. // Electrochim. Acta. 1993. V.38. P.1159.
7. Arai H., Okada S., Sakurai Y., Yamaki J.-I. // J. Electrochem. Soc. 1997. V.144. P.3117.

УДК 621.355

ОБЕСПЕЧЕНИЕ РЕЗЕРВНОГО ЭЛЕКТРОПИТАНИЯ АВТОНОМНОЙ РАДИОЭЛЕКТРОННОЙ АППАРАТУРЫ ДЛИТЕЛЬНОГО ДЕЙСТВИЯ

Е.А.Нижниковский, В.А.Шимченко, В.В.Кузовов

*Межведомственный научный Совет по комплексным проблемам
физики, химии и биологии при Президиуме РАН, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 20.04.2000 г.

Рассмотрены проблемы обеспечения надежного бесперебойного электропитания радиоэлектронной аппаратуры, использующей основным питанием силовую сеть. В качестве резервного питания предложена батарея герметичных никель-кадмиевых аккумуляторов, имеющих длительный срок службы. Разработана схема зарядного устройства, обеспечивающего постоянную готовность батареи к работе. Изготовлены и испытаны макеты устройства.

The problems of providing the reliable uninterrupted power supply of radio-electronic equipment using the *ac* power supply source as the primary power supply are examined. Hermetic NiCd accumulator battery with a long operating time is suggested as a standby power supply. The charging device scheme is developed providing the battery permanent readiness for operation. The device models have been manufactured and tested.

Резервные источники питания (РИП) все чаще применяются в системах электропитания радиоэлектронной аппаратуры (РЭА), питание которой не должно прерываться ни при каких, даже аварийных, отключениях основного источника питания (ПЗУ, ОЗУ и др.).

В качестве резервного источника питания, как правило, используются различного типа батареи, выполненные на основе химических первичных или вторичных источников тока.

РИП на базе первичных (неперезаряжаемых) источников тока обеспечивают надежную работу аппаратуры и отличаются предельной простотой схемотехнических решений. Однако при достаточно длительном сроке службы питаемой радиоаппаратуры требуется довольно большая емкость РИП. При наличии габаритных ограничений наиболее оптимальным является использование литиевых ХИТ, обладающих самыми высокими показателями удельной энергии (до 1100 Вт/дм³) и сроком службы до 10 лет. Однако при построении РИП на основе первичных элементов его емкость должна быть выбрана так, чтобы она могла обеспечить весь срок службы изделия. При этом объем батареи оказывается весьма значительным, а ситуация усугубляется тем, что реально длительность и частота отключений первичной сети достоверно неизвестны и приходится рассчитывать на самые неблагоприятные условия. Очевидно, что в определенных условиях габариты такого РИП могут быть неприемлемыми для практического использования.

Указанных недостатков лишены РИП на основе вторичных химических источников тока (аккумуляторов). Их емкость и соответственно габариты могут быть значительно меньше аналогичных параметров батарей на основе

первичных ХИТ. При этом емкость аккумуляторных РИП должна быть достаточной для обеспечения питания РЭА на время 1-2 аварийных отключений сети.

Длительная надежная работа аккумуляторного РИП может быть обеспечена лишь с помощью оптимально построенного зарядного устройства. Существуют ряд методов заряда [4] и варианты зарядных устройств для разных типов аккумуляторов и батарей. Чаще всего контроль степени заряженности в них осуществляется либо по конечному зарядному напряжению, либо по времени заряда, в том числе с учетом ранее израсходованной емкости [1]. Устройства первого типа успешно используются для обеспечения работоспособности свинцовых аккумуляторов, а приборы второго типа более приемлемы для заряда никель-кадмиевых герметичных аккумуляторов, имеющих очень пологую зарядную характеристику.

Современные герметичные никель-кадмиевые аккумуляторы используют в своей конструкции принцип рекомбинации газообразных продуктов заряда, что препятствует некоррелированному подъему внутреннего давления при длительном перезаряде. На многие типы цилиндрических и дисковых аккумуляторов буферные режимы эксплуатации отработаны и внесены в технические условия. Изучен также принцип длительного компенсационного подзаряда, основой которого является использование малых токов (0,001-0,05 C_н) для поддержания в постоянной готовности (заряженности) резервных аккумуляторных батарей [2]. Такие токи безопасны, не требуют контроля зарядного напряжения или внутреннего давления и не снижают ресурс аккумуляторов. Они компенсируют довольно значительный саморазряд (до 30% в месяц) и посте-

пенно восполняют емкость, израсходованную при разряде на нагрузку. Такой метод широко практикуется в случаях, когда батарея за весь срок службы должна сработать не более 1-2 раз (например, в системах охранной сигнализации важных объектов). По данным ведущей зарубежной фирмы "SAFT" (Франция) герметичные аккумуляторы в таких условиях отработывают около 10 лет. Такой же ресурс обеспечивают отечественные аналоги: НКГЦ-1, НКГЦ-3, НКГЦ-5, а также их модификации: НКГЦ-1, 3-П; НКГЦ-3, 5-П; НКГЦ-6-П [2,3].

Однако компенсационный метод подзаряда может быть использован лишь в случае редких отключений основной сети, так как заряд батареи в этих условиях протекает очень медленно. Если же по условиям эксплуатации аппаратуры возможно регулярное отключение сети через короткие промежутки времени (например, ежедневно на ночь), такой метод не может гарантировать постоянную готовность РИП. Проведение заряда более высокими значениями тока обеспечило бы быструю компенсацию энергетических потерь, однако такой режим сопряжен с регулярными перезарядками аккумуляторов значительными токами, что отрицательно сказывается на ресурсе РИП. В этом случае более целесообразно применение двухступенчатого заряда. Вначале разряженная батарея заряжается до емкости порядка 40-60% от C_H относительно большим током (0,1-0,3 C_H), а затем следует дозаряд током 0,001-0,02 C_H . Данный метод исключает регулярные перезаряды аккумуляторов большими токами и обеспечивает быстрое восстановление работоспособности батареи. Таким образом она включается на нагрузку, будучи гарантированно заряженной не менее чем на 40%. В результате реализации этого весьма мобильного метода подзаряда обеспечивается высокая надежность и долговечность аккумуляторных блоков питания.

При аппаратурной реализации описанного метода наиболее сложным является выбор критерия для перехода от первого (большого) зарядного тока ко второму (малому). Возможен контроль по времени заряда, но он достаточно сложен для реализации и к тому же не точен из-за неопределенности начального состояния заряженности батареи, которое зависит не только от времени и тока разряда на нагрузку, но и от времени и температуры последующего хранения вследствие наличия саморазряда.

В рассматриваемом ниже зарядном устройстве критерием перехода от быстрого заряда к медленному выбрано значение зарядного напряжения, при котором степень заряженности аккумуляторной батареи составляет примерно 40-60%. Для НКГЦ-аккумуляторов эта величина составляет 1,35-1,40 В и может уточняться эмпирическим путем для каждой конкретной батареи. При заряде НКГЦ-аккумулятора происходит повышение напряжения на его клеммах [4]:

$$U = U_0 + I \cdot (r_1 + r_2) \cdot \Theta^{-2} = R(\Theta), \quad (1)$$

где U_0 – напряжение разомкнутой цепи незаряженного аккумулятора; I – зарядный ток; r – кинетические факторы, зависящие от свойств электродов; Θ – степень заряженности; R – внутреннее сопротивление.

По мере заряда напряжение разомкнутой цепи на аккумуляторе возрастает, а внутреннее сопротивление остается практически неизменным. Благодаря этому становится возможным по достижении напряжения 1,35-1,40 В перейти из режима стабилизации тока на режим стабилизации напряжения. Ток заряда при этом начинает постепенно падать.

Базовой предпосылкой при создании зарядного устройства являлось то, что батарея, работающая в резервном варианте, выполнит свою задачу, если будет заряженной на 40-60% и более. Поэтому устройство должно отслеживать, чтобы степень заряженности не опускалась ниже этого уровня. После аварийного отключения заряд батареи до 40-60% C_H должен осуществляться ускоренным образом, а последующее увеличение емкости может происходить медленно, безопасным для аккумуляторов током.

На рис.1 приведен один из возможных вариантов блок-схемы зарядного устройства, работающего в двухступенчатом режиме.

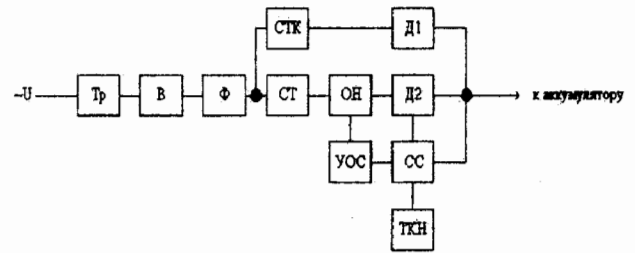


Рис. 1. Блок-схема зарядного устройства

В состав устройства входят следующие функциональные узлы: сетевой трансформатор Tr ; выпрямитель $В$ и фильтр Φ выпрямленного напряжения; стабилизатор зарядного тока $СТ$ и стабилизатор тока компенсационного подзаряда $СТК$; ограничитель напряжения на аккумуляторе $ОН$ в режиме заряда большим током от $СТ$; усилитель обратной связи $УОС$; схема сравнения $СС$ со схемой температурной компенсации $ТКН$ стабилизатора напряжения; развязывающие диоды $Д1, Д2$.

При подключении к зарядному устройству разряженного аккумулятора, напряжение на котором равно $U_{нач}$ (ниже, чем напряжение ограничителя напряжения $ОН$), $ОН$ полностью отключен, и ток от выпрямителя задается стабилизатором зарядного тока $СТ$ на уровне 0,3 C_H .

При достижении напряжением на аккумуляторе величины $U_{\text{перекл}}$ он переходит в режим стабилизации напряжения, а зарядный ток начинает уменьшаться (рис.2), так как при фиксировании напряжения во время его заряда увеличивается значение напряжения разомкнутой цепи до значений напряжения на его внутреннем сопротивлении. Через некоторое время основной зарядный ток достигает нулевого значения, и дальнейший подзаряд аккумулятора осуществляется от стабилизатора тока компенсационного подзаряда СТК. Он в этом случае отключен от аккумулятора обратным смещенным диодом Д2. Напряжение на аккумуляторе при этом продолжает несколько повышаться, и при достижении его номинальной емкости C_H оно достигает конечного значения $U_{\text{кон}}$, равного напряжению полностью заряженного аккумулятора. При подключении нагрузки по мере разряда аккумулятора напряжение на нем снижается. После включения основной сети процесс заряда повторяется.

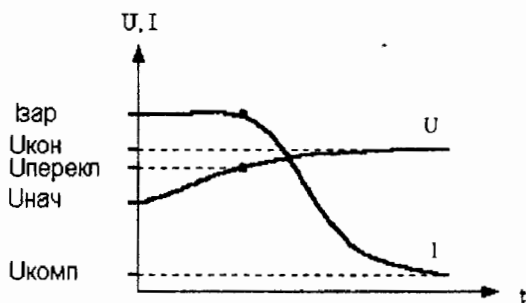


Рис. 2. Зависимости зарядного тока и напряжения от времени заряда

Заряд аккумуляторной батареи (АБ) при использовании известных контроллеров быстрого заряда (MAX713, MAX2003, ADP3811 и др. [5-7]) приводит к снижению надежности и сокращению срока службы АБ из-за неизбежного повышения температуры и давления в аккумуляторах в процессе заряда, так как

эти параметры являются основными для прекращения заряда.

Практические испытания зарядного устройства по способу, описанному выше, подтвердили, что ему не присущи недостатки контроллеров быстрого заряда (увеличение температуры, повышение давления вследствие газовыделения). Это позволяет обеспечить работоспособность системы в течение всего срока службы, установленного для данного типа аккумуляторных батарей.

Схему зарядного устройства возможно реализовать на базе интегральных микросхем стабилизаторов (например, 142ЕН) или специально разработанных устройств заряда.

Накопителями энергии могут быть использованы любые герметичные никель-кадмиевые аккумуляторы, допускающие работу в буферном режиме и имеющие достаточный для решения поставленных задач срок службы. Успешно испытаны батареи питания на основе цилиндрических аккумуляторов НКГЦ-1 и дисковых аккумуляторов Д-0,35. Предложенная схема обеспечивает высокую надежность аккумуляторов блока питания, так как циклирование их осуществляется не слишком часто и не на полную глубину. Такой режим гарантирует максимальный ресурс работы применяемых аккумуляторов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Конев Ю.И. Микроэлектронные электросистемы. Применения в радиоэлектронике. М.: Радио и связь, 1987. С.194.
2. Кромптон Т. Вторичные источники тока. М.: Мир, 1985. С.66.
3. Технические условия ИКШДЖ.563341.019ТУ. Л. / Всесоюз. науч.-исслед. аккумулятор. ин-т.
4. Теньковцев В.В., Центер Б.И. Основы теории и эксплуатации герметичных никель-кадмиевых аккумуляторов. Л.: Энергоатомиздат, 1985.
5. Каталог MAXIM NEW RELEASES. 1995. V.3.
6. Каталог MAXIM Rev. 1995. № 7.
7. Каталог ANALOG DEVICES "Power and thermal management components selection guide". 1998.

УДК 541.135.27

ВЛИЯНИЕ АНИОНА НА СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ЛИТИЕВЫХ СОЛЕЙ В ДИЭТИЛКАРБОНАТЕ

Е.С.Юрина, В.М.Овсянников, Т.М.Варламова, Е.И.Хомяков*

Саратовский государственный университет, Россия

**Саратовский государственный аграрный университет, Россия*

Поступила в редакцию 22.11.2000 г.

Методом изотермического насыщения, а также денсиметрии и кондуктометрии проведено политермическое ($-20 + 60^{\circ}\text{C}$) изучение физико-химических свойств растворов ряда литиевых солей в диэтилкарбонате (ДЭК). Определены составы твердых фаз насыщенных растворов LiBF_4 , LiPF_6 , LiClO_4 в ДЭК. Растворимость кристаллосольватов $\text{LiBF}_4 \cdot \text{ДЭК}$ и $\text{LiPF}_6 \cdot 2\text{ДЭК}$ увеличивается с температурой, в то время как растворимость $\text{LiClO}_4 \cdot 2\text{ДЭК}$ имеет экстремальный характер. Температурный коэффициент растворимости LiClO_4 (LiPF_6) и LiBF_4 положительный и отрицательный соответственно. Плотность всех изучаемых систем линейно меняется как с увеличением концентрации соли, так и с повышением температуры. Удельная электропроводность систем увеличивается с повышением концентрации соли в интервале 0,25 – 2,25 моль/л. В этом же концентрационном интервале зависимость эквивалентной электропроводности от концентрации носит экстремальный характер, что типично для подобных систем. В исследуемых концентрационном и температурном интервалах по величине электропроводности соли можно расположить в следующий ряд: $\text{PF}_6^- > \text{ClO}_4^- \gg \text{BF}_4^-$.

A physicochemical study was made on solutions of a number of lithium salts in diethyl carbonate (DEC) within $-20 + 60^{\circ}\text{C}$ by means of isothermal saturation, densimetry, and conductometry. The solid phase composition in saturated solutions for LiBF_4 , LiPF_6 , and LiClO_4 in DEC were determined. The solubility of the crystal solvates $\text{LiBF}_4 \cdot \text{DEC}$ and $\text{LiPF}_6 \cdot 2\text{DEC}$ increases with temperature while the temperature dependence of the $\text{LiClO}_4 \cdot 2\text{DEC}$ goes through an extremum. The temperature solubility coefficient of LiClO_4 (LiPF_6) is positive while that of LiBF_4 is negative. The density of each system under study is a linear function of both temperature and concentration. The conductivity of each system rises when the salt concentration varies from 0.25 to 2.25 M. The composition dependence of equivalent conductivity has an extremum, which is typical for systems of such a kind. At any temperature and concentration, the salts can be arranged according to their conductivity: $\text{PF}_6^- > \text{ClO}_4^- \gg \text{BF}_4^-$.

ВВЕДЕНИЕ

Химические источники тока с литиевым анодом получают все большее распространение в мировой и отечественной практике. В связи с этим исследование ряда литиевых солей (перхлората, тетрафторбората, гексафторфосфата) в широко распространенных растворителях (пропиленкарбонате, ацетонитриле, тетрагидрофуране и др.) достаточно многочисленны [1-3]. В настоящее время основные усилия исследователей сконцентрированы на создании нового типа литиевых источников – литий-ионных аккумуляторов. Это, в свою очередь, вызывает необходимость изучения физико-химических свойств электролитных систем на основе малоизученных растворителей, одним из которых является диэтилкарбонат (ДЭК). В настоящей работе проведено политермическое изучение растворимости, плотности и электропроводности систем LiX –ДЭК, где $\text{X} = \text{ClO}_4^-, \text{BF}_4^-, \text{PF}_6^-$. Подобные сведения в литературе отсутствуют.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Диэтилкарбонат марки “ч” подвергали ректификации при атмосферном давлении на колонке насадочного типа. Для работы отбирали фракцию, кипящую при $126,1\text{--}126,3^{\circ}\text{C}$. Изготовление препарата

перхлората лития описано в работе [4]. Тетрафторборат лития предоставлен лабораторией В.Н.Плахотника (Украина), а гексафторфосфат лития – Сибирским химическим комбинатом. Все операции подготовки исходных веществ и приготовления растворов проводились в сухом боксе с пентаоксидом фосфора.

Растворимость солей лития в ДЭК определяли двумя методами: визуально-политермическим и методом изотермического насыщения в герметичном сосуде, конструкция которого была разработана на кафедре неорганической химии Саратовского государственного университета [5]. Относительная погрешность определения растворимости составила $\pm 0,1\%$. Составы равновесных твердых фаз определяли химическим анализом. Содержание тетрафторбората, гексафторфосфата и перхлората лития в насыщенном растворе рассчитывали по безводному остатку после испарения растворителя из пробы.

Определение плотности проводили пикнометрически с применением стеклянных пикнометров, калиброванных по бидистиллированной воде. Относительная погрешность измерений не превышала 0,003%.

Измерения электропроводности выполняли в стеклянных ячейках с гладкими платиновыми электродами с использованием моста переменного тока

P5021 в интервале температур 10-50°C. Перед измерениями ячейки калибровали по стандартному раствору хлорида калия (0.02н.) при каждой из рассматриваемых температур. Искомую удельную электропроводность растворов χ рассчитывали из уравнения $\chi = C_p/R_s$, где C_p – емкость, R_s – проводимость. Последующий расчет молярной электропроводности растворов λ осуществляли по формуле: $\lambda = \chi / C$, где C – концентрация электролита, моль/л. Следует отметить, что растворы электролитов были приготовлены при 25°C и расчет молярной электропроводности при других температурах производили с учетом температурной зависимости концентрации. Предельная погрешность выполненных измерений не превышала 0,15%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На основании данных по растворимости LiBF_4 , LiPF_6 и LiClO_4 в диэтилкарбонате и анализа состава твердых фаз насыщенных растворов построены диаграммы растворимости двойных систем $\text{LiX} - \text{ДЭК}$ (рис.1-3). Изученные системы характеризуются различным взаимодействием компонентов соль – неводный растворитель [6]. В системах LiBF_4 (LiPF_6) – ДЭК в исследованном интервале температур образуются твердые фазы состава – соль и кристаллосольваты $\text{LiBF}_4 \cdot \text{ДЭК}$ и $\text{LiPF}_6 \cdot 2\text{ДЭК}$ соответственно. В этих системах осуществляется перитектический процесс: кристаллосольваты плавятся инконгруэнтно при 36,5°C (LiBF_4 -ДЭК) и 27,1°C (LiPF_6 -2ДЭК) по фазовой реакции

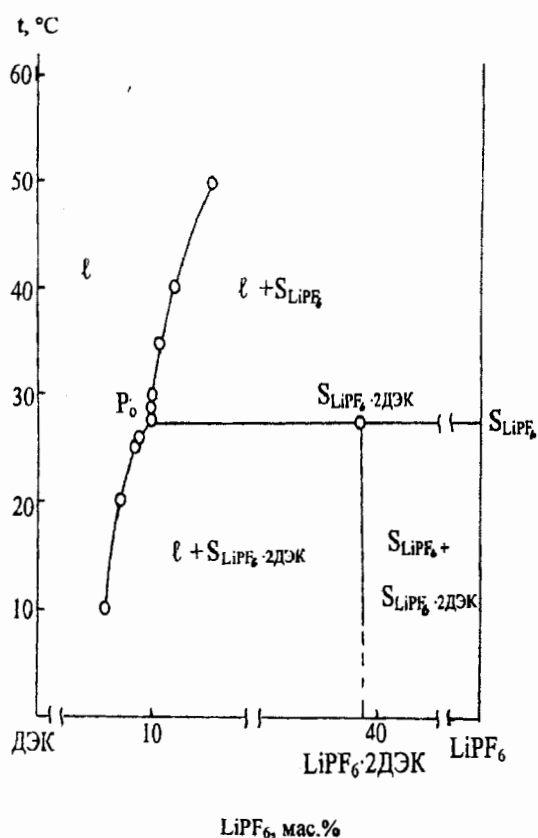
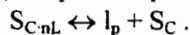


Рис.2. Диаграмма растворимости компонентов двойной системы $\text{LiPF}_6 - \text{ДЭК}$

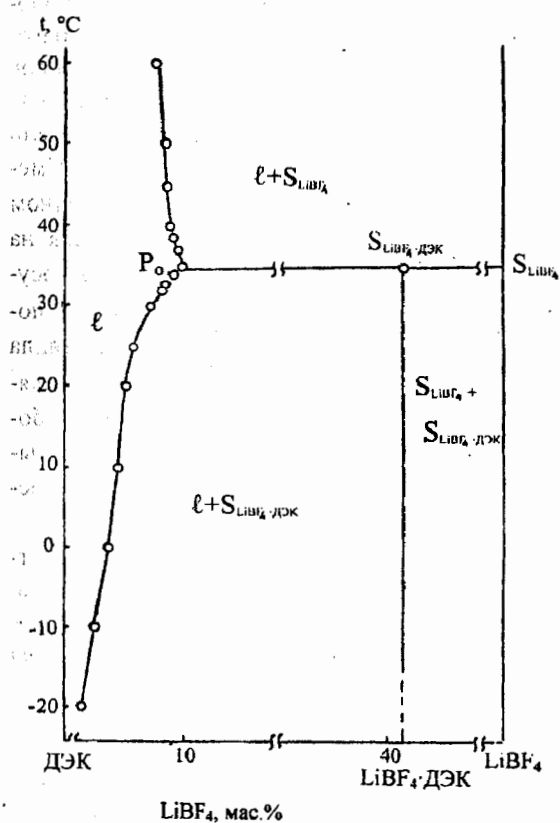


Рис. 1. Диаграмма растворимости компонентов двойной системы $\text{LiBF}_4 - \text{ДЭК}$

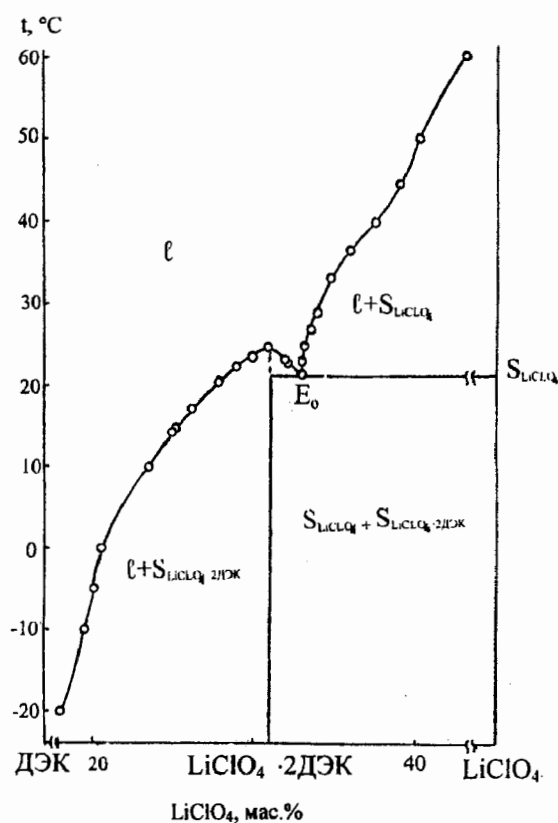


Рис. 3. Диаграмма растворимости компонентов двойной системы $\text{LiClO}_4 - \text{ДЭК}$

Растворимость кристаллосольватов увеличивается с повышением температуры. Температурный коэффициент растворимости LiBF_4 в ДЭК отрицательный, а LiPF_6 – положительный.

В системе LiClO_4 – ДЭК при одних температурах твердой фазой насыщенных растворов является соль, а при других – кристаллосольват состава $\text{LiClO}_4 \cdot 2\text{ДЭК}$, плавящийся конгруэнтно при $24,8^\circ\text{C}$. Температурный коэффициент растворимости LiClO_4 в ДЭК положительный. Зависимость растворимости кристаллосольвата от температуры носит экстремальный характер: его температурный коэффициент растворимости в точке максимума меняет знак.

Составы кристаллосольватов подтверждали результатами химического и термогравиметрического анализов, а их индивидуальность доказывали рентгенофазовым и ИК-спектроскопическим анализами.

Все двойные системы имеют достаточно широкое поле гомогенно-жидкого состояния, что позволяет надеяться на получение электролитных систем с высокой проводимостью.

В табл. 1-3 представлены данные о плотности изученных систем с концентрациями солей от 0,1 до 2,25 моль/л в интервале температур 10-50°C. Из экспериментальных данных следует, что при всех температурах в изученных системах зависимость плотности от концентрации качественно имеет один и тот же характер – увеличение концентрации солей ведет к возрастанию значений плотности растворов. С увеличением абсолютной температуры T в двойных системах соль лития – ДЭК величина плотности ρ убывает. Данная зависимость $\rho_T - f(T)$ носит линейный характер и аппроксимируется уравнением вида $\rho_T = A + BT$. На рис.4 представлены зависимости удельной электропроводности χ литиевых солей в ДЭК от концентрации соли. Подобные зависимости для большинства растворимых в органических растворителях солей имеют вид кривых с максимумом. Положение максимума зависит от физико-химических свойств растворителя и температуры. Для растворителей с низкой диэлектрической проницаемостью, к которым и относится ДЭК, можно предположить, что максимум электропроводности будет находиться в области концентраций $\approx 2\text{ M}$. Последнее подтверждается для LiClO_4 при 10°C . При повышении температуры максимум электропроводности смещается в более концентрированную область. Поэтому на кривых, отвечающих температуре 20-50°C, в исследованном концентрационном интервале соли максимум не наблюдается. Так как растворимость LiPF_6 и LiBF_4 в ДЭК значительно ниже, чем LiClO_4 , то максимум электропроводности для этих солей при изученных температурах не достигается.

Известно, что растворы LiBF_4 в растворителях с низкой диэлектрической проницаемостью склонны к пересыщению [7]. Этот факт нашел подтверждение в данной работе. Для измерения электропроводности

Таблица 1

Плотность растворов системы LiBF_4 – ДЭК

C, моль/л	Температура, К				
	283	293	303	313	323
0,10	0,9928	0,9807	0,9686	0,9567	0,9465
0,25	0,9996	0,9876	0,9758	0,9652	0,9549
0,50	1,0125	1,0022	0,9907	0,9798	0,9693
0,75	1,0269	1,0147	1,0045	0,9932	0,9823
1,00	1,0417	1,0299	1,0185	1,0070	0,9966
1,25	1,0538	1,0421	1,0308	1,0202	1,0099
1,50	1,0681	1,0572	1,0454	1,0361	1,0255
1,75	1,0827	1,0695	1,0598	1,0492	1,0380

Таблица 2

Плотность растворов системы LiClO_4 – ДЭК

C, моль/л	Температура, К				
	283	293	303	313	323
0,10	0,9937	0,9811	0,9687	0,9572	0,9462
0,25	1,0032	0,9906	0,9788	0,9687	0,9576
0,50	1,0202	1,0096	0,9982	0,9881	0,9761
0,75	1,0371	1,0242	1,0144	1,0036	0,9923
1,00	1,0550	1,0429	1,0307	1,0203	1,0101
1,25	1,0701	1,0587	1,0471	1,0375	1,0264
1,50	1,0856	1,0758	1,0648	1,0538	1,0440
1,75	1,1001	1,0886	1,0790	1,0685	1,0586
2,00	1,1156	1,1037	1,0926	1,0828	1,0729
2,25	1,1375	1,1275	1,1150	1,1075	1,0962

Таблица 3

Плотность растворов системы LiPF_6 – ДЭК

C, моль/л	Температура, К				
	283	293	303	313	323
0,10	0,9947	0,9820	0,9698	0,9584	0,9474
0,25	1,0093	0,9968	0,9863	0,9751	0,9636
0,50	1,0350	1,0245	1,0115	1,0017	0,9900
0,75	1,0640	1,0511	1,0417	1,0306	1,0199
1,00	1,0863	1,0737	1,0629	1,0521	1,0417
1,25	1,1103	1,1005	1,0891	1,0790	1,0676
1,50	1,1391	1,1263	1,1167	1,1066	1,0964

авторам удавалось приготовить растворы с концентрацией соли выше 1 М, что лежит за пределами ее растворимости. Поэтому электропроводность тетрафторбората лития в ДЭК при концентрациях 1-3,75 М относится к метастабильному состоянию и отмечена на рис.4 пунктиром.

На рис.5 показана зависимость эквивалентной электропроводности растворов литиевых солей в ДЭК от \sqrt{C} . Для растворителей с низкой величиной диэлектрической проницаемости подобные

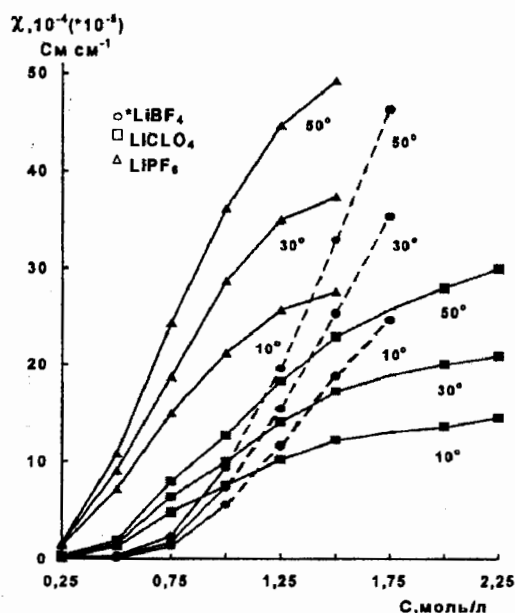


Рис. 4. Зависимость удельной электропроводности литиевых солей в ДЭК от концентрации

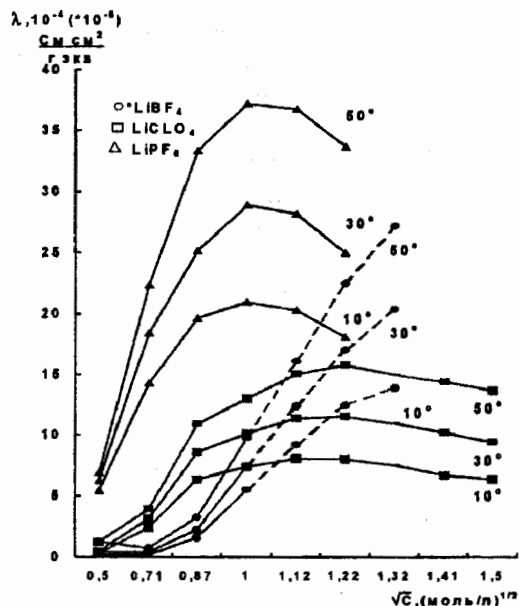


Рис.5 Зависимость эквивалентной электропроводности литиевых солей в ДЭК от \sqrt{C}

зависимости имеют сложный вид с несколькими экстремумами. Обычно в области малых концентраций соли $C < 0,2$ моль/л наблюдается глубокий минимум. Поскольку концентрации растворов, применяемых авторами, превышают данное значение, то эта часть кривой отсутствует. Видно, что при увеличении концентрации эквивалентная электропроводность монотонно возрастает, достигая максимума в области концентрированных растворов. Резкое снижение эквивалентной электропроводности в области больших разбавлений связывают с протеканием процессов ассоциации в растворе и образованием ионных двойников. Возрастание же электропроводности обусловлено образованием в растворе большого количества заряженных частиц, что приводит к резкому увеличению эквивалентной электропроводности, иногда на несколько порядков. И, наконец, снижение эквивалентной электропроводности в области концентрированных растворов связывают с увеличением вязкости. Таким образом, полученные авторами зависимости электропроводности литиевых солей от концен-

трации качественно согласуются с имеющимися в литературе сведениями для систем подобного рода. Кроме того, анализ полученных данных показывает, что в исследованных концентрационном и температурном интервалах по величине электропроводности соли можно расположить в следующий ряд: $PF_6 > ClO_4 \gg BF_4$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ковтун Ю.В., Гончарова И.В., Плахотник В.Н. // Вопросы химии и химической технологии. 1998. № 1. С.12.
2. Синегубова С.И., Демахин А.Г. // 7-я Всесоюз. конф. по химии и технологии редких щелочных элементов: Тез. докл. Апатиты, 1988. С.184.
3. Тихонов К.И., Иванова В.А., Равдель Б.А. // Журнал прикладной химии. 1977. Т.50, вып.1. С.49.
4. Ильин К.К., Демахин А.Г. // Журн. неорг. химии. 1989. Т.34, № 3. С.780.
5. Ильин К.К., Варламова Т.М., Воробьев А.Ф. // Журн. орг. химии. 1988. Т.58, № 8. С.1729.
6. Варламова Т.М., Овсянников В.М., Юрина Е.С. // Журн. орг. химии. 2000. Т.70, вып. 4. С.548.
7. Плахотник В.Н., Тоямаш Н.Ф., Мишустин А.И. и др. // Координационная химия. 1987. Т.13, № 4. С.447.

УДК 541.136

ЛИТИРОВАННЫЕ ОКСИДЫ МАРГАНЦА КАК МАТЕРИАЛЫ ПОЛОЖИТЕЛЬНОГО ЭЛЕКТРОДА ЛИТИЕВОГО АККУМУЛЯТОРА

В.Д.Присяжный, А.А.Андрійко*, Н.А.Чмиленко**

Межведомственное отделение электрохимической энергетики, Киев, Украина

** Институт общей и неорганической химии НАН Украины, Киев*

*** Научно-инженерный центр Техноэлектрохим НАН Украины, Киев*

Поступила в редакцию 03.08.2000 г.

Получены новые фазы системы $\text{Li}_2\text{O-MnO}_2$, способные обратимо электрохимически внедрять литий при потенциале около 3 В и имеющие стабильную емкость на уровне 70-80 мА·ч/г. Низкая стоимость, простота изготовления и высокая циклируемость синтезированных оксидов делает их перспективным катодным материалом для литий-ионных аккумуляторов.

New phases in the $\text{Li}_2\text{O-MnO}_2$ system were obtained, capable of introducing lithium electrochemically at potentials about 3 V and reversibly. They possess a stable capacity on the level 70-80 mA-hour/g. Due to their low cost, simplicity of synthesis, and high cycling ability, the oxides synthesized show promise as a cathodic material for lithium-ionic batteries.

1. СОВРЕМЕННЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ В ОБЛАСТИ КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ЛИТИЕВЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

1.1. Литий-ионные батареи

Проблема создания перезаряжаемых литиевых источников тока привлекает внимание исследователей уже около 30 лет, практически со времени освоения первичных электрохимических систем с литиевым анодом. На первом этапе этих исследований основное внимание уделялось разработке обратимых систем с анодом на основе металлического лития и катодом, не содержащим подвижных ионов лития в исходном состоянии. Решались, соответственно, две проблемы – обратимость анодной и катодной систем. Первая в конечном итоге была решена созданием анодных материалов на основе сплавов лития с алюминием, кремнием, оловом и некоторыми другими металлами. Что же касается второй, то были предложены несколько материалов, способных к обратимой электрохимической интеркаляции лития. Из них наиболее перспективными считались катоды на основе оксидов ванадия и слоистых сульфидов (титана, молибдена) [1, 2].

Следует отметить, что указанные аккумуляторные системы не получили широкого распространения главным образом из-за невысокой эффективности, сложности получения и плохой воспроизводимости характеристик катодных материалов. Кроме того, считается, что аккумуляторы с металлическим литием потенциально опасны для массового применения.

С начала 80-х годов начались исследования в русле совершенно иной концепции вторичных литиевых источников – литий-ионных [3, 4], получивших также название «кресло-качалка» (rocking chair battery). В отличие от систем предыдущего типа, эти

аккумуляторы отличаются повышенной безопасностью, поскольку собираются в разряженном состоянии и не содержат при этом металлического лития. Собственно источником лития является материал положительного электрода (катада) – соединение внедрения, интеркалат. Анодом является материал, также способный обратимо электрохимически внедрять литий-активные формы углерода. Соединяя эти два электрода в электрохимическую систему через электролит, проводящий по ионам лития, получаем возможность перегонять ионы лития из катада в анод (заряд) и обратно (разряд) [5].

Промышленный выпуск литий-ионных аккумуляторов был начат фирмой Sony в 1990 году. С тех пор это производство развивалось очень быстрыми темпами (рис.1). Несмотря на довольно высокую стоимость, литий-ионные аккумуляторы существенно потеснили традиционные батарейные системы на рынке вторичных химических источников тока (ХИТ).

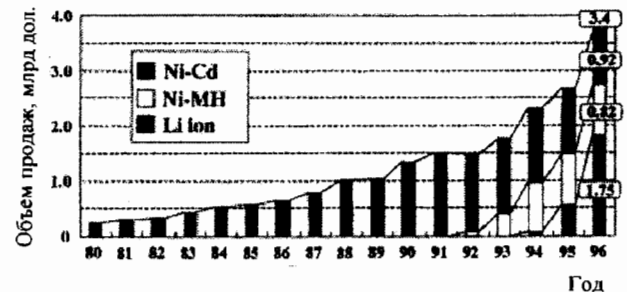
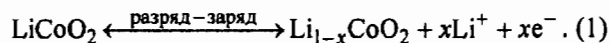


Рис.1. Изменения в структуре производства различных типов вторичных аккумуляторных батарей (по данным International Trade and Industry Statistics of MITI, 1997)

1.2. «Высоковольтные» катодные материалы

Коммерческий успех литий-ионных аккумуляторов стал возможным во многом благодаря откры-

тию в 1981 году обратимой электрохимической реакции интеркаляции лития в соединение LiCoO_2 со слоистой структурой [6]:



В этой реакции обратимость достигается при $0 < x < 0,5$, что дает теоретическую емкость материала 137 мА·ч/г при потенциале около 4 В относительно Li.

Возможность практического применения LiCoO_2 в четырехвольтовых аккумуляторах была установлена в конце 80-х годов [7]; с тех пор этот оксид остается стандартным материалом практически для всех производимых литий-ионных батарей (см. рис.1).

Несмотря на очевидный коммерческий успех, оксид лития-кобальта имеет и явные недостатки. Главные из них, на которые чаще всего указывают в литературе, – достаточно высокая стоимость и токсичность. Кроме того, удельная емкость по сравнению с катодными материалами для первичных источников [1, 2] не столь уж высока.

В связи с этим ведутся постоянные поиски катодных материалов на замену LiCoO_2 , которые были бы лишены указанных недостатков. В качестве одного из первых претендентов рассматривался никелевый аналог LiNiO_2 [8], который имеет потенциально большую емкость и значительно дешевле, чем литий-кобальтовый оксид. Однако было показано, что при циклировании этот оксид довольно быстро теряет емкость из-за структурной перестройки [9]. По-видимому, может оказаться приемлемым смешанный оксид $\text{LiCo}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$ ($0,1 < x < 0,3$) как компромиссный вариант [10] – он дает более высокую емкость и дешевле, чем конечный член ряда LiCoO_2 с примерно одинаковыми темпами потери емкости при циклировании [11].

Огромное число исследований за последнее десятилетие было посвящено другому сложному оксиду – LiMn_2O_4 со структурой шпинели. Этот оксид имеет несколько большую теоретическую удельную емкость (148 А·ч/г при условии полного извлечения лития), однако довольно быстро теряет емкость при циклировании [12, 13]. Интенсивно изучалась возможность улучшения циклируемости литий-марганцевой шпинели путем замены части катионов марганца на другие металлы [14-16]. Таким образом удалось добиться стабилизации параметров циклирования, однако за счет снижения емкости до 110-115 мА·ч/г [14].

1.3. Трехвольтовые катодные материалы

Общим свойством всех рассмотренных выше материалов есть высокие (выше 4 В относительно Li) рабочие напряжения. С одной стороны, это можно расценивать как положительный фактор, увеличивающий удельную энергию элемента. С другой сто-

роны, столь высокие окислительные потенциалы положительного электрода приводят к ряду технических проблем: повышенному саморазряду, коррозии корпуса. Главное же, что стандартные дешевые и хорошо отработанные электролиты для трехвольтовых систем на основе пропиленкарбоната и перхлората лития становятся непригодными – применяются растворы гексафторфосфата лития в специально подобранных смесях, включающих диметилкарбонат. Однако даже эти электролиты становятся нестабильными, если параметр x в уравнении (1) даже слегка превысит 0,5 – следовательно, необходим тщательный контроль режима заряда. Поэтому наряду с отмеченными выше усилиями по улучшению «высоковольтных» материалов проводятся исследования по перезаряжаемым катодным материалам с рабочим напряжением 3 В. Дополнительным преимуществом таких систем является соответствие разработанным ранее стандартам на напряжения питания радиоэлектронных устройств (кратным, как известно, 1,5 В), что позволило бы легко заменить огромное количество применяемых сейчас цинк-марганцевых первичных элементов.

Разработка перезаряжаемых трехвольтовых материалов, которые могли бы служить также и источником лития для литий-ионных аккумуляторов, уже имеет свою историю.

По-видимому, первый достаточно эффективный материал был разработан исследователями из Sanyo Electric Company, Япония [17, 18]. Электроактивный оксид получали термообработкой смеси LiNO_3 или LiOH с $\gamma\text{-MnO}_2$ при 300-400°C и отношении Li:Mn около 3:7. Этот материал получил название «композитный оксид марганца» (Composite Dimensional Manganese Oxide: CDMO), поскольку считалось, что он представляет собой композит, состоящий из доменов Li_2MnO_3 и $\gamma/\beta\text{-MnO}_2$. Позже эти представления подверглись сомнению. В работе [19] показано, что не Li_2MnO_3 (который электрохимически неактивен), а шпинельные структуры системы $\text{Li}_2\text{O} \cdot y\text{MnO}_2$ ($2,5 < y < 4$) оказывают стабилизирующее влияние и улучшают циклируемость материала. Необратимый процесс образования шпинели LiMn_2O_4 на поверхности зерен в процессе многократного циклирования недавно рассматривался как основная причина деградации емкости практических электродов [20]. Материал CDMO показал неплохую обратимую емкость (около 140 мА·ч/г в интервале 2,2 – 3,5 В) и был использован фирмой Sanyo в коммерческих литиевых аккумуляторах [21]. Тем не менее этот материал нашел лишь ограниченное применение. Дело в том, что только очень небольшая часть имеющегося в нем лития способна обратимо интеркалироваться – указанная емкость соответствует случаю работы в паре с литиевым анодом (или со сплавом лития). Следовательно, CDMO непригоден для работы в литий-ионном аккумуляторе, поскольку

не может быть источником лития для работы в паре с угольным анодом.

С этой точки зрения значительное внимание привлекала шпинельная фаза с избыточным содержанием лития $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ [22,23]. Этот материал способен обратимо интеркалировать сверхстехиометрический литий ($0 < x < 1$) при потенциалах около 3 В, что дает очень большую теоретическую емкость (308 мА·ч/г) [24]. К сожалению, при циклировании этот оксид быстро деградирует, что связано с необратимой перестройкой структуры вследствие эффекта Яна-Теллера, которая происходит, если средняя степень окисления марганца становится меньше 3,5 [23, 25]. Эта же причина, по-видимому, обуславливает быструю потерю емкости при циклировании и другого многообещающего сложного оксида – орторомбического LiMnO_2 , который интенсивно изучается в настоящее время [26-28]. На первых циклах этот материал отдает обратимую емкость более 200 мА·ч/г; затем, как показали результаты рентгенофазового анализа, он превращается в шпинель $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$, которая быстро теряет емкость на последующих циклах.

В настоящей работе сообщаются результаты исследований, касающихся синтеза и свойств оксидов системы Li-Mn-O, которые не относятся к рассмотренным выше структурам.

2. НОВЫЕ СОЕДИНЕНИЯ СИСТЕМЫ Li-Mn-O, СПОСОБНЫЕ К ОБРАТИМОЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ИНТЕРКАЛЯЦИИ ЛИТИЯ

2.1. Синтез

Ранее авторами был разработан простой одностадийный метод синтеза шпинельной структуры $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($0 < x < 1$) [29]. Суть этого синтеза иллюстрирует рис. 2.

Как известно, все фазы, имеющие искаженные структуры шпинели и, следовательно, потенциально способные к обратимой электрохимической интеркаляции лития, на плоскости составов системы Li-Mn-O находятся внутри треугольника $\lambda\text{-MnO}_2\text{-Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}\text{-Mn}_3\text{O}_4$ [30]. Стехиометрические шпинели $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1,33$) расположены на линии $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}\text{-Mn}_3\text{O}_4$. При электрохимическом циклировании составы смещаются вдоль линий, направленных в литиевый угол. Обратимая емкость определяется длиной отрезка этой линии, которая находится в пределах указанного треугольника. Она, как видно из рис. 2, наибольшая для составов $\text{LiMn}_2\text{O}_4\text{-}\lambda\text{-MnO}_2$.

Задача синтеза состояла в получении литированных оксидов, принадлежащих к указанным составам, и заключалась прежде всего в выборе предшественника (оксида марганца) и литирующего агента. Использование в качестве предшественника стехиометрического MnO_2 (например, β - или γ -модификаций) вряд ли целесообразно, поскольку желательно, чтобы исходный оксид уже имел открытую структуру. С этой точки зрения интересным является нестехиометрический оксид MnO_{2-n} ($n = 0,2 \div 0,3$) с гауссманнитоподобной структурой, химический способ получения которого был разработан авторами ранее [31]. Что касается литирующего агента для этого предшественника, то желательно, чтобы он обладал окислительными свойствами. Данному требованию идеально удовлетворяет перманганат лития ($\text{LiMnO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$).

Изучение реакции между перманганатом лития и нестехиометрическим оксидом подтвердило правильность выбранной стратегии – в одну стадию были получены кубические соединения $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ [29]. Было также установлено, что в качестве промежуточного продукта образуются не описанные ранее соединения системы $\text{Li}_2\text{O-MnO}_2$.

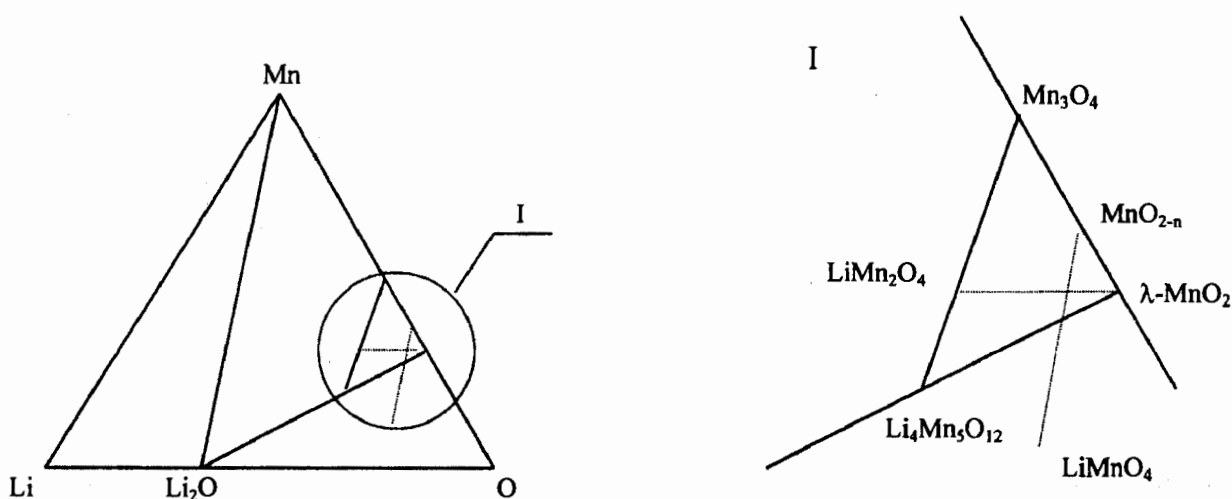


Рис.2. Треугольник составов фазовой диаграммы системы Li-Mn-O и его увеличенная часть (справа)

2.2. Структура и физико-химические свойства

Рентгенограммы исходного нестехиометрического оксида марганца и низкотемпературных продуктов его взаимодействия с перманганатом лития показаны на рис.3.

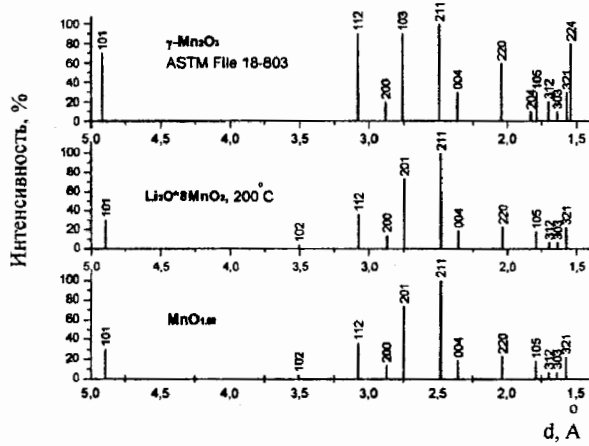


Рис.3. Рентгеновские дифрактограммы исходного нестехиометрического оксида марганца (предшественник) и литированного перманганатом при 200°C продукта. Верхняя дифрактограмма соответствует структуре $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$, подобной гауссманниту Mn_3O_4

Установлено, что литирование перманганатом практически сохраняет исходную тетрагональную гауссманнитоподобную структуру типа $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$ [32] с параметрами ячейки $a = 5,74 \pm 0,01 \text{ \AA}$ и $c = 9,44 \pm 0,03 \text{ \AA}$, которые практически не изменяются в широком интервале содержания лития ($0,05 < x < 0,75$ в Li_xMnO_y).

Более тщательный анализ рентгеновских данных, однако, показал, что при отношении $\text{Li}/\text{Mn} > 1/4$ начальный максимум имеет сложное строение (рис.4), указывающее на наличие примесей кубической шпинельной фазы $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$.

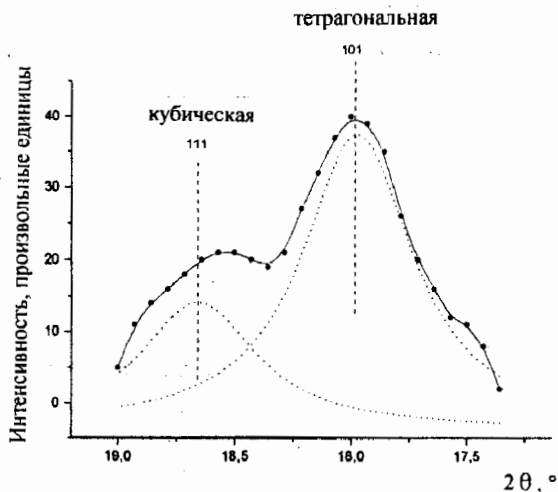
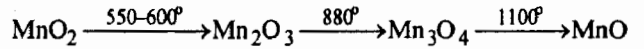


Рис.4. Структура начального дифракционного максимума низкотемпературного оксида (200°C) при атомном отношении $\text{Li}/\text{Mn} = 0,35$

Данные электронной микроскопии также указывают на наличие сингулярности: при соотношении $\text{Li}/\text{Mn} < 1/4$ кристаллы однородны, а при большем содержании лития наблюдаются образования другой формы.

Таким образом, путем взаимодействия перманганата лития с нестехиометрическим оксидом марганца можно получить однородную тетрагональную фазу системы $\text{Li}_2\text{O-MnO}_2$ с предельным составом $\text{Li}_2\text{O-8MnO}_2$ при температурах синтеза, не превышающих 300°C. При температурах около 330°C эта фаза необратимо превращается в шпинельную структуру с вакансиями по литию ($\text{Li}_{0,5}\text{Mn}_2\text{O}_4$). Методами дериватографии и рентгенофазового анализа была также установлена схема превращений этого оксида при дальнейшем нагревании. Около 400°C образуется стехиометрическая шпинель LiMn_2O_4 в смеси с почти аморфным MnO_2 . В дальнейшем шпинельная фаза остается без изменений, а оксид марганца претерпевает ряд обычных превращений:



2.3. Электрохимическая активность низкотемпературных фаз

Электрохимические свойства полученных соединений изучались в опытных элементах пуговичной конструкции (габариты 2325 и 2016) с литий-алюминиевым анодом и электролитом 1M LiClO_4 в пропиленкарбонате. Первые же опыты показали, что эти материалы циклируются при 3 В относительно лития. Примеры зарядно-разрядных кривых приведены на рис. 5.

Стационарное значение зарядно-разрядной емкости устанавливается не сразу, а на 3 – 4-м цикле, как показано на диаграмме (рис. 6). Сравнение емкости с количеством Li, введенного при синтезе, пока-

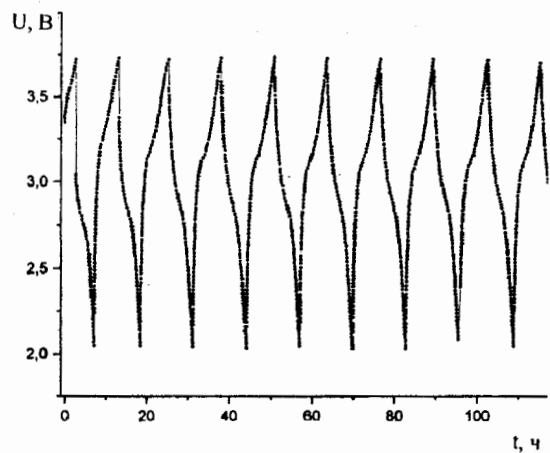


Рис.5. Зарядно-разрядные кривые пуговичного элемента (габариты 2325) с катодом $\text{Li}_2\text{O-8MnO}_2$ (масса 42,5 мг), температура синтеза 200°C

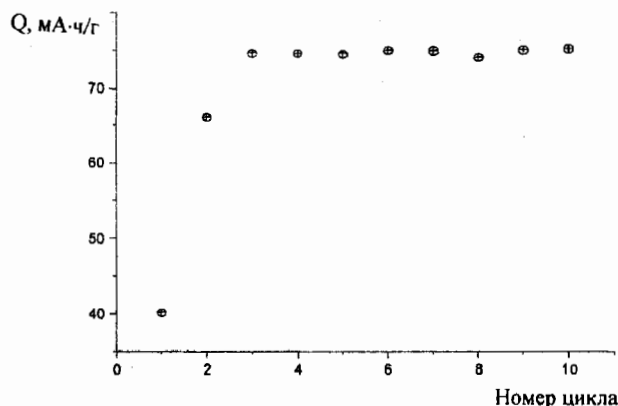
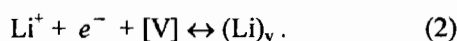


Рис.6. Зависимость отдаваемой емкости от номера зарядно-разрядного цикла

зывает, что активными являются практически только те места структуры, которые уже были заняты атомами Li в исходном синтезированном оксиде.

2.4. Эффективность и электрохимическая активность низкотемпературных фаз

Представляло интерес получить более точные данные о количестве активных мест в структуре оксида, а также о скорости их освобождения-заполнения при заряде-разряде. Эти показатели соответственно характеризуют максимально достижимую емкость и рабочие токи электрода. Для исследования данных вопросов разработана простая теоретическая модель электрохимического внедрения лития [33]. Такой процесс представляется как заполнение (разряд) или освобождение (заряд) вакансий, существующих в структуре материала:



Если электронная проводимость достаточно велика, а она обеспечивается матрицей из добавленного углеродного порошка, то процесс (2) протекает на внешней границе материала. Свободные вакансии диффундируют из объема при заряде и уходят в объем материала при разряде, а заполненные литием места – наоборот. Окончание процесса заряда наступит, когда концентрация $(\text{Li})_v$ на границе станет равной нулю, а окончание разряда – когда концентрация свободных вакансий на этой границе станет равной нулю.

Математическая задача, соответствующая изложенным представлениям, заключается в решении дифференциального уравнения 2-го закона Фика

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (3)$$

с начальным условием

$$t = 0; C = C_0 \quad (4)$$

и граничными условиями, соответствующими гальваностатическому режиму:

$$D \cdot \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{x=0} = \frac{i}{F}, \quad (5)$$

$$D \cdot \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{x=l} = 0. \quad (6)$$

Здесь D – коэффициент диффузии вакансий; C – концентрация вакансий; x – координата диффузии; i – плотность тока; F – постоянная Фарадея; l – толщина образца.

При больших токах, как и следовало ожидать, решение аналогично уравнению Санда для хронопотенциометрии:

$$Q = i \cdot \tau = \pi \cdot D \cdot F^2 \cdot C_0^2 / 4 \cdot i, \quad (7)$$

где Q – емкость при времени τ , соответствующем окончанию процесса заряда/разряда, когда $C|_{x=0} = 0$.

При малых токах зависимость емкости от плотности тока описывается уравнением

$$Q = Q_m - \frac{l^2}{3 \cdot D} i, \quad (8)$$

где $Q_m = l \cdot F \cdot C_0$ – максимальная емкость, которая определяется концентрацией активных мест в материале.

Зависимость емкости от плотности тока для одного из экспериментальных элементов показана на рис. 7.

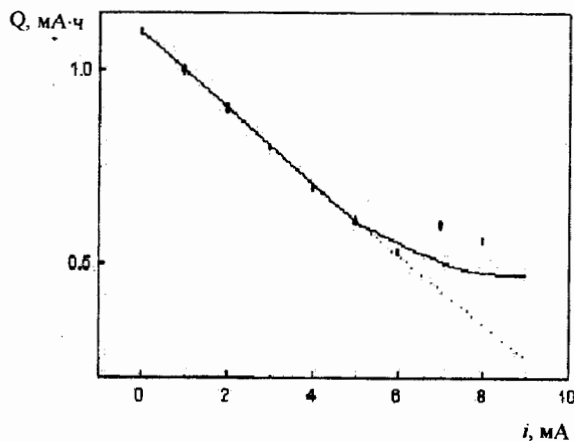


Рис.7. Экспериментальная зависимость обратимой емкости от величины рабочего тока

При обработке таких зависимостей получены данные по Q_m и коэффициент диффузии при различных содержаниях лития в синтезированных образцах. Эти данные представлены на рис.8. Число активных мест (емкость) проходит через максимум при Li/Mn = 1/4 и равно при этом составу 0,30-0,32 атома Li на 1 атом Mn, что соответствует максимальной емкости материала 90 – 100 мА·ч/г.

ВЫВОДЫ

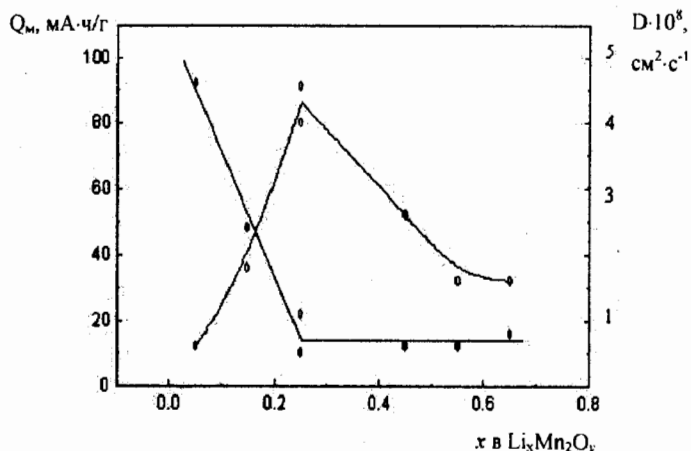


Рис. 8. Зависимость максимальной емкости и коэффициента диффузии лития ($D \cdot 10^8 \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$) от состава фазы

Начиная с состава $\text{Li/Mn} = 0,25$, коэффициент диффузии практически не изменяется и находится в пределах $(0,6 \div 0,8) \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$. При меньшем содержании лития значения D существенно выше и увеличиваются с уменьшением содержания лития.

Измеренный таким образом коэффициент диффузии наряду с толщиной активного слоя вещества определяет допустимый режим заряда положительного электрода аккумулятора. Если задаться требуемой глубиной заряда η , которая определяется как доля максимально возможной емкости Q_m , то для времени заряда τ_3 можно получить следующую формулу:

$$\tau_3 = \frac{l^2}{3 \cdot D} \cdot \frac{\eta}{1 - \eta} \quad (9)$$

Вычислив время заряда и зная удельную емкость, можно легко определить ток заряда.

Расчет по формуле (9), например, для $l = 1 \text{ мм}$, $D = 1 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$ и $\eta = 0,8$, приводит к величине $\tau_3 = 370 \text{ ч}$, что, очевидно, лишено практического смысла. Если $l = 100 \text{ мкм}$, то при прочих одинаковых параметрах уже получается приемлемое время $\tau_3 = 3,7 \text{ ч}$. Приведенный пример показывает, что практические конструкции перезаряжаемых на большую глубину электродов могут быть только тонкопленочными. (Отметим, что этот вывод относится ко всем твердотельным перезаряжаемым электродам, а не только к рассматриваемому материалу.)

Задача о заряде электрода программируемым линейно изменяющимся током (что отражается в граничном условии (5)) недавно решена в [34]. Установлено, что применение режима заряда с линейно уменьшающимся током позволяет уменьшить время заряда как минимум в 3 раза при сохранении заданной глубины.

Путем взаимодействия нестехиометрического оксида марганца со структурой $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$ с перманганатом лития получены новые фазы системы $\text{Li}_2\text{O-MnO}_2$, способные обратимо электрохимически внедрять литий при потенциалах около 3 В относительно литиевого электрода сравнения. Оксид с соотношением $\text{Li/Mn} = 1/4$ показал высокую циклируемость – на настоящий момент получено около 60 циклов при стабильной емкости 70-80 $\text{мА} \cdot \text{ч/г}$ (без признаков деградации) и среднем разрядном напряжении 2.8 В. Удельная энергия этого материала примерно вдвое меньше, чем у LiCoO_2 . Однако, учитывая значительно более низкую стоимость, простоту приготовления, можно сделать вывод о возможности практического применения полученных оксидов в электродах трехвольтовых литиевых аккумуляторов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Handbook of Batteries / Ed. D.Linden. N.-Y.: McGraw-Hill, 1995.
2. Кедринский И.А., Дмитренко В.Е., Грудянов И.И. Литиевые источники тока. М.: Энергоатомиздат, 1992. 241 с.
3. Murphy D.W., Carides J.N. // J. Electrochem. Soc. 1979. V.26. P.324.
4. Lazzari M., Scrosati B. // J. Electrochem. Soc. 1980. V.127. P.773.
5. Sony's catalogue. Lithium ion rechargeable battery. ACG-4012-N-9707-P3-002. 1997.
6. Mizushima K., Jones P.C., Wiseman P.J., Goodenough J.B. // Solid State Ionics. 1981. V.3/4. P.171.
7. Plichta E., Salomon M., Slane S., Uchiyama M. // J. Power Sources. 1987. V.21. P.25.
8. Dahn J.R., von Sacken U., Juzhkov M.W., Al-Janaby H. // J. Electrochem. Soc. 1991. V.138. P.2007.
9. Yamada S., Fujitvara M., Kanda M. // J. Power Sources. 1995. V.54. P.209.
10. Delmas C., Saadoune I., Rougier A. // J. Power Sources. 1993. V.43-44. P.59.
11. Li W., Currie J.C. // J. Electrochem. Soc. 1997. V.144. P.2773.
12. Tarascon J.M. et al. // J. Electrochem. Soc. 1991. V.137. P.10.
13. Gummow R.J., de Kock A., Thackeray M.M. // Solid State Ionics. 1994. V.69.
14. Robertson D., Lu S.H., Howard F.W., Jr. // J. Electrochem. Soc. 1997. V.144. P.3505.
15. Guohua Li, Ikuta H., Uchida T., Wakihara M. // J. Electrochem. Soc. 1996. V.143. P.178.
16. Arora P., Popov B.N., White R.E. // J. Electrochem. Soc. 1998. V.145. P.807.
17. Nohma T., Saito T., Furukawa N., Ikeda H. // J. Power Sources. 1989. V.26. P.389.
18. Nohma T., Yamamoto Y., Nakane I., Furukawa N. // J. Power Sources. 1992. V.39. P.51.
19. Thackeray M.M. et al. // J. Power Sources. 1993. V.43-44. P.289.
20. Levi E. Et al. // J. Electrochem. Soc. 1997. V.144. P.4133.
21. Sanyo's Lithium Rechargeable, Battery // JEC Battery Newsletter. 1989. N 3. P.15.
22. Thackeray M.M., David W.I.F., Bruce P.G., Goodenough J.B. // Mater. Res. Bull. 1983. V.18. P.461.

23. Tarascon J.M., Guyomard D. // J. Electrochem. Soc. 1991. V.138. P.2864.
24. Pistoia G., Wang G., Wang C. // Solid State Ionics. 1992. V.58. P.258.
25. Guyomard D., Tarascon J.M. // J. Electrochem. Soc. 1992. V.139. P.937.
26. Reimers J.N., Fuller E.W., Rossen E., Dahn J.R. // J. Electrochem. Soc. 1993. V.140. P.3396.
27. Koetschau I. et al. // J. Electrochem. Soc. 1995. V.142. P.2906.
28. Crouguennec L., Deniard P., Brec R. // J. Electrochem. Soc. 1997. V.144. P.3323.
29. Andriiko A. и др. // Solid State Ionics. 1996. V.86-88. P.805.
30. Thackeray M.M. et al. // J. Electrochem. Soc. 1992. V.139. P.363.
31. Ныркова Л.И., Андрийко А.А., Кузьминский Е.В. // Укр. хим. журн. 1994. Т.60. С.540.
32. ASTM File 18-803.
33. Andriiko A.A., Rudenok P.V., Nyrkova L.I. // J. Power Sources. 1998. V.72/2. P.146.
34. Chung S.K., Andriiko A.A., Mon'ko A.P., Lee S.H. // J. Power Sources. 1999. V.79/2. P.205.

УДК: 621.35.035:621.763

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ФОРМОВАНИЯ ЛЕНТОЧНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ

М.Ю.Сербиновский

Южно-Российский государственный технический университет, Новочеркасск, Россия

Поступила в редакцию 14.12.2000 г.

Рассмотрено формирование лент из гранул активной массы, пропитанных жидкостью, и последующая накатка их на ленточный токоотвод. Предложена математическая модель расчета линейных и угловых скоростей валков, учитывающая опережение, отставание и усадку лент.

The roll moulding of fillets from granules of an active mass impregnated with a liquid, and their consequent roll forming on tape current collector is considered. The mathematical model of accounts of linear and angular velocities of rollers, taking into account a forward creep, backward creep and shrinkage of fillets is offered.

Потребность в химических источниках тока рулонной конструкции растет год от года, поэтому совершенствование технологии непрерывного формирования ленточных электродов является актуальной задачей. Технологический процесс изготовления ленточных электродов включает формирование лент активной массы из порошков или гранул и накатку этих лент на токоотвод. Данная работа посвящена разработке математической модели процесса формирования лент из гранул активной массы, пропитанных жидкостью, с последующей накаткой этих лент на токоотвод. Схемы рассматриваемых устройств для формирования и накатки электродных лент приведены на рис. 1 и 2.

Обеспечение стабильности процесса формирования ленточных электродов предполагает поддержание определенного отношения скорости формирования лент из гранул и скорости накатки их на токоотвод,

а также определение линейных и угловых скоростей формирующих валков и валков накатки.

Формирование лент активной массы сопровождается опережением, а их накатка на токоотвод – отставанием. Кроме этого, в межвалковом пространстве происходит испарение из лент пропитывающей жидкости, вызывающее усадку лент. Таким образом, деформация лент Δl в межвалковом пространстве складывается из трех составляющих:

$$\Delta l = \Delta l_{on} + \Delta l_{om} - \Delta l_{yc}, \quad (1)$$

где Δl_{on} , Δl_{om} и Δl_{yc} – соответственно опережение, отставание и усадка лент активной массы.

Опережение лент активной массы проявляется только при формировании в валках с гладкой поверхностью. Применение рифленых валков и валков, обтянутых тканью, позволяет полностью исключить опережение, т.е. в этом случае $\Delta l_{on} = 0$. Отставание лент ликвидировать не удастся. Усадка лент зависит

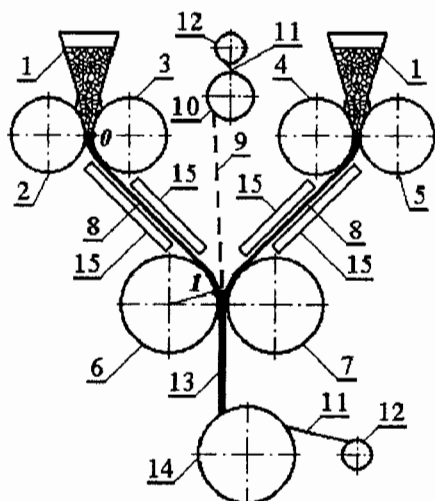


Рис. 1. Схема установки формирования электродной ленты (схема 1): 1 – бункер с активной массой, 2-5 – валки формирования лент активной массы, 6 и 7 – валки накатки лент, 8 – лента активной массы, 9 – лента токоотвода, 10 – бобина с лентой токоотвода, 11 – прокладочная лента, 12 – бобина для прокладочной ленты, 13 – электродная лента, 14 – бобина намотки электродной ленты, 15 – нагреватели

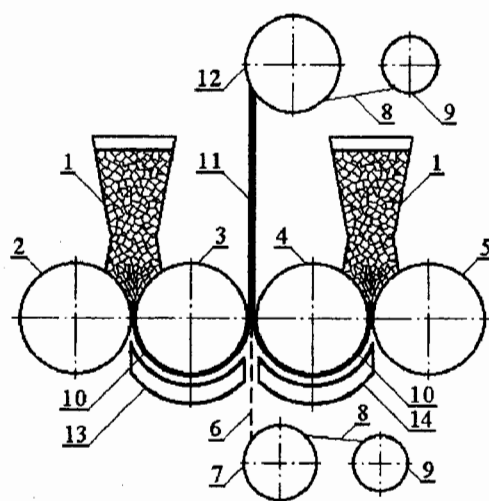


Рис. 2. Схема установки формирования электродной ленты (схема 2): 1 – бункер с активной массой, 2-5 – формирующие валки, 6 – лента токоотвода, 7 – бобина с лентой токоотвода, 8 – прокладочная лента, 9 – бобина для прокладочной ленты, 10 – лента активной массы, 11 – электродная лента, 12 – бобина для намотки электродной ленты, 13, 14 – нагреватели

от температуры в межвалковом пространстве. При комнатной температуре усадка обычно мала и ее величиной можно пренебречь ($\Delta l_{yc} = 0$).

Устройство, выполненное по схеме 1 (рис. 1), может иметь отдельные управляемые приводы вращения валков формирования активной массы и валков накатки, либо валки могут быть кинематически связаны.

В первом случае деформация лент активной массы компенсируется регулированием угловых скоростей первой и второй пар валков, т.е. формирующих валков и валков накатки. Если за некоторый интервал времени прокатки деформация ленты равна Δl , то из условия $\frac{l}{v_1} = \frac{l+\Delta l}{v_2}$ нетрудно определить требуемую скорость накатки:

$$v_2 = v_1 \cdot \frac{l+\Delta l}{l}, \quad (2)$$

где v_1 – скорость формирования лент активной массы, т.е. скорость первой пары валков; v_2 – скорость накатки, т.е. скорость второй пары валков; l – длина лент активной массы в межвалковом пространстве.

Если в устройстве, выполненном по схеме 1, валки кинематически связаны, то требуемое отношение между скоростями v_1 и v_2 можно поддерживать за счет задания определенного передаточного отношения u для передачи, соединяющей формирующие валки и валки накатки:

$$u = \frac{\omega_1}{\omega_2} = \frac{l \cdot R_2}{(l + \Delta l) \cdot R_1}, \quad (3)$$

где ω_1 и R_1 – соответственно угловая скорость и радиус формирующих валков; ω_2 и R_2 – угловая скорость и радиус валков накатки. В реальных условиях невозможно абсолютно точно установить величину Δl и задать u , поэтому передаточное отношение задается в интервале

$$u_{min} \leq u \leq u_{max}, \quad (4)$$

где

$$u_{max} = \frac{l \cdot R_2}{(l + \Delta l) \cdot R_1}, \quad (5)$$

$$u_{min} = \frac{l \cdot R_2}{(l + \Delta l + \Delta l_N) \cdot R_1}. \quad (6)$$

В формуле (6) Δl_N – предельная абсолютная деформация растяжения лент активной массы в межвалковом пространстве.

В устройстве, выполненном по схеме 2 (рис.2), использовать отдельные приводы для каждого валка нельзя, поскольку средние валки 2 и 3 одновременно входят в две прокатные пары. Все валки кинематически связаны, поэтому нужно искать другие пути компенсации деформации лент в межвалковом пространстве.

Использование натяжителей, петленакопителей, компенсирующих валков и других подобных устройств нецелесообразно. Во-первых, это усложняет конструкцию устройства. Во-вторых,

процесс формирования электродных лент остается периодическим, так как при достижении максимальной величины компенсирующей петли необходимо останавливать прокатку и после ликвидации петли отставшей части лент активной массы возобновлять процесс.

Испарение пропитывающей жидкости из лент активной массы сопровождается усадкой [1], поэтому было предложено компенсировать опережение и отставание лент активной массы за счет их усадки.

Для устройства, выполненного по схеме 2, наиболее перспективным представляется способ формирования электродных лент, при котором на участке между первым и вторым проходами (см. рис.3, участок “а”–”б”) осуществляется нагрев лент активной массы. За счет нагрева лент интенсифицируется испарение находящейся в массе жидкости и увеличивается усадка лент. Происходит компенсация удлинения лент активной массы в результате опережения и отставания лент за счет их укорочения в результате усадки.

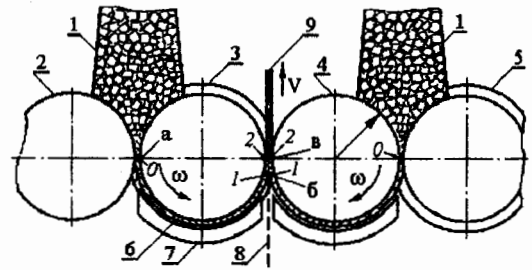


Рис. 3. Схема установки формирования электродной ленты в четырехвалковой установке (схема 2): 1 – бункер с активной массой, 2 – 5 – валки, 6 – лента активной массы, 7 – нагреватель, 8 – сетка токоотвода, 9 – электродная лента

Нагрев лент активной массы на участке “а”–”б” можно осуществлять с помощью валков 3 и 4 с размещенными в них нагревателями или с помощью специальных нагревателей в виде кольцевых сегментов, расположенных вблизи поверхности валков 3 и 4.

Задачей управления процессом является установление таких режимов формирования, при которых $\Delta l_{on} + \Delta l_{om} = \Delta l_{yc}$. Однако при прокатке электродных лент возможны отклонения тех или иных параметров управления и могут иметь место два варианта: $\Delta l_{on} + \Delta l_{om} > \Delta l_{yc}$ или $\Delta l_{on} + \Delta l_{om} < \Delta l_{yc}$.

В первом случае происходит провисание лент активной массы, образуются и накапливаются петли, что приводит к браку электродов (например, образованию складок и др.). Во втором случае петли не образуются, но ленты активной массы подвергаются деформации растяжения и возможен их разрыв.

Таким образом, для обеспечения качественной накатки лент на токоотвод нужно, чтобы $\Delta l_{on} + \Delta l_{om} \leq \Delta l_{yc}$. Однако разность $\Delta l_{yc} - (\Delta l_{on} + \Delta l_{om})$ не должна превышать величины предельной деформации ленты активной массы Δl_N . С учетом условия неразрывно-

сти лент активной массы задача сводится к определению таких параметров процесса, при которых

$$0 \leq \Delta l_{yc} - (\Delta l_{om} + \Delta l_{om}) \leq \Delta l_N. \quad (7)$$

Величина Δl_N — одна из механических характеристик лент активных масс, зависящая от свойств материала лент.

Абсолютная величина опережения Δl_{om} соответствующая длине ленты в межвалковом пространстве l ,

$$\Delta l_{om} = S_{on} \cdot l. \quad (8)$$

Опережение ленты S_{on}

$$S_{on} = \frac{v_2 - v_1}{v_1}, \quad (9)$$

где v_2 — скорость ленты активной массы на выходе из зазора валков формования. Так как опережение связано со скольжением ленты в направлении прокатки после прохождения нейтрального сечения зоны очага деформации, то величину S_{on} обычно связывают с параметрами ленты в нейтральном сечении [2]:

$$S_{on} = \frac{\gamma_n \cdot [h_{n1} + D \cdot (1 - \cos \gamma)] \cdot \cos \gamma}{h_{n1} \cdot \gamma_{n1}} - 1, \quad (10)$$

где γ_n — плотность ленты в нейтральном сечении; γ_{n1} и h_{n1} — соответственно плотность и толщина ленты активной массы; D — диаметр валков; γ — нейтральный угол. Использование формулы (10) затруднено тем, что определение величин γ_n и γ в производственных условиях проблематично.

Более удобна для оценки величины S_{on} усовершенствованная Е.Б.Ложечниковым [3] формула Головина-Дрездена:

$$S_{on} = g_{n1} \cdot \frac{R}{h_{n1}} \cdot \gamma^2, \quad (11)$$

где g_{n1} — относительная плотность ленты активной массы, $g_{n1} = \gamma_{n1} / \gamma_{ист}$; $\gamma_{ист}$ — истинная плотность активной массы; R — радиус валков. Но и в этой формуле используется величина нейтрального угла γ . Таким образом, нужно экспериментально определять S_{on} или величину нейтрального угла для различных условий формования.

Проведены исследования опережения в процессе формования лент из активной массы угольных, диоксидномарганцевых и оксидномедных электродов, получены уравнения зависимостей опережения от радиуса валков, толщины и плотности лент, составлены массивы значений опережения для широкого диапазона толщины и плотности лент при формовании лент в валках диаметром от 40 до 300 мм. Уравнения и массивы использовались для расчета и оптимизации параметров процесса формования и накатки электродных лент.

Для лент угольной массы опережение изменяется в пределах 1,2÷26,6%. Для диоксидномарганцевых и оксидномедных лент опережение меньше опережения для угольных лент (соответственно 0,8÷17,6% и 0,8÷19,4%), несмотря на то, что относи-

тельная плотность диоксидномарганцевых и оксидномедных лент выше относительной плотности угольных лент. Для диоксидномарганцевых и оксидномедных лент она равна соответственно 0,24÷0,46 и 0,24÷0,47, в то время как для угольных лент не превышает 0,2. Большая величина S_{on} для угольных лент, видимо, связана с меньшим коэффициентом трения и, соответственно, большей величиной нейтрального угла. Влияние относительной плотности на опережение отличается от зависимостей, полученных при прокатке металлических порошков. Объясняется это тем, что ленты активной массы формируются из гранул, пропитанных жидкостью, которая проникает в поры массы. Таким образом, реальная относительная плотность выше рассчитанной по сухому материалу (см. формулу (11)). Кроме того, жидкость выдавливается из зоны уплотнения значительно труднее, чем газ при прокатке порошков. Плотность прокатываемой массы растет за счет уменьшения объема макропор. Этим объясняется и большая величина опережения для угольных электродов, которые имеют относительно большой объем мезо- и микропор, жидкость из которых в процессе формования практически не выдавливается, и гранулы угольной массы ведут себя как несжимаемые.

Определим коэффициенты усадки и отставания, а также абсолютные величины Δl_{om} и Δl_{yc} .

Рассмотрим сначала формование лент активной массы в валках с рифленой поверхностью или валках, обтянутых тканью. В этом случае $\Delta l_{om} = 0$.

Если формование в устройстве с индивидуальными приводами валков, выполненном по схеме 1, проводится при комнатной температуре ($\Delta l_{yc} = 0$), то отношение скоростей формования и накатки имеет вид

$$v_2 = \frac{v_1}{k_{om}}, \quad (12)$$

где k_{om} — коэффициент отставания ленты активной массы.

В устройстве по схеме 1 с кинематически связанными валками имеем:

$$u_{max} = \frac{l \cdot R_2}{(l + \Delta l_{om}) \cdot R_1}, \quad (13)$$

$$u_{min} = \frac{l \cdot R_2}{(l + \Delta l_{om} + \Delta l_N) \cdot R_1}. \quad (14)$$

Рассмотрим работу устройства, выполненного по схеме 2 (см. рис.3), в случае формования лент активной массы в валках с рифленой поверхностью или валках, обтянутых тканью. Устройство имеет ось симметрии, поэтому можно ограничиться рассмотрением одной из частей, например левой.

В точке "а" (без учета упругого восстановления активной массы и упругого сжатия валков) заканчивается процесс формования ленты активной массы. В точке "б" начинается процесс накатки ленты активной массы на токоотвод. В точке "в" (без учета упругого восстановления слоя активной массы и упругого

сжатия валков) заканчивается процесс формирования электрода.

Усадка лент активной массы происходит на длине дуги валка "а"-"б". Отставание лент активной массы происходит в зоне уплотнения на длине дуги "б"-"в". Очевидно, что равенство Δl_{om} и Δl_{yc} необходимо в точке "б" (начале зоны сжатия лент активной массы с токоотводом).

Таким образом,

$$\Delta l_{om} = \frac{l_{12}}{k_{om}} - l_{12} = l_{12} \cdot \left(\frac{1}{k_{om}} - 1 \right), \quad (15)$$

$$\Delta l_{yc} = l_{01} - m_{01} \cdot l_{01} = l_{01} \cdot (1 - m_{01}), \quad (16)$$

где l_{12} – длина зоны деформации электрода; k_{om} – коэффициент отставания ленты активной массы; l_{01} – длина дуги валка на участке между первым и вторым зазорами (точки 0 и 1); m_{01} – коэффициент усадки ленты на дуге l_0 .

В работе [4] связь между коэффициентом отставания, плотностью и толщиной лент при прокатке определена зависимостью

$$\frac{\gamma_l}{\gamma_y} = \frac{h_n}{h_n} \cdot k_{om}, \quad (17)$$

где γ_l и γ_y – соответственно плотность сформованной ленты и плотность порошка в состоянии утряски; h_n и h_n – толщина порошка перед зоной деформации и толщина ленты в нейтральном сечении.

Величины h_n и h_n связаны зависимостью:

$$h_n = h_n + D \cdot (1 - \cos \alpha),$$

где h_n – толщина ленты; D – диаметр валков; α – угол прокатки. Поэтому с учетом размеров сечений очага деформации h_n и h_n авторы получают следующую формулу:

$$k_{om} = \frac{\gamma_l \cdot h_n}{\gamma_y \cdot [h_n + D \cdot (1 - \cos \alpha)]}. \quad (18)$$

Аналогичная зависимость приведена в работе [2]:

$$k_{om} = \frac{\gamma_l \cdot h_n \cdot \cos \varphi}{\gamma_y \cdot [h_n + D \cdot (1 - \cos \alpha)]}.$$

Учитывая, что нейтральный угол φ близок к 0, расхождение конечных результатов между зависимостями мало.

В нашем случае для накатки лент активной массы на сетчатый токоотвод

$$h_n = h_{n1}, \quad (19)$$

где h_{n1} – толщина ленты активной массы перед накаткой на токоотвод, $h_n \approx h_{n2}$, где h_{n2} – толщина половины слоя активной массы электрода.

Толщина электрода вычисляется по формуле

$$h_{эл} = 2h_{n2} + h_{эс}, \quad (20)$$

где $h_{эс}$ – эффективная толщина сетки-токоотвода,

$$h_{эс} = h_c \cdot (1 - K). \quad (21)$$

Здесь h_c – толщина сетки-токоотвода; K – коэффици-

ент открытия сетки, $K = F_1/F_2$, где F_1 – площадь отверстий сетки; F_2 – общая площадь поверхности сетки. В производстве электродов обычно применяют сетки, изготовленные способом безотходной просечки-вытяжки. При этом способе, как показано в работе [5], $K = (n - p) / p$, где n – шаг вытяжки, p – шаг подачи заготовки. Для фольговых токоотводов эффективная толщина равна толщине фольги.

В этой же работе приведены характеристики наиболее распространенных сеток, используемых в производстве литиевых электродов. Величины h_c и K находятся в следующих пределах: $h_c = 0,02 \pm 0,2$ мм, $K = 0,38 \pm 0,92$.

Таким образом,

$$h_{л2} = \frac{h_{эл} - h_c \cdot (1 - K)}{2}. \quad (22)$$

Подставляя зависимости (7) и (10) в (5), окончательно получим:

$$k_{om} = \frac{\gamma_{л2} \cdot [h_{эл} - h_c \cdot (1 - K)]}{2\gamma_{л1} \cdot h_{л1}}. \quad (23)$$

Отсюда, с учетом (15),

$$\Delta l_{om} = l_{12} \cdot \left(\frac{2\gamma_{л1} \cdot h_{л1} - \gamma_{л2} \cdot [h_{эл} - h_c \cdot (1 - K)]}{\gamma_{л2} \cdot [h_{эл} - h_c \cdot (1 - K)]} \right). \quad (24)$$

При замене дуги хордой

$$l_{12} \approx \sqrt{R \cdot \Delta h}, \quad (25)$$

где R – радиус валков; Δh – обжатие, в данном случае $\Delta h = h_{эл} - 2h_{л1}$. Учитывая, что $h_{эл}$ в процессе накатки практически не изменяется, и подставляя (25) в (24), получим:

$$\Delta l_{om} = \frac{2\gamma_{л1} \cdot h_{л1} - \gamma_{л2} \cdot [h_{эл} - h_c \cdot (1 - K)]}{\gamma_{л2} \cdot [h_{эл} - h_c \cdot (1 - K)]} \cdot \sqrt{R \cdot \Delta h}. \quad (26)$$

Подставляя значения k_{om} (см. формулу (23)) в (12), получим величину v_2 для устройства, выполненного по схеме 1:

$$v_2 = \frac{2v_1 \cdot \gamma_{л1} \cdot h_{л1}}{\gamma_{л2} \cdot [h_{эл} - h_c \cdot (1 - K)]}. \quad (27)$$

Для устройства 2 (см. рис. 3) с кинематически связанными валками пределы передаточных отношений будут следующими:

$$u_{max} = \frac{\gamma_{л2} \cdot [h_{эл} - h_c \cdot (1 - K)]}{2\gamma_{л1} \cdot h_{л1}} \cdot \frac{R_2}{R_1}, \quad (28)$$

$$u_{min} = \frac{\gamma_{л2} \cdot [h_{эл} - h_c \cdot (1 - K)]}{2\gamma_{л1} \cdot h_{л1}} \cdot \frac{R_2}{R_1} \cdot k_N, \quad (29)$$

где k_N – коэффициент влияния на передаточное отношение предельной деформации растяжения лент, в данном случае

$$k_N = \frac{l_{01} + \Delta l_{om}}{l_{01} + \Delta l_{om} + \Delta l_N}. \quad (30)$$

Следует отметить, что зависимости (23) и (26) – (29) получены без учета уширения ленты активной массы. Такое явление (отсутствие уширения) наблю-

дается, например, при прокатке лент в калибре, когда рост ширины ленты сдерживается ребордами валков.

В случае прокатки лент на валках без реборд их уширение следует учитывать. В соответствии с законом сохранения массы имеем:

$$\gamma_{n1} \cdot h_{n1} \cdot l_1 \cdot b_1 = \gamma_{n2} \cdot h_{n2} \cdot l_2 \cdot b_2,$$

где γ_{n1} и γ_{n2} , h_{n1} и h_{n2} , l_1 и l_2 , b_1 и b_2 – соответственно плотность лент, толщина, длина и ширина лент до и после прокатки.

Следовательно, с учетом уширения зависимости (23) и (26) – (29) могут быть записаны в следующем виде:

$$k_{om} = \frac{\gamma_{n2} \cdot [h_{эп} - h_c \cdot (1-K)] \cdot b_2}{2\gamma_{n1} \cdot h_{n1} \cdot b_1}, \quad (31)$$

$$\Delta l_{om} = \frac{2\gamma_{n1} \cdot h_{n1} - \gamma_{n2} \cdot [h_{эп} - h_c \cdot (1-K)]}{\gamma_{n2} \cdot [h_{эп} - h_c \cdot (1-K)]} \times \frac{b_1}{b_2} \cdot \sqrt{R \cdot \Delta h}, \quad (32)$$

$$v_2 = \frac{2v_1 \cdot \gamma_{n1} \cdot h_{n1}}{\gamma_{n2} \cdot [h_{эп} - h_c \cdot (1-K)]} \cdot \frac{b_1}{b_2}, \quad (33)$$

$$u_{max} = \frac{\gamma_{n2} \cdot [h_{эп} - h_c \cdot (1-K)] \cdot b_2 \cdot R_2}{2\gamma_{n1} \cdot h_{n1} \cdot b_1 \cdot R_1}, \quad (34)$$

$$u_{min} = \frac{\gamma_{n2} \cdot [h_{эп} - h_c \cdot (1-K)] \cdot b_2 \cdot R_2}{2\gamma_{n1} \cdot h_{n1} \cdot b_1 \cdot R_1} \cdot k_N. \quad (35)$$

Зная величину уширения лент, соответствующую заданным технологическим режимам, толщине и ширине электродных лент, можно задавать такие длины бочек формирующих валков и валков накатки, при которых величина Δl_{om} и соответственно разница между скоростями v_1 и v_2 будут минимальны.

Определим величину усадки Δl_{yc} . Разобьем участок ленты, соответствующий длине l_{01} , на малые участки dl .

В результате усадки ленты активной массы длина каждого из участков становится следующей: $\Delta(dl) = dl - m_x \cdot dl = (1 - m_x) \cdot dl$, где m_x – коэффициент усадки участка $[l_x, l_x + dl]$. Запишем граничные условия для m_x : при $l_x = 0$ $m_x = 1$, при $l_x = l_{01}$ $m_x = m$. Длительность пребывания ленты в межвалковом пространстве мала, поэтому можно принять, что усадка ленты линейно зависит от времени сушки, тогда:

$$m_x = \frac{m}{l_{01}} l_x \quad (36)$$

и

$$\Delta(dl) = \left(1 - \frac{m}{l_{01}} l_x\right) \cdot dl. \quad (37)$$

Интегрируя полученное уравнение по длине l_{01} , получим:

$$\Delta l_{yc} = \int_0^{l_{01}} \Delta(dl) = \int_0^{l_{01}} \left(1 - \frac{m}{l_{01}} l_x\right) \cdot dl,$$

$$\Delta l_{yc} = l_{01} \cdot \left(\frac{2-m}{2}\right). \quad (38)$$

Нетрудно убедиться, что $m/2$ в (38) есть не что иное, как m_{01} в (16), то есть

$$m_{01} = m/2. \quad (39)$$

Величина дуги l_{01} (см. рис. 2) вычисляется по формуле

$$l_{01} = \pi \cdot R - l_{12}. \quad (40)$$

С учетом (25)

$$l_{01} = \pi \cdot R - \sqrt{R \cdot \Delta h}. \quad (41)$$

Тогда, подставляя (41) в (38), получим:

$$\Delta l_{yc} = \left(\pi \cdot R - \sqrt{R \cdot \Delta h}\right) \cdot \frac{2-m}{2}. \quad (42)$$

Подставляя значения Δl_{om} и Δl_{yc} в граничное условие процесса $\Delta l_{om} = \Delta l_{yc}$, получим уравнение, соответствующее минимальному коэффициенту усадки m_{min} :

$$\frac{2\gamma_{n1} \cdot h_{n1} - \gamma_{n2} \cdot [h_{эп} - h_c \cdot (1-K)] \cdot b_1}{\gamma_{n2} \cdot [h_{эп} - h_c \cdot (1-K)]} \cdot \frac{b_1}{b_2} \cdot \sqrt{R \cdot \Delta h} = \left(\pi \cdot R - \sqrt{R \cdot \Delta h}\right) \cdot \frac{2-m_{min}}{2}.$$

Тогда

$$m_{min} = 2 - \frac{2\sqrt{R \cdot \Delta h}}{\pi \cdot R - \sqrt{R \cdot \Delta h}} \times \frac{2\gamma_{n1} \cdot h_{n1} - \gamma_{n2} \cdot [h_{эп} - h_c \cdot (1-K)] \cdot b_1}{\gamma_{n2} \cdot [h_{эп} - h_c \cdot (1-K)] \cdot b_2}. \quad (43)$$

Реальный коэффициент усадки ленты активной массы должен быть больше m_{min} .

Таким образом, необходимо определять как минимальный коэффициент усадки m_{min} с помощью зависимости (43), так и действительный m и назначать такие значения параметров процесса формирования электродных лент, при которых $1 \geq m \geq m_{min}$.

Если формирование лент ведется в гладких валках, нужно учитывать опережение, поэтому граничное условие процесса имеет вид: $\Delta l_{on} + \Delta l_{om} = \Delta l_{yc}$.

Тогда

$$S_{on} \cdot \left[\pi \cdot R - \sqrt{R \cdot \Delta h}\right] + \frac{2\gamma_{n1} \cdot h_{n1} - \gamma_{n2} \cdot [h_{эп} - h_c \cdot (1-K)] \cdot b_1}{\gamma_{n2} \cdot [h_{эп} - h_c \cdot (1-K)]} \cdot \frac{b_1}{b_2} \cdot \sqrt{R \cdot \Delta h} = \left(\pi \cdot R - \sqrt{R \cdot \Delta h}\right) \cdot \frac{2-m}{2}.$$

Отсюда минимальный коэффициент усадки m_{min} имеет вид:

$$m_{\min} = 2 - 2S_{on} + \left\{ -\frac{2\gamma_{л1} h_{л1} - \gamma_{л2} [h_{эл} - h_c(1-K)]}{\gamma_{л2} [h_{эл} - h_c(1-K)]} \cdot \frac{b_1}{b_2} \sqrt{R \cdot \Delta h} \right\}. \quad (44)$$

При формовании электродных лент с помощью установки, выполненной по схеме 1, имеющей гладкие валки и нагреватели лент в межвалковом пространстве (см. рис. 1), усадка лент вычисляется по формуле $\Delta l_{yc} = l \cdot \left(\frac{2-m}{2} \right)$, где l — длина ленты в

межвалковом пространстве, соответствующая длине ленты между точками 0 и 1 на рис. 1. Тогда величина Δl в зависимостях (2) — (5) будет вычисляться следующим образом:

$$\Delta l = l \cdot \left(\frac{2-m}{2} - S_{on} \right) + \left\{ -\frac{2\gamma_{л1} h_{л1} - \gamma_{л2} [h_{эл} - h_c(1-K)]}{\gamma_{л2} [h_{эл} - h_c(1-K)]} \cdot \frac{b_1}{b_2} \sqrt{R \cdot \Delta h} \right\}. \quad (45)$$

В приведенных выше зависимостях используется величина абсолютной предельной деформации растяжения лент активной массы в межвалковом пространстве Δl_N . Для установок, выполненных по схеме 1,

$$\Delta l_N = \varepsilon_{im} \cdot l_{01}, \quad (46)$$

где ε_{im} — минимальная допустимая относительная деформация растяжения лент в долях единицы, l_{01} — длина ленты в межвалковом пространстве. Для установок, выполненных по схеме 2,

$$\Delta l_N = \varepsilon_{im} \cdot (\pi \cdot R - \sqrt{R \cdot \Delta h}). \quad (47)$$

Для устройств, выполненных по схеме 1 с раздельными приводами валков формования и накатки, угловые скорости валков связаны соотношением

$$\omega_1 \cdot \frac{b_1}{b_2} \cdot \frac{R_1}{R_2} \cdot \frac{l + \Delta l}{l} \leq \omega_2 \leq \omega_1 \cdot \frac{b_1}{b_2} \cdot \frac{R_1}{R_2} \cdot \frac{l + \Delta l + \Delta l_N}{l}. \quad (48)$$

Представленные зависимости позволяют определить отношение скорости формования лент активной массы и скорости накатки их на токоотвод при использовании различных формирующих устройств и валкового инструмента. Кроме того, эти зависимости служат частью математической модели оптимизации параметров процесса прокатки ленточных электродов и параметров прокатных установок.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сербиновский М.Ю., Думчус А.М. Влияние технологических факторов на усадку прокатываемых угольных электродов / Новочеркас. политехн. ин-т. Новочеркасск, 1987. 10 с. Деп. в ОНИИТЭХим (г. Черкассы 1987) № 735-хп-87.
2. Степаненко А.В., Исаевич Л.А. Непрерывное формование металлических порошков и гранул. Минск: Наука и техника, 1980. 256 с.
3. Ложечников Е.Б. // Порошковая металлургия. 1976. № 5. С.9.
4. Виноградов Г.А., Семенов Ю.М., Катрус О.А., Каташинский В.П. // Прокатка металлических порошков. М.: Металлургия, 1969. 382 с.
5. Чувпило А.В. Расчет удельных характеристик сеток, полученных способом безотходной просечки-вытяжки // Расчет, конструирование и исследование оборудования производства источников тока: Сб. науч. тр. М.: Энергия, 1968. С.52.

УДК 543:546.633

ХАРАКТЕРИСТИКА СВОЙСТВ ЭЛЕКТРОЛИТНЫХ СИСТЕМ ХЛОРИД АЛЮМИНИЯ – ТИОНИЛХЛОРИД – СОРАСТВОРИТЕЛЬ ПО ДАННЫМ СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР

С.М. Пономаренко, А.Г. Демахин, В.О. Завельский*

НИИ химии Саратовского государственного университета, Россия

** Институт физиологически активных веществ РАН, Черноголовка, Россия*

Поступила в редакцию 14.02.2001 г.

Методом спектроскопии ЯМР ^{27}Al при температуре 293 К исследованы растворы AlCl_3 в смешанных растворителях: тионилхлорид – диоксид серы, тионилхлорид – нитрометан, тионилхлорид – метилацетат, тионилхлорид – пропиленкарбонат.

Solutions of AlCl_3 in solvent mixtures: thionyl chloride – sulfur dioxide, thionyl chloride – nitromethane, thionyl chloride – methyl acetate, thionyl chloride – propylene carbonate had investigated by means NMR ^{27}Al spectroscopy under 293 K.

ВВЕДЕНИЕ

Одной из важных областей применения неводных растворов является их использование в качестве электролитных систем химических источников тока (ХИТ) с литиевым анодом, характеризующихся малым саморазрядом, высокой плотностью энергии и возможностью работы в широком диапазоне внешних условий [1-3]. Некоторые ХИТ такого типа достигли стадии промышленного производства. Это, в первую очередь, литиевые ХИТ на основе электродной пары Li/SOCl_2 , в которых электролитными системами являются растворы солей Al(III) в тионилхлориде (ТХ) SOCl_2 . Однако в существующих источниках тока системы Li/SOCl_2 не устранен "провал напряжения" – резкое падение напряжения при включении элемента на нагрузку после длительного хранения, и ряд других недостатков. Значительного прогресса в решении указанных проблем следует ожидать от подбора электролитных систем, которые играют ключевую роль в процессе разработки источников тока [3].

Одно из наиболее перспективных направлений улучшения эксплуатационных характеристик элементов типа Li/SOCl_2 основывается на усложнении состава электролитных систем путем введения совместимых с ТХ органических или неорганических апротонных растворителей, обладающих большей основностью и/или диэлектрической проницаемостью [3]. Введение в электролитную систему дополнительного компонента может существенно сказаться на ее свойствах в целом. В [4] показано, что процессы, протекающие в системах AlCl_3 – апротонный растворитель, характер распада нейтральных аддуктов на заряженные частицы, координационные числа, количественное соотношение частиц, образующихся в растворах, определяются глубиной взаимо-

действия компонентов, которая (при прочих равных условиях) зависит от природы растворителя, его свойств и стерических параметров. Поэтому выяснение особенностей характера взаимодействия соль – растворитель в растворах хлорида алюминия в бинарных растворителях на основе ТХ позволит проводить целенаправленный выбор соразтворителей для получения электролитных систем с заданными свойствами. Кроме того, сведения о качественном составе и количественном соотношении форм Al(III) , присутствующих в растворах AlCl_3 , оказываются весьма полезными при рассмотрении транспортных свойств электролитных систем [5-11], коррозии литиевого электрода [12], электровосстановления SOCl_2 [13,14].

Поиск растворов, обладающих определенным набором свойств, целесообразно проводить на модельных системах, в которых бинарный растворитель состоит из сольватнеактивного и сольватоактивного компонентов. В этом случае, подбирая различные комбинации таких компонентов, можно направленно влиять на процессы диссоциации (ассоциации) электролита.

Изучение методом спектроскопии ЯМР ^{27}Al процессов взаимодействия хлорида алюминия с такими индивидуальными апротонными растворителями, как ТХ, диоксид серы, нитрометан (НМ), метилацетат (МА), метилформиат (МФ), 1,2-диметоксиэтан (ДМЭ), тетрагидрофуран (ТГФ), ацетонитрил (АН), пропиленкарбонат (ПК), γ -бутиролактон (ГБЛ) и N,N-диметилформамид (ДМФА) показало, что изученные растворители по характеру взаимодействия с AlCl_3 можно разделить на две условные группы [4]. Критерием служат величины основности, характеризующейся донорным числом DN , и диэлектрической проницаемостью ϵ . В первую группу входят АН, ПК, ГБЛ и ДМФА, характеризующиеся значительной основностью и высокой диэлектрической проницаемостью. В растворах AlCl_3

в этих растворителях фиксируются только заряженные частицы. Ко второй группе относятся ТХ (малое DN и малая ϵ), SO_2 (малое DN и относительно высокая ϵ), МА, МФ, ТГФ, ДМЭ (высокие значения DN и малые величины ϵ) и НМ (высокая ϵ , но малое значение DN), образующие с хлоридом алюминия нейтральные аддукты, которые в зависимости от свойств растворителя могут распадаться на заряженные частицы.

Все это позволило провести мотивированный выбор компонентов бинарного растворителя для модельных систем. В качестве таковых авторами выбраны ТХ– SO_2 , ТХ–НМ, ТХ–МА и ТХ–ПК. Роль сольватонеактивного компонента выполняет ТХ, который благодаря своим физико-химическим свойствам является практически идеальным сольватонертным растворителем по отношению к $AlCl_3$, а роль сольватоактивного компонента – соразтворитель. Достаточно широкий круг выбранных соразтворителей позволяет проследить влияние природы и свойств компонентов смешанного растворителя на процессы их взаимодействия с $AlCl_3$ и тем самым прогнозировать параметры аналогичных электролитных систем и моделировать процессы сольватации соли в более сложных системах.

Выбор указанных бинарных систем обусловлен еще и практическим интересом к электролитным композициям на их основе. Так, например, электролитные растворы с добавками НМ уже нашли применение в качестве электролитных систем для первичных литиевых ХИТ [3], а диоксид серы, помимо образования его в системе $Li/SOCl_2$ как продукта электровосстановления ТХ [13–17], специально вводится в состав электролитных растворов [18–21].

В связи с вышесказанным авторами проведено исследование методом спектроскопии ЯМР ^{27}Al систем $AlCl_3$ – ТХ – соразтворитель с целью установления характера взаимодействия растворенного вещества и растворителя, выявления форм существования частиц в растворах и выяснения влияния свойств и природы компонентов смешанного растворителя на указанные процессы.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

К компонентам электролитных систем литиевых ХИТ предъявляются достаточно жесткие требования по чистоте и отсутствию электроактивных примесей. Поэтому вопросам тщательной подготовки исходных веществ было уделено самое серьезное внимание.

Подготовка растворителей осуществлялась по схеме, предложенной авторами в [3]. В качестве критерия отсутствия возможных примесей органических веществ использовались данные газо-жидкостной хроматографии (хроматограф МЕГА-5360). Идентификацию растворителей проводили ИК-спектроскопически (спектрометр ИКС-29), а также по значени-

ям показателя преломления (n_D), плотности (ρ) и вязкости (η) при 298 К. Количественное содержание воды в растворителях определялось методом кулонометрического титрования по Фишеру [22,23]. Применяемые методы очистки и осушки позволили получить органические растворители с содержанием влаги не более $3 \cdot 10^{-3}$ масс. %.

Коммерческий ТХ содержит основное вещество в количестве 95–96 масс. %. Остальное приходится на примеси: сульфурилхлорид, хлороводород, сернистый газ, хлориды серы и ряд других. Причем основными примесями являются хлориды серы [24]. Практически все эти примеси электроактивны. Обзор рекомендованных способов очистки данного растворителя [25–30] позволил остановиться на следующей методике. Исходный ТХ смешивался с растительным маслом в объемном отношении 5:1. Смесь нагревалась с обратным холодильником в течение 30 минут и подвергалась перегонке с елочным дефлегматором высотой 30 см при атмосферном давлении. Полученный дистиллят для удаления растворенного HCl нагревался в атмосфере ТХ в боксе до температуры 333–338 К в течение 1 часа. Далее растворитель вторично перегонялся при указанных условиях. Для работы отбиралась фракция, кипящая при 348,6–349,0 К.

По данным анализа семи параллельных проб содержание основного вещества в полученном препарате составляло не менее 98,5 масс. %, количество S_2Cl_2 колебалось в пределах $(3,0–4,0) \cdot 10^{-2}$ масс. %, зафиксировано отсутствие SCl_2 . Очищенный по данной методике ТХ имел следующие физические константы: $\rho = 1628,4$ кг/м³; $\eta = 0,687 \cdot 10^{-3}$ Па·с; $n_D = 1,5173$.

За основу приготовления жидкого диоксида серы были взяты методики, приведенные в [31]. Однако данные способы позволяют получать жидкий SO_2 с содержанием воды более 0,05 масс. %. Поэтому авторами была проведена дополнительная осушка и очистка жидкого диоксида серы, которая позволила снизить содержание влаги до 0,01 масс. %.

Газообразный SO_2 получали действием серной кислоты ($\rho = 1,84$ г/см³) на твердый сернистокислый натрий. Выделяющийся газ барботировали через две склянки с концентрированной серной кислотой, пропускали через колонку со свежепрокаленным $CaCl_2$ и сжижали в змеевиковом холодильнике, охлаждаемом парами азота. Жидкий диоксид серы собирали в сосуд Дьюара (объем сосуда ≈ 1 л), заполненный на 1/3 молекулярными ситами, и выдерживали в течение двух суток. Затем диоксид серы испаряли из сосуда и пропускали через склянку с концентрированной H_2SO_4 , колонки с P_2O_5 и молекулярными ситами и сжижали. Жидкий диоксид серы собирали в охлаждаемые ампулы и запаивали.

НМ достаточно трудно поддается очистке. Основные примеси, которые присутствуют в растворителе квалификации “ч”: вода, метанол, формальдегид, нитроэтан, пропионитрил. Авторами использо-

валась несколько видоизмененная методика, приведенная в [32] и позволяющая получать достаточно чистый растворитель.

Коммерческий НМ предварительно осушали свежeproкаленным хлоридом кальция в течение 12 сут. и перегоняли при атмосферном давлении в интервале температур 374–375 К. Перегнанный НМ засыпали на 1/5 объема цеолитами NaA и выдерживали в течение суток для дополнительного обезвоживания. Затем растворитель вторично перегоняли на ректификационной колонке высотой 0,5 м, заполненной насадкой из нихромовых спиралек. Отбирали фракцию, кипящую при 313 К и давлении 10 мм рт. ст., со следующими физическими константами: $\rho = 1131,1 \text{ кг/м}^3$; $\eta = 0,630 \cdot 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$; $n_D = 1,3795$.

МА квалификации "ч" кипятили с уксусным ангидридом (из расчета на 1 л МА – 0,085 л ангидрида) в течение шести часов с обратным холодильником. Затем эфир отгоняли от ангидрида и засыпали свежeproкаленным поташом (200 г на 1 л растворителя). После 24-часового выдерживания проводили перегонку при атмосферном давлении и отбирали фракцию, кипящую при 329,5–330,3 К. Отобранную фракцию выдерживали над цеолитами марки NaA в течение трех суток. Затем МА декантировали и перегоняли при атмосферном давлении. Отбирали среднюю фракцию с температурой кипения 330,1 К, которую затем подвергали тонкой осушке молекулярными ситами NaA. Растворитель характеризовался следующими физическими константами: $\rho = 927,50 \text{ кг/м}^3$; $\eta = 0,362 \cdot 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$; $n_D = 1,3590$.

Выпускаемый отечественной промышленностью ПК содержит ряд примесей: аллиловый спирт, оксид пропилена, 1,2- и 1,3-пропиленгликоль, этиленкарбонат и воду [33,34]. Обзор рекомендованных способов очистки [33-38] позволил остановиться на следующей методике. ПК квалификации "ч" после вакуумной перегонки выдерживали в течение двенадцати часов над свежeproкаленным при 1073 К оксидом кальция. Осушенный препарат затем перегоняли на ректификационной колонке (ч. т. т. ≈ 20) в токе аргона. Отбирали среднюю фракцию ($T_{\text{кип}} = 383 \text{ К}$ при 10 мм рт. ст.). Затем проводили тонкую осушку молекулярными ситами марки NaA в течение трех суток. Очищенный растворитель имел следующие значения физических констант: $\rho = 1200,0 \text{ кг/м}^3$; $\eta = 2,54 \cdot 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$; $n_D = 1,4198$.

Хлорид алюминия очищался от сопутствующих хлоридов по специально разработанной методике [3, 9, 12], которая включает в себя восстановление примесей в товарном препарате металлическим алюминием при температуре выше температуры тройной точки хлорида алюминия и пониженном давлении, отгонку очищенного продукта в парообразном состоянии, его конденсацию. Процесс восстановления, отгонки и конденсации проводили в динамическом режиме при перемещении зоны расплава вдоль реактора, располо-

женного вертикально и имеющего перетяжку в нижней части, на специально сконструированной установке.

Реактор заполняли исходной смесью хлорида алюминия и мелкодисперсного металлического алюминия, вакуумировали, герметизировали и помещали в трубчатую печь, снабженную термопарами для контроля температуры в верхней и нижней частях. В начальном положении в печи находится верхняя часть реактора. При нагревании до 463 К наблюдается плавление смеси, а при 483–503 К – ее кипение. Конструкция установки позволяет конденсировать и возвращать в жидкую фазу пары AlCl_3 и хлоридов сопутствующих металлов для восстановления. Обращение жидкость–пар (стадия восстановления) длится 25–30 минут. После окончания стадии восстановления реактор начинали перемещать вверх с заданной скоростью. Вертикальное перемещение внутри трубчатой печи осуществлялось с помощью электромотора с редуктором. Скорость движения реактора регулировали так, чтобы получать хлорид алюминия в виде монолитной поликристаллической массы. В завершающей стадии процесса проводили отделение очищенного продукта от остатков методом отпайки по месту перетяжки реактора.

Данный способ очистки позволяет получать хлорид алюминия, содержащий не более 10^{-3} масс. % H_2O , менее 10^{-4} масс. % примесей железа и менее 10^{-5} масс. % суммы хлоридов щелочных и щелочно-земельных металлов, и имеет существенные преимущества по чистоте получаемого продукта, производительности и дешевизне процесса перед широко применяемыми способами [39, 40].

Все операции по приготовлению смешанных растворителей и растворов хлорида алюминия проводили в инертной осушенной атмосфере бокса. Растворы хлорида алюминия готовили путем растворения заданного количества соли в индивидуальном или смешанном растворителе. Готовые бинарные растворители и растворы хранились в колбах с двойным шлифом в сухой инертной атмосфере защищенного от света бокса.

Приготовление композиций (бинарных растворителей и растворов AlCl_3), содержащих диоксид серы, проводилось при температурах 255–253 К. После приготовления они запаивались в ампулы и хранились при температуре 263–268 К.

Спектры ЯМР регистрировались на импульсном фурье-спектрометре ЯМР СХР-200 фирмы Брюкер с внутренней стабилизацией по дейтерию. Исследуемые растворы в герметичной пробирке помещались коаксиально в ЯМР-ампулу, заполненную метанолом. Температура образцов измерялась по разнице химических сдвигов протонов метильной и гидроксильной групп в молекуле метанола. Точность поддержания температуры составляла $\pm 1 \text{ К}$. Спектры ЯМР регистрировались при температуре 293 К. Химические сдвиги (ХС) сигналов ЯМР ^{27}Al (резонансная частота 52,13 МГц) измеряли относительно внешнего эталона – сигнала от комплекса

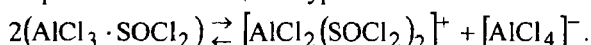
$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ (слегка подкисленный насыщенный водный раствор $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При изучении методом спектроскопии ЯМР ^{27}Al растворов хлорида алюминия в указанных выше индивидуальных апротонных растворителях было выяснено, что увеличение концентрации AlCl_3 от 0,05 м до 2 м, где м – моляльная концентрация, вызывает увеличение ширины сигналов, относящихся к присутствующим в растворах различным формам $\text{Al}(\text{III})$ при незначительных изменениях величин их ХС. Увеличение ширины резонансных линий приводит к перекрыванию сигналов, соответствующих различным частицам, в спектрах ЯМР ^{27}Al . Все это значительно затрудняет идентификацию форм $\text{Al}(\text{III})$ в растворах и интерпретацию спектроскопических данных. Применение же существующих методов математического разделения плохо разрешенных спектральных контуров на индивидуальные составляющие не всегда позволяет однозначно определять параметры индивидуальных компонент, особенно в случаях сильно перекрытых сигналов [41].

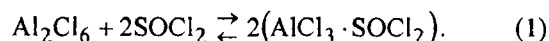
В связи с этими обстоятельствами для изучения модельных систем AlCl_3 – ТХ – соразворитель была выбрана концентрация хлорида алюминия, равная 0,1 м. Спектры ЯМР ^{27}Al растворов с такой концентрацией соли в режиме накопления получаются за разумные экспериментальные времена и имеют достаточно высокое разрешение. Это позволяет с довольно высокой точностью определять параметры сигналов, наблюдающихся в спектрах, и проводить их отнесение к различным формам $\text{Al}(\text{III})$, сосуществующим в растворах, даже при комнатных температурах, не прибегая к математическому разделению сигналов и дополнительным модельным представлениям.

Спектр ЯМР ^{27}Al 0,1 м раствора хлорида алюминия в ТХ – малополярном ($\epsilon = 9,25$; дипольный момент $\mu = 1,44$ Д [42]) и малоосновном ($\text{DN} = 0,4$ ккал/моль [42]) растворителе – характеризуется наличием синглета с ХС 97,4 м.д. и шириной сигнала 570 Гц, относящегося к сольвату хлорида алюминия состава $\text{AlCl}_3 \cdot \text{SOCl}_2$ [4, 43]. Образование указанного сольвата подтверждается данными работ [9, 44, 45]. Отсутствие сигналов от заряженных частиц в тионилхлоридных растворах с различной концентрацией AlCl_3 в спектрах ЯМР ^{27}Al [43] вероятно объясняется их малым количеством. Этот вывод хорошо согласуется с данными [45], согласно которым сольват $\text{AlCl}_3 \cdot \text{SOCl}_2$ в малой степени диссоциирует на заряженные частицы по уравнению



Именно этим и объясняется малая величина электропроводности ($\approx 10^{-4}$ См/см [3,9,10]) растворов хлорида алюминия в ТХ.

Таким образом, исходя из данных, полученных методом спектроскопии ЯМР ^{27}Al , процесс взаимодействия AlCl_3 с ТХ можно отобразить следующей схемой:



Большая полярность диоксида серы ($\epsilon = 15,4$ ($T = 273,4$ К); $\mu = 1,62$ Д ($T = 256,9$ К) [46]) по сравнению с ТХ приводит к тому, что в спектре ЯМР ^{27}Al 0,1 м раствора AlCl_3 в диоксиде серы (рис. 1) фиксируется четыре сигнала с ХС 99,3; 96,8; 88,9 и 77,0 м.д. [4,47]. Они расположены в области ХС ^{27}Al , характерных для тетракоординационных комплексов $\text{Al}(\text{III})$ [48], и обусловлены формами $[\text{AlCl}_{4-n}(\text{SO}_2)_n]^{n-1}$. Сигнал с ХС 99,3 м.д. совпадает с известными значениями для аниона $[\text{AlCl}_4]^-$ [48]. Нейтральной частице $\text{AlCl}_3 \cdot \text{SO}_2$ соответствует сигнал с ХС 96,8 м.д., а сигналы с ХС 88,9 и 77,0 м.д. обусловлены катионными комплексами $[\text{AlCl}(\text{SO}_2)_3]^{2+}$ и $[\text{AlCl}_2(\text{SO}_2)_2]^+$ соответственно [4, 47].

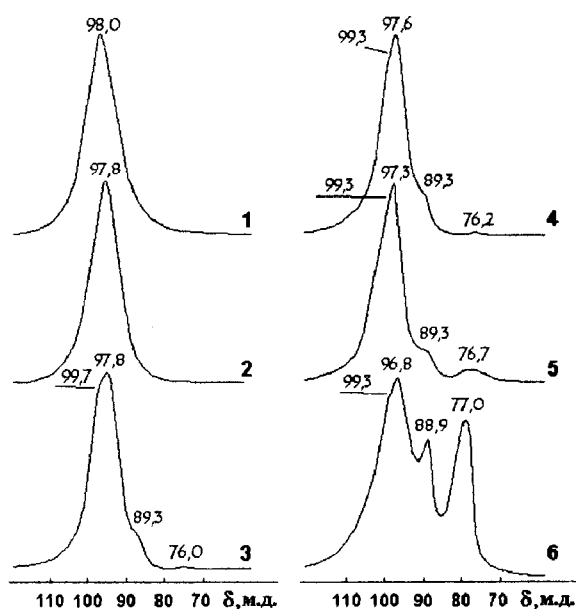
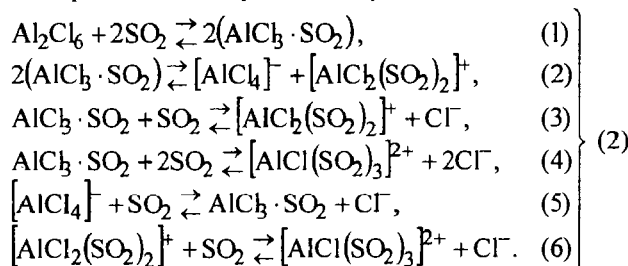


Рис. 1. Спектры ЯМР ^{27}Al 0,1 м растворов AlCl_3 в смешанном растворителе SOCl_2 – SO_2 (масс. % SO_2): 1 – 8,22; 2 – 17,46; 3 – 47,65; 4 – 59,60; 5 – 79,83; 6 – 100

Таким образом в растворе хлорида алюминия в SO_2 при температуре 293 К содержатся только четырехкоординационные частицы: одна нейтральная и три заряженные, что и обуславливает большую электропроводность растворов AlCl_3 в SO_2 по сравнению с растворами AlCl_3 в SOCl_2 . Исходя из полученных данных, процесс взаимодействия хлорида алюминия с диоксидом серы можно отобразить следующей схемой:



Данные, полученные при изучении 0,1 м растворов AlCl_3 в смешанном растворителе SOCl_2 – SO_2 методом ЯМР ^{27}Al (см. рис. 1), показывают, что при

содержании SO_2 в смешанном растворителе 8,22 и 17,46 масс. % разрушения аддукта $\text{AlCl}_3 \cdot \text{SOCl}_2$ не наблюдается. Повышение концентрации SO_2 до 47,65 масс. % приводит к тому, что в спектре ЯМР ^{27}Al фиксируется сигнал с ХС 97,8 м.д., относящийся к сольвату состава $\text{AlCl}_3 \cdot \text{SO}_2$. Однако его образование (судя по величинам ХС) начинается, по-видимому, при содержании диоксида серы в смешанном растворителе более 20 масс. %. То есть в области концентраций 20 – 40 масс. % SO_2 происходят процессы разрушения сольвата хлорида алюминия с тионилхлоридом и образования сольвата состава $\text{AlCl}_3 \cdot \text{SO}_2$. Дальнейшее повышение содержания диоксида серы в составе смешанного растворителя приводит к распаду $\text{AlCl}_3 \cdot \text{SO}_2$ по уравнениям (2)–(4) схемы (2) и появлению в растворе заряженных четырехкоординационных частиц. Однако следует отметить, что четкое разрешение сигналов, относящихся ко всем вышеуказанным формам Al(III) , наблюдается только в спектре ЯМР ^{27}Al 0,1 м раствора AlCl_3 в диоксиде серы.

Во многом схоже протекают процессы сольватации AlCl_3 и в смешанном растворителе $\text{SOCl}_2 - \text{CH}_3\text{NO}_2$. В спектре ЯМР ^{27}Al 0,1 м раствора AlCl_3 в НМ (рис. 2) обнаружены три интенсивных сигнала в области ХС 91-104 м.д. [4,43], которые характерны для тетракоординационных комплексов Al(III) [48]. Сигнал с ХС 98,5 м.д. относится к нейтральному аддукту $\text{AlCl}_3 \cdot \text{CH}_3\text{NO}_2$, с ХС 103,5 м.д. – к $[\text{AlCl}_4]^-$, а сигнал при 91,3 м.д. соответствует $[\text{AlCl}_2(\text{CH}_3\text{NO}_2)_2]^+$ [4,43]. Образование указанных частиц отмечается и при ИК-спектроскопическом изучении системы $\text{AlCl}_3 - \text{CH}_3\text{NO}_2$ [49]. Взаимодействие AlCl_3 с НМ можно представить в виде следующей схемы:

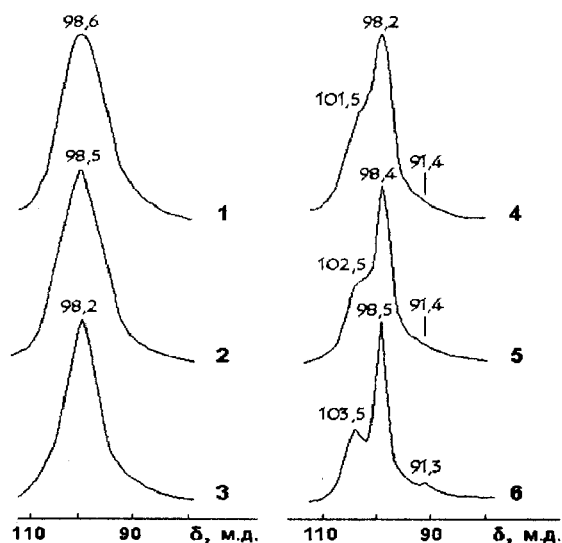
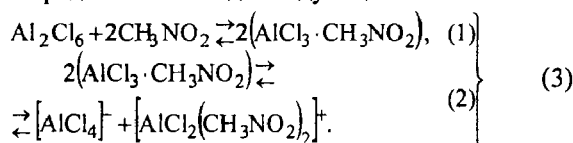
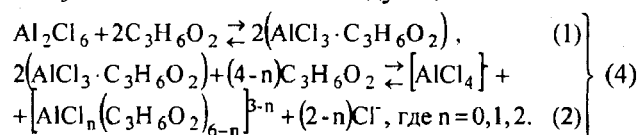


Рис. 2. Спектры ЯМР ^{27}Al 0,1 м растворов AlCl_3 в смешанном растворителе $\text{SOCl}_2 - \text{CH}_3\text{NO}_2$ (масс. % CH_3NO_2): 1 – 10,0; 2 – 20,0; 3 – 40,0; 4 – 60,0; 5 – 80,0; 6 – 100

Результаты исследования 0,1 м растворов AlCl_3 в смешанном растворителе ТХ – НМ методом спектроскопии ЯМР ^{27}Al (см. рис. 2), показывают, что в области концентраций 20–40 масс. % НМ происходит (появление сигнала с ХС 98,2 м.д., относящегося к $\text{AlCl}_3 \cdot \text{CH}_3\text{NO}_2$) пересольватационный процесс и AlCl_3 образует с НМ – растворителем с большей, чем у ТХ, донорной способностью ($\text{DN} = 2,7$ ккал/моль [42]) и высокой полярностью ($\epsilon = 36,7$; $\mu = 3,17$ Д [42]) – сольват состава $\text{AlCl}_3 \cdot \text{CH}_3\text{NO}_2$. При концентрации НМ в составе смешанного растворителя более 40 масс. % происходит распад $\text{AlCl}_3 \cdot \text{CH}_3\text{NO}_2$ по уравнению (2) схемы (3). Сигналы, относящиеся ко всем трем формам Al(III) , видны во всех полученных спектрах растворов в области концентраций НМ, превышающей 40 масс. %, но четкое их разрешение, как и в случае с SO_2 , наблюдается только в спектре раствора AlCl_3 в индивидуальном НМ.

Совокупность данных, полученных методом спектроскопии ЯМР ^{27}Al при изучении растворов AlCl_3 в смешанных растворителях ТХ–НМ и ТХ– SO_2 , позволяет предположить, что донорная способность диоксида серы промежуточна между ТХ и НМ и соизмерима (а точнее незначительно превышает) с донорной способностью хлорид-иона.

В системе $\text{AlCl}_3 - \text{SOCl}_2 - \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$, где соразтворитель характеризуется малой полярностью ($\epsilon = 7,38$; $\mu = 1,75$ Д [42]) и довольно высокой основностью ($\text{DN} = 16,5$ ккал/моль [42]), характер взаимодействия бинарного растворителя с электролитом существенно отличается от рассмотренных выше. Результаты, полученные при изучении 0,1 м растворов AlCl_3 в смешанном растворителе ТХ–МА методом спектроскопии ЯМР ^{27}Al (рис. 3), показали, что практически во всей области составов бинарного растворителя определяющим является взаимодействие AlCl_3 с МА [50]. В спектре ЯМР ^{27}Al 0,1 м AlCl_3 в МА (см. рис. 3) обнаружены сигналы, относящиеся к $[\text{AlCl}_4]^-$ (ХС 103,2 м.д.), $\text{AlCl}_3 \cdot \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$ (сигнал с ХС 86,0 м.д.) и смеси гексакоординационных частиц (сигнал с ХС 4,1 м.д.), состав которых можно выразить общей формулой $[\text{AlCl}_n(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2)_{6-n}]^{3-n}$ [4, 50]. Основываясь на полученных данных, процесс взаимодействия AlCl_3 с МА можно описать следующей схемой:



Для определения концентрации МА, при которой происходит полное связывание присутствующего в смешанном растворителе хлорида алюминия, методом ЯМР ^{27}Al были изучены растворы AlCl_3 в смеси ТХ–МА при изменении молярного отношения $R_1 = \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2/\text{AlCl}_3$ от 0,40 до 1,30 (рис. 4). Из рисунка видно, что уже в области составов с R_1 меньше единицы происходит замена ТХ в сольватной оболочке хлорида алюминия на МА (появление сигналов с ХС 91,4–93,9 м.д., относящихся к

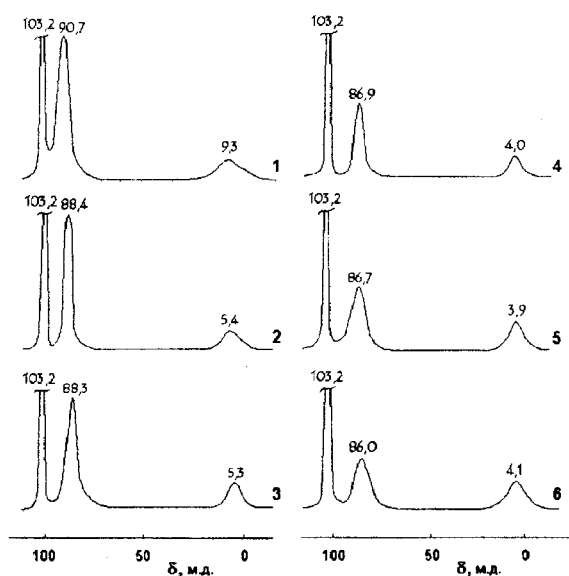


Рис. 3. Спектры ЯМР ^{27}Al 0,1 м растворов AlCl_3 в смешанном растворителе $\text{SOCl}_2 - \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$ (масс. % $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$): 1 – 10,0; 2 – 20,0; 3 – 40,0; 4 – 60,0; 5 – 80,0; 6 – 100

$\text{AlCl}_3 \cdot \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$), то есть AlCl_3 предпочтительнее сольватируется МА (что находится в полном соответствии с величинами донорных чисел растворителей). При R_1 равном единице хлорид алюминия полностью связывается МА с образованием сольвата состава $\text{AlCl}_3 \cdot \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$. При R_1 большем единицы спектры ЯМР ^{27}Al 0,1 м раствора хлорида алюминия характеризуются наличием двух сигналов, относящихся к $\text{AlCl}_3 \cdot \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$ и $[\text{AlCl}_4]^-$ (сигналы с ХС 93,8 м.д. и 102,2 м.д. соответственно). То есть при $R_1 > 1$ в растворах хлорида алюминия в смеси ТХ–МА фиксируются практически те же частицы, что и в растворах AlCl_3 в МА. Отсутствие в данных спектрах ЯМР ^{27}Al сигналов от гексакоординационных частиц, вероятнее всего, объясняется их малым количеством.

Несколько иная картина наблюдается в системе $\text{AlCl}_3 - \text{SOCl}_2 - \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$. Высокая полярность ПК ($\epsilon = 65,0$; $\mu = 4,98$ Д [42]) при значительной основности

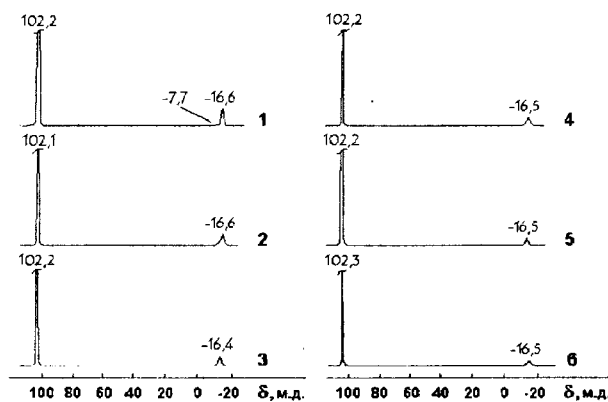


Рис. 5. Спектры ЯМР ^{27}Al 0,1 м растворов AlCl_3 в смешанном растворителе $\text{SOCl}_2 - \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$ (масс. % $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$): 1 – 10,0; 2 – 20,0; 3 – 40,0; 4 – 60,0; 5 – 80,0; 6 – 100

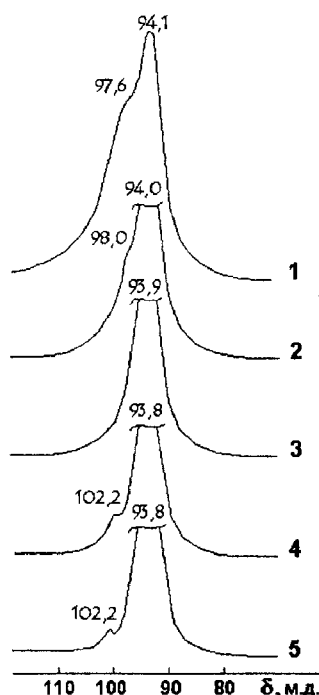


Рис. 4. Спектры ЯМР ^{27}Al растворов AlCl_3 в смешанном растворителе $\text{SOCl}_2 - \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$ при различных значениях молярного отношения $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2/\text{AlCl}_3$: 1 – 0,4; 2 – 0,8; 3 – 1,0; 4 – 1,1; 5 – 1,3

($\text{DN} = 15,1$ ккал/моль [42]) приводит к тому, что в спектре ЯМР ^{27}Al 0,1 м раствора AlCl_3 в ПК (рис. 5) наблюдаются только заряженные частицы: четырехкоординационная $[\text{AlCl}_4]^-$ (ХС 102,2 м.д.) и смесь шестикоординационных общей формулы $[\text{AlCl}_n(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3)_{6-n}]^{3-n}$ (ХС -16,5 м.д.). Причем, по-видимому, в этой смеси преобладают частицы состава $[\text{Al}(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3)_6]^{3+}$. Как видно из спектров ЯМР ^{27}Al 0,1 м растворов AlCl_3 в смеси $\text{SOCl}_2 - \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$ практически во всей области составов смешанного растворителя состав частиц не меняется.

Выяснение области концентраций ПК, в которой происходит полное связывание присутствующего в смешанном растворителе ТХ–ПК хлорида алюминия, показало (рис. 6), что при молярном отношении $R_2 = \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3/\text{AlCl}_3 = 0,4 \div 0,6$ наблюдается смесь двух тетракоординационных частиц. Сигнал при 98,0-97,7 м.д. относится к сольва-

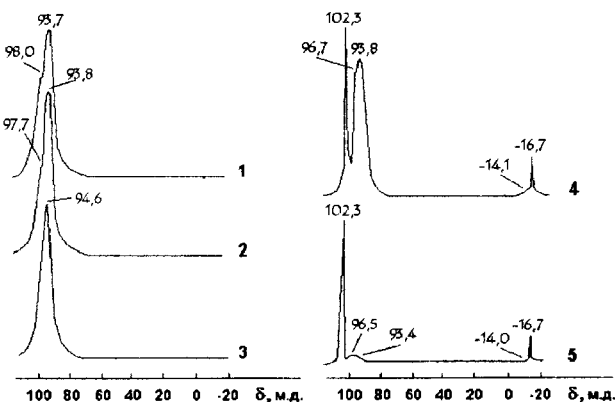
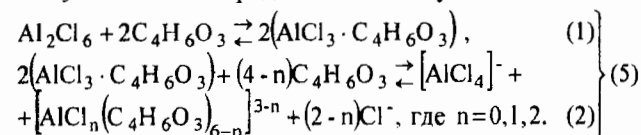


Рис. 6. Спектры ЯМР ^{27}Al растворов AlCl_3 в смешанном растворителе $\text{SOCl}_2 - \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$ при различных значениях молярного отношения $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3/\text{AlCl}_3$: 1 – 0,4; 2 – 0,6; 3 – 0,8; 4 – 1,0; 5 – 1,2

ту состава $\text{AlCl}_3 \cdot \text{SOCl}_2$, а при 93,7-93,8 м.д. — к сольвату $\text{AlCl}_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$. При R_2 равном 0,8 сигнал от $\text{AlCl}_3 \cdot \text{SOCl}_2$ практически не виден на фоне интенсивного сигнала от сольвата $\text{AlCl}_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$. Повышение R_2 до единицы приводит к тому, что в спектре ЯМР ^{27}Al такого раствора наблюдаются сигналы от пяти различных форм. Три сигнала обусловлены тетракоординационными частицами: одной заряженной — $[\text{AlCl}_4]^-$ (сигнал с ХС 102,3 м.д.) и двух нейтральных — $\text{AlCl}_3 \cdot \text{SOCl}_2$ (сигнал с ХС 96,7 м.д.) и $\text{AlCl}_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$ (сигнал с ХС 93,8 м.д.), а два сигнала при -14,1 и -16,7 м.д. относятся к катионным гексакоординационным частицам состава $[\text{AlCl}_n(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3)_{6-n}]^{3-n}$. Дальнейшее увеличение концентрации ПК в составе смешанного растворителя до R_2 , равного 1,2, приводит к уменьшению доли нейтральных аддуктов, присутствующих в растворе, с синхронным увеличением содержания заряженных форм Al(III) . При $R_2 > 1,2$ спектры ЯМР ^{27}Al 0,1 м растворов хлорида алюминия приобретают вид, аналогичный спектру раствора AlCl_3 в чистом ПК.

На основании этих данных схему взаимодействия AlCl_3 с ПК можно представить в следующем виде:



ЗАКЛЮЧЕНИЕ

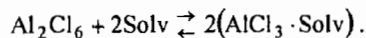
Результаты исследования методом спектроскопии ЯМР ^{27}Al 0,1 м растворов хлорида алюминия в смешанных растворителях, содержащих сольваточный и сольватонеактивный компоненты, свидетельствуют о доминирующей роли первого из них в процессах сольватации. Причем физико-химические свойства сольваточных растворителей определяют не только качественный состав и количественные соотношения форм Al(III) , присутствующих в растворах хлорида алюминия в бинарных растворителях, но и концентрационные интервалы, в которых сосуществуют те или иные частицы.

Так, в системах $\text{AlCl}_3\text{--SOCl}_2\text{--SO}_2$ и $\text{AlCl}_3\text{--SOCl}_2\text{--CH}_3\text{NO}_2$, где сольваточные компоненты смешанного растворителя характеризуются малой основностью и довольно высокой полярностью, полное разрушение сольвата $\text{AlCl}_3 \cdot \text{SOCl}_2$ и образование нейтрального аддукта хлорида алюминия с сольваточным растворителем происходит в области концентраций 20–40 масс. % сольваточного компонента. При содержании в составе бинарного растворителя более 40 масс. % сольваточного компонента в системе $\text{AlCl}_3\text{--SOCl}_2\text{--SO}_2$ фиксируются следующие частицы: $\text{AlCl}_3 \cdot \text{SO}_2$, $[\text{AlCl}_4]^-$, $[\text{AlCl}(\text{SO}_2)_3]^{2+}$ и $[\text{AlCl}_2(\text{SO}_2)_2]^+$, а в системе $\text{AlCl}_3\text{--SOCl}_2\text{--CH}_3\text{NO}_2$ — $\text{AlCl}_3 \cdot \text{CH}_3\text{NO}_2$, $[\text{AlCl}_4]^-$ и $[\text{AlCl}_2(\text{CH}_3\text{NO}_2)_2]^+$.

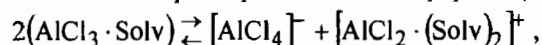
В системе $\text{AlCl}_3\text{--SOCl}_2\text{--C}_3\text{H}_6\text{O}_2$ высокое донорное число МА (сольваточного компонента в бинарном растворителе) определяет его влияние на количество частиц, присутствующих в растворах хлорида алюминия, при молярном отношении $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2/\text{AlCl}_3$ большем или равном единице. В таких растворах фиксируются $[\text{AlCl}_4]^-$, $\text{AlCl}_3 \cdot \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$ и смесь гексакоординационных частиц состава $[\text{AlCl}_n(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2)_{6-n}]^{3-n}$. В растворах с молярным отношением $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2/\text{AlCl}_3$ меньше единицы происходит разрушение сольвата $\text{AlCl}_3 \cdot \text{SOCl}_2$ и образование эквивалентного количества нейтрального аддукта $\text{AlCl}_3 \cdot \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$, а при молярном отношении $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2/\text{AlCl}_3$ равном единице, хлорид алюминия полностью связывается МА с образованием $\text{AlCl}_3 \cdot \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$.

В системе $\text{AlCl}_3\text{--SOCl}_2\text{--C}_4\text{H}_6\text{O}_3$ процесс разрушения сольвата $\text{AlCl}_3 \cdot \text{SOCl}_2$ и образования сольвата $\text{AlCl}_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$ завершается при молярном отношении $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3/\text{AlCl}_3$ несколько большем единицы. Сольват $\text{AlCl}_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$ практически полностью распадается на $[\text{AlCl}_4]^-$ и смесь гексакоординационных частиц состава $[\text{AlCl}_n(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3)_{6-n}]^{3-n}$, которые присутствуют в растворе при молярном отношении $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3/\text{AlCl}_3$ большем или равном единице.

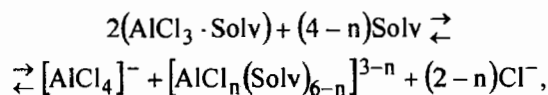
Исходя из полученных данных, процесс взаимодействия хлорида алюминия с апротонными растворителями в общем виде можно представить следующей схемой. Первой стадией этого процесса является образование нейтрального аддукта:



Вторая стадия зависит от свойств растворителя и может протекать по двум направлениям: с образованием только тетракоординационных форм Al(III) :



или с образованием $[\text{AlCl}_4]^-$ и смеси гексакоординационных частиц:



где $n = 0, 1, 2$.

Совокупность данных, полученных методом спектроскопии ЯМР ^{27}Al при изучении растворов AlCl_3 в индивидуальных [4] и смешанных растворителях TX--HM , TX--SO_2 , TX--MA и TX--ПК , подтверждает тот факт, что донорная способность растворителей играет заметную роль в процессе формирования структуры электролитных растворов. В связи с этим заметим, что для появления в растворах хлорида алюминия заряженных форм Al(III) необходимо, чтобы донорная способность растворителя превышала донорную способность хлорид-иона. Результаты проведенных исследований показывают, что в качестве порогового значения для сольваточного растворителя может являться величина донорного числа, равная 2,5 ккал·моль⁻¹.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кедринский И.А., Дмитренко В.Е., Поваров Ю.М., Грудянов И.И. Химические источники тока с литиевым электродом. Красноярск: Изд-во Краснояр. ун-та, 1983. 247 с.
2. Кедринский И.А., Дмитренко В.Е., Грудянов И.И. Литиевые источники тока. М.: Энергоатомиздат, 1992. 240 с.
3. Демахин А.Г., Овсянников В.М., Пономаренко С.М. Электролитные системы литиевых ХИТ. Саратов: Изд-во Сарат. ун-та, 1993. 220 с.
4. Пономаренко С.М., Демахин А.Г., Завельский В.О. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1999. Т.42. С.122.
5. Noth H., Rurlander R., Wolfgardt P. // Z. Naturforsch. 1982. Bd.37. S.29.
6. Галинкер В.С. // Журн. общей химии. 1956. Т.26. С.1564.
7. Голуб А.М., Фам Ван Ча, Самойленко В.М. // Журн. физ. химии. 1970. Т.44. С.2779.
8. Szpak S., Venkatesetty H.V. // J. Electrochem. Soc. 1984. V.131. P.961.
9. Кузнецов Н.Н., Демахин А.Г., Демахина В.Т. // Исследования в области прикладной электрохимии. Саратов: Изд-во Сарат. ун-та, 1989. С.133.
10. Auburn J.J. et al. // J. Electrochem. Soc. 1973. V.120. P.1613.
11. Schlaikjer C.R. // J. Power Sources. 1989. V.26. P.161.
12. Демахин А.Г., Дмитриенко В.П., Кузнецов Н.Н., Рогачев Ю.А. Коррозия литиевого электрода в электролитных системах на основе тионилхлорида / Саратов. гос. ун-т. Саратов, 1990. 11 с. Деп. в ОНИИТЭХИМ 21.06.90, № 456-хп90.
13. Mosier-Boss P.A., Szpak S., Smith J.J., Nowak R.J. // J. Electrochem. Soc. 1989. V.136. P.1282.
14. Билогур А.Я., Овсянников В.М., Демахин А.Г. // Электрохимия. 1993. Т.29. С.215.
15. Сагинашвили Р.М., Юрков В.Н., Кадомцева А.В. // Электрохимия. 1979. Т.15. С.201.
16. Dhamelincourt M.C., Wallart F., Lelieur J.P. // J. Power Sources. 1987. V.20. P.69.
17. Mac Donald R.S. // J. Electrochem. Soc. 1988. Vol.135. P.403.
18. Хомченко И.Б., Чернобривцева Р.Д., Исхаков Р.А.-Р. // Тез. докл. I Всесоюз. совещ. "Литиевые источники тока". Новочеркасск, 1990. С.195.
19. Ивашкевич А.Н. и др. // Тез. докл. I Всесоюз. совещ. "Литиевые источники тока". Новочеркасск, 1990. С.200.
20. Mogensen M. // J. Power Sources. 1987. V.20. P.53.
21. Заявка Франции № 2485271, МКИ Н 01 М 6/14.
22. Митчел Дж., Смит Д. Акватметрия. М.: Изд-во иностр. лит., 1952. 427 с.
23. Ничуговский Г.Ф. Определение влажности химических веществ. Л.: Химия, 1977. 200 с.
24. Дода С.А., Овруцкий М.И., Боровиков А.Я. // Заводская лаборатория. 1990. Т.56. С.22.
25. Пат. США № 2529671, кл. 23-203.
26. Пат. США № 72743, кл. С 01 В 17/45.
27. Общий практикум по органической химии / Пер. с нем. под ред. А.Н. Коста. М.: Мир, 1965. 678 с.
28. Физер Л. Современные методы эксперимента в органической химии. М.: Мир, 1960. С.405.
29. Пат. США № 2539679, кл. 23-203.
30. Физер Л., Физер М. Реагенты для органического синтеза. М.: Мир, 1970. Т.3. 477 с.
31. Карякин Ю.В., Ангелов И.И. Чистые химические вещества. М.: Химия, 1974. 408 с.
32. Wong M.K., Mekinney W.J., Popov A.J. // J. Phys. Chem. 1971. V.75. P.56.
33. Методы получения растворителей высокой чистоты. Обзорная информация ИРЕА / Г.А. Егоренко и др. М.: НИИТЭХИМ, 1986. 68 с.
34. Jasinski R., Kirkland S. // Analyt. Chem. 1967. V.39. P.1663.
35. Титриметрические методы анализа неводных растворов / Под ред. В.Д. Безуглого. М.: Химия, 1986. 384 с.
36. Демахин А.Г., Пономаренко С.М., Юдина О.Ю. Физико-химические свойства некоторых апротонных диполярных растворителей. I. Зависимость объемных свойств растворителей от температуры / Саратов. гос. ун-т. Саратов, 1991. 24 с. Деп. в ОНИИТЭХИМ 20.05.91, № 233-хп91.
37. Wu I.-C., Fridman H.L. // J. Phys. Chem. 1970. V.70. P.2020.
38. Jasinski R., Burrows B., Kirkland S. // J. Electrochem. Soc. 1967. V.114. P.194.
39. Пат. США № 4371592, МКИ Н 01 М 4/58.
40. Пат. США № 3891458, МКИ Н 01 М 4/58.
41. Пономаренко С.М., Скляр В.П., Демахин А.Г. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1999. Т.42. С.91.
42. Каранетян Ю.А., Эйчис В.Н. Физико-химические свойства электролитных неводных растворов. М.: Химия, 1989. 256 с.
43. Пономаренко С.М., Демахин А.Г., Завельский В.О. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1993. Т.36. С.18.
44. Вайтович Б.А., Звагольская Е.В., Туманова Н.Х. // Изв. АН СССР. Металлы. 1965. № 6. С.46.
45. Mosier-Boss P.A. et al. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. Pt. 1. 1989. V.85. P.11.
46. Неводные растворители / Под ред. Т.Ваддингтона. М.: Химия. 1971. 376 с.
47. Пономаренко С.М., Демахин А.Г., Завельский В.О. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1999. Т.42. С.66.
48. Akitt J.W. // Progr. Magn. Resonan. Spectrosc. 1989. V.21. P.11.
49. Шилина М.И., Смирнов В.В. // Журн. общей химии. 1998. Т.68. С.1069.
50. Пономаренко С.М., Демахин А.Г., Завельский В.О. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1996. Т.39. С.20.

ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ

1. Общие положения

1.1. Журнал "Электрохимическая энергетика" публикует работы авторов, независимо от их гражданства и ведомственной принадлежности. К рубрики в журнале принимаются материалы, содержащие результаты оригинальных исследований, оформленных в виде полных статей, кратких сообщений и писем редактору, а также обзоры (по согласованию с редакцией). Опубликованные материалы, а также материалы, представленные для публикации в других журналах, к рассмотрению не принимаются.

1.2. Полные статьи принимаются на 20 страницах и содержат до 6 рисунков, краткие статьи – на 8 страницах и до 4 рисунков, объем письма к редактору – не более двух страниц. Письма редактору должны содержать изложенные в краткой форме научные результаты принципиально важного характера, требующие срочной публикации.

1.3. Статья должна быть написана сжато, аккуратно оформлена и тщательно отредактирована. Не допускается искусственное разбиение материала одной статьи на несколько меньших по объему публикаций, а также дублирование одних и тех же данных в таблицах, на схемах и рисунках.

1.4. Для публикации статьи авторам необходимо представить в редакцию следующие материалы и документы:

1) направление от организации (для граждан России) (в 1 экз.);

2) экспертное заключение (для граждан России) (в 1 экз.);

3) подписанный всеми авторами текст статьи, включая аннотацию на русском и английском языках, таблицы, рисунки и подписи к ним (все в 2 экз.);

4) инициалы и фамилия автора, а также краткое название статьи на английском языке (в 2 экз.);

5) файлы всех представляемых материалов на дискете;

6) сведения об авторах: их должности, ученые степени и научные звания, служебные адреса и телефоны, телефаксы и адреса электронной почты с указанием автора, ответственного за переписку с редакцией.

1.5. В течение недели со дня поступления рукописи в редакцию авторам направляется уведомление о ее получении с указанием даты поступления и регистрационного номера статьи.

1.6. Статьи, направляемые в редакцию, подвергаются рецензированию и в случае положительной рецензии – научному и контрольному редактированию.

1.7. Статья, направленная автору на доработку, должна быть возвращена в исправленном виде (в 2 экз.) вместе с ее первоначальным вариантом

в максимально короткие сроки. К переработанной рукописи необходимо приложить письмо от авторов, содержащее ответы на все замечания и поясняющее все изменения, сделанные в статье. Статья, задержанная на срок более двух месяцев или требующая повторной переработки, рассматривается как вновь поступившая.

В публикуемой статье приводятся первоначальная дата поступления рукописи в редакцию и дата принятия рукописи к печати после переработки.

2. Структура публикаций

2.1. Публикация полных статей, кратких сообщений и обзоров начинается с индекса УДК, затем следует заглавие статьи, инициалы и фамилии авторов, развернутые названия научных учреждений. Далее приводится дата поступления материала в редакцию, а затем краткие аннотации – на русском и английском языках.

2.2. Редакция рекомендует авторам структурировать представляемый материал, используя подзаголовки: ВВЕДЕНИЕ, ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ, МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА, РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ, ЗАКЛЮЧЕНИЕ, СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.

3. Требования к оформлению рукописи

3.1. Текст статьи должен быть напечатан через два интервала на белой бумаге стандартного размера с полями ~ 4 см с левой стороны, размер шрифта – 14.

3.2. Все страницы рукописи, включая список литературы, таблицы, подписи к рисункам, рисунки следует пронумеровать.

3.3. Каждая таблица должна иметь тематический заголовок.

3.4. Уравнения, рисунки, таблицы и ссылки на литературу нумеруются в порядке их упоминания в тексте.

3.5. Рисунки прилагаются отдельно (в 2 экз.). Формат рисунка должен обеспечивать ясность передачи всех деталей. Обозначения осей координат и все надписи на рисунках даются на русском языке; размерность величин на осях координат обычно указывается через запятую (например, U , В; I , мкА; t , с). Подрисуночная подпись должна быть самостоятельной без апелляции к тексту. На обратной стороне рисунка следует указать его номер, фамилию первого автора, пометить, если требуется, "верх" и "низ".

3.6. Полутоновые фотографии (используются только при крайней необходимости) представляются на белой глянцевой бумаге (в 2 экз.), ксерокопии не принимаются.

3.7. Ссылка на использованную литературу дается в тексте цифрой в квадратных скобках. В списке литературы ссылки располагаются в порядке цитиро-

вания. Если ссылка на литературу есть в таблице или подписи к рисунку, ей дается порядковый номер, соответствующий расположению данного материала в тексте статьи. Ссылки на неопубликованные работы не допускаются.

3.8. Греческие буквы в тексте следует подчеркнуть красным карандашом, буквы латинского рукописного шрифта отмечать на полях.

Во избежание ошибок нужно четко обозначить прописные и строчные буквы латинского, русского и греческого алфавитов, имеющие сходные начертания (С, с; К, к; Р, р; О, о; S, s; U, u; V, v и т.д.), буквы I (i) и J (j), букву I и римскую единицу I, а также арабскую цифру 1, вертикальную черту | и штрих в индексах (a^1 , a'), латинское l (эль) и e (не эль). Прописные буквы подчеркиваются карандашом двумя черточками снизу ($\underline{\underline{S}}$), а строчные – сверху ($\overline{\overline{s}}$).

3.9. Химические и математические формулы и символы в тексте должны быть написаны четко и ясно. Необходимо избегать громоздких обозначений, применяя, например, дробные показатели степени вместо корней, а также exp – для экспоненциальной зависимости. Химические соединения следует нумеровать римскими цифрами, математические уравнения – арабскими. Десятичные доли в цифрах отделяются точкой.

Химические формулы и номенклатура должны быть лишены двусмысленности.

4. Требования к оформлению электронной версии

4.1. В состав электронной версии должны входить: файл, содержащий текст статьи и иллюстрации, и файлы, содержащие иллюстрации. Текст статьи

должен быть набран шрифтом Times New Roman Cyr, 14-й кегель, через 2 интервала.

4.2. К комплекту файлов должна быть приложена опись (возможно в виде файла) с указанием названия и версии текстового редактора, имен файлов, названия статьи, фамилий и инициалов авторов.

4.3. Файлы должны передаваться на 3,5-дюймовой дискете.

4.4. Основной текст статьи должен быть представлен в формате Microsoft Word с точным указанием версии редактора.

4.5. При подготовке графических объектов желательно использовать форматы JPEG, BMP, WMF. Допустимо использовать редактор Microsoft Excel и графику, встроенную в Microsoft Word, – автофигуры и средства Microsoft Graph.

4.6. При подготовке файлов в формате JPEG желательно придерживаться следующих требований:

- для сканирования штриховых рисунков – 300 dpi (точек на дюйм);

- для сканирования полутоновых рисунков и фотографий не менее 200 dpi (точек на дюйм).

4.7. Графические файлы должны быть поименованы таким образом, чтобы было понятно, к какой статье они принадлежат и каким по порядку рисунком статьи они являются. Каждый файл должен содержать один рисунок.

4.8. Таблицы являются частью текста и не должны создаваться как графические объекты.

Редколлегия обращает внимание авторов на то, что несоблюдение приведенных выше правил может задержать публикацию материала.

Отклоненные редколлегией статьи авторам не возвращаются.

ОАО «ЛИТИЙ-ЭЛЕМЕНТ» – предприятие, имеющее научно-исследовательские, проектно-конструкторские, технологические и производственные подразделения, осуществляющее разработку и изготовление литиевых источников тока (ЛИТ).

Производственно-техническая база позволяет выпускать ЛИТ суммарной емкостью более 20 ампер-часов в год.

ОАО «Литий-элемент» является ведущей организацией в России по производству ЛИТ большой емкости и постоянной готовности, ампульных и тепловых химических источников тока, а также ЛИТ для кардиостимуляторов.

На изделиях ЛИТ большой емкости полностью решена проблема пожаровзрывобезопасности.

Литиевые, ампульные и тепловые источники тока обладают длительной сохранностью энергии, работоспособностью в широком интервале токовых нагрузок и климатических условий, обладают высокой энергией (до 300 Втч/кг или до 700 Втч/дм), имеют высокую надежность, не требуют ухода и обслуживания при эксплуатации и хранении.

Коллектив ОАО «Литий-элемент» решает проблемы повышения эксплуатационных характеристик изделий в направлении увеличения мощности, расширения температурного диапазона применения, а также в области создания литиевых аккумуляторов.

Источники тока для электростимуляторов

Тип	ИЛ-1А	ИЛ-2А	ИЛ-2И	ИЛ-3	ТХЛ-2
НРЦ, В	2,8	2,8	2,8	2,8	3,6
Электрическая емкость, А·ч	1,1	2,2	2,0	4,0	1,8
Номинальный ток разряда, мкА	25	25	25	30	до 5000
Рабочая температура, °С	35...42	35...42	35...42	35...42	35...42
Масса, г	15	22	22	40	15
Габаритные размеры, мм	45x23,5x4,6	45,1x22,2x8,4	50,1x26x6	45x22,5x13,5	45,1x22,2x8,4
Срок службы, лет	5	10	10	12,5	7

Литиевые батареи

Тип	5МРЛ-3460	32МРЛ-3460	2МРЛ-400	4МРЛ-400	10МРЛ-800	12МРЛ-800
НРЦ, В	15,0	4x12,0	6,0	12,0	30,0	36,0
Электрическая емкость, А·ч	11,0	22,0	500	500	750	750
Номинальный ток разряда, А	0,3	0,5	1,0	1,0	5,0	5,0
Импульсный ток разряда, А	3,0	3,0	10,0	10,0	10,0	10,0
Рабочая температура, °С	-30...+50	-30...+50	-20...+50	-20...+50	-30...+50	-30...-50
Масса, г	1,5	6	15	30	110	120
Габаритные размеры, мм	228x44x75	330x124x73	145x200x205	290x200x205	740x332x227	740x332x227
Срок службы, лет	16,5	16,5	10	10	10	10

Малогабаритные литиевые источники тока (цилиндрические)

Тип	МРЛ-1425	ТХЛ-1425	МРЛ-1450	ТХЛ-1450	МРЛ-3460
Напряжение, В	3,0	3,6	3,0	3,6	3,0
Электрическая емкость, А·ч	0,7	0,6	1,5	1,8	11,0
Номинальный ток разряда, А	0,005	0,001	0,1	0,003	0,3
Импульсный ток разряда, А	0,01	0,05	1,0	0,1	3,0
Рабочая температура, °С	-30...+50	-60...+70	-30...+50	-60...+70	-30...+50
Масса, г	15	12	30	19	110
Габаритные размеры, мм	Ø14,5x25	Ø14,5x25	Ø14,5x50,5	Ø14,5x50,5	Ø34,5x61,5
Срок службы, лет	5	7	5	7	5

Литиевые источники тока большой емкости (призматические)

Тип	МРЛ-200	МРЛ-400	МРЛ-700	БУЙ-2Л	ЗНАК-2Л
Напряжение, В	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Электрическая емкость, А·ч	20	500	750	400	700
Номинальный ток разряда, А	2	5	5	0,5	0,5
Импульсный ток разряда, А	5	20	20	5	5
Рабочая температура, °С	-20...+50	-20...+50	-30...+50	-5...+35	-30...+35
Масса, г	1,8	5,7	6,5	8	7
Габаритные размеры, мм	50x142,5x210,5	100x142,5x192	100x142,5x210,5	Ø254x132	100x142,5x219
Срок службы, лет	10	10	10	5	5

Тепловые батареи

Тип	ЛТ-3065	ЛТ-4770	ЛТ-7095	ЛТ-70127	ЛТ-115260
Напряжение, В	25	25	25	25	27
Электрическая емкость, А·ч	70-110	130-230	300-600	1170	10800
Разрядный ток, А	0,6-5	0,6-18	0,6-18	4	2,4-50
Время активации, с	0,3-0,45	0,35-0,9	1,1-2,5	0,9	1-2,5
Масса, кг	0,1	0,3	0,8	1,	6
Габаритные размеры, мм	Ø30x65	Ø47x70	Ø70x95	Ø70x127	Ø115x260
Срок гарантии, лет	17	17	17	17	17



Научно-исследовательский институт химических источников тока (НИИХИТ), организованный в 1959 году, – это комплекс научно-исследовательских, проектно-конструкторских и технологических подразделений, осуществляющих разработку конструкций и технологий промышленного производства новых ХИТ.

НИИХИТ является пионером в области создания щелочных никель-кадмиевых батарей с длительной сохранностью энергии исключительно малым саморазрядом (2-3% в год) и, одновременно, повышенной энергоемкостью и удельной мощностью.

Никель-кадмиевые ХИТ с длительной сохранностью энергии – по существу, новый, не имеющий аналогов в мировой практике, класс ХИТ, нашедших широкое применение в важных областях специальной техники.

Батареи из аккумуляторов, производимых в НИИХИТе, успешно эксплуатируются в качестве наземных и бортовых автономных источников питания ряда ракетно-космических систем ("Зенит", "Протон", "Энергия-Буран", "Русь" и др.) и большого спектра изделий военной техники.

Являясь ведущим в своей области предприятием, НИИХИТ проводит широкий комплекс работ, связанных с повышением энергетических характеристик, с увеличением срока службы и степени надежности существующих аккумуляторных батарей.

Продукцию института отличает высокая надежность, гарантируемая действующей многоступенчатой системой контроля качества изделий при их производстве.

Высокое качество наших батарей, обеспеченное многолетним опытом работы в области создания и эксплуатации химических источников тока, подтверждено отзывами самых взыскательных потребителей ХИТ.

ЗАО "НИИХИТ-2"

Применение выпускаемой продукции

- электропитание электронного и электротехнического оборудования ракет во время предстартовой подготовки, запуска и полета;
- резервные источники питания ракетно-космической техники;
- электропитание аппаратуры для выполнения поисковых и аварийно-спасательных работ;
- электропитание спецаппаратуры;
- электропитание в радиостанциях "Транспорт" (РН-12; РН-16; РН-18); "Виола Н";
- электропитание в радиостанциях типа "Радий", "Радий М", "Моторола", GP-300, GP-600, "ОТЕ", "Vertex".

Лицензии

Министерством экономики Российской Федерации ЗАО "НИИХИТ-2" выданы лицензии, разрешающие осуществление разработки, производства, гарантийного и авторского надзора химических источников тока для вооружения и военной техники.

Руководители предприятия

Генеральный директор – Буров Юрий Александрович (тел. 96-00-25)

Финансовый директор – Сорокин Виктор Федорович (тел. 96-17-01)

Заместитель генерального директора по науке – Обьедков Юрий Иванович (тел. 94-27-57)

Адрес

410015, Россия, г. Саратов, ул. Орджоникидзе, 11А

Телефон: (8452) 96-00-25

Тел/факс: (8452) 94-39-90

Телетайп: АТ 241311 "Антей"

E-mail: niihit2@intsar.com