

На правах рукописи

КУРЕНКОВА Марина Юрьевна

**ВЛИЯНИЕ КОНСТРУКЦИОННО - ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ
ПАРАМЕТРОВ НА РАЗРЯДНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
ЛИТИЕВЫХ ЭЛЕМЕНТОВ**

Специальность 02.00.05 – Электрохимия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук



Саратов 2005

В.В. Ефанова.

2006-У
20606

2202241

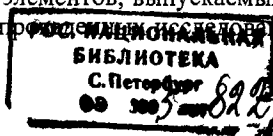
3

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В настоящее время литиевые источники тока (ЛИТ) – одно из наиболее развивающихся направлений в производстве химических источников тока (ХИТ). Они находят все более широкое применение в различных областях техники: военной, космической, радиоэлектронике, медицинской и др. Доля производства ЛИТ на протяжении последних десятилетий неуклонно возрастает и на сегодня составляет более 12 % от общего объема первичных элементов. Промышленность выпускает преимущественно ЛИТ с твердыми катодными реагентами, прежде всего, благодаря их достаточно высоким удельным характеристикам, длительному сроку сохранности заряда и возросшей безопасности при эксплуатации.

Все классы твердофазных катодных реагентов (оксиды, соли, соединения внедрения) разряжаются по интеркаляционному механизму путем внедрения в их структуру катионов лития. Таким образом, обязательной стадией электрохимического процесса является твердофазная диффузия. Следствием этого являются потенциально низкие токи разряда и сильная зависимость их от кристаллической структуры материала катода. В этом плане выгодно выделяются материалы со слоистой или канальной структурами, обеспечивающей более высокую скорость диффузии катионов Li^+ . Из многочисленных соединений внедрения графита (СВГ) в ЛИТ наиболее широкое применение нашли фторуглероды. В основном это - полимонофториды углерода $(\text{CF}_x)_n$ и $(\text{C}_2\text{F}_x)_n$, где $0,5 < x < 1,1$, с ковалентным типом связи между фтором и атомами углерода. Большая часть фтора находится в межслоевых пространствах графитовой матрицы, планарность которой нарушается в случае образования полимонофторида углерода и сохраняется при синтезе $(\text{C}_2\text{F}_x)_n$. Часть фтора содержится в составе поверхностных групп $(=\text{CF}_2; -\text{CF}_3)$. Тип связи между атомами углерода и фтора, то есть свойства исходной углеродной матрицы и условия фторирования оказывают заметное влияние на кинетику разряда и величину поляризации катодов.

Изучение влияния углеродного материала для получения фторуглерода в сочетании с такими технологическими факторами, как состав катодных масс, природа и содержание электропроводной добавки, условия закрепления реагента на тококоллекторе, - является актуальной задачей для разработки и внедрения источников, так как подобные сведения в периодической литературе отсутствуют. Указанные данные целесообразно получить в сравнении для двух широко применяемых в производстве катодов (диоксидномарганцевого, фторуглеродного), что обеспечит возможность варьирования характеристик ЛИТ при разработке и производстве источников тока. В связи с вышеизложенным комплекс экспериментальных работ, направленный на усовершенствование технологии и конструкции малогабаритных ЛИТ с набивными и рулонными электродами, является важным звеном для модернизации элементов, выпускаемых ОАО «Литий-элемент» (г. Саратов). Реализация



стве позволит расширить ассортимент изделий и повысить конкурентоспособность предприятия.

Целью настоящей работы явилось усовершенствование технологии изготовления катодов первичных ЛИТ прессованной и рулонной конструкции на основе диоксида марганца и фторуглерода.

Для достижения поставленной цели в **задачи исследования** входило:

- изучение влияния природы электропроводной добавки на электрические и физико-механические свойства электродов;
- изучение влияния природы и содержания связующего в составе катодов на электрические и эксплуатационные характеристики ЛИТ;
- определение оптимального соотношения активного реагента, электропроводной добавки и связующего в активной массе катода для различных типов электродов;
- разработка новых технологических приемов изготовления MnO_2 и $(CF_x)_n$, а также литиевых электродов;
- проведение макетных испытаний, разработка предложений по модернизации малогабаритного ЛИТ.

Научная новизна:

- систематическое исследования зависимости электрических (емкость, мощность, энергия) и физико-механических (сопротивление, плотность, гранулометрия, удельная поверхность) характеристик положительного электрода от природы и содержания связующего в активной массе позволили выявить, что связующее в электродах на основе диоксида марганца и фторуглерода выполняет функции также структурирующей добавки;
- выявлено значительное влияние электропроводных добавок на разрядные характеристики диоксидномарганцевых и фторуглеродных катодов. Обнаружено, что добавка сажи с фуллеренами способствует наибольшему снижению сопротивления фторуглеродного катода при разряде, подтверждена перспективность применения технического углерода;
- впервые показана возможность использования в качестве электропроводной добавки и одновременно связующего терморасширенного графита.

Практическая значимость. Получены новые сравнительные данные по электрическим характеристикам ЛИТ с катодами на основе MnO_2 и $(CF_x)_n$ рулонной и набивной конструкции, которые являются существенным вкладом в развитие технологических основ, усовершенствование конструкции литиевых источников тока с твердыми катодами, позволяющих аргументированно решать вопрос обеспечения оптимальных мощностных или емкостных характеристик источников.

Разработанные конструктивно-технологические решения позволяют производить отечественные ЛИТ (ОАО «Литий-элемент») на уровне мировых стандартов с более высокими экономическими показателями.

Апробация работы. Результаты работы докладывались на международных, всероссийских и региональных конференциях: «Приоритетные направления в развитии химических источников тока» (Иваново-Плещ,

2004); «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология» (Москва, 2004); «Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики» (Саратов, 2005), «Актуальные проблемы электрохимической технологии» (Саратов-Энгельс, 2000, 2005).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 10 научных статей.

Объем и структура работы. Диссертация изложена на 125 страницах машинописного текста, содержит 36 рисунков и 12 таблиц и состоит из введения, трех глав, выводов, списка использованной литературы, включающего 190 источников, и приложения.

На защиту выносятся:

- взаимосвязь между электрическими характеристиками и конструкторско-технологическими параметрами электродов литиевых источников тока;
- влияние соотношения между содержанием активного реагента (MnO_2 , $(\text{CF}_x)_n$) и полимерного связующего в составе катода на его структурные и электрические характеристики;
- зависимость разрядных характеристик литиевых элементов от природы электропроводной добавки в составе твердофазных катодов;
- результаты макетных испытаний ЛИТ рулонной и набивной конструкции, предложения по усовершенствованию технологии и конструкции источников тока.

Выражаю благодарность д.т.н., профессору кафедры ТЭП ЭТИ СГТУ Финаенову А.И. и зам. начальника отд. 94 ОАО «Литий-элемент» Касимову К.Р. и коллегам за оказанную помощь при постановке и выполнении эксперимента, а также обсуждении полученных результатов.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении дано обоснование актуальности темы, сформулированы цель и задачи исследования, научная новизна и практическая ценность работы.

Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

В первой главе проанализированы литературные данные о литиевых источниках тока с твердыми катодами, их преимущества, области применения, возможные пути улучшения их электрических характеристик; уделено внимание композиционным катодным материалам на основе оксидов, MnO_2 , а также фторуглеродных материалов. Рассмотрена кинетика и механизм интеркалирования лития в такие электроды, приведены сведения по соединениям со слоистой или канальной структурами, в частности, соединениям внедрения графита. Показано, что практически отсутствуют сведения о решениях конструктивно-технологического плана, обеспечивающих целенаправленное улучшение электрических характеристик ЛИТ с $(\text{CF}_x)_n$ и MnO_2 электродами.

Глава 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Объектами исследования являлись MnO_2 и $(\text{CF}_x)_n$ катоды, различающиеся природой и содержанием углеродной добавки и фторопластового связующего. В качестве углеродной добавки были исследованы: углерод технический (П-267Э) и углерод технический (G -234), ГАК-1; ТРГ; сажа фуллереновая. В качестве связующего использовали фторопласт Ф-4Д в виде 60 %-й водной суспензии, а также ТРГ.

Содержание связующего варьировалось в пределах 0,5-7 % масс. Нижний предел обусловлен необходимой механической прочностью электрода без отслаивания массы от токоотвода, верхний - ростом наклона вольт-амперных характеристик (ВАХ) ЛИТ. Содержание электропроводной добавки для всех масс составляло 5 %. Компоненты активных масс дозируются весовым способом с точностью до $\pm 0,03$ г (ВЛКТ-500), перемешивались в сухом виде с последующим введением фторопластовой суспензии. После брикетирования и сушки до постоянной массы при температуре 100°C изготовленные брикеты дробили в гранулы, пластифицировали бензином и прессовали или прокатывали в электроды. В качестве токового коллектора положительного электрода использовали просечную сетку из нержавеющей стали толщиной 0,1 мм. Затем электроды подвергали термообработке в течение 2 часов при 220°C в атмосфере воздуха. Для изготовления отрицательных электродов использовали литий ЛЭ-1 (ГОСТ 8774-75) в виде фольги, которую напрессовывали с двух сторон на токоведущую основу из той же просечной нержавеющей стали. Толщину фольги рассчитывали заранее с учетом коэффициента запаса лития 1,5. Литиевые электроды хранили в герметичных сосудах в боксе в атмосфере сухого воздуха. В качестве электролита использовали 0,6 M LiClO_4 в смеси пропиленкарбоната и диметоксизтана в объемном соотношении 8:2 (ТУ 6-01-370-88) с содержанием воды в электролите не более 0,02 %. Содержание воды контролировали по методу Фишера. При исследовании процесса катодного внедрения лития в качестве электрода сравнения использовали неводный ХСЭ в растворе LiClO_4 1 моль/л в смеси ПК+ДМЭ (1:1), насыщенном LiCl , а также литиевый. Потенциал Li/Li^+ - электрода относительно стандартного неводного ХСЭ равен -2,85 В. Литиевый электрод сравнения представлял собой дополнительную пластину, размещенную между слоями сепарации.

В работе были использованы потенциостатический, гальваностатический методы, дериватографический и микроструктурный анализ, а также метод порометрии. Электрохимические измерения проводили на потенциостате П-5848 в комплекте с самопишущим потенциометром КСП-4. Дериватограммы снимали на дериватографе ОД-103. Микроструктурные исследования были проведены с помощью оптического микроскопа «EPIGNOST» фирмы «Цейс».

Сборка ячеек и макетов ЛИТ испытаний проводилась в перчаточном боксе в атмосфере сухого воздуха при влажности воздуха не более 5 %.

Катоды оборачивали сепарацией в два слоя и собирали в блок с литием. В качестве сепарации использовали материал полипропиленовый мембранный марки 4Б, толщиной 0,1 мм. Собранный пакет помещали во фторопластовую ячейку (рис. 1). Ячейку заливали электролитом и герметизировали. Вольт-амперные характеристики снимали на свежеизготовленных и частично разряженных ячейках путем кратковременного импульса тока нарастающей плотности по ГОСТ 29284-92. Через каждые 30 с фиксировалось напряжение и проводилось переключение тока. Испытания прекращали при достижении напряжения 0,2 В.

Согласно предварительным испытаниям ячеек и макетов (рис. 2) было подтверждено, что лимитирующим электродом является катод.

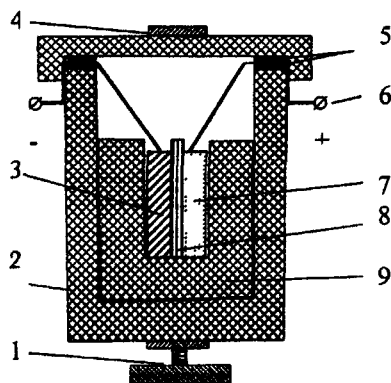


Рис. 1. Схема ячейки для разряда электродов:
1, 4 – стальная трубунина;
2 – корпус из фторопласта;
3 – анод;
5 – резиновые уплотнители;
6 – токоотвод;
7 – катод;
8 – сепаратор;
9 – вкладыш из фторопласта

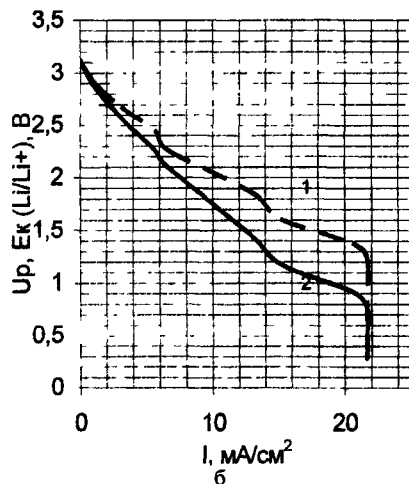
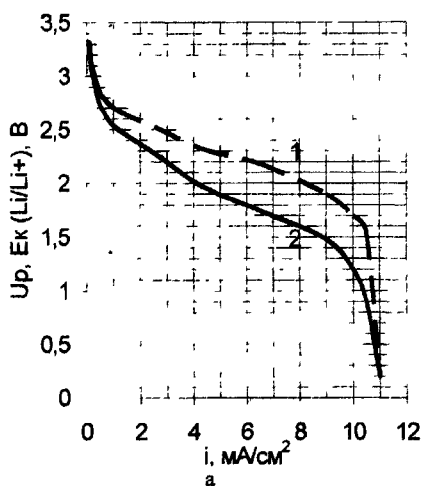


Рис. 2. Зависимость потенциала катода (Ек) (1) и разрядного напряжения (2) для ячейки системы $\text{Li}/(\text{CFx})_n$ от плотности тока: перед разрядом (а); после снятия 30 % емкости (б)

Разряд ячеек в гальваностатическом режиме на стенде ОЦ-796 проводили рядом токов при нормальных климатических условиях до конечного напряжения 2,0 В, мА/см²: 1,2; 0,5; 0,2; 0,12. Перерыв между переключениями тока составлял 1 сутки. Напряжение фиксировали с помощью вольтметра ЦЦ-304 (погрешность 0,05 %).

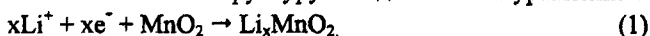
Гальваностатический разряд макета ИТ типа МРЛ-3460 (рулонной конструкции) проводили при 25°C в двух режимах: (1) - током, мА: 150 (36 ч), 100 (20 ч) и 10 (-4°C) до 2,5 В; (2) - током до 2,0 В, мА: 1000, 500, 300, 200, 100, 50. Разряд макета ИТ набивной конструкции проводили при 25°C током, мА: 50, 30, 20, 10 до 2,0 В. Режимы разряда выбирали в соответствии со статистическими данными испытаний серийных ИТ. По результатам испытаний рассчитывали разрядную емкость (Q_p), коэффициент использования катодного реагента (Кисп), мощность (N) в соответствии с общепринятыми методиками. Число параллельных испытаний составляло 3-5 и более. Статистическая обработка экспериментальных данных проводилась по методике малых выборок с использованием коэффициента Стьюдента при доверительной вероятности 0,95.

Глава 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3.1 Исследование электрических и физико-механических характеристик электродов на основе MnO₂

Вольт-амперные зависимости ячеек системы Li/MnO₂ характеризуются достаточно длительным прямолинейным участком как до (рис. 3а), так и после частичного разряда (рис. 3б). При достижении определенного разрядного тока напряжение (U_p) источника резко падает. По наклону прямолинейного участка ВАХ можно констатировать, что наибольшее сопротивление имеют элементы с катодами, содержащими 5 % фторопластового связующего. При содержании фторопластового связующего 1-3 % (рис. 3) поляризация снижается и расширяется интервал допустимых разрядных токов до 24-28 мА/см². Закономерное снижение наклона ВАХ и увеличение мощности ЛИТ с ростом содержания полимерного связующего в составе катода могут быть обусловлены уменьшением контактного сопротивления между частицами активного реагента и углеродной добавки. С увеличением количества связующего до 5 % сопротивление ячейки (R_{вн}) растет, интервал разрядных токов сужается вследствие увеличения экранирующего действия полимерного связующего.

Разряд электрохимических ячеек в гальваностатическом режиме показал, что во всем диапазоне рабочих токов (рис. 4) изменение напряжения во времени имеет вид ниспадающих кривых с нечетко выраженной площадкой. Подобный вид кривых U-τ характерен для процесса образования соединений нестехиометрического состава, что согласуется с представлением о внедрении катионов лития в структуру катода согласно уравнению:



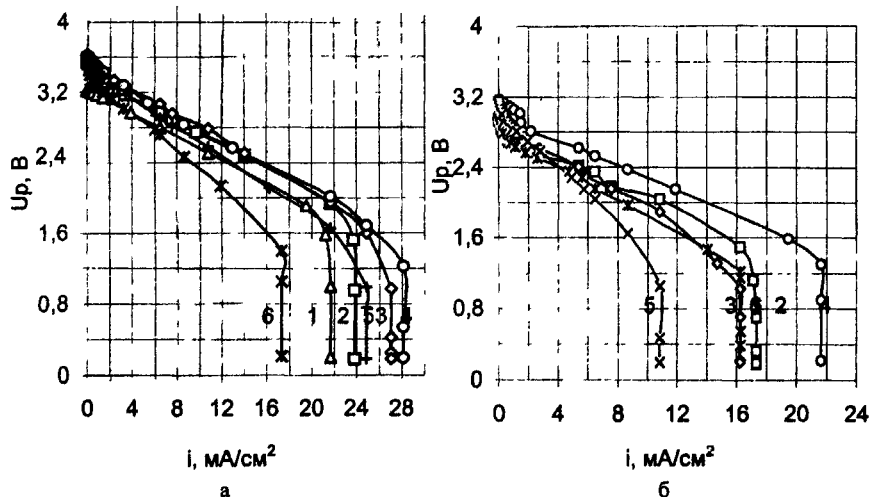


Рис. 3. Вольт-амперные зависимости свежеизготовленных (а) и частично-разряженных (30 %) ячеек Li/LiClO_4 , ПЭГ+ДМЭ/ MnO_2 при содержании фторопласта в составе катода, %: 1-0,5; 2-1; 3-2; 4-3; 5-4; 6-5

По разрядным кривым оценивалась реальная отдаваемая емкость для всего исследованного ряда разрядных токов. Анализ зависимости напряжения от снятой емкости (рис. 5) показал, что наибольшую Q_p (0,95 Ач) отдают катоды с наименьшим содержанием (0,5 %) фторопластового связующего. Таким образом, разрядная емкость оказалась очень чувствительной к увеличению соотношения MnO_2 и фторопласта. Коэффициент использования (Кисп) для катода с содержанием связующего 0,5 % также имеет наибольшее значение и достигает 90 %; для других составов (Кисп) снижается до 78-65 % (рис. 6).

Зависимость $R_{\text{вн}}$ ячеек, рассчитанных по вольтамперным характеристикам, от содержания связующего в составе катода выявляет, что минимальные значения $R_{\text{вн}}$ независимо от степени разряженности регистрируются для ячеек с 3 %-м содержанием Ф-4Д в составе катода (рис. 7).

При малом содержании связующего (1-2) % значительный рост $R_{\text{вн}}$ при разряде ячеек на 60 % и более, по-видимому, обусловлен разрушением каркаса между частицами массы из-за набухания катода за счет процессов интеркалирования (1). В данном случае связующее не обеспечивает необходимой прочности полимерного каркаса. Максимальное содержание связующего (5 %) приводит к наименьшим объемным изменениям электрода, и, как следствие, уменьшению объема, так как объем частиц MnO_2 при интеркаливании катионами лития по-прежнему будет зависеть от разрядной емкости. Снижение пористости катода при разряде закономерно приводит к росту его поляризации, соответственно, к увеличению наклона ВАХ и $R_{\text{вн}}$.

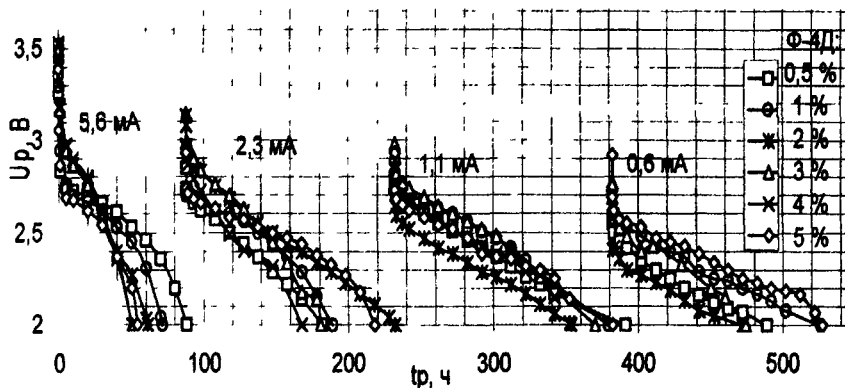


Рис. 4. Гальваностатические кривые U_p - t_p при ступенчатом режиме разряда ЛЭ с различным содержанием связующего в составе MnO_2 -катода

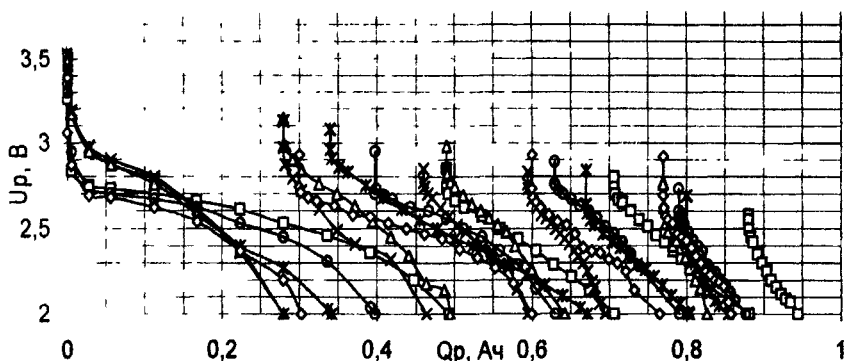


Рис. 5. Зависимость U_p - Q_p при ступенчатом режиме разряда ЛЭ с различным содержанием связующего в составе MnO_2 катода (t_p как на рис. 4)

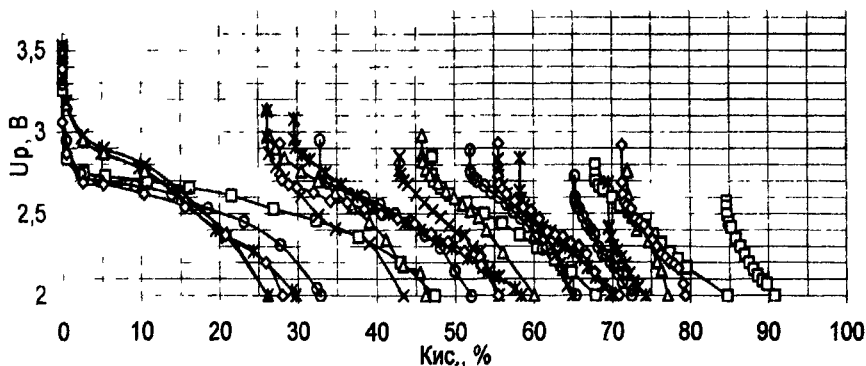


Рис. 6. Зависимость $K_{исп}$ активного материала катода от содержания связующего в его составе (по рис. 5)

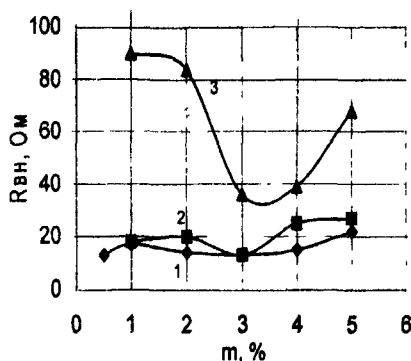


Рис. 7. Зависимость внутреннего сопротивления ячеек от содержания связующего (m) в составе диоксидномарганцевых катодов в процессе разряда: 1 – перед разрядом; 2 – снято 30 % емкости; 3 – снято 60 % емкости

Полученные результаты свидетельствуют о возможности снижения содержания фторопласта в составе диоксидномарганцевого катода до 3 %, что обеспечивает повышенную мощность и емкость ЛИТ на конечных стадиях разряда без снижения других характеристик элемента.

Вместо фторопласта впервые в качестве связующего для изготовления прессованных электродов был применен ТРГ. Пеноподобная разветвленная структура ТРГ позволяет прессованием (прокаткой) закреплять активную массу катода на тококоллекторе с формированием механически прочных электродов. При этом возрастает общее содержание электропроводной добавки, что должно приводить к росту мощности ЛИТ. Действительно, катодные массы без фторопласта, содержащие MnO_2 и 5-10 % ТРГ, имеют наибольшую электропроводность по сравнению с другими составами. Однако ВАХ ячеек с такими катодами имеют больший наклон, чем элементы с электродами на основе фторопласта. Это обусловлено тем, что при прессовании ТРГ уплотняется, перекрывая доступ электролита в объем катода. Введение в состав катода 3 % технического углерода (П-267Э) препятствует чрезмерному уплотнению электрода. ВАХ таких ячеек с бинарной электропроводной добавкой сопоставимы с ВАХ элементов с катодами, выполненными по производственной технологии (рис. 8). Сравнение дериватограмм катодных масс и связующих (Ф-4Д, ТРГ) показывает, что при термообработке электродов ($220\text{ }^{\circ}\text{C}$) ТРГ и катоды на его основе не претерпевают изменений (рис. 9, 10). Фторопласт при этой температуре полимеризуется, способствуя возникновению микропор. В этом случае фторопластовое связующее выполняет также функции структурирующей добавки. Для катодов на основе ТРГ необходим поиск эффективных порообразователей, успех в этом направлении позволит значительно упростить технологию изготовления электродов ЛИТ.

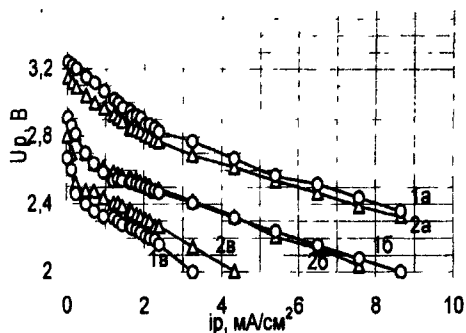


Рис. 8. Вольтамперные зависимости Li/MnO_2 ячеек при содержании в составе катода, % углеродной добавки П-267Э - 5 и фторопласта Ф-4Д - 5 (1); П-267Э - 3 и ТРГ - 7 (2) до разряда (а) и после снятия 40 (б) и 60 % (в) емкости

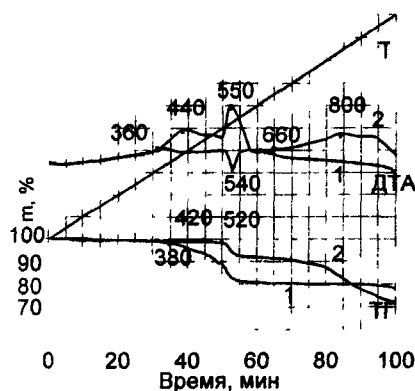


Рис. 9. Дериватограммы образцов активных масс состава, %: 1 - MnO_2 -90, П-267Э-5, фторопласт-5; 2 - MnO_2 -90, П-267Э-3, ТРГ - 7

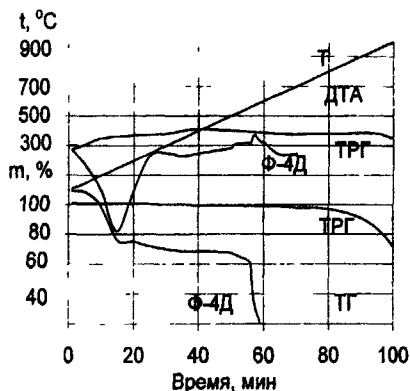
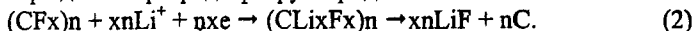


Рис. 10. Дериватограммы ТРГ и фторопласта Ф-4Д

3.2 Конструкционно-технологические особенности $(\text{CF}_x)_n$ катодов и их влияние на разрядные характеристики ЛИТ

Оценка влияния содержания фторопластового связующего в составе катода на основе серийно выпускаемых фторуглеродных волокон (ТУ 044-32-95) по ВАХ ячеек показывает, что во всех случаях разряд электродов приводит к снижению $R_{\text{вн}}$ (рис. 11). Данный факт является экспериментальным подтверждением разряда фторуглерода по схеме:



Образование фазы углерода снижает омическое сопротивление катода и увеличивает мощность ячеек (рис. 11а). Зависимость $R_{\text{вн}}$ ячеек с различным содержанием Ф-4Д в катодах приведена на рис. 12. Как следует из рисунка, при частичном разряде катодов (кр. 2, рис. 12) отмечается 2-3 кратное снижение $R_{\text{вн}}$ за счет образования углерода по реакции (2). Новый подъем $R_{\text{вн}}$ при более глубоком разряде (кр. 3, рис. 12) при содержании в катодах 1-3 % фторопласта вызван разрушением или деформацией поли-

мерного каркаса за счет образования и накопления новой фазы LiF. Объемные изменения катода с содержанием 5-7 % Ф-4Д не приводят к увеличению контактного сопротивления между частицами массы в связи с большей прочностью полимерной матрицы.

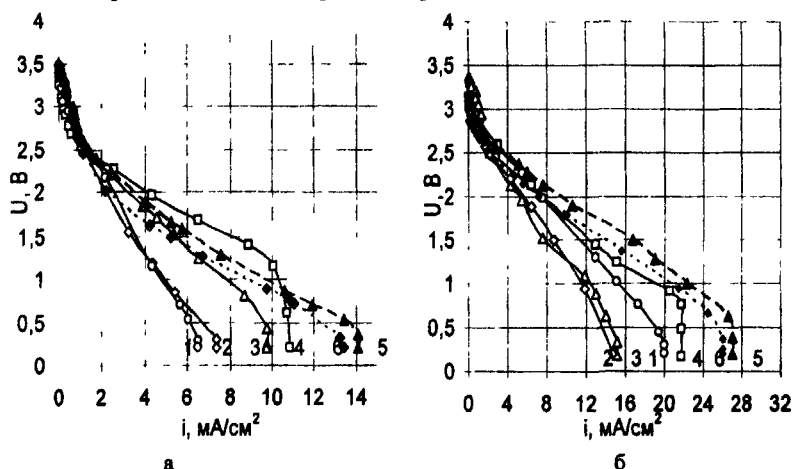


Рис 11. Вольт-амперные зависимости свежизготовленных (а) и частично разряженных (снято 30 % емкости) Li/(CFx)n ячеек при содержании связующего в катоде, %:

1-1; 2-2; 3-3; 4-5; 5-6; 6-7

При ступенчатом режиме разряда до 2,0 В более продолжительное время работы обнаружили ячейки с повышенным содержанием связующего (рис. 13), соответственно обеспечивая наибольшие значения Кисп (таблица). Данный факт, наряду с тем, что катоды с большим содержанием Ф-4Д имеют более низкую плотность (5 % Ф-4Д - 1,5 г/см³, 1% - 1,7 г/см³), свидетельствует о том, что и в данном случае связующее выполняет также функции структурирующей добавки. Повышенное содержание фторопласта помимо необходимой механической прочности, обеспечивает и более высокую пористость катода. Согласно проведенному эксперименту, содержание фторопласта, в составе фторуглеродного катода должно составлять 5-6 %.

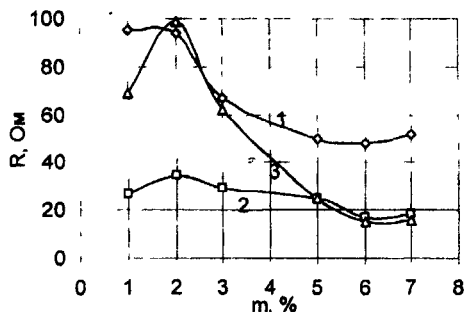


Рис. 12. Зависимость внутреннего сопротивления макетов Li/(CFx)n от содержания связующего (Ф-4Д) в составе катодов, %:

1 - перед разрядом; 2 - снято 30 %; 3 - снято 60 % емкости

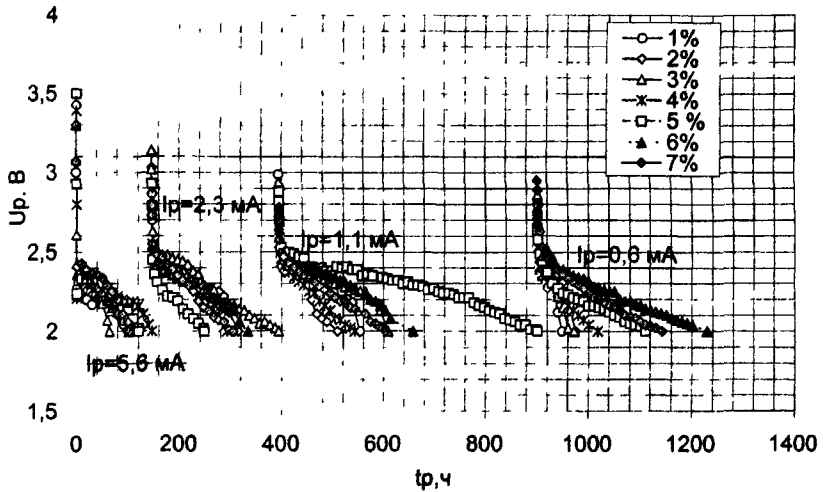


Рис. 13. Зависимость U_p - t_p для $\text{Li}/(\text{CF}_x)_n$ при содержании связующего (1-7) %

Результаты разряда ячеек с фторуглеродными катодами

Содержание Ф-4Д в составе катода, %	1	2	3	5	6	7
Q_p , Ач	1,2	1,12	1,25	1,6	1,4	1,4
Кисп, %	51	49	61	81	72	77

С целью возможного увеличения мощности ЛИТ была предпринята попытка замены технического углерода (П-267Э) в составе фторуглеродного катода (5 % - Ф-4Д; 5 % - углеродного материала), в котором в качестве углеродного материала использовали: ТРГ; ГАК-1; сажу G-234; сажу фуллереновую. Согласно ВАХ и разрядным кривым, альтернативной замены П-267Э обеспечить не удалось (рис. 14, 15). Следует обратить внимание на характеристики ячеек (катодов) с фуллереновой сажой, в наибольшей степени увеличивающих интервал разрядных токов после частичного разряда элементов (рис. 14) и имеющих высокие емкостные показатели (рис. 156). Вероятно, присутствие фуллеренов в составе катода способствует образованию электропроводящих структур с накапливаемой фазой углерода по реакции 2 при разряде.

Для системы $\text{Li}/(\text{CF}_x)_n$ была проведена оценка влияния марки фторуглерода на разрядные характеристики ячеек с катодами, содержащими 5 % Ф-4Д и 5 % П-267Э. В качестве активного реагента использовали фторированные углеродные волокна (2 серийно выпускаемых образца), а также фторированные кокс, ТРГ и сажу (опытные образцы). Для всех фторуглеродов общее содержание фтора составляло (59-61) %. Наиболее стабиль-

ное разрядное напряжение на разрядных кривых обеспечивает фторированный кокс, наивысшие удельные емкости присущи фторуглеродам на основе волокон и кокса.

Таким образом, проведенный комплекс экспериментальных исследований позволяет рекомендовать для дальнейшей проработки фторуглеродный катод на основе фторированных углеродных волокон или кокса, содержащий в своем составе 5 % фторопласта и 5 % технического углерода (П-267Э).

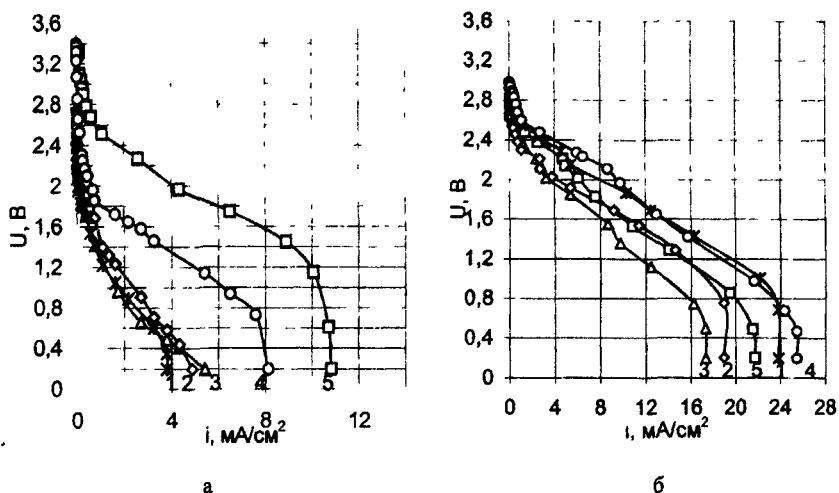
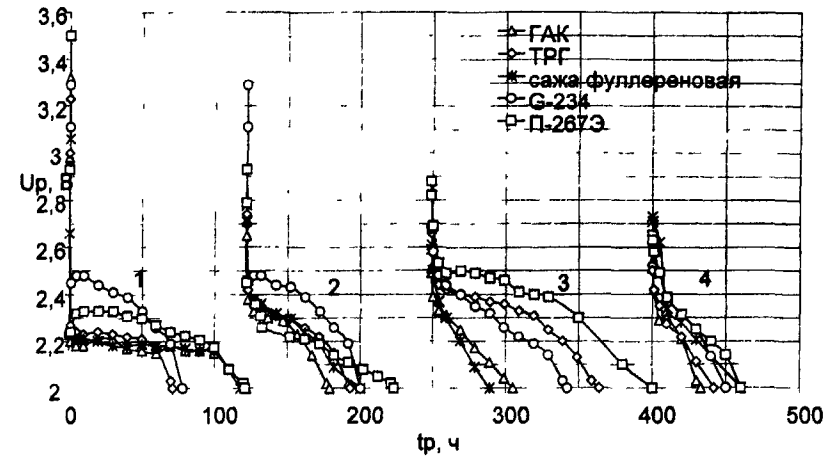


Рис. 14. ВАХ свежизготовленных (а), разряженных на 50 % (б) $\text{Li}(\text{CFx})_n$ ячеек в зависимости от природы углеродной добавки в составе катода: 1-сажа фуллереновая; 2 - ТРГ; 3 - ГАК-1; 4 - углерод технический G-234; 5 - углерод технический П-267Э

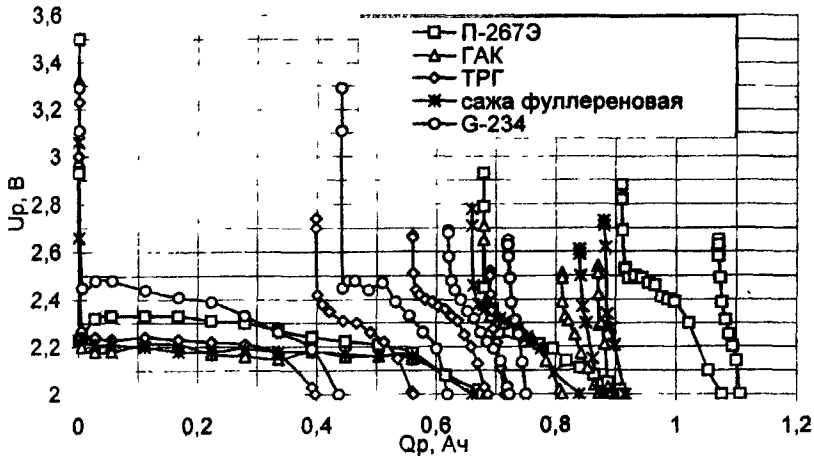
3.3 Макетные испытания

В качестве анода в ячейках использовалась двухслойная напесовка литиевой фольги на просечку из нержавеющей стали. Многочисленные эксперименты выявили высокую надежность такой конструкции электрода. Ее применение вместо литиевой фольги позволяет снизить толщину электрода на ~ 20 % и общую массу лития ~ на 30 %. При использовании такой конструкции в виде рулонного электрода в габаритах источника 3460 дополнительно освобождается объем 3,4 см³. Его заполнение за счет пропорционального удлинения электродов позволяет повысить мощность и емкость элемента, что подтверждено макетными испытаниями (рис. 16).

Проведенная модернизация (МРЛ-3460-М) за счет уменьшения содержания лития (< 5 г) увеличивает степень взрывопожаробезопасности ЛИТ и расширяет области его применения.



а



б

Рис. 15 Влияние природы углеродной добавки на ход разрядных кривых U_p - t_p (а), U_p - Q_p (б), mA/cm^2 : 1-5,6; 2-2,3; 3-1,1; 4-0,6

С учетом возросших потребностей в маломощных ЛИТ повышенной емкости становится актуальной разработка цилиндрических ЛИТ набивной конструкции. Для оценки изменения электрических характеристик были выполнены макеты ЛИТ (МРЛ-3460Н) с центрально расположенным пресованным катодом из MnO_2 с различным содержанием фторопласта 3 и 5 %. Результаты макетных испытаний приведены на диаграмме (рис. 16).

Как следует из рисунка, при значительном падении мощности элемента удастся увеличить емкость источника почти на 30 %. Применение

разработанных составов фторуглеродного катода в виде прессованных электродов в цилиндрических элементах тех же габаритов (ФУЛ-3460Н) обеспечивает увеличение емкости до 19 Ач, то есть на 70 % по сравнению с МРЛ-3460 с рулонными электродами.

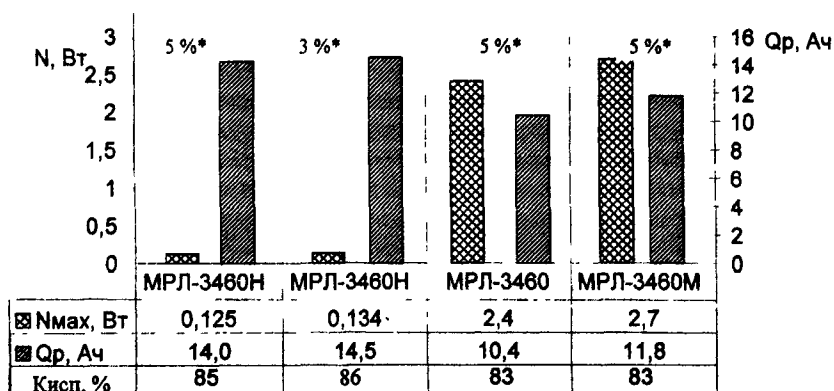


Рис. 16. Диаграмма характеристик диоксидномарганцевых элементов набивного и рулонного типа (* - содержание фторопласта)

Выполненный комплекс исследований представляет интерес и для разработки литиевых элементов медицинского назначения. Предварительные испытания макетов в габаритах иодно - литиевого элемента ИЛ-2А (45х22х8,4) показали перспективность использования катодной массы на основе фторуглеродных волокон. В настоящее время проводятся полномасштабные испытания макетов.

В целом результаты диссертационной работы имеют важное значение для расширения ассортимента изделий, выпускаемых ОАО «Литий-элемент» (г. Саратов).

Выводы

1. Изучено влияние содержания фторопластового связующего в катодных массах на основе диоксида марганца и фторуглерода на разрядные характеристики ЛИТ, предложены составы для существующей технологии, позволяющие изготавливать прессованные и рулонные электроды.

2. Комплексом экспериментальных исследований впервые установлено, что фторопласт, вводимый в качестве связующего в диоксидномарганцевый и фторуглеродный катоды, выполняет функции структурирующей добавки, увеличивая микропористость электродов при термообработке.

3. Впервые показана возможность применения терморасширенного графита в составе диоксидномарганцевого катода в качестве связующего и

электропроводной добавки. Полученные результаты являются перспективными для создания ЛИТ с твердофазными катодами повышенной мощности.

4. Выявлено влияние различных углеродных добавок и марок фторуглерода на разрядные характеристики ЛИТ, установлено, что максимальное стабильное напряжение при разряде с наибольшим коэффициентом использования обеспечивают фторированные углеродные волокна и кокс в сочетании с техническим углеродом (П-267Э).

5. Проведением макетных испытаний получены новые сравнительные данные по электрическим характеристикам ЛИТ с катодами на основе MnO_2 и $(\text{CF}_x)_n$ рулонной и набивной конструкции, позволяющих аргументированно решать вопрос обеспечения оптимальных мощностных или емкостных характеристик.

6. Разработанные конструкционно-технологические решения позволяют производить отечественные ЛИТ на уровне мировых стандартов с более высокими экономическими показателями.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Куренкова М. Ю. Фторуглеродные катоды для литиевых элементов / М. Ю. Куренкова [и др.] // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. 2005. Т. 48, № 9. С. 19-22.

2. Куренкова М. Ю. Композиты для твердофазных катодов литиевых элементов / М. Ю. Куренкова [и др.] // Изв. вузов. Сев. – Кавк. регион. Техн. науки. Спецвыпуск. 2005. С.107-111.

3. Куренкова М. Ю. Критерии выбора электропроводной добавки и связующего в активную массу положительных электродов литиевых источников тока на основе MnO_2 и $(\text{CF}_x)_n$ / М. Ю. Куренкова, К. Р. Касимов, Е. С. Гусева // Актуальные проблемы электрохимической технологии: сб. науч. тр. Саратов: СГТУ, 2005. С. 204-206.

4. Куренкова М. Ю. О возможности применения терморасширенного графита в электродах литиевых источников тока / М. Ю. Куренкова [и др.] // Актуальные проблемы электрохимической технологии: сб. науч. тр. Саратов: СГТУ, 2005. С.168-174.

5. Куренкова М. Ю. Фторуглеродные катоды для литиевых источников тока / М. Ю. Куренкова [и др.] // Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики: материалы VI Междунар. конф. Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 2005. С. 218-220.

6. Куренкова М. Ю. Модифицирование MnO_2 электрода фуллереном C_{60} / М. Ю. Куренкова [и др.] // Актуальные проблемы электрохимической технологии: сб. науч. тр. Саратов: СГТУ, 2005. С. 149-153.

7. Влияние третьего компонента на анодное растворение лития из LiNdAl – электрода / С. С. Попова, И. Ю. Гоц, М. Ю. Куренкова, Д. Зобков // Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики: материалы VI Междунар. конф. Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 2005. С. 501-502.

8. Куренкова М. Ю. Диоксидномарганцевый катод с терморасширенным графитом для ЛИТ / М. Ю. Куренкова [и др.] // Приоритетные направления в развитии химических источников тока: материалы III Междунар. симпозиума. Иваново-Плес: ИГХТУ, 2004. С. 23-26.

9. Куренкова М. Ю. Положительный электрод ЛИТ с добавкой терморасширенного графита / М.Ю. Куренкова [и др.] // Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология: материалы III Междунар. конф. М: Изд-во Моск. ун-та, 2004. С. 149.

10. Елькова (Куренкова) М. Ю. Импедансметрия Al электродов, модифицированных РЗЭ, магнием и литием / И. Ю. Коненцова, М. Ю. Елькова, С. С. Попова // Актуальные проблемы электрохимической технологии: сб. статей молодых ученых. Саратов: СГТУ, 2000. С. 37-45.

Куренкова Марина Юрьевна

**ВЛИЯНИЕ КОНСТРУКЦИОННО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ
ПАРАМЕТРОВ НА РАЗРЯДНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
ЛИТИЕВЫХ ЭЛЕМЕНТОВ**

Автореферат

Корректор Л.А. Скворцова

Лицензия ИД № 06268 от 14.11.01

Подписано в печать 10.10.05

Формат 60×84 1/16

Бум. тип. Усл.-печ.л. 1,0

Уч.-изд.л. 1,0

Тираж 100 экз. Заказ 354

Бесплатно

Саратовский государственный технический университет
410054 г. Саратов, ул. Политехническая, 77

№ 2 0 5 3 6

РНБ Русский фонд

2006-4

20606