

УДК 620.9.93

PACS numbers: 82.47.Cb, 82.45 Fk

Cu₄Bi₅S₁₀ ЯК КАТОДНИЙ МАТЕРІАЛ ЛІТІЄВИХ ДЖЕРЕЛ СТРУМУ

О. Дудяк

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

Представлені результати дослідження Cu₄Bi₅S₁₀ як активної катодної речовини 1,5 В первинних елементів з літійовим анодом. Для джерел живлення типорозміру “2325” з 1 М LiBF₄ в γ-бутиролактоні як електроліт визначено параметри при розряді струмами різної густини. Отримана ємність джерел струму при навантаженні 1 мА становить ~305 мА·год. Значення ємності, яке елемент віддає при розряді струмом 0,1 мА, становить ~370 мА·год. Ці дані свідчать про реальні практичні перспективи вивченої електрохімічної системи

Ключові слова: літійове джерело струму, катодний матеріал, мідно-вісмутувий сульфід, питома ємність.

Розвиток нових технологій і сучасних напрямів техніки ставить підвищені вимоги до використовуваних джерел струму. Маючи відносно високі енергетичні параметри, широкий температурний діапазон працездатності (-40–+60⁰С), тривалим терміном зберігання (≥10 років), літійові елементи вигідно відрізняються від традиційних хімічних джерел струму і широко використовуються в побуті та спеціальній техніці. Нині для літійових джерел струму запропоновано велику кількість активних катодних речовин [1, 2]. Однак саме недоліки позитивних електродів не дають змоги реалізувати величезний потенціал літійового аноду, обмежуючи експлуатаційні параметри батарей. Тому актуальним є пошук нових катодних матеріалів для них.

З досить обмеженого класу півторавольтових первинних джерел струму з літійовим анодом найкращими є доведені до стадії промислового виробництва електрохімічні системи Li-дисульфиду заліза FeS₂ та Li-оксиду міді CuO. Основними недоліками цих елементів є низькі допустимі розрядні струми та висока ціна активного катодного матеріалу. Цих негативних характеристик значною мірою позбавлена електрохімічна пара Li/CuBiSe₂ [3], що є найбільш близькою до запропонованого рішення. Висока електронна провідність мідно-вісмутувового селеніду CuBiSe₂ ($\sigma \geq 1 \cdot 10^4 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$), відносно проста та дешева технологія його одержання дали змогу підвищити потужнісні параметри та знизити ціну відповідних 1,5 В літійових елементів. Та незважаючи на такі переваги, ці первинні джерела струму все ж мають низку недоліків: невисоку

розрядну ємність у разі значних навантажень, невисокий рівень питомої вагової ємності активного катодного матеріалу.

Метою статті є дослідження експлуатаційних характеристик джерел струму з позитивним електродом на основі $\text{Cu}_4\text{Bi}_5\text{S}_{10}$ і з'ясування перспективи використання нового матеріалу як катоду літєвих батарей.

Об'єктом дослідження в статті є гальванічна пара $\text{Li}/\text{Cu}_4\text{Bi}_5\text{S}_{10}$. Катодний матеріал $\text{Cu}_4\text{Bi}_5\text{S}_{10}$ одержували шляхом двохетапного синтезу. Синтез проводили в запаяних та вакуумованих до залишкового тиску $\sim 10^{-5}$ мм рт. ст. кварцових ампулах. Спочатку відбувалося сплавлення стехіометричної кількості металічних компонент за температури $(1050 \pm 10)^\circ\text{C}$ протягом 3–4 год. Згодом до сплаву додавали стехіометричну кількість сірки, ампулу з реагентами поступово (зі швидкістю 10 град/год) нагрівали до температури $(800 \pm 10)^\circ\text{C}$ та витримували при ній 2–3 год.

Експерименти виконували для дискових елементів стандартного типорозміру “2325” ($\varnothing 23$ мм, $h 2,5$ мм). Катоди для них виготовляли за порошковою технологією. Після механічного подрібнення матеріал обробляли в кульковому млині “Санд” з метою отримання дрібнодисперсного ($d \leq 75$ мкм) порошку. Дискподібні електроди діаметром 19,5 та висотою $\sim 1,15$ мм формували за кімнатної температури у спеціальній прес-формі під тиском $\sim 10^3$ кг/см². При цьому механічну міцність таблеток забезпечували використанням в'язучої речовини. Для ефективного використання $\text{Cu}_4\text{Bi}_5\text{S}_{10}$, протікання струмотворної реакції у всьому об'ємі, до катодної суміші додавали також випарувач. Після термообробки у вакуумі за температури 220°C протягом двох годин формувалася пориста структура електрода з відносним об'ємом пор близько 20%. Як електролітну систему використовували одномолярний розчин тетрафторборату літію LiBF_4 в γ -бутиролактоні, а як сепаратор – нетканий поліпропілен. Для отримання анода зі смуги металічного літію завтовшки 0,80 мм за допомогою спеціального висічення вирізали диски діаметром 18 мм.

Експлуатаційні характеристики визначали при розряді постійним струмом різної густини до кінцевої напруги 1,0 В.

Типові розрядні криві системи $\text{Li}/\text{Cu}_4\text{Bi}_5\text{S}_{10}$ при розряді постійним струмом різної густини і кімнатній температурі показано на рис. 1, а результати для декількох елементів узагальнено в табл. 1.

Таблиця 1

Розрядні параметри елементів $\text{Li}/\text{Cu}_4\text{Bi}_5\text{S}_{10}$ типорозміру “2325”

№ з/п	Номер елемента	Вага активного матеріалу, г	Розрядний струм, мА	Ємність, мА·год	Енергія, мВт·год
1	115	1,032	2	228,4	342,6
2	101	1,032	1	307	446
3	125	1,032	1	303,4	454
4	103	1,032	0,3	330,7	534,2
5	197	1,032	0,1	371,5	540

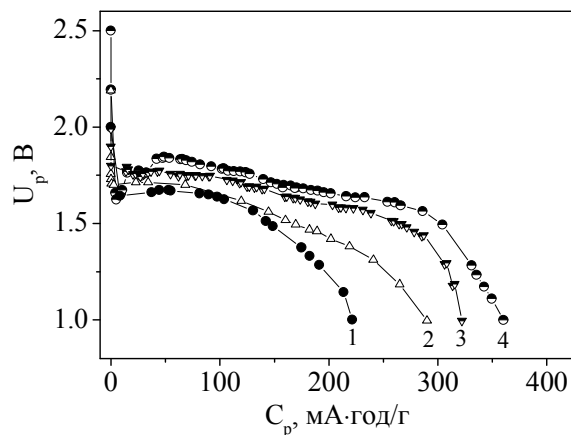


Рис. 1. Розрядні характеристики літійового джерела струму Li/Cu₄Bi₅S₁₀ типорозміру “2325”: 1 – 2 мА; 2 – 1 мА; 3 – 0,3 мА; 4 – 0,1 мА

Отримана ємність джерел струму при навантаженні 1 мА становить ~305 мА·год, максимальне значення ємності елемент віддає у розряді струмом 0,1 мА—~370 мА·год. Тобто за номінальної напруги 1,5 В експериментально отримана енергія становить ~540 мВт·год, що з урахуванням об’єму елемента відповідає об’ємній енергії ~520 Вт·год/дм³. Оскільки вага активного катодного матеріалу дорівнює 1,032 г, то для експериментальної питомої вагової енергії маємо значення ~523 Вт·год/кг.

Питомі експлуатаційні параметри джерел струму залежать від їх типорозміру, конструкції, технології виготовлення, режиму розряду, що своєю чергою визначається областю конкретного практичного застосування. Найбільш близькою до системи Li/Cu₄Bi₅S₁₀ є електрохімічна пара Li/CuBiSe₂. Порівнюючи їх експериментальні характеристики, визначено, що джерело струму Li/Cu₄Bi₅S₁₀ володіє на 25–35% вищим значенням розрядної ємності за максимального (1 мА) струму розряду (рис. 2), більшим значенням питомої вагової ємності катодного матеріалу (табл. 2). Це означає, що Cu₄Bi₅S₁₀ як активна речовина літійових джерел живлення має кращі характеристики, ніж згадані аналоги.

Таблиця 2

Розрядні характеристики 1,5 В літійових джерел струму типорозміру “2325”

Електрохімічна система	Вага активного матеріалу, г	Кінцева напруга розряду, В	Розрядний струм, мА	Розрядна ємність, мА·год	Питома вагова розрядна ємність, мА·год/г
Li-CuBiSe ₂	1,204	1,0	1,0	230–240	191–199
			0,1	355–370	295–307
Li- Cu ₄ Bi ₅ S ₁₀	1,032	1,0	1,0	300–310	291–300
			0,1	360–380	349–368

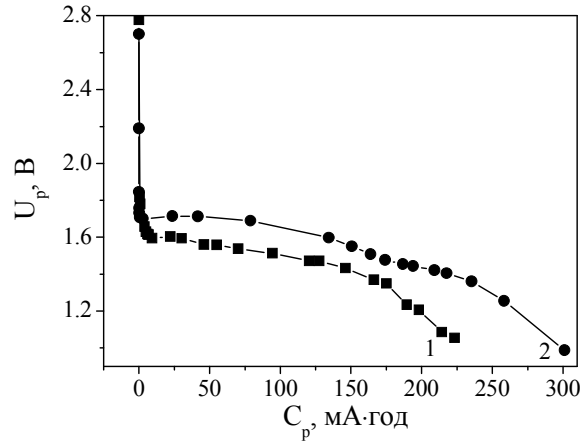


Рис. 2. Розрядні характеристики літійових джерел струму при навантаженні 1 мА:
1 – Li/CuBiSe₂; 2 – Li/Cu₄Bi₅S₁₀

З метою оцінення перспективи практичного використання важливим моментом є також потовщення елементів у процесі розряду. Такий процес визначають взаємодією літію з компонентами електроліту та катодної маси і його не можна уникнути, лише мінімізувати. Раніше вивчені такого ж типорозміру півторавольтові джерела струму з активними катодними матеріалами на основі шаруватих селенідів вісмуту Bi₂Se₃, Bi₂Se₃<1 мас.% Cu, мідновісмутового селеніду CuBiSe₂ та 1 М розчином LiBF₄ як електроліт [4–6] характеризувалися значною товщиною в кінці розряду (3,1–3,3 мм). Для дослідженої електрохімічної системи виявлено незначне набухання і кінцева товщина елемента становила ~2,9 мм.

Представлені результати дослідження системи Li/Cu₄Bi₅S₁₀ свідчать що, маючи високе значення розрядної ємності у разі великих навантажень, а також підвищене значення питомої вагової ємності, ця система є перспективним 1,5 В літійовим джерелом струму. Подальше підвищення її питомих ємнісних та енергетичних параметрів пов'язане з оптимізацією синтезу Cu₄Bi₅S₁₀, електролітного розчину, технологій компактування електродів та виготовлення елементів.

1. Кедринский И.А., Дмитренко В.Е., Грудянов И.И. Литиевые источники тока. – М.: Энергоатом издат, 1992. 240 с.
2. Скундин А., Нижниковский Е. Литиевые первичные элементы // Электронные компоненты. 2001. Вип. 4. С. 27–31
3. Заслонкін А.В., Ковалюк З.Д., Мінтянський І.В. та ін. Літійовий елемент. Патент України №45130 А. 2002.
4. Заслонкін А.В., Ковалюк З.Д., Мінтянський І.В. та ін. Катодні матеріали для літійових джерел струму на основі шаруватого селеніду вісмуту // Наук. вісн. Чернівецького ун-ту. 2000. Вип. 86. С. 92–94.

5. Заслонкін А.В., Ковалюк З.Д., Мінтянський І.В. та ін. Вплив міді на властивості селеніду вісмуту як катодного матеріалу літєвих елементів // Вісн. Львів. ун-ту. 2002. Вип. 42. С. 126–129.
6. Ковалюк З.Д., Мінтянський І.В., Савицький П.І. та ін. Гальванічний елемент. Патент України № 46137 С. 2002.

Cu₄Bi₅S₁₀ AS CATHODE MATERIAL FOR LITHIUM POWER SOURCES

O. Dudyak

*Chernivtsi Department of the Institute for Problems of Materials Science of NASU
Iryna Vilde St. 5, UA-58001 Chernivtsi, Ukraine
e-mail: chimsp@unicom.cv.ua*

The results of Cu₄Bi₅S₁₀ investigations as a cathode material for 1.5 V primary elements with lithium anode have been examined. Constant discharge parameters for “2325” batteries with 1 M LiBF₄ in γ -butyrolactone as electrolyte are established at different current density. The obtained capacity power sources is ~305 mA·h at loading of 1 mA. The capacity value of element at current discharging as 0.1 mA is 370 mA·h. These data testify to real practical perspectives of investigated electrochemical system.

Key words: lithium power source, cathode material, copper-bismuth sulfide, specific capacity.

Стаття надійшла до редколегії 17.05.2006

Прийнята до друку 09.06.2008