

УДК 541.135.5

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПОИАНИЛИНОВОГО КАТОДА ВО ВТОРИЧНЫХ ХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКАХ ТОКА

Б.И.Байрачный, А.В.Васильченко, Л.В.Ляшок,
Т.В.Орехова, Т.Ф.Байкова

АННОТАЦИЯ

Предложен обобщенный подход к разработке полианилиновых аккумуляторов различных конструкций цинковой и литиевой систем. Показана возможность изготовления полианилиновых аккумуляторов на базе существующих технологических процессов.

ВВЕДЕНИЕ

Применению полианилина (ПАн) в химических источниках тока (ХИТ) посвящено много работ: например, в [1, 2, 3, 4] исследованы системы Zn/ПАн, Li/ПАн в различном конструкционном оформлении и доказано, что оптимизация режимов электрохимического синтеза с последующей специальной обработкой полианилиновых электродов обеспечивает получение ХИТ с высокими удельными характеристиками. Однако, некоторые проблемы, связанные с технологическими аспектами изготовления полианилиновых электродов остаются актуальными. Основной вопрос, требующий ответа – способ получения и использования полианилинового электрода, обеспечивающий наиболее эффективное его применение как по удельным характеристикам, так и по технологичности.

Хорошим примером для изучения поведения ПАн в циклируемых ХИТ может служить система Zn/ПАн, т.к. полученные технические решения можно распространить, в общих чертах, и на литиевую систему. В данной работе на этой основе предлагается обобщенный подход к разработке полианилиновых аккумуляторов различных конструкций.

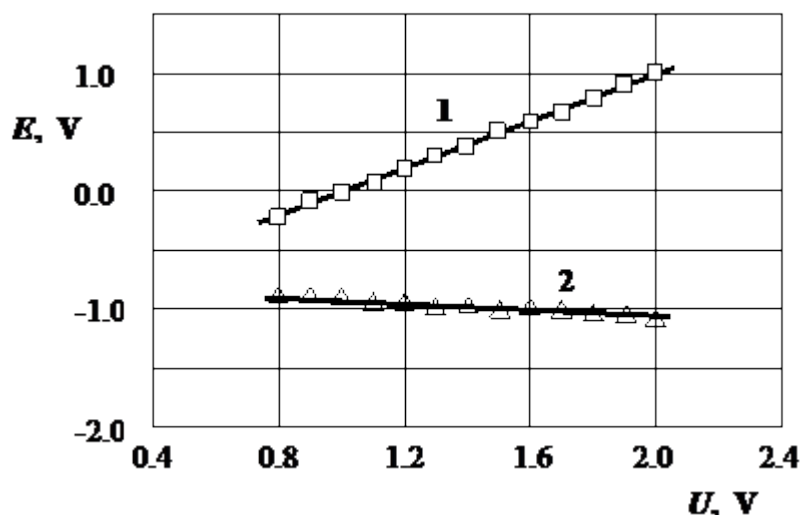
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования технологических особенностей использования ПАн в ХИТ его осаждали на графитовом стержне площадью 8 см² в режиме, описанном в [5], варьируя время синтеза и условия сушки.

Перед сушкой пленку ПАН промывали в дистиллированной воде. Для работы использовались реактивы марки "хч" и анилин, перегнанный в вакууме.

Модель ХИТ собирали в габаритах элемента "316" (далее "ПЦ-316"). Отрицательным электродом служил цинковый корпус, электролитом – водный раствор 5% $ZnCl_2$ и 7% NH_4Cl , а сепаратором – нетканый полипропилен. Сборка герметизировалась парафином. Зарядно-разрядные циклы проводили постоянным током при комнатной температуре.

Измерения, осуществленные по 3-электродной схеме при разомкнутой цепи с хлорсеребряным электродом сравнения показали, что ЭДС элемента ПЦ-316, заряжаемого до различных напряжений, определяется, в основном, полианилиновым электродом (см. рис. 1).



**Рисунок 1 – Зависимость потенциалов электродов системы Zn/ПАН,С с соевым электролитом от напряжения на ячейке.
1. ПАН на графитовой подложке. 2. Цинк.**

На изготовленном макете оказалось удобным проследить за влиянием некоторых технологических параметров изготовления полианилинового электрода на его эксплуатационные характеристики. Графики этих зависимостей изображены на рис. 2. Видно, что с увеличением толщины слоя ПАН (которая отражается на графике значением массы) удельная емкость и кулоновская эффективность макета ПЦ-316 линейно снижаются, причем, удельная емкость, упав до величины $6...8 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ стабилизируется. Эти характеристики выявлены для ПАН, просушенного после синтеза на воздухе при температуре не более $35 \text{ }^\circ\text{C}$. Если же поднять температуру сушки до $120 \text{ }^\circ\text{C}$, графики удельной емкости и кулоновской эффективности, не изменяя наклона, перемещаются значительно выше. Еще больше повысить эксплуатационные характеристики позволяет сушка в вакууме.

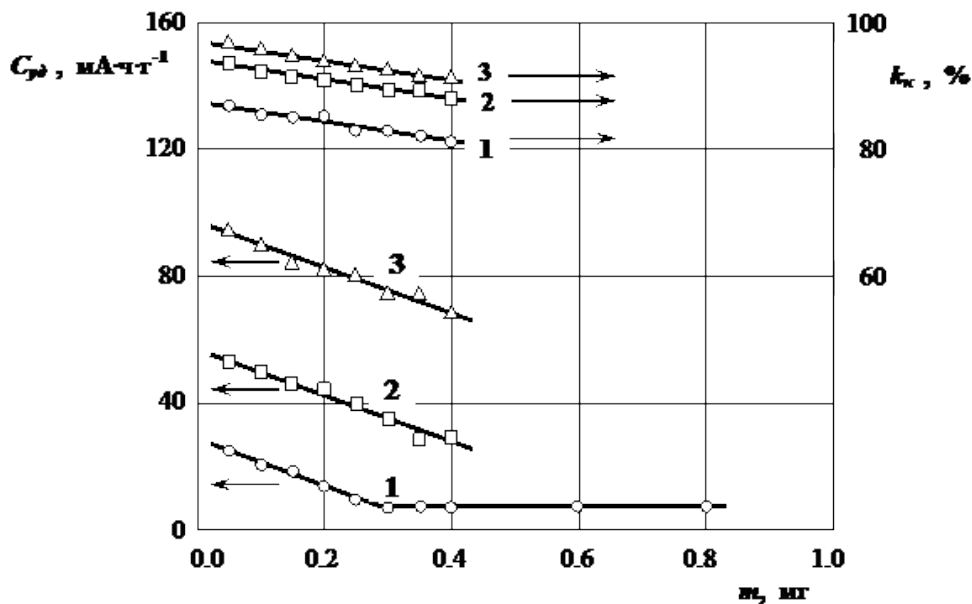


Рисунок 2 – Влияние массы ПАН и условий сушки на емкость и кулоновскую эффективность макета ПЦ-316.
Сушка при температуре (°C): 1 - 35; 2 - 120; 3 - 90, в вакууме

Причина снижения удельной емкости при утолщении слоя ПАН состоит, видимо, в омических потерях. Объяснить влияние температуры сушки труднее. Можно только предположить, что в данном случае мы столкнулись с проявлением эффекта набухания ПАН, описанного в [6, 7]. Быстрая просушка фиксирует структуру набухшего ПАН и в дальнейшем в таком материале легче протекает допирование, обуславливая прирост удельной емкости.

Зарядно-разрядные испытания ХИТ ПЦ-316 показали, что данный элемент может довольно быстро перезаряжаться и работать при пологой характеристике разряда со средним напряжением (1.0...1.1) В и кулоновской эффективностью (75...95) %, отдавая удельную емкость по полианилиновому электроду до 70 mA·h·g⁻¹ (см. рис. 3).

На рис. 4 отслежено влияние сверхзаряда на энергетическую эффективность работы элемента. Для циклов, в которых максимальное напряжение заряда превышало 1.8 В, заметно резкое падение кулоновской и энергетической эффективности, что связано с необратимыми изменениями в ПАН при переокислении. Действительно, при переокислении ПАН до полифенилнитрения возникает вероятность доокисления последнего в среде кислого солевого раствора до гидрохинона и последующего разрыва полимерных звеньев.

Элемент ПЦ-316 подвергался длительному циклированию с контролем максимального напряжения заряда до 1.5 В и разряда до 0.5 В током 8 мА. Для компенсации падения емкости через каждые 100 циклов проводился полный заряд до номинальной емкости. При этом

зависимость энергетической эффективности от количества циклов на рис. 4 показывает, что в течение 150...200 циклов емкость и эффективность снижаются незначительно и только начиная с 200 цикла усиливается их спад. Циклирование в более щадящих условиях, когда заряд и разряд осуществлялись по 30 мин. (т.е. расходовалось приблизительно 50 % емкости) показало, что в таком режиме элемент ПЦ-316 вполне способен выдержать работу в течение 1000 циклов без катастрофического ухудшения параметров.

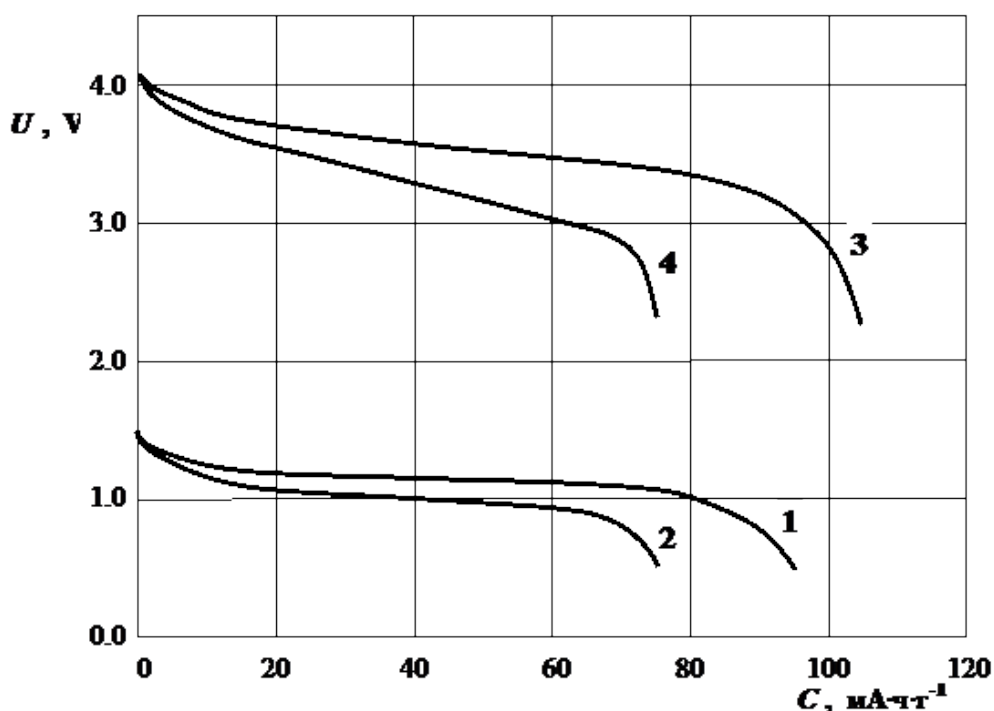


Рисунок 3 – Разрядные характеристики макетов ХИТ при токе 0.2 мА:
 1. ПЦ-316 2. ПЦ-32 3. "Блик-ПЛ" 4. ПЛ-2325.

Изготовление электрода ХИТ из порошка в виде спрессованной таблетки очень технологично, однако в случае с ПАН возникают трудности, связанные в основном с двумя проблемами:

- 1) собственное электросопротивление ПАН все же довольно высокое, и попытка увеличить активную массу таблетки за счет увеличения ее толщины приводит к повышению внутреннего сопротивления ХИТ;
- 2) значительная пластичность ПАН обуславливает эффект "запрессовывания" пор при формировании таблетки под высоким давлением, и она плохо пропитывается электролитом (эта особенность также отмечена в [6]). Поэтому при попытке заряда-разряда ХИТ в таком электроде работает только его поверхность, что выражается на графике большим скачком напряжения.

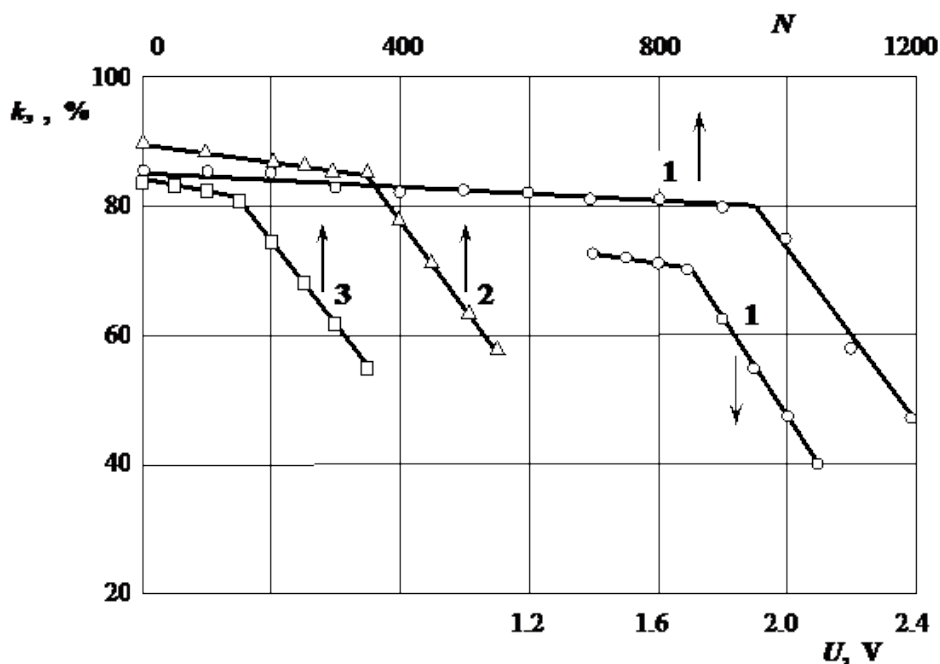


Рисунок 3 – Влияние сверхзаряда и циклирования на энергетическую эффективность работы макетов ХИТ.
Макеты ХИТ: 1 - ПЦ-316; 2 - "Блик-ПЛ"; 3 - ПЛ-2325

ПАН-электрод для модели дискового элемента изготавливали прессованием таблетки по особой методике, обеспечивающей гарантированную пористость, из смесей порошков ПАН, графита и сажи в габаритах таблеточного катода элемента СЦ-32. Испытания модели (далее "ПЦ-32") проводили с водным электролитом состава 5% $ZnCl_2$ + 7% NH_4Cl + 2% $CaCl_2$ в специальной ячейке с цинковым противоэлектродом при комнатной температуре.

Разрядная кривая макета ПЦ-32 показана на рис. 3. Она, как видно, аналогична кривой для элемента ПЦ-316, отличаясь лишь несколько большим начальным падением напряжения, что объясняется повышенным внутренним сопротивлением, обусловленным диффузионными затруднениями для ионов электролита в порах катодной таблетки. Остальные характеристики элемента ПЦ-32 практически ничем не отличаются от рассмотренных выше характеристик модели ПЦ-316.

Таким образом, разработанные способы изготовления полианилиновых электродов позволяют создать аккумулятор системы Zn/ПАН с водным солевым электролитом, работающим в диапазоне напряжений (0.8...1.5) В с удельной емкостью по полианилину (50...70) $mA \cdot h \cdot g^{-1}$, выдерживающий до 1000 зарядно-разрядных циклов с кулоновской эффективностью (70... 90) %, т.е. без существенного ухудшения электрических характеристик при условии исключения избыточного заряжения.

Работоспособность полианилинового электрода дискового и рулонного исполнения изучалась, также, на примере системы Li/ПАН в растворе 1М LiClO₄ в пропиленкарбонате. Таблеточный электрод диаметром 25 мм и толщиной 1.3 мм для макета ХИТ изготавливали по методике, разработанной для цинковой системы. Электрод для рулонного макета ХИТ с общей площадью приблизительно 8 см² изготавливали осаждением пленки ПАН на подложке из графитизированного бутилкаучука по режиму, отработанному для стержневого электрода, и помещали в сепаратор из нетканого полипропилена. Дисковый макет собирали в габаритах элемента МЛ-2325 (далее обозначен "ПЛ-2325"), а рулонный – в габаритах элемента "Блик-1" (далее "Блик-ПЛ"). Все детали макетов представляли собой серийные комплектующие. Сборка макетов, заполнение их электролитом и герметизация производились в атмосфере сухого воздуха в соответствии с используемыми технологическими процессами.

На рис. 3 и 4 представлены разрядные кривые макетов ХИТ ПЛ-2325 и "Блик-ПЛ" и зависимость их энергетической эффективности от наработки. Предельный диапазон рабочих напряжений таких макетов (2.8...4.1) В, но оптимальным является (2.8...3.6) В, т.к. при зарядах до больших значений возможна деградация электролита и ПАН и, как следствие, снижение рабочих характеристик. Результаты испытаний макетов при заряде и разряде токами 0.2 и 1.0 мА показаны в таблице.

Таблица – Характеристики дискового ("ПЛ-2325") и рулонного ("Блик-ПЛ") макетов вторичных литиевых ХИТ

		Дисковый ХИТ "ПЛ-2325"		Рулонный ХИТ "Блик-ПЛ"	
		0.2 мА	1.0 мА	0.2 мА	1.0 мА
1	Удельная емкость, мА·ч·г ⁻¹	80	60	108	84
2	Кулоновская эффективность, %	95	94	97	96
3	Энергетическая эффективность, %	85	82	89	87
4	Ресурс (при разряде до 50%), циклов	250	170	400	400

Сравнительно небольшая емкость макетов литиевых ХИТ в данном случае может быть обусловлена наличием загрязнений в анодном материале и недостаточным обезвоживанием электролита, но эти замечания в принципе устранимы. Уменьшение числа зарядно-разрядных циклов макетов литиевых ХИТ по-сравнению с цинковой системой объясняется пассивацией литиевого электрода, но ресурс можно увеличить в 2-3 раза за счет применения электрода на основе

литиевых сплавов (согласно сообщению [8]), а емкость можно повысить, используя более прогрессивные конструкционные материалы.

ВЫВОДЫ

1. На базе существующих технологических процессов существует возможность создания аккумуляторов систем Zn/ПАН и Li/ПАН.

2. Технические решения, полученные при разработке методов изготовления полианилиновых электродов для вторичных ХИТ цинковой системы, удастся применить для производства дискового и рулонного аккумуляторов системы Li/ПАН, что подтверждает эффективность выбранного подхода к разработке полианилиновых аккумуляторов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Trinidad F., Montemayor M.C., Fatas F. // J.Electrochem.Soc. 1991. V. 138. P. 3186-3189.
2. Genies E., Hany P. //Synth. Metals. 1989. V. 28. N 1/2. P. 647-654.
3. Li Ch., Zhang B., Wang B. // Int. Litium Batteries, 6th Meet., Munster, Extend. Abstr. and Program. 1992. P. 388-390.
4. Osaka T., Nakajima T., Shiota K., Momma T. // J.Electrochem.Soc. 1989. V. 136. P. 61-65.
5. Байрачный Б.И., Васильченко А.В., Ляшок Л.В. // Электрохимия. 1994. Т. 30. С. 694-696.
6. Золотова Т.К., Шлепаков А.В., Вольфкович Ю.М. // Электрохимия. 1993. Т. 29. С. 630-635. 7. Вольфкович Ю.М., Золотова Т.К., Бобе С.Л., Шлепаков А.В. // Электрохимия. 1993. Т. 29. С. 897-903.
8. Лавренова Г.А., Кедринская Т.В., Майер З.Ф. и др. // Тез. докл. II совещ. по литиевым источникам тока. Саратов, 1992. С. 44.

Национальный технический университет "Харьковский
политехнический институт", г. Харьков
Академия гражданской защиты Украины, г. Харьков