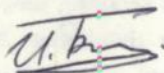


НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ»



На правах рукопису
УДК 621.355+541.136

БАРСУКОВ Ігор В'ячеславович

**ЕЛЕКТРОХІМІЧНА СИСТЕМА
ДЛЯ БЕЗМЕТАЛЕВОГО АКУМУЛЯТОРА
З НОМІНАЛЬНОЮ НАПРУГОЮ 1,5 В**

Спеціальність 05.17.03 — технічна електрохімія

А в т о р е ф е р а т

**дисертації на здобуття вченого ступеня
кандидата технічних наук**



00737309 (Т)

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі тех
Національного технічного університету України "Київський політехнічний
інститут".

Науковий керівник: кандидат технічних наук, доцент
Мотронюк Т.І.

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук, професор
чл.-кореспондент НАН України
Присяжний В.Д.

Кандидат технічних наук,
ст. науковий співробітник
Срібний Л.Є.

Провідна організація: Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писар-
жевського НАН України

Захист відбудеться 21 травня 1997 р. в 13.⁰⁰ на засіданні спеціалізованої
ради Д 01.02.02 в Національному технічному університеті України "КПІ" за
адресою: 252056, м. Київ, просп. Перемоги, 37, корпус 4, ауд. 128.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Національного технічного
університету України "КПІ".

Автореферат розісланий 18 квітня 1997 р.

**Вчений секретар спеці-
алізованої вченої ради**
к.т.н., доцент

Мотронюк Т.І.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність роботи.

Хімічні джерела струму (ХДС) набули широкого поширення як автономні джерела живлення у радіоелектронній апаратурі, на транспорті, в авіації, медицині, побутовій і космічній техніці, в об'єктах спеціального призначення і т. інш. Найбільший інтерес для споживачів звичайно становлять оборотні ХДС - акумулятори.

Серед основних проблем, характерних для теперішнього етапу розвитку ХДС, найбільш серйозною є сировинна проблема.

Сировинний дефіцит кольорових металів особливо гостро виявляється у нашої державі в останні роки. З матеріалів, які становлять інтерес для ХДС, в Україні добуваються у великих масштабах тільки марганцеві руди (м. Марганець, Дніпропетровська обл.) і вуглеграфітові матеріали (сел. Завал'є, Кіровоградської обл.).

Серйозну небезпеку до того ж становить постійне забруднення навколишнього середовища солями важких металів (Cd, Zn, Hg, Pb та інш.), причому ХДС вносять помітний вклад у погіршення екологічної ситуації.

Перелічені проблеми стимулюють науковий пошук і розробку нових матеріалів для акумуляторів.

Певну перспективу тут можуть мати важкорозчинні хіноїдні сполуки (ВХС), спроможні до оборотного окислення - відновлення, і деякі типи графітів. Теоретичні питомі характеристики таких матеріалів мають величини, близькі до традиційних аналогів. В той самий час, ці матеріали виявляються більш доступними і дешевими порівняно з кольоровими металами. Крім того, органічні і вуглеграфітові матеріали легко піддаються переробці і нешкідливому знищенню, наприклад, шляхом спалювання з утворенням H_2O і CO_2 .

Робота виконувалась у відповідності з проектом № 3.3/373 Фонду фундаментальних досліджень ДКНТ України "Виконання комплексу фундаментальних досліджень для створення безметалевих екологічно чистих акумуляторів" (1994-1996 рр.), а також у межах Договорів про Міжнародне науково-технічне співробітництво з Університетом міста Дуйзбург, ФРН (1992-1995 рр.) і Центральною лабораторією акумуляторів і елементів, м. Познань, Республіка Польща (з 1996 р.).

СЕРІЯ В.3. Стр. 1
АН України

Мета роботи. Метою даної роботи є розробка і дослідження електрохімічної системи для створення акумуляторів 1,5В ряду без використання дефіцитних кольорових металів.

Основні завдання дисертації. Для виконання поставленої мети необхідно вирішити такі основні завдання:

1. Дослідити властивості антрахінонових і графітових електродів з метою визначення можливості їхнього поєднання в електрохімічну систему.

2. Розробити склад електроліту, в якому можливе ефективне тривале циклування електродів обох полярностей.

3. Порівняти між собою різні типи природних і штучних графітів, оцінити можливості використання української сировини для виготовлення електродів безметалевого акумулятора.

4. Розробити конструкцію і технологію виготовлення електродів і макетів безметалевого акумулятора, схему утилізації відпрацьованих ХДС.

5. Оцінити можливі експлуатаційні характеристики і потенційні області практичного застосування акумулятора запропонованої електрохімічної системи.

Теоретична цінність дослідження і його наукова новизна.

Запропонована нова оборотна система для створення безметалевого акумулятора з номінальною напругою 1,5В: графіт/ комбінований електроліт/ антрахінон-9,10.

Показано, що основна проблема поєднання графітового і антрахінонового електродів у електрохімічну систему пов'язана з пошуком прийнятної електроліту для циклування обох електродів. Оцінені оптимальний і гранично допустимий діапазони рН, досліджено вплив різних типів аніонів на працездатність електродів.

Сформульовано принцип цілеспрямованого пошуку електроліту для безметалевого акумулятора, у відповідності з яким електроліт повинен становити собою комбінацію сильної кислоти НА (визначеної концентрації C_1) і добре розчинної солі цієї самої кислоти МА ($C_1\text{НА} + C_2\text{МА}$). Виходячи з цього принципу, обґрунтована ефективність використання тетрафторборатних комбінованих електролітів.

Порівняні властивості різних типів природних і штучних графітів по їхній стійкості до окислення в умовах тривалого циклування. Встановлена

підвищена стійкість терморозширених графітів і ряду композиційних матеріалів на їх основі.

Показані можливості герметизації акумулятора запропонованої системи за рахунок здатності антрагідрохінону відновлювати кисень, який утворюється при заряді графітового електрода.

Практичне значення роботи. Рекомендовано склад комбінованого тетрафторборатного електроліту $4M\ HBF_4 + 4M\ LiBF_4$, який дозволяє забезпечити тривале циклування пористих електродів обох полярностей на протязі сотень циклів.

Розроблені конструкція та дослідна технологія виготовлення пористих електродів та макетів акумуляторів. Запропонована замкнута технологічна схема утилізації відпрацьованих акумуляторів.

Оцінені основні експлуатаційні параметри безметалевих акумуляторів 1,5В ряду. Виявлена добра працездатність макетів при знижених температурах, що вигідно відрізняє запропоновану електрохімічну систему від ХДС інших відомих у теперішній час систем.

Показані перспективи практичного використання дешевих та екологічно чистих безметалевих акумуляторів для часткової заміни первинних і перезаряджуваних марганцево-цинкових елементів, герметичних нікель-кадмійових і стаціонарних свинцевих акумуляторів.

Результати дисертаційної роботи використані у Центральній лабораторії акумуляторів і елементів (м. Познань) для виконання дослідно-конструкторських робіт по створенню безметалевих акумуляторів.

Автор захищає:

1. Докази можливості поєднання графітового і антрахінонового електродів у електрохімічну систему шляхом використання комбінованих електролітів.

2. Принцип цілеспрямованого добору комбінованих електролітів і розроблений на його основі тетрафторборатний електроліт, який дозволяє забезпечити тривале циклування пористих електродів обох полярностей.

3. Висновки про доцільність використання деяких типів модифікованих терморозширених графітів, одержаних на основі природної української сировини (родовище Кіровоградської обл.).

4. Конструкцію і досліdну технологію виготовлення пористих електродів і макетів безметалевих акумуляторів, замкнутої технологічної схеми утилізації акумуляторів.

5. Одержані оцінки основних експлуатаційних параметрів і галузей можливого застосування безметалевих акумуляторів запропонованої електрохімічної системи.

Всі основні результати роботи отримані особисто автором. Постановка задач і методичне керівництво експериментальними дослідженнями здійснювалося науковим керівником к.т.н., доцентом Т.І. Мотрошук. Вибір напрямів досліджень і обговорення основних одержаних результатів проводилося спільно з проф. В.З. Барсуковим (ІЗНХ НАН України, м. Київ) і проф. Ф. Беком (Університет м. Дуйзбург).

Апробація роботи. Основні результати роботи були репрезентовані на таких наукових конференціях і семінарах:

Українсько-німецькі семінари по проблемах безметалевого акумулятора у Львові (1992) і у Дуйзбурзі (1993); 44, 45, 46, 47-й з'їзди Міжнародного електрохімічного товариства у 1993 - 1996 рр.; Міжнародна конференція "Сучасна електрохімія для захисту навколишнього середовища, Краків (1993); IV Міжнародний симпозиум "Високоелектропровідні органічні матеріали для молекулярної електроніки", Зайончково (1994); Міжнародна школа: "Нові матеріали: системи з супряженими зв'язками", Варшава (1994); Міжнародний симпозиум по електроорганічному синтезу, Курашики (1994); 35-й Конгрес IUPAC, Стамбул (1995); Міжнародний симпозиум "Нові перспективні електрохімічні системи для перезаряджуваних батарей", Київ, Пуща-Водиця (1995); IV Міжнародний симпозиум по електрохімічному інженірингу, Прага (1996).

У 1994р. авторський колектив патентної заявки "Безметалевий акумулятор з протонвмісним електролітом" був удостоєний Першого призу на конкурсі, який запроваджувався Патентним та Іновачієним Агентством ФРН (PINA).

Публікації. По темі дисертації опубліковано 8 статей і патентний опис по заявці ФРН.

Обсяг і структура роботи. Дисертаційна робота складається з вступу, 5 розділів, висновків і списку літератури (178 найменувань). Робота викладена на 136 сторінках, ілюстрована 38 рисунками і 8 таблицями.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтована актуальність роботи, сформульована її мета, наведені найбільш важливі результати і положення, які винесені на захист.

У першому розділі наведено літературний огляд по темі дисертації. Сформульовані основні напрями робіт по створенню безметалевого акумулятора 1,5В ряду.

В другому розділі описана методика експериментів, що включає приготування і контроль використовуваних електролітів, активних мас, електродів і макетів акумуляторів.

Третій розділ присвячений розробці комбінованої електролітної системи для безметалевого акумулятора. На основі аналізу механізмів і кінетики основних і побічних реакцій на електродах знайдені умови їхнього поєднання у електрохімічну систему.

У четвертому розділі описані запропоновані конструкції і засоби виготовлення пористих електродів безметалевого акумулятора, результати досліджень різних видів природних і штучних графітів, зроблені висновки про доцільність застосування композиційних матеріалів на основі термографеніту.

У п'ятому розділі розглянуті результати розробки і випробування макетів акумуляторів, питання утилізації відпрацьованих ХДС, намічені шляхи оптимізації і перспективи практичного застосування безметалевих акумуляторів 1,5В ряду.

— . —

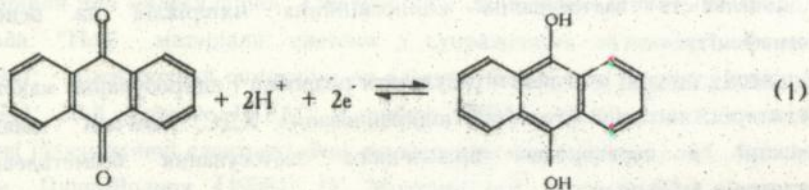
Одна з перших безметалевих електрохімічних систем "гідрохлораніл/Н₂SO₄/антрахінон - 9,10" була запропонована і досліджена на початку 70-х років французькими і німецькими вченими. Великий вклад у вивчення цієї системи і докладну систематизацію широкого класу ВХС був внесений українськими вченими під керівництвом професора О.С. Ксенжека (Дніпропетровський хіміко-технологічний інститут). У цьому ж самому

інституті було показано, що хоча деякі ВХС (зокрема, антрахінон - 9,10) є вельми перспективними електродними матеріалами, в межах тільки даного класу сполук для "хімічного" ХДС на практиці не вдається реалізувати достатні значення напруги розімкненого кола (н.р.к.) ($\sim 0.55\text{В}$), розрядної напруги ($\leq 0.5\text{В}$) і питомої енергії ($< 5\text{Вт}\cdot\text{г}/\text{кг}$ і $< 5\text{Вт}\cdot\text{г}/\text{дм}^3$). Крім того, помітна розчинність гідрохлоранілу ($\sim 10^{-3}\text{М}/\text{дм}^3$) приводить до високого саморозряду (десятки % на добу) і малого терміну служби (місяці).

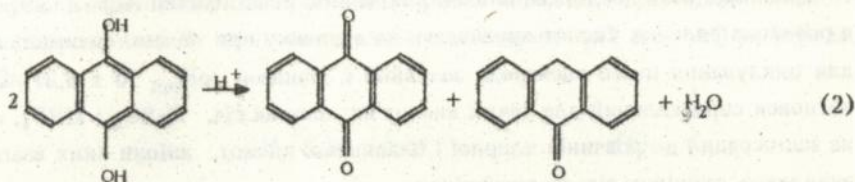
В основу цієї роботи була покладена ідея поєднання негативних електродів на основі антрагідрохінону - 9,10 з катодами на основі сполук інтеркалювання графіту (СІГ), що дозволяє збільшити н.р.к. системи приблизно до $1,55\text{В}$ і помітно покращити інші експлуатаційні характеристики безметалевого акумулятора.

Розробка комбінованої електролітної системи для безметалевого акумулятора

Обов'язковою умовою роботи електрода на основі антрахінону - 9,10 (AQ) є наявність в електроліті визначеної концентрації іонів водню, які б забезпечували перебіг основного струмоутворюючого процесу, який приводить до утворення антрагідрохінону - 9,10 (AQH₂):



Одночасно при визначеній кислотності середовища на гідроантрахіноновому електроді з помітної швидкістю проходить необоротна побічна реакція диспропорціонування до антрону:



Перебіг цієї побічної реакції різко обмежує можливості використання АQ - електрода у концентрованих розчинах кислот. Як показали наші експерименти по глибокому (100%) гальваностатичному циклуванню АQ-електрода у різних кислотах, нижньою граничною межею рН, до якої зниженням ємності електрода за рахунок проходження реакції (2) ще можливо знехтувати, слід вважати величину рН біля -0,27.

Верхня межа рН, до якої не виявляються в значній мірі зовнішньодифузійні обмеження по доставці протонів, також мала потребу в уточненні.

Для експериментального визначення діапазону рН, при якому АQ - електрод зберігає високу працездатність, на таблеткових електродах реальної товщини 2...3 мм та діаметром 11 мм знімали цикловольтоамперограми (ЦВА) при різних значеннях рН (рис. 1).

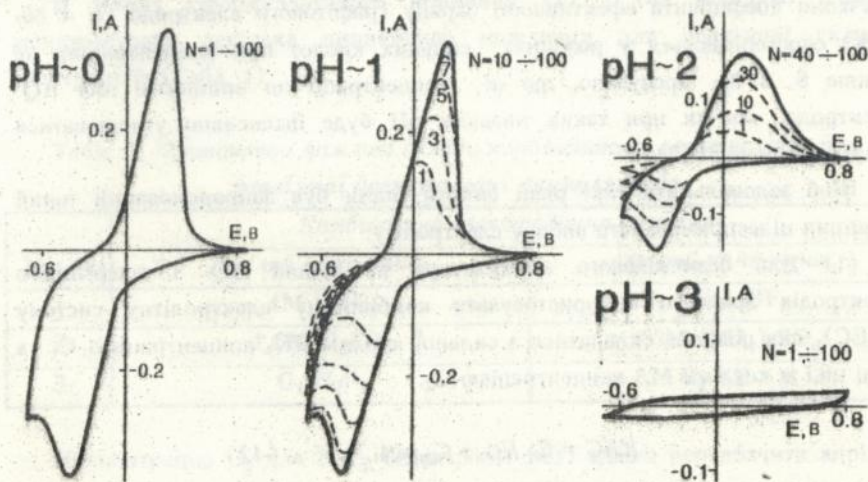
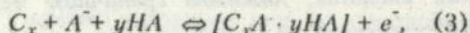


Рис. 1 - ЦВА АQ - електрода при різних значеннях рН. Швидкість розгортки потенціалу $v=10\text{мВ/с}$; N - номер циклу; E відносно Ag/AgCl

Виконані нами дослідження електрохімічних властивостей АQ - електрода в розчинах сильних кислот призводять до висновку про те, що оптимальним для циклування цього електрода звичайно є діапазон $pH_{opt} 0 \pm 0,27$. Цей висновок справедливий для таких кислот як, наприклад, H_2SO_4 і HBF_4 , але не застосовний до розчинів хлорної і плавикової кислот, аніони яких взагалі виявляють руйнівну дію на антрахінон.

Для розуміння обмежень до електроліту з боку графітового електрода, зрачуємо протікаючу на цьому электроді реакцію інтеркалювання аніонів з утворенням т.з. графітових солей

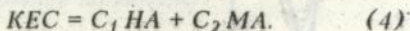


де y - стехіометричний фактор для молекул сольватованої кислоти НА.

Зважаючи на те, що процес інтеркалювання проходить при сильно позитивних потенціалах, паралельно з утворенням СІГ звичайно анодно виділяється кисень. Це може призводити до необоротних змін в электроді через окислення графіту до CO_2 , утворення на электроді поверхневих груп, утворення оксиду графіту СО та інших побічних процесів. Найбільші значення коефіцієнта ефективності заряду графітового електрода ($\alpha \approx 80-90\%$) спостерігаються у розчинах сильних кислот при концентраціях не менше 6...8 М. Зрозуміло, що ці концентрації не прийнятні для АQ-електрода, так як при таких низьких рН буде інтенсивно утворюватися антрон по реакції (2).

Щоб задовольнити такі різні вимоги, нами був запропонований такий принцип цілеспрямованого вибору електроліту:

(1) Для безметалевого акумулятора на основі АQ- і графітового электродів доцільно використовувати комбіновану електролітну систему (КЕС), яка повинна складатися з сильної кислоти НА концентрацією C_1 та солі цієї ж кислоти МА концентрацією C_2 :



(2) Концентрація вибирається таким чином, щоб рН даної кислоти відповідала нижній межі оптимального діапазону рН для АQ-електрода, тобто

$$pH = 0,27...0,25. \quad (5)$$

При такому виборі рН швидкість побічної реакції утворення антрону буде незначною і АQ - електрод буде стійко циклуватися на протязі сотень циклів.

(3) Концентрація солі C_2 повинна бути вибрана таким чином, щоб забезпечити сумарну концентрацію аніонів у розчині не менше 6...8 М. Тому наступним критерієм для вибору складу КЕС є нерівність

$$C_2 \geq (6...8) \cdot C_1. \quad (6)$$

(4) Для того, щоб забезпечити визначувану з (6) величину C_2 , як правило, необхідно вибирати найбільш розчинну сіль даної кислоти. Це дозволяє наперед передбачити тип придатного катіону.

В межах сформульованого принципу (1) - (4) можливо апіорі запропонувати декілька принципово можливих для реалізації складів електролітів (Табл. 1).

Табл. 1. Принципово можливі склади комбінованих електролітів для реалізації безметалевих акумуляторів

№п/п	Комбінована електролітна система	
	кислий компонент	сольовий компонент
1	4М HBF ₄	2...4М LiBF ₄
2	1,5М H ₂ SO ₄	≥ 4,5М (NH ₄) ₂ SO ₄
3	C ₁ H ₂ F ₂	C ₂ KF

Концентрацію C_1 для H₂F₂ (електроліт №3) важко передбачити апіорі через складнощі вимірювання рН в такому середовищі і відсутності відповідних літературних даних. Крім того, екологічна небезпека

плавикової кислоти і її руйнівна дія на АQ - електрод примусили нас відмовитися від роботи з такою КЕС.

Використовування сульфатного електроліту №2 принципово можливо. Однак молекулярна маса такого електроліту виявляється значно вищою, ніж для електроліту №3 через використання важкого компонента - сульфату амонію. Зрозуміло, що теоретична питома енергія акумулятора буде більш високою при використанні електроліту №1, чим №2.

Виконані нами більш докладні експериментальні дослідження і аналіз особливостей хімічної рівноваги у борфтористоводневих і сульфатних системах привели до висновку, що при однаковій величині рН молярна концентрація H_2SO_4 завжди нижча, ніж HBF_4 . Наприклад, нижній межі оптимального діапазону рН -0,27 для АQ електрода відповідає концентрація сірчаної кислоти 1,5 М, а концентрація HBF_4 - приблизно 4 М (див. таблицю 1). Тому при одному і тому самих фіксованому значенні рН ефективність інтеркаляції графіту у розчинах HBF_4 повинна бути вища, ніж у сірчаній кислоті.

Найкращі експериментальні результати були досягнуті у комбінованому водному електроліті складу 4М HBF_4 + 4М $LiBF_4$. Цей електроліт і був рекомендований нами для подальшого застосування.

Розробка конструкції і дослідної технології виготовлення пористих електродів і макетів безметалевих акумуляторів

В попередніх роботах професора Ф. Бєка з співавторами був запропонований, фактично, непористий електрод, який одержували методом гарячого пресування лусок природного висококристалічного графіту (80%) з зв'язувальною домішкою поліпропілену (20%) при температурі 190 °С і тиску 10 бар. При цьому припускалося, що аніони досить легко переміщуються у міжшаровому просторі графіту, а зовнішньо - дифузійні обмеження у системі відсутні.

За допомогою проведених ЦВА досліджень нами була показана суттєва роль зовнішньо - дифузійних обмежень і необхідність утворення визначеної внутрішньої пористості у графітовому електроді. Найбільш простими способами утворення такої пористості є введення домішки сажі у склад

активної маси, використання фторопластової емульсії як зв'язувальної домішки і відмова від гарячого пресування електродів.

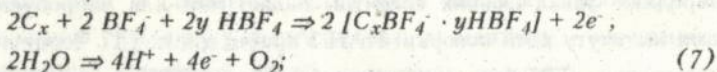
Крім цього, нами було виявлене помітне (приблизно, 1,5 - кратне) набухання графітових електродів на протязі декількох зарядно-розрядних циклів. Щоб створити умови для природного формування структури пор графітового електрода на протязі цих формувальних циклів, було запропоновано запресовувати активну масу у подієтиленовий (поліпропіленовий) корпус "коркового" типу. Така конструкція допускає помітні зміни об'єму активної маси в процесі формування електрода без його руйнування.

Для реалізації макетів акумулятора нами запропоновані два варіанти, які за конструкцією наближаються до реальних джерел струму: закритий і герметичний.

Надзвичайною особливістю даної електрохімічної системи є здатність антрагідроксину AQH_2 відновлювати кисень, який виділяється при заряді, назад до води у випадку, коли забезпечений 1,5...2 - кратний надлишок ємності AQ -електрода. Це створює наукові передумови для розробки цілком герметичного акумулятора даної системи.

Схема окремих електродних реакцій при заряді герметичного акумулятора має такий вигляд:

на позитивному електроді



на негативному електроді

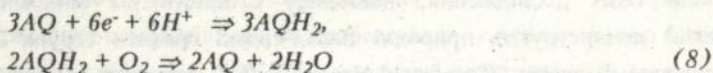
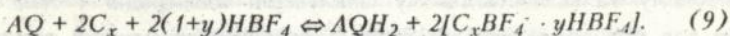


Схема сумарної реакції при заряді і розряді закритого і герметичного варіантів акумулятора



Для того, щоб протистояти можливому окисленню графітового електрода киснем, винятково важливим завданням є пошук графітів, максимально стійких до анодного окислення.

Порівняння властивостей різних типів природних і штучних графітів

Порівняльне вивчення властивостей різних типів природних і штучних графітів спочатку проводилося методами цикловольтамперометрії. Найбільш перспективні матеріали перевірялися в подальшому шляхом тривалого гальваностатичного циклування як в окремих електродах, так і в макетах акумуляторів.

Порівнювалися поміж собою такі графіти:

1) *Природний лускуватий графіт "Kropfmuhl Normalflocke"* (BASF®, Мюнхен, ФРН);

2) *Природні графіти виробництва Завал'євського графітового комбінату*, Кіровоградська область, Україна: графіт елементний (ГЕ-1, ГЕ-2); графіт для виробництва електровугільних виробів (ЕУЗ-М); графіт для виготовлення активних мас лужних акумуляторів (ГАС-1, ГАС-2); препарат колоїдно-графітовий сухий (С-1);

3) *Термічно - розширені графіти (ТРГ) і їхні композити*, приготвлені на основі природних Завал'євських графітів, надані нам для випробувань співробітниками інституту хімії поверхні НАН України д.х.н. І.Г. Чернишом і к.х.н.В.І. Гончариком: ТРГ без модифікуючих домішок; ТРГ, модифіковані P_2O_5 ; ТРГ, модифіковані V_2O_5 .

Як показали ЦВА дослідження, найменшу стійкість до окислення (десятки циклів) демонструють природні Завал'євські графіти (група 2). Природний лускуватий графіт "Kropfmuhl Normalflocke" виявляється значно більш стійким (до 250 циклів). Нарешті, ТРГ демонструє ще більш високу стійкість до окислення (300...450 циклів). Найбільший ресурс (550 циклів) зафіксовано на ТРГ, модифікованому V_2O_5 .

При глибокому гальваностатичному циклуванні електродів і макетів акумуляторів для усіх трьох груп графітів спостерігається менший ресурс, але відносні пропорції приблизно зберігаються. Електроди на основі ТРГ мають не тільки більш високий термін служби, але і більш високу питому ємність (рис.2).

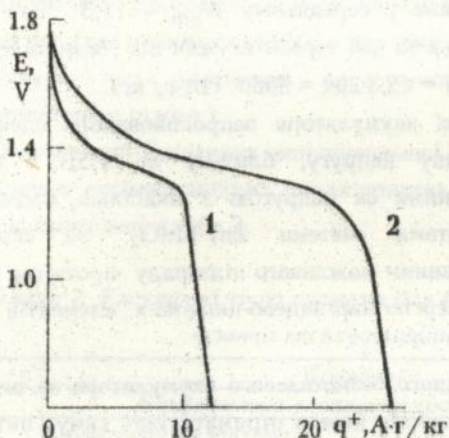


Рис. 2 - Гальваностатичні розрядні криві електродів на основі природного лускуватого графіту (1) і ТРГ, модифікованого 5% B_2O_3 (2). Цикл №14; $E_{\text{макс.}} = 1,8В$; $i = 0,5С$, де $С$ - номінальна ємність

Запропонована схема утилізації використаних акумуляторів, основними етапами якої є: демонтаж ХДС, який включає промивку електродів і сепараторів у надлишку води; спалювання відмитих і висушених електродів, сепараторів; кількісний аналіз промивних вод на кількість іонів BF_4^- за допомогою об'ємного ацидометричного методу; очистка промивних вод комбінованим методом: електродіаліз розчину з наступним хімічним осадженням всіх іонів, що не прореагували, гіпсовою водою $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ до потрібного значення ПДК. Як продукти електродіалізу можна отримувати NBF_4 і $LiOH$, які можна буде використати знову для приготування електроліту безметалевого акумулятора.

Оцінка основних експлуатаційних параметрів і галузей можливого застосування безметалевих акумуляторів

У наших експериментах на перших, ще недостатньо оптимізованих макетах акумуляторів, питома енергія змінювалася від 17 до 13,6 Вт·г/кг на

Розрядні криві макетів акумуляторів по формі повністю ідентичні кривим позитивних електродів (рис.2), так як відповідні криві АС-електродів горизонтальні, а їх ємність в макетах мінімум в 1,8...2,0 рази вища. Абсолютні величини розрядної напруги макетів акумуляторів при цьому приблизно на 0,1В вищі відповідно до даних рис.2.

Таким чином, виготовлені з вітчизняної сировини ТРГ, модифіковані домішками B_2O_3 , є найбільш перспективними матеріалами для позитивних електродів безметалевих акумуляторів.

протязі 200 циклів і, отже, склала у середньому $W_{\text{сер}} \sim 15,3$ Вт-г/кг. Кумулятивна енергія, яка одержана за цей термін служби від безметалевого акумулятора, склала $W_{\text{ка}} = W_{\text{сер}} \cdot N = 15,3 \cdot 200 = 3060$ (Вт-г/кг).

Завдяки тому, що безметалеві акумулятори запропонованої електрохімічної системи мають розрядну напругу, близьку до 1,5В, вони виявляються цілком взаємозамінними за напругою з найбільш масовими сольовими і лужними елементами системи Zn/MnO_2 . За самими оптимістичними даними (з урахуванням можливого підзаряду протягом 1 - 2 циклів) прийємо кумулятивну енергію марганцево-цинкових елементів $W_{\text{ке}} \sim 100$ Вт-г/кг.

Неважко зрозуміти, що від одного безметалевого акумулятора за період його експлуатації на протязі 200 циклів можна отримати таку саму питому енергію, як і від розряду 30 звичайних елементів.

Подібні оцінки можуть бути зроблені, якщо виходити з досягнутої кумулятивної енергії на одиницю об'єму ($W'_{\text{ка}} \sim 4000$ Вт-г/дм³; $W'_{\text{ке}} \sim 200$ Вт-г/дм³). Такі оцінки приводять до трохи меншої величини: один безметалевий акумулятор може замінити приблизно 20 первинних елементів.

Якщо взяти до уваги, що вартість безметалевого акумулятора в умовах масового виробництва може мати приблизно таку саму величину, як і вартість лужного Zn/MnO_2 елемента, то стає зрозумілою перспективність використання акумулятора в побутовій електро- і радіотехніці.

Експерименти, спрямовані на вивчення поведінки акумуляторів при різних температурах, дали дуже цікаві результати.

Оптимальною температурою для роботи акумулятора можна вважати діапазон 20...25°C. Однак зменшення температури до -50°C приводить тільки до 25% втрати розрядної ємності акумулятора, якщо заряд проводити при тій самій температурі. При заряді в оптимальних температурних умовах розрядна ємність при -50°C зменшується не більше, ніж на 20%. Такі результати виявляються, певно, найкращими серед інших електрохімічних систем акумуляторів.

Середньодобовий саморозряд герметичних макетів складає біля 2%, що відповідає звичайному рівню саморозряду акумуляторів з водними електролітами.

Позначені конкретні шляхи подальшого підвищення експлуатаційних характеристик запропонованої системи (оптимізація режиму заряду, структури пор електродів і сепараторів, конструкції і технології акумулятора в цілому).

Узагальнені показники запропонованої електрохімічної системи та оцінки можливих експлуатаційних характеристик безметалевих акумуляторів на її основі приведені в табл.2.

Таблиця 2. Електрохімічна система для безметалевого акумулятора та її основні експлуатаційні можливості

№п/п	Показник	Величина
<i>Безметалева електрохімічна система</i>		
1.	Позитивний електрод	TRG, модиф. V_2O_3
2.	Негативний електрод	антрахінон-9,10
3.	Електроліт	$4M HBF_4 + 4M LiBF_4$
<i>Експлуатаційні можливості системи</i>		
1.	Теоретична питома енергія W_t , Вт·г/кг	>90
2.	Напруга розімкненого кола (н.р.к.), В	1,55
3.	Номінальна напруга розряду (0,1С - С), В	1,50
4.	Досягнута питома енергія W , Вт·г/кг	15...17
5.	Досягнута питома енергія W' , Вт·г/дм ³	20
6.	Очікувана питома енергія W , Вт·г/кг	25...30
7.	Очікувана питома енергія W' , Вт·г/дм ³	35...40
8.	Середньодобовий саморозряд, %	2,0
9.	Температурний діапазон експлуатації, °С	-50...+60
10.	Зниження ємності на краях діапазону температур, %	20...25
11.	Досягнуте число глибоких циклів	200
12.	Очікуване число глибоких циклів	300
13.	Термін експлуатації акумулятора, роки	3...4
14.	Число первинних елементів, що заміщуються ак-ром	20...30

По мірі подальшого можливого підвищення питомих характеристик і терміну служби дешеві і екологічно чисті 1,5В безметалеві акумулятори у перспективі зможуть частково замінити стаціонарні свинцево - кислотні і герметичні пікель - кадмієві акумулятори у таких сферах застосування, як побутова електро - та радіотехніка, засоби зв'язку і т. інш.

Висновки

1. Розроблена електрохімічна система для безметалевого акумулятора на основі графітового, антрахінонового електродів і комбінованого електроліту, яка дозволяє реалізувати н.р.к. акумулятора 1,55В та забезпечити досить стабільне циклування електродів.

2. Для ефективної роботи окремо взятого антрахінонового електрода оптимальним можна вважати діапазон $pH_{opt} 0 \pm 0,27$. Для графітового електрода при такому рН необхідна значно більша концентрація аніонів. Найкращі результати спостерігаються при циклуванні електрода у комбінованому тетрафторборатному електроліті складу $4M HBF_4 + 4M LiBF_4$. Цей електроліт дозволяє забезпечити стійке тривале циклування електродів обох полярностей.

3. Найбільшу стійкість до окислення в умовах тривалого циклування мають модифіковані термо-розширені графіти, отримані на основі природної української сировини (Завал'євське родовище Кіровоградської обл.).

4. Результати випробувань макетів і отримані оцінки показують, що за рахунок оптимізації конструкції окремих електродів, акумулятора в цілому і режиму експлуатації можливо забезпечити на практиці питомі характеристики порядку 20 - 30 Вт·г/кг і термін служби не менше 200 - 300 циклів.

5. При зниженні температури до $-50\text{ }^\circ\text{C}$ ємність макетів знижується лише на 20-25%. Така втрата ємності є найменшою серед акумуляторів усіх відомих електрохімічних систем. Середньодобовий саморозряд герметичних макетів складає біля 2%, що відповідає звичайному рівню саморозряду акумуляторів з водними електролітами.

6. 1,5В безметалеві акумулятори дешеві, легко утилізуються і можуть, у перспективі, частково замінити первинні і перезаряджувані марганець-цинкові елементи, стаціонарні кислотні і герметичні нікель-кадмієві акумулятори у таких сферах застосування, як побутова електро- і радіотехніка, засоби зв'язку і т. інш., особливо при експлуатації в області низьких температур.

Основний зміст дисертації викладено у роботах:

1. Barsukov I., Barsukov V., Beck F., Motronyuk T. et al. Metallfreier Akkumulator mit Protischem Elektrolyten.- *Deutsches Patentamt, Offenlegungsschrift, DE 4333040 A1.*- 30.09.1993 - Int. Cl. H01M 10/36.

2. Barsukov I., Motronyuk T. Mechanism of electroorganic reactions in the sealed 1.5V metal- free accumulator of new type.- *International Symposium on Electroorganic Synthesis (IS-EOS'94), Extended Abstracts.*-Kurashiki, Japan,- September 27- 30, 1994.- p 235-236.

3. Barsukov I. Porous graphite intercalation system for rechargeable batteries.- *New Materials: Conjugated Double Bond Systems, Materials Science Forum, Trans. Tech. Publications, Switzerland.* - 1995.- v. 191, pp. 265-268.

4. Barsukov I., Motronyuk T., Barsukov V. Development of rechargeable metal- free battery of the novel electrochemical system "graphite/HBF₄/ anthraquinone".- *New Materials: Conjugated Double Bond Systems, Materials Science Forum, Trans. Tech. Publications, Switzerland,* - 1995.- v. 191, pp. 261-264.

5. Барсуков В. З., Барсуков И. В., Бек Ф., Мотронюк Т. И. Новая электрохимическая система для создания 1,5В безметалльного аккумулятора. *Электрохимия*, - 1995.- т. 31, №4, с. 431-436.

6. Барсуков В. З., Барсуков И. В., Бек Ф., Мотронюк Т. И. Пористые электроды и макеты аккумуляторов новой безметалльной электрохимической системы графит/HBF₄/антрахинон. *Электрохимия*, - 1995.- т. 31, №4, с. 437-442.

7. Barsukov V., Chivikov S., Barsukov I., Motronyuk T. On the perspectives of the application of monomer and conductive polymer materials for developing metal - free and semi - metal rechargeable batteries. - *New Promising Electrochemical Systems for Rechargeable Batteries, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands.* - 1996.- pp. 419 - 432.

8. Motronyuk T., Barsukov I., Barsukov V., Drozdik V., Radchenko O. Metal - free graphite/HBF₄/ anthraquinone rechargeable batteries. - *New Promising Electrochemical Systems for Rechargeable Batteries, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands.*- 1996.- pp. 451 - 466.

9. Barsukov V., Chivikov S., Danilov M., Barsukov I. and Motronyuk T. Modeling and Applications of Polyaniline-type Conducting Polymers // Contemporary Trends in Electrochemical Engineering (4th European Symposium on Electrochemical Engineering). *Symposium Proceedings*, Prague, Czech Republic.- 28-30 August 1996.- pp. 206-211.

SUMMARY

Barsukov I. V. Electrochemical System for a Metal-Free Rechargeable Battery with 1.5V Nominal Voltage. Doctoral candidate thesis on speciality 05.17.03 - Technical Electrochemistry, National Technical University of Ukraine "KPI", Kiev, 1997. The principal matter of the thesis is described by 9 published works. The thesis contains results of investigation novel reversible electrochemical system for development a metal-free accumulator of 1.5V line.

There have been formulated a principle for purposive search of electrolyte for metal-free rechargeable battery. According to it, the electrolyte must constitute itself a certain combination of a strong acid along with a highly soluble salt of the same acid. Proceeded from the above principle, application of combined electrolytes on the basis of HBF_4 with additives of tetrafluoroborates is recommended.

The mockups of porous electrodes and rechargeable batteries were developed. As a result of optimization the design of individual electrodes, accumulator, exploitation regime it is possible to provide in practicality as high specific characteristics of the system as 20 - 30 W·h/kg and a service life of not lesser than 200 - 300 cycles. Cheap and capable of easy utilization 1.5V metal-free accumulators will be able in protective to partially substitute primary and rechargeable zinc - manganese dioxide cells, stationary lead-acid and sealed nickel-cadmium accumulators, especially for low temperature applications.

Key words: graphite, anthraquinone, combined electrolyte, reversible electrochemical system, metal-free rechargeable battery.

АННОТАЦИЯ

Барсуков И.В. Электрохимическая система для безметалльного аккумулятора с номинальным напряжением 1,5В.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.03 - техническая электрохимия, Национальный технический университет Украины "КПИ", Киев, 1997.

Диссертация, основное содержание которой опубликовано в 9 работах, содержит результаты исследования новой обратимой электрохимической системы для создания безметалльного аккумулятора 1,5В ряда.

Сформулирован принцип целенаправленного поиска электролита для безметалльного аккумулятора, в соответствии с которым электролит должен представлять собой определенную комбинацию сильной кислоты и хорошо растворимой соли этой же кислоты. Исходя из этого принципа, рекомендовано использование комбинированных электролитов на основе HBF_4 с добавками тетрафторборатов.

Разработаны пористые электроды и макеты аккумуляторов. При оптимизации конструкции отдельных электродов, аккумулятора и режима эксплуатации, возможно обеспечить на практике удельные характеристики порядка 20 - 30 Вт·ч/кг и срок службы не менее 200 - 300 циклов. Дешевые и легко утилизируемые 1,5В безметалльные аккумуляторы могут в перспективе частично заменить первичные и перезаряжаемые марганцево-цинковые элементы, стационарные кислотные и герметичные никель-кадмиевые аккумуляторы, особенно - при пониженных температурах эксплуатации.

Ключові слова:

графіт, антрахінон, комбінований електроліт, оборотна електрохімічна система, неметалевий акумулятор.

АВТОРЕФЕРАТ

Відповідальний за випуск В. А. Румбешта

Підписано до друку 04.04.97. Формат 60x84/16. Папір друкарський. Офсетний друк. Умовн. друк. арк. 1,16. Умовн. фарб.-відб. 1,16. Тираж 80. Замовлення N 466. Замовлене.

ЗАТ Видавництво «Поліграфіст», 320070, м. Дніпропетровськ, вул. Ссрова, 7.

Abstr. 2. 17

435804

AB 37514
AB 37.514