

УДК 541.136

# РАЗРАБОТКА КАТАЛИЗИРОВАННЫХ КАТОДОВ ДЛЯ ЛИТИЙ-ТИОНИЛХЛОРИДНОГО ИСТОЧНИКА ТОКА

М.И.Базанов, А.В.Петров, П.П.Потапов\*,  
И.В.Турчанинова, О.В.Самолетов, Д.А.Филимонов

Ивановский государственный химико-технологический университет, Россия  
\*ОАО "Литий-элемент", Саратов, Россия

Поступила в редакцию 14.12.02 г.

Рассмотрено современное состояние исследований в области разработки катализированных катодов с макротетрациклическими комплексами для Li-SOCl<sub>2</sub> источников тока.

A modern state of research in the field of construction the catalyzed cathodes with macroheterocyclic complexes for Li-SOCl<sub>2</sub> sources are reviewed.

## ВВЕДЕНИЕ

За последние годы возрос интерес к исследованию и разработке каталитических композиций для катодов литиевых источников тока. Анализ литературных данных свидетельствует о том, что одним из путей повышения электрохимических характеристик системы Li-SOCl<sub>2</sub> является использование в качестве активирующих добавок макротетрациклических соединений типа фталоцианинов, порфиринов, тетраазануленов и др. [1–7].

Впервые введение фталоцианинов с кобальтом и медью в состав катодов для литий-тионилхлоридных источников тока было выполнено в США [1]. Результаты исследований представлены в табл.1. Видно, что введение в качестве добавок мономерных фталоцианинов кобальта и меди (СоФц, СиФц) приводит к существенному повышению силы тока как для угольного, так и для платинового электродов.

Таблица 1

Электрокатализаторы для катодов, их электрохимическая активность при восстановлении тионилхлорида в Li-SOCl<sub>2</sub> батареях [1]

| Основа катода        | Добавка | Ток (мА) |
|----------------------|---------|----------|
| Уголь, стеклоуглерод | –       | 660      |
| Уголь, стеклоуглерод | СоФц    | 2200     |
| Рт                   | –       | 400      |
| Рт                   | СоФц    | 600      |
| Рт                   | СиФц    | 580      |

В дальнейших работах американских исследователей [2, 3] показана эффективность использования кобальтового и железосодержащего комплексов на основе тетраазанулена (ТАА). В качестве углеродистого носителя был использован уголь (сажа) марки ХС-72R.

Как видно из представленных на рис.1 и в табл.2 данных, введение катализатора в состав активной массы катода улучшает разрядные характеристики и повышает емкость элемента в широком диапазоне плотностей тока.

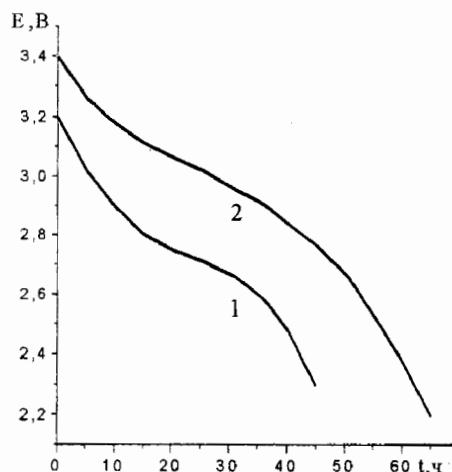


Рис.1. Разрядные кривые для катализированного катода Li-SOCl<sub>2</sub> батареи: 1 – без катализатора, 2 – с катализатором. Плотность тока – 20 мА/см<sup>2</sup>. Площадь электрода – 7,5 см<sup>2</sup>. Содержание активной массы – 15 мг/см<sup>2</sup>. Электролит – 1,8 М раствор LiAlCl<sub>4</sub> в тионилхлориде

Таблица 2

Изменение емкости литиевых батарей (А·ч/г угля), отбираемой при разряде до 2,5 В током различной плотности [3]

| Тип катода                    | Плотность тока, мА/см <sup>2</sup> |     |      |
|-------------------------------|------------------------------------|-----|------|
|                               | 2                                  | 20  | 100  |
| Катод с катализатором (СоТАА) | 4.3                                | 2.7 | 0.44 |
| Катод без катализатора        | 3.1                                | 1.5 | 0.0  |

Расширение объектов исследования путем использования мономерных фталоцианинов с различными переходными металлами (ванадием, марганцем, кобальтом, никелем и медью) [4, 5] показало (табл.3), что введение каждого из рассматриваемых катализаторов в состав активной массы катода приводит к повышению как среднего уровня разрядного напряжения, так и емкости элементов.

Таблица 3

Изменение характеристик литий-тионилхлоридного источника тока при введении различных металлфталоцианинов.  
 $T = 293 \text{ K}$ ,  $j = 10 \text{ mA/cm}^2$  [4]

| Катализатор      | Содержание катализатора, % | Среднее разрядное напряжение, В | Емкость, А·ч/г (угля) |
|------------------|----------------------------|---------------------------------|-----------------------|
| Без катализатора | —                          | 2.98                            | 1.36                  |
| VOФц             | 5                          | 3.43                            | 1.98                  |
|                  | 10                         | 3.26                            | 1.94                  |
| MnФц             | 5                          | 3.29                            | 2.21                  |
|                  | 10                         | 3.09                            | 1.43                  |
| CoФц             | 5                          | 3.32                            | 1.94                  |
| NiФц             | 5                          | 3.09                            | 2.17                  |
|                  | 10                         | 3.13                            | 2.23                  |
| CuФц             | 5                          | 3.16                            | 2.29                  |
|                  | 10                         | 3.16                            | 2.15                  |

Изучение кинетики и механизма процесса электровосстановления тионилхлорида при введении в электролит фталоцианина железа (FeФц), тетрафенилпорфина и тетраметоксифенилпорфина (ТФП, ТМФП), а также их комплексов с медью (II) (CuТФП, CuТМФП), марганцем (III), железом (III), никелем (II) и кобальтом (II) подробно рассмотрено в [6–8]. С использованием потенциодинамического и гальваностатического методов на гладком стеклоуглеродном электроде установлено (табл.4), что введение в раствор свободного порфиринового лиганда (ТФП), а также комплексов с медью и марганцем не приводит к ускорению процесса электровосстановления тионилхлорида.

Таблица 4

Характеристики процесса электровосстановления на стеклоуглеродном электроде тионилхлорида с добавкой 0.5% макроциклических соединений.  
 Скорость наложения потенциала –  $100 \text{ мВ/с}$  [6]

| Тип макроциклического соединения | $E_p$ , В | $j_p$ , $\text{mA/cm}^2$ | $Q$ , $\text{Kл/см}^2$ |
|----------------------------------|-----------|--------------------------|------------------------|
| —                                | 2.80      | 13                       | 0.050                  |
| NiТФП                            | 3.00      | 28                       | 0.088                  |
| CoТФП                            | 2.96      | 17                       | 0.079                  |
| Fe(III)ТФП                       | 2.88      | 14                       | 0.068                  |
| CuТФП                            | 2.85      | 10                       | 0.048                  |
| H <sub>2</sub> ТФП               | 2.80      | 10                       | 0.042                  |

В присутствии комплексов с железом, кобальтом и никелем наблюдается заметное смещение потенциала максимума ( $E_p$ ) в область положительных значений, повышение плотности тока в области максимума ( $j_p$ ) и количества электричества, необходимого для пассивации электрода ( $Q$ ). Переход от ТФП к тетра(п-метоксифенил)порфиринам (ТМФП) не увеличил электрокаталитического действия соединений. Сделан вывод о том, что действие комплексов порфирина проявляется не только в их электрокаталитическом влиянии на процесс электровосстановления  $\text{SOCl}_2$ , но и в замедлении процесса пассивации рабочего электрода. При этом лимитирующей стадией реакции является присоединение первого электрона к молекуле тионилхлорида.

Комплексное использование электрохимических и спектральных методов [9] позволило установить, что для порфириновых соединений, в частности для NiТФП, в растворе тионилхлорида наблюдаются необратимые химические изменения системы за счет взаимодействия молекул комплексов и растворителя.

Анализ макрокинетических закономерностей восстановления тионилхлорида на пористых углеродных электродах показал [10], что на электрохимическую активность катодов влияет их пористая структура, поверхностные свойства частиц, механические свойства электрода и каталитическая активность промоторов. При небольших концентрациях промотора (CoТМФП) при его введении из раствора в хлороформе он локализуется преимущественно в порах с радиусами 6–16 нм. Промотирование сажевых электродов дополнительно ведет к незначительному уменьшению объема гидрофильных пор.

Однако работы в области использования органических комплексов с металлами в качестве каталитических добавок для литиевых источников тока до 1990 года носили ограниченный характер и преимущественно были выполнены за рубежом.

Вопросы практического использования органических комплексов с металлами в отечественных разработках катализированных катодов для литий-тионилхлоридных источников тока были рассмотрены в [11–14].

Для выяснения возможности практической реализации отечественных источников тока на базе макрогетероциклических соединений, синтез которых может быть осуществлен у нас в стране, был получен и исследован большой набор органических комплексов с металлами в качестве катализаторов для катодов литий-тионилхлоридных источников тока.

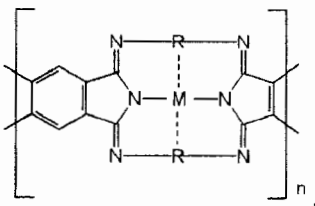
## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Рабочие электроды готовились на никелевой подложке (сетке) и представляли собой односторонние электроды с видимой площадью поверхности  $2 \text{ см}^2$ . Активная масса включала углеродистый носитель –

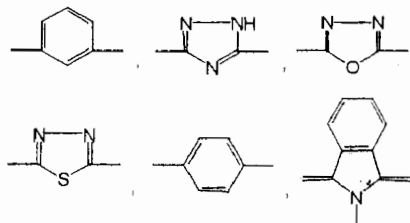
углерод технический элементный (УТЭ), фторопласт марки ФП-4Д и катализатор – макрогетероциклические комплексы. Приготовление активной массы проводилось следующим образом. Навеска углеродистого носителя (0.1 г УТЭ) смешивалась с тщательно размельченным катализатором (0.014 г) в спиртовом растворе на ультразвуковой установке УЗУ-0.25 в течение 5 минут. Добавлялось 0.5 мл 6%-ной суспензии фторопласта (20,8 вес.%) и вновь осуществлялось перемешивание. В дальнейшем активная масса высушивалась при температуре 373–383 К в течение 10–15 минут для удаления растворителя. Полученная композиция размалывалась на лабораторной мельнице в течение 1 минуты. Затем осуществлялось нанесение активной массы (0.1 г) на рабочую поверхность электрода ( $S = 2 \text{ см}^2$ ) и прессование при давлении 100 кг/см<sup>2</sup>. В дальнейшем при необходимости могла быть проведена термообработка электродов в различных режимах. Катоды, изготовленные описанным выше способом, собирались в пачку с литиевым анодом и испытывались в стандартной ячейке с электролитом  $\text{SOCl}_2 + 1\text{M LiAlCl}_4$ .

Были измерены вольтамперные и разрядные характеристики литиевых элементов с катодами, содержащими различные по строению комплексы с металлами. На основании полученных экспериментальных данных были определены следующие параметры:  $t_{\text{разр}}$  – время разряда до напряжения 2.5 В;  $Q_{\text{эф}}$  – эффективное значение емкости, рассчитанное на 1 г углеродистого материала;  $Q_{\text{кат}}/Q_{\text{без кат}}$  – относительное повышение эффективной емкости элементов с катализированными катодами по сравнению с системой без катализатора;  $t_{\text{разр}}^{\text{кат}}/t_{\text{разр}}^*$  – относительное повышение времени разряда исследованных источников тока по сравнению с известным образцом (катализатор СоТАА). Были также выполнены электрохимические исследования макетов литиевых источников с катализированными катодами в НПО «Авангард».

Синтез и подтверждение строения катализаторов осуществляли по методикам, приведенным в [15–22]. Общая структурная формула исследованных соединений может быть представлена в виде



где в качестве R выступают следующие циклические составляющие, взятые в различных сочетаниях:



## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл.5 приведены основные характеристики элементов с катализированными катодами. Видно, что введение макрогетероциклических катализаторов различного строения в состав активной массы катодов приводит к значительному улучшению электрохимических характеристик элемента, при этом наблюдается повышение напряжения, времени разряда и энергоемкости системы. Использование ряда макрогетероциклических соединений, включая и свободные лиганды, приводит к повышению емкости элемента относительно некатализируемой системы в 2.0–2.5 раза, а также к увеличению времени разряда в 1.5–2.0 раза по сравнению с известным, наиболее эффективным макрогетероциклическим катализатором (СоТАА). Максимальный электрокаталитический эффект наблюдался для кобальтфталоцианина полимерного строения (рис.2).

Таблица 5

Характеристики  $\text{Li-SOCl}_2$  источника тока с катализированными катодами при  $j = 20 \text{ мА/см}^2$

| Катализатор             | $t_{\text{разр}}, \text{ч}$<br>до $U = 2.5 \text{ В}$ | $Q_{\text{эф}}, \text{А} \cdot \text{ч/г}$<br>(углер.<br>материала) | $\frac{Q_{\text{кат}}}{Q_{\text{без кат}}}$ | $\frac{t_{\text{кат}}^{\text{кат}}}{t_{\text{разр}}^*}$ |
|-------------------------|-------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------|---------------------------------------------------------|
| УТЭ (без катализатора)  | 0.75                                                  | 0.95                                                                | –                                           | –                                                       |
| Сажа, уголь (ХС – 72)   | –                                                     | 1.00–1.50                                                           | –                                           | –                                                       |
| СоТАА [2]               | 0.96                                                  | –                                                                   | 1.50                                        | 1.00                                                    |
| СоМГЦ – 1               | 1.90                                                  | 2.41                                                                | 2.54                                        | 1.98                                                    |
| FeМГЦ – 1               | 1.82                                                  | 2.31                                                                | 2.43                                        | 1.90                                                    |
| СоМГЦ – 2               | 1.53                                                  | 1.95                                                                | 2.05                                        | 1.59                                                    |
| FeМГЦ – 3               | 1.63                                                  | 2.07                                                                | 2.18                                        | 1.70                                                    |
| СоМГЦ – 3               | 1.83                                                  | 2.33                                                                | 2.45                                        | 1.96                                                    |
| СоМГЦ – 4               | 1.75                                                  | 2.22                                                                | 2.34                                        | 1.82                                                    |
| СоМГЦ – 5               | 1.92                                                  | 2.43                                                                | 2.56                                        | 2.00                                                    |
| ПМГЦ – 6                | 1.48                                                  | 1.88                                                                | 1.98                                        | 1.54                                                    |
| СоПМГЦ – 6              | 1.53                                                  | 1.95                                                                | 2.05                                        | 1.59                                                    |
| ПМГЦ – 7                | 1.60                                                  | 2.03                                                                | 2.14                                        | 1.67                                                    |
| СоПМГЦ – 7              | 1.62                                                  | 2.05                                                                | 2.16                                        | 1.69                                                    |
| (СоФц) <sub>n</sub> – 8 | 2.75                                                  | 3.49                                                                | 3.67                                        | 2.86                                                    |

С целью установления оптимальных параметров приготовления катодов с полимерным фталоцианином кобальта в активном слое было исследовано влияние содержания фторопласта на вольтамперные и разрядные кривые. Установлено, что содержание фторопласта в активной массе существенно увеличивает емкостные характеристики (рис.3). Оптимум находится в области 15–25 мас. %.

Значительному повышению электрохимических характеристик  $\text{Li/SOCl}_2$  элемента с катодом, содержащим полимерный фталоцианин кобальта (СоФц)<sub>n</sub>, способствовало введение в электролит нитрометана (НМ) (рис.4). Видно, что при плотности

тока  $10 \text{ мА/см}^2$  емкость элемента при разряде до 2.5 В увеличивается на 40%.

В дальнейшем эффективность использования предлагаемого полимерного кобальтфталоцианина была подтверждена в НПО «Авангард» (Саратов). Катоды готовились по технологии, представленной в методике. Результаты испытаний отражены в табл.6–8 и на рис.5.

Таблица 6

Напряжение ТХЛ элементов с катодами до и после введения катализатора

| Вариант электродов             | Плотность тока, $\text{мА/см}^2$ |             |             |
|--------------------------------|----------------------------------|-------------|-------------|
|                                | 10                               | 30          | 60          |
| Без катализатора (печная сажа) | 3.17 – 3.19                      | 3.05 – 3.06 | 2.93 – 2.95 |
| С катализатором                | 3.37 – 3.40                      | 3.23 – 3.28 | 3.12 – 3.17 |

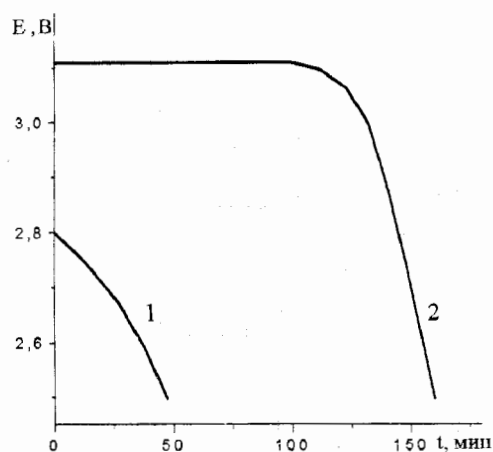


Рис. 2. Разрядные характеристики литий-тионилхлоридных источников тока: 1 – без катализатора (УТЭ); 2 – УТЭ + катализатор  $(\text{СоФц})_n$  (10.2 мас. %). Плотность тока –  $20 \text{ мА/см}^2$ . Содержание фторопласта – 20.2 мас. %

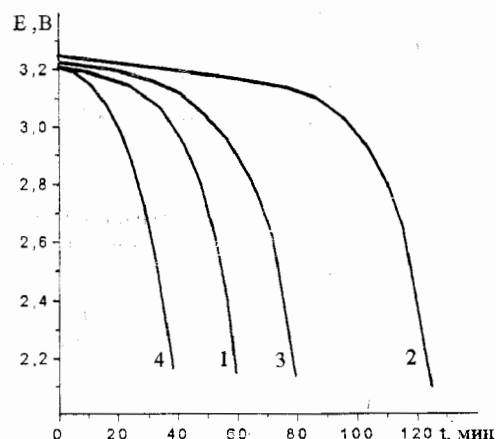


Рис. 3. Влияние содержания фторопласта на разрядные характеристики элемента. Содержание фторопласта, мас. %: 1 – 13.6; 2 – 20.2; 3 – 26.9; 4 – 34.5. Плотность тока –  $10 \text{ мА/см}^2$ . Катализатор –  $(\text{СоФц})_n$

Таблица 7

Зависимость емкости ( $\text{мА мин/см}^2$ ) от плотности тока. Электролит – 1 М  $\text{LiAlCl}_4$  ТХ + 50% об.НМ

| Вариант электродов             | Плотность тока, $\text{мА/см}^2$ |     |     |
|--------------------------------|----------------------------------|-----|-----|
|                                | 10                               | 30  | 60  |
| Без катализатора (печная сажа) | 805                              | 684 | 302 |
| С катализатором                | 835                              | 752 | 532 |

Таблица 8

Влияние времени хранения на характеристики элемента с катализированными катодами при  $j = 10 \text{ мА/см}^2$ ,  $T = 298 \text{ К}$

| Характеристики              | Время хранения, мес. |             |             |
|-----------------------------|----------------------|-------------|-------------|
|                             | 0                    | 1           | 17          |
| $U_{\text{разр}}, \text{В}$ | 3.37 – 3.40          | 3.36 – 3.37 | 3.35 – 3.36 |
| $C, \text{мА мин/см}^2$     | 835                  | 830         | 826 – 828   |

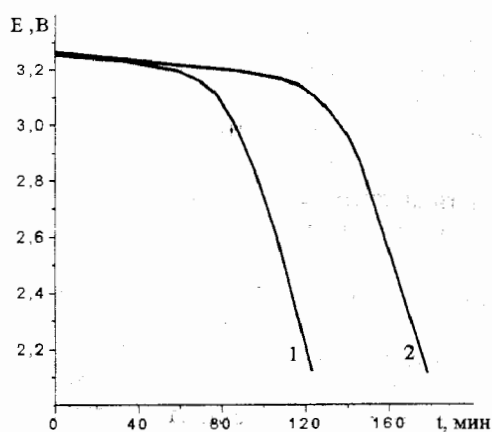


Рис. 4. Влияние добавки нитрометана в электролит на разрядные характеристики элемента. 1 – стандартный электролит; 2 – электролит с добавкой нитрометана; катод с  $(\text{СоФц})_n$ , термообработка – 593 К

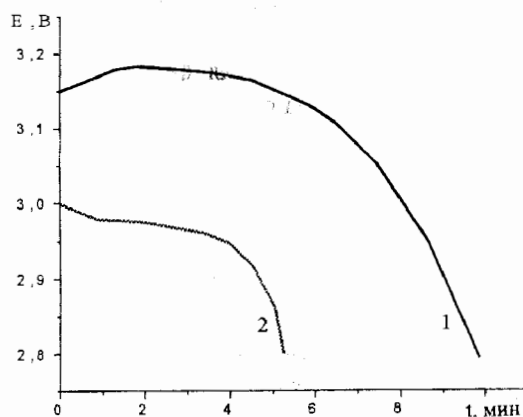


Рис. 5. Разрядные характеристики ТХЛ-элементов с катализатором (1) и без (2). Плотность тока –  $60 \text{ мА/см}^2$ , температура комнатная. Электролит – 1 М  $\text{LiAlCl}_4$  ТХ + 50% об.НМ

## ВЫВОДЫ

Проведенные исследования позволяют сделать заключение о перспективности использования органических комплексов с металлами для разработки катодов литий-тионилхлоридных источников тока. Электроды обладали более высокими электрохимическими характеристиками по сравнению с некатализированной системой и достаточно высокой устойчивостью к хранению. Продолжение работ по созданию высокоэффективных катализированных катодов для литий-тионилхлоридных источников тока должно быть направлено на совершенствование технологии изготовления электродов, испытания их в условиях работы элемента и поиск новых катализаторов для повышения активности и устойчивости работы данной электрохимической системы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования РФ (грант по фундаментальным исследованиям № E00-5.0-151).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pat. 4.252.875 USA. 1981.
2. Pat. 4.469.763 USA. 1984.
3. Walsh F. // ECO Energy Conver. Proc. Symp. Lithium Batteries. 1985. V.84, №1. P.103.
4. Abraham K.M., Alamdin M., William P., Kilroy W. // J. Power Sources. 1989. V.26. P.597.
5. Pat. 4.613.551 USA. 1986.
6. Батурина О.А., Каневский Л.С., Багоцкий В.С. // Электрохимия. 1991. Т.27, №1. С.90.
7. Doddapanent N. // 30th Power Sources Symp. N.Y., 1982. P.169.
8. Janke H., Shanborn M., Zimmermann G. // Top Current Chem. 1976. V.61, №1. P.35.
9. Батурина О.А. и др. // Электрохимия. 1991. Т.27, №7. С.928.
10. Золотова Т.К. и др. // Электрохимия. 1991. Т.27, №11. С.1440.
11. Сергеев А.Г., Михайлова С.А. // Тез. докл. I Всесоюз. совещ. "Литиевые источники тока". Новочеркасск, 1990. С.165.
12. Багоцкий В.С. и др. // Тез. докл. I Всесоюз. совещ. "Литиевые источники тока". Новочеркасск, 1990. С.167.
13. Базанов М.И. и др. // Тез. докл. I Всесоюз. совещ. "Литиевые источники тока". Новочеркасск, 1990. С.168.
14. Базанов М.И. и др. // Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах: Материалы VII Междунар. конф. Саратов: Изд-во Сарат. ун-та, 2002. С.18.
15. Коршаков В.В. и др. // Докл. АН СССР. 1970. Т.195, №5. С.1113.
16. Виноградова С.В. и др. // Журн. орг. химии. 1972. Т.6. С.1305.
17. Бородин В.Ф., Смирнов Р.П. // Тр. Иванов. хим.-технол. ин-та. 1968. №10. С.80.
18. Смирнов Р.П., Березин Б.Д. // Журн. орг. химии. 1967. Т.37, вып.4. С.789.
19. Бородин В.Ф., Колесников Н.А. // Химия гетероцикл. соединений. 1971. №2. С.194.
20. Колесников Н.А. и др. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1973. Т.7. С.1084.
21. Соколов А.В. и др. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1989. Т.32. С.38.
22. Соколов А.В. и др. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1989. Т.32. С.100.