

mgr inż. Sławomir STYCYŃSKI *
dr Bogdan CZAJKA *
mgr Stanisław TABAT *
doc. dr Barbara SZCZEŚNIAK *
prof. dr hab. inż. Aleksander CISZEWSKI **
prof. dr hab. Leszek WACHOWSKI ***
Waldemar SOŁOPA *
mgr inż. Bożena RYDZYŃSKA *
* Centralne Laboratorium Akumulatorów i Ogniw
** Politechnika Poznańska
*** Uniwersytet im. A. Mickiewicza

MODEL REZERWOWEJ BATERII AKTYWOWANEJ TERMICZNIE NA BAZIE UKŁADU $\text{Li|KCl-LiCl-RbCl-LiF|FeS}_2$

Opracowano model nowej baterii rezerwowej aktywowanej termicznie opartej na układzie elektrochemicznym $\text{Li|KCl-LiCl-RbCl-LiF|FeS}_2$ oraz mieszaninie grzewczej Fe-KClO_4 .

W badaniach stosowano dwuogniową baterię termiczną, dla której wyznaczono wartość jej pojemności cieplnej oraz określono optymalną masę tabletki mieszaniny grzewczej. Ponadto określono wpływ niedogrzenia lub przegrzania baterii na podstawowe parametry elektryczne oraz wyznaczono wartości temperatury poszczególnych jej elementów.

1. Wstęp

Baterie rezerwowe są szczególnym rodzajem chemicznych źródeł prądu stosowanych w urządzeniach wymagających względnie krótkiego czasu zasilania i wysokiej niezawodności. W wielu urządzeniach powszechnie stosuje się akumulatory, których istotną wadą jest konieczność okresowego ich doładowywania. Zastosowanie rezerwowej baterii pierwotnej pozwala z jednej strony na eliminację tej obsługi z drugiej zaś na zapewnienie długiego okresu jej przechowywania w stanie gotowym do użycia szacowanego na 10-20 lat. Ponadto charakteryzuje się ona krótkim czasem aktywacji niezależnie od temperatury początkowej baterii.

Celem niniejszej pracy jest prezentacja modelowej rezerwowej baterii aktywowanej termicznie opartej na nowym układzie elektrochemicznym, która charakteryzuje się odmiennymi parametrami elektrycznymi i gabarytami w porównaniu z dotychczas wytwarzanymi w CLAiO bateriami termicznymi (1),(2) Zastosowana w niej mieszanina grzewcza oparta była na podstawowym układzie Fe-KClO_4 (3).

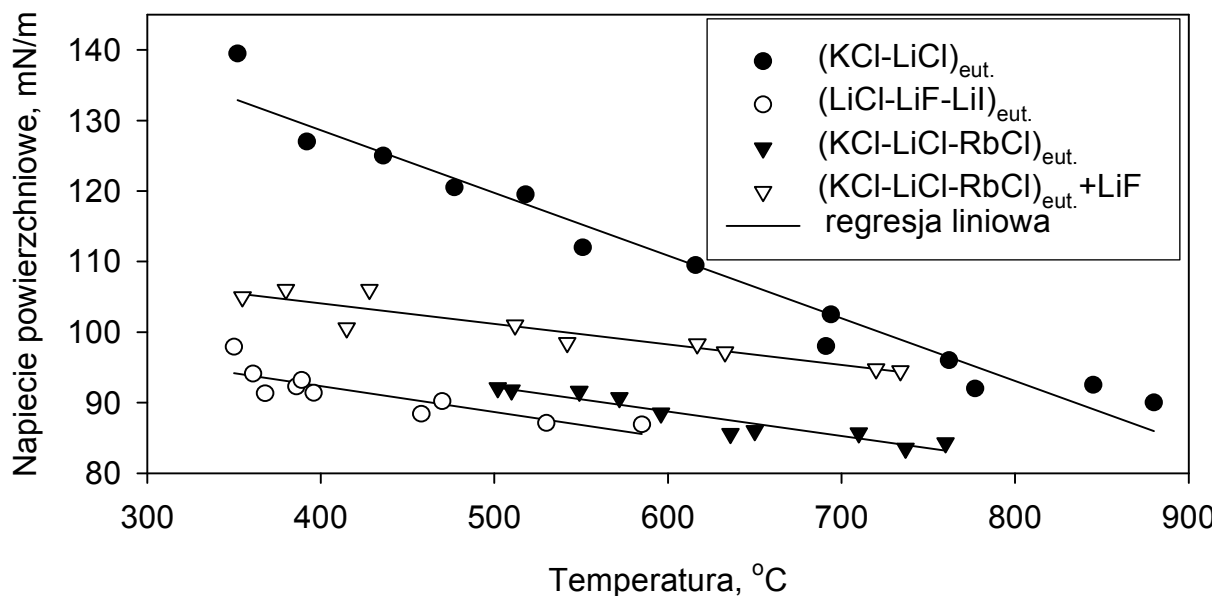
Bateria składa się z szeregu ogniw, z których każde składa się z materiału anodowego oraz, katodowego, które rozdzielone są elektrolitem. Elektrolit ten w warunkach środowiskowych tj. w zakresie temperatury -50 do $+50$ °C jest ciałem stałym nie przewodzącym prądu elektrycznego. Po jego ogrzaniu do temperatury

kilkuset stopni ulega on stopieniu i wówczas staje się przewodnikiem jonowym umożliwiającym przebieg reakcji utleniania i redukcji, której towarzyszy generowanie energii elektrycznej.

2. Wyniki i ich omówienie

Prace badawcze nad elektrolitem zmierzały do znalezienia układów składających się z soli litowców charakteryzujących się wysoką wartością przewodnictwa jonowego w stanie stopionym tj. w temperaturze około 450 °C. Badaniom tym poddano najczęściej stosowany w ogniach termicznych eutektyczny elektrolit (LiCl-KCl), a także mieszaniny eutektyczne, takie jak: (LiCl-KCl-RbCl), (LiCl-LiF-LiI) oraz (LiCl-KCl-RbCl)+LiF (4). Dla powyższych układów w stanie stopionym wyznaczono w funkcji temperatury zależności takich parametrów, jak: gęstość, napięcie powierzchniowe i przewodnictwo elektryczne.

Na Rys.1 przedstawiono zależności napięcia powierzchniowego w funkcji temperatury w zakresie 400–750 °C dla odpowiednich mieszanin stopionych soli wyznaczone na drodze pomiaru wartości maksymalnego ciśnienia w pęcherzykach gazowych ciekłych stopionych soli (5). Na rysunku tym obserwuje się dla wszystkich badanych mieszanin eutektycznych liniową zależność wartości napięcia powierzchniowego w funkcji temperatury.

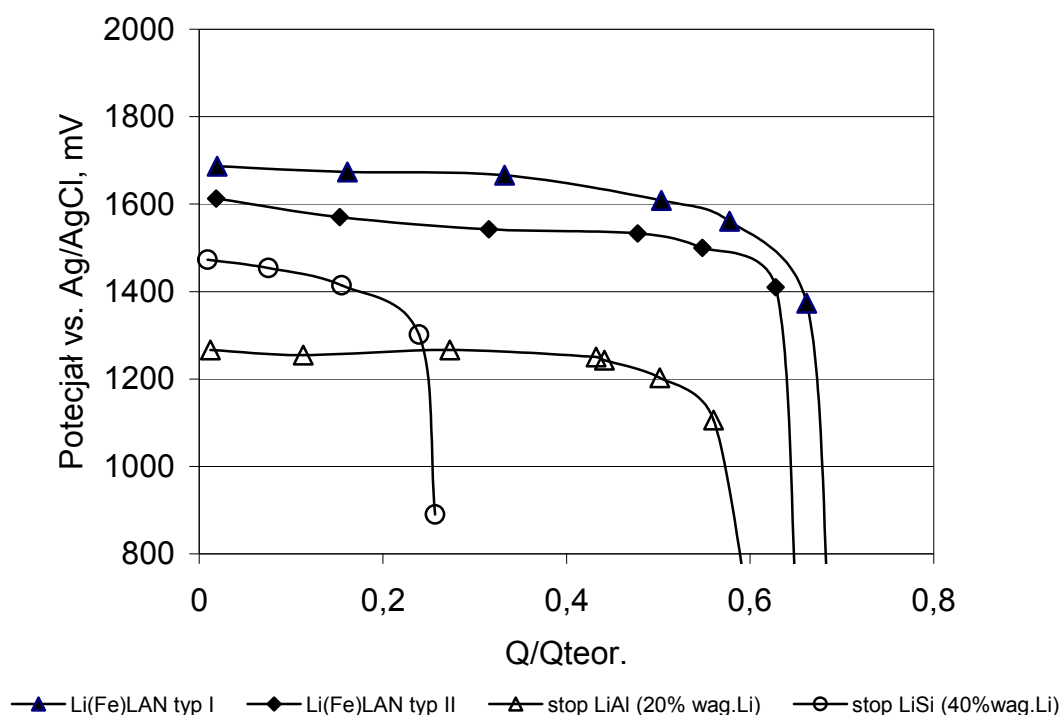


Rys.1. Zależności wartości napięcia powierzchniowego w funkcji temperatury stosowanych stopionych mieszanin eutektycznych

Wprowadzenie do triskładnikowej mieszaniny eutektycznej o składzie LiCl-KCl-RbCl niewielkich ilości LiF prowadzi do istotnego wzrostu jej napięcia powierzchniowego. Zjawisko to można wyjaśnić faktem, że dodatek ten charakteryzuje się prawie 2,5-krotnie większą wartością napięcia powierzchniowego w porównaniu ze stosowaną mieszaniną eutektyczną. W trakcie przeprowadzonych pomiarów jedynie w przypadku układu LiCl-LiF-LiI obserwowano wydzielanie się

brunatnych oparów, co wskazuje na jego niestabilność. W porównaniu do najczęściej stosowanego układu tj. LiCl-KCl o $t_f = 352\text{ }^\circ\text{C}$ pozostałe rozpatrywane mieszaniny eutektyczne charakteryzowały się niższymi wartościami temperatury topnienia. Wynosiły one $341\text{ }^\circ\text{C}$ i $314\text{ }^\circ\text{C}$ odpowiednio dla LiCl-LiF-LiI i LiCl-KCl-RbCl. W prezentowanej pracy zastosowano elektrolit stanowiący mieszaninę eutektyczną o składzie KCl-LiCl-RbCl+LiF.

W charakterze aktywnego materiału anody zastosowano metaliczny lit, którego nie można jednak stosować w postaci np. cienkiej taśmy, ze względu na stosunkowo niską temperaturę topnienia wynoszącą $180,5\text{ }^\circ\text{C}$, a co za tym idzie jego możliwością przemieszczania się w pracującej i nie wypoziomowanej elektrodzie ogniwa. Celem eliminacji powyższego negatywnego zjawiska anodę ogniwa wykonano używając stopów litu tj. LiAl (20 %wag. Li) oraz LiSi (40 %wag. Li) w postaci proszków o średnicy ziaren w zakresie $70\text{--}250\text{ }\mu\text{m}$. Celem unieruchomienia warstwy stopionego litu zastosowano także drobnoziarnisty proszek żelaza, do którego wprowadzano dwoma metodami metaliczny lit. Powyższą mieszaninę, celem uzyskania odpowiedniego stopnia jej homogeniczności ogrzewano do temperatury $> 200\text{ }^\circ\text{C}$.



Rys. 2 Zależność wartości anodowego potencjału pracy półogniwa (mV) w funkcji stopnia wykorzystania litu ($\text{As}\cdot\text{g}^{-1}$) w różnych typach elektrod litowych o składzie Li/(LiCl-KCl-RbCl+LiF) w temperaturze $450\text{ }^\circ\text{C}$ i przy natężeniu prądu wynoszącym $0,5\text{ A cm}^{-2}$

Stopień wykorzystania litu odnoszono do jednostkowej masy litu znajdującej się w badanej elektrodzie. Z porównania wartości początkowego potencjału półogniw wynika, że elektrody z matrycą żelazną charakteryzują się znacznie wyższymi wartościami potencjału początkowego, a więc wyższą mocą, w porównaniu z elektrodami, które zostały oparte na stopach litu z krzemem lub glinem. W

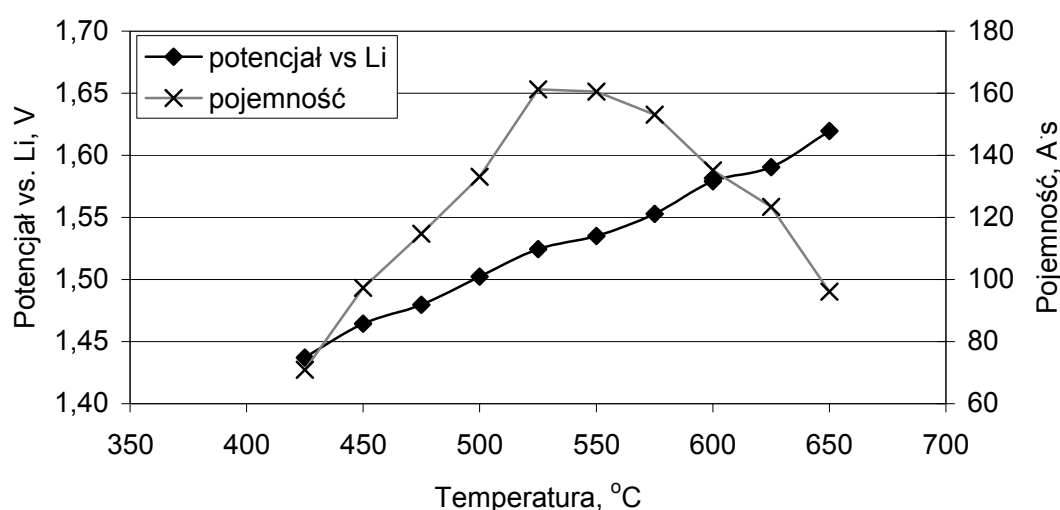
przypadku, gdy do wytwarzania elektrod zastosowano odpowiednio stopy litu z glinem lub krzemem, to wykazywały one gorsze parametry prądowe, ale wymagają one mniej złożonego procesu technologicznego w trakcie ich wytwarzania. Ponadto stopy litu z krzemem wymagają obecności znacznie większej ilości litu, co można wyjaśnić niższą przewodnością krzemu. Mniejsza praktyczna przydatność stopu LiSi wynika również prawdopodobnie z możliwości chemicznego oddziaływania LiF z krzemem.

Znacznie korzystniejszą charakterystykę wykazuje elektroda wykonana ze stopu LiAl, co wynika między innymi z faktu, iż glin jest dobrym przewodnikiem i ponadto w półogniwie pełni on rolę kolektora prądu. Spełnia on tę rolę również w przypadku głębokiego stopnia wyładowania i stąd też obserwuje się wyższą jego efektywność. Stwierdzono, że elektrody oparte na matrycy Fe i stopie LiAl wykorzystują około 75% zawartego w nich litu. Stąd też w dalszych badaniach stosowano anody wykonane z użyciem mieszaniny LiFe.

W charakterze masy katodowej zastosowano układ składający się z 75% wag., FeS_2 , 16% wag. mieszaniny soli (LiCl-KCl-RbCl+LiF), 4,5 % wag. grafitu oraz 4,5% wag. MgO. Masa ta w ilości 200 mg umieszczona była w kubku wykonanym z żelaza Armco i przysłonięta drobną siatką niklową. Tak przygotowaną elektrodę poddawano wyładowaniu poprzez stały opór o wartości 1 Ω w obecności nadmiaru elektrolitu o składzie (LiCl-KCl-RbCl+LiF). Jako przeciwelektrodę stosowano tabletkę wykonaną z proszku żelaza uprzednio nasączonego litem pozostającym w dużym nadmiarze w stosunku do ilości pirytu występującej w testowanej elektrodzie.

Na Rys. 3 przedstawiono zależności średniego potencjału wyładowania względem elektrody litowej oraz uzyskanej pojemności elektrycznej badanej elektrody w funkcji temperatury pomiaru. Daje się tutaj zaobserwować, że potencjał badanej elektrody rośnie liniowo wraz ze wzrostem temperatury. Z kolei krzywa pojemności wykazuje gwałtowny wzrost w zakresie 425-525 $^{\circ}\text{C}$ osiągając maksimum w temperaturze 525 $^{\circ}\text{C}$, po czym stopniowo maleje.

W przypadku, gdy pomiaru dokonywano w temperaturze 400 $^{\circ}\text{C}$ badana elektroda nie osiągała minimalnej wartości zakładanego potencjału względem elektrody litowej tj. 1,4 V.



Rys. 3 Zależność wartości średniego potencjału wyładowania oraz uzyskanej pojemności elektrycznej w funkcji temperatury pomiaru

Ponadto z przedstawionego wykresu wynika, że wartość temperatury pracy elektrody piritowej stanowi niezwykle istotny czynnik, który pozwala w zależności od potrzeb ukierunkować pracę elektrody, aby osiągnąć wyższą wartość pojemności lub potencjału, co określa zarówno pojemność jak napięcie ogniwa.

Mieszanina grzewcza generująca energię cieplną niezbędną do stopienia elektrolitu oraz utrzymania go w możliwie najdłuższym okresie czasu w stanie stopionym stanowi istotny element baterii. Oparta jest ona na znanym układzie Fe/KClO₄. Zastosowano tutaj chloran(VII) potasu o uziarnieniu 5 do 40 μm zawierający poniżej 0,0005 % Cl⁻ oraz proszek żelaza o uziarnieniu w granicach 1 do 100 μm w rozkładzie objętościowym (6). Tabletki grzejne zawierały od 9 do 25 % wag. chloranu(VII) potasu (7).

Mieszanina ta winna spełniać szereg specyficznych wymogów, wśród których szczególnie istotnym jest ilość uwalnianych produktów gazowych. Wśród nich dominuje tlen, pochodzący z rozkładu chloranu(VII) potasu, który nie wchodzi w reakcję z proszkiem żelaza.

Tablica 1. Wartości temperatury zapłonu, efekt energetyczny oraz stopień konwersji chloranu(VII) potasu w układzie Fe-KClO₄ dla proszku żelaza oznaczonego jako Fe-1

L.p.	Zawartość KClO ₄ , % wag.	Temperatura zapłonu, °C	Efekt energetyczny, J/g	Konwersja KClO ₄ , %
1	9	455,5	680	98,9
2	13	445,9	870	91,2
3	17	439,2	1145	80,4
4	21	430,2	1225	72,3
5	25	392,0	1385	64,4

Przyjęta procedura pozwalała na jednoczesne określenie wartości temperatury zapłonu, ilości uwalnianej energii w trakcie przebiegu reakcji oraz stopnia przereagowania KClO₄ z Fe. Kontrolowana temperatura tabletki w czasie jej ogrzewania w aparaturze pomiarowej pozwalała na precyzyjne określenie wartości temperatury zapłonu mieszaniny grzewczej.

Na podstawie wielkości ubytku masy tabletki grzewczej określano ilość KClO₄, z której w trakcie jego rozkładu następowało uwalnianie tlenu, nie wchodzącego w reakcje z proszkiem żelaza. Stopień jego przereagowania określano odejmując powyższą ilość utleniacza od całkowitej jego ilości wprowadzonej do mieszaniny grzewczej. Uzyskane dane przedstawione w Tablicy 1 wskazują, że wzrost procentowej zawartości KClO₄ w mieszaninie grzewczej prowadzi do obniżenia wartości temperatury inicjacji reakcji chemicznej między proszkiem Fe a chloranem (VII) potasu. Najwyższą jej wartość obserwowano w przypadku mieszaniny zawierającej 9% wag. utleniacza. Była ona wyższa o około 60 °C od wykazywanej przez mieszaninę zawierającą 25 % wag. KClO₄.

Stwierdzono, że w rozpatrywanym zakresie proporcji wielkość efektu energetycznego jest funkcją ilości KClO₄ w mieszaninie grzewczej i mieści się ona w granicach 680-1385 J/g, natomiast stopień konwersji chloranu(VII) ulegał zmniejszeniu wraz z ilością wprowadzonego do niej utleniacza w granicach 98,9-64,4 %.

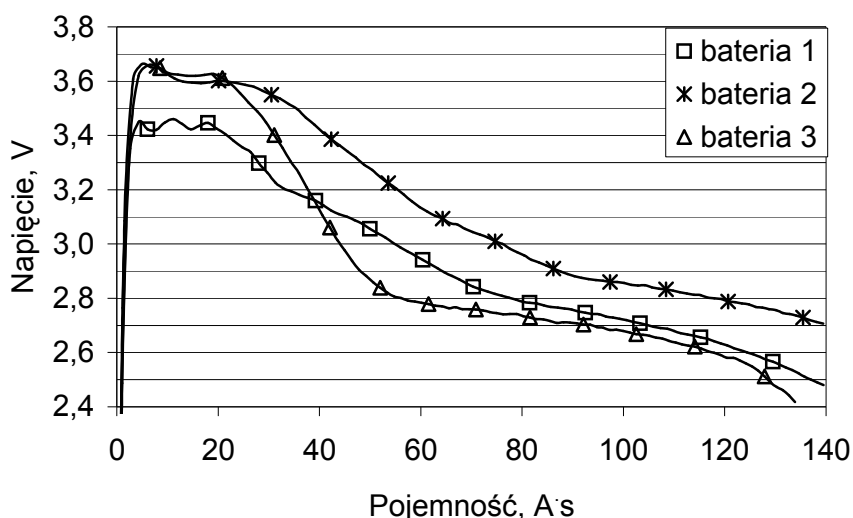
Na podstawie analizy wartości efektu energetycznego oraz stopnia konwersji chloranu(VII) potasu przyjęto optymalny skład mieszaniny grzewczej odpowiadający zawartości 83% wag. Fe i 17% wag. $KClO_4$.

W oparciu o uzyskane wyniki prac badawczych dotyczących czterech najistotniejszych elementów baterii termicznej skonstruowano model dwuogniowej baterii rezerwowej aktywowanej termicznie. Anodę stanowiła tutaj elektroda zawierająca lit w matrycy proszku żelaza, katodę zaś mieszanina składająca się z FeS_2 , $(LiCl-KCl-RbCl-LiF+MgO)$ i grafitu.

Elektrolitem w powyższej baterii była mieszanina soli KCl , $LiCl$, $RbCl$ i LiF w matrycy tlenku magnezu. Mieszaninę grzewczą zawierającą 17% wag. $KClO_4$ i 83 % wag. Fe zastosowano w postaci 5 tabletek. Bateria uruchamiana była w wyniku zapalenia papieru grzejnego, co z kolei inicjowało reakcję egzotermiczną tabletek wysokokalorycznej mieszaniny.

Celem określenia masy mieszaniny grzewczej niezbędnej do prawidłowego ogrzania istotnych elementów baterii obliczono jej teoretyczną pojemność cieplną. Materiały wchodzące w skład baterii podzielono na dwie grupy, a mianowicie: materiały ogrzewane ciepłem generowanym przez tabletki grzewcze i materiały wchodzące w skład elementów grzewczych (8).

Wartość energetyczna stosowanej mieszaniny grzejnej wynosiła około 900 J/g. Stąd też, aby ogrzać elementy układu elektrochemicznego oraz elementy bezpośrednio do niego przylegające do wartości temperatury około 500 °C, elementy izolacji termicznej do temperatury około 240 °C, obudowę baterii do maksymalnie 160 °C, wówczas masa mieszaniny grzewczej powinna wynosić 7,840 g (8).



Rys.4 Zależność średniego napięcia wyładowania w funkcji pojemności (A·s) dla trzech baterii zawierających różne masy mieszaniny grzewczej. Bateria 1 – 71,1 %, bateria 2 – 99,5 %, bateria 3 – 125 %, gdzie 100 % odpowiada wartości obliczonej.

Na Rys. 4 przedstawiono krzywe wyładowania dla trzech baterii, z których jedna zawierała o 28,9 % wag. mniejszą masę mieszaniny grzewczej od powyżej podanej, druga masę zbliżoną do wyznaczoną na podstawie teoretycznych obliczeń (99,5 %) trzecia zaś zawierała masę mieszaniny grzewczej większą o 25 % wag. Bateria zawierająca najmniejszą ilość mieszaniny grzewczej, osiągała najniższe wartości napięcia i pojemności (A·s).

W przypadku baterii, w której użyto mieszaninę grzewczą w ilości zbliżonej do obliczonej teoretycznie stwierdzono wzrost wartości napięcia i oddanej pojemności elektrycznej w porównaniu z powyżej omówioną.

Dalsze zwiększenie ilości mieszaniny wysokokalorycznej do poziomu przekraczającego o 25 % wag. wartości wyznaczonej teoretycznie prowadziło jedynie do nieznacznego wzrostu wartości napięcia w początkowej fazie wyładowania oraz znacznego zmniejszenia wartości pojemności elektrycznej baterii, a nawet do wystąpienia wewnętrznych zwarcí.

3. Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych niezależnie prac badawczych dotyczących odpowiednio elektrolitu, anody, katody i mieszaniny grzewczej określono pożądane właściwości materiałów wyjściowych, skład chemiczny oraz procedurę ich wytwarzania i/lub modyfikacji składających się na modelową baterię aktywowaną termicznie. Uzyskane dane wskazują jednoznacznie na praktyczną możliwość ich wytwarzania w kraju.

Ponadto wykazano, że:

- anoda zawierająca lit wprowadzony do matrycy proszku żelaza zespolona z odpowiednią mieszaniną soli (KCl-LiCl-RbCl+LiF) stanowiąca elektrolit jest wydajną elektrodą typu LAN ogniwa termicznego;
- wprowadzenie do mieszaniny soli pełniące funkcję elektrolitu dodatku w postaci tlenku magnezu eliminuje możliwość wystąpienia jej wycieku podczas pracy baterii prowadzącą zazwyczaj do wystąpienia wewnętrznych zwarcí;
- dodatek takich komponentów jak grafit i odpowiednia mieszanina soli litowców prowadzi do uzyskania efektywnej elektrody, której czynnikiem aktywnym jest FeS₂
- zaproponowany skład chemiczny mieszaniny grzewczej spełnia stawiane im wymogi dostarczając odpowiednią ilość energii cieplnej do wszystkich elementów układu elektrochemicznego przy minimalnej objętości uwalnianych produktów gazowych, ponadto mieszanina ta jest bezpieczna w procesie technologicznym jej wytwarzania, przy czym jest to proces bezodpadowy;

Zestawienie wyżej wspomnianych elementów składowych modelowej dwuogniowej baterii termicznej prowadzi do uzyskania produktu finalnego, stanowiącego rezerwowe źródło prądu zdolne do generowania względnie dużej ilości energii. Modyfikacja tych elementów prowadzi do istotnych zmian charakterystyki elektrycznej baterii oraz czasu jej aktywacji i pracy. Prezentowana bateria pozwala ponadto po odpowiedniej modyfikacji konstrukcji na uzyskiwanie wartości napięcia elektrycznego w bardzo szerokim zakresie tj. od 3,5 do kilkudziesięciu wolt.

4. Podziękowanie

Praca naukowa finansowana ze środków Komitetu Badań Naukowych w latach 2001-2003 jako projekt badawczy Nr OT00A 035 20.

Praca naukowa finansowana ze środków Ministerstwo Nauki i Informatyzacji w latach 2003-2005 jako projekt badawczy.

Literatura

- (1) S. Tabat, Z. Brudka, B. Szcześniak, M. Moskalewicz, M. Cieślikowska, J. Grzęda, Nowoczesne rezerwowe źródła zasilania aktywowane termicznie, stosowane w technice wojskowej, Wydawnictwo PIS, Skarżysko-Kamienna 1999.
- (2) M. Kopczyk, S. Tabat, B. Szcześniak, S. Styczyński, Z. Brudka, Przem. Chem., 2003, **82**/8-9, 1295.
- (3) S. Styczyński, B. Czajka, B. Szcześniak, Model rezerwowej baterii termicznej Li/FeS₂. Zasadnicze elementy baterii, Sympozjum nt. „Ogniwa i Akumulatory, Chemiczne Źródła Prądu w Nauce i Technice”, 26-27 maja 2004, Poznań.
- (4) B. Szcześniak, W. Gąsior, Z. Moser, Z. Brudka, S. Styczyński, S. Tabat, Mol. Phys. Reports, 2002, **35**, 77.
- (5) W. Gąsior, Z. Moser, B. Szcześniak, Z. Brudka, S. Styczyński, S. Tabat, Badania właściwości fizykochemicznych kilkuskładnikowych wysoko-jonowych soli litowców w stanie stopionym, VIII Krajowe Sympozjum, „Przewodniki Szybkich Jonów”, Gdańsk-Jelitkowo maj 2002 r.
- (6) B. Czajka, S. Tabat, S. Styczyński, L. Wachowski, M. Zieliński, M. Pietrowski, Central European Journal of Energetic Materials (CEJEM), 2004, **1**, 75.
- (7) L. Wachowski, B. Czajka, Thermochim. Acta, 2005, **435**, 102.
- (8) S. Styczyński, A. Ciszewski, B. Czajka, W. Sołopa, B. Rydzyska, Pol. J. Chem. Technol. (w druku).