

Презентация выпускной квалификационной работы
на тему: «Анализ саморазряда элементов литий-дисульфид железа»

Автор: Чёботов Кирилл Дмитриевич

Статус: студент 2 курса магистратуры

Группы 180401-ХТа-019

Руководитель: доктор технических наук, доцент, профессор кафедры
“Химические технологии”
Липкин Михаил Семёнович

Цель работы - Установление причин саморазряда элементов FR14G505.

Задачи:

1. Изучить электродные процессы элементов типоразмера AA;
2. Составить электродные уравнения для определения причин потери ёмкости и потенциала;
3. Выбрать метод решения полученной системы уравнений;
4. Определить режимы и количество циклов исходя из теоретических расчетов;
5. Исследовать элементы литий-дисульфид железа;

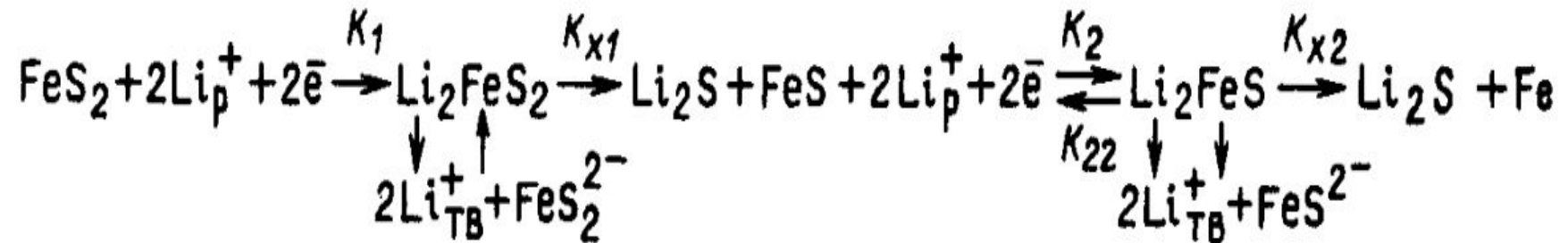


Актуальность темы

- Проблемой элементов литий-дисульфид железа является повышенный саморазряд, что не позволяет в полной мере использовать потенциал данной электрохимической системы.
- В настоящее время на АО «Энергия» производится типоразмер AA элемент системы литий-дисульфид железа – FR14G505
- Полученные результаты исследования могут быть использованы организациями – изготовителями химических источников тока системы Li / FeS₂ для улучшения качества выпускаемой продукции.

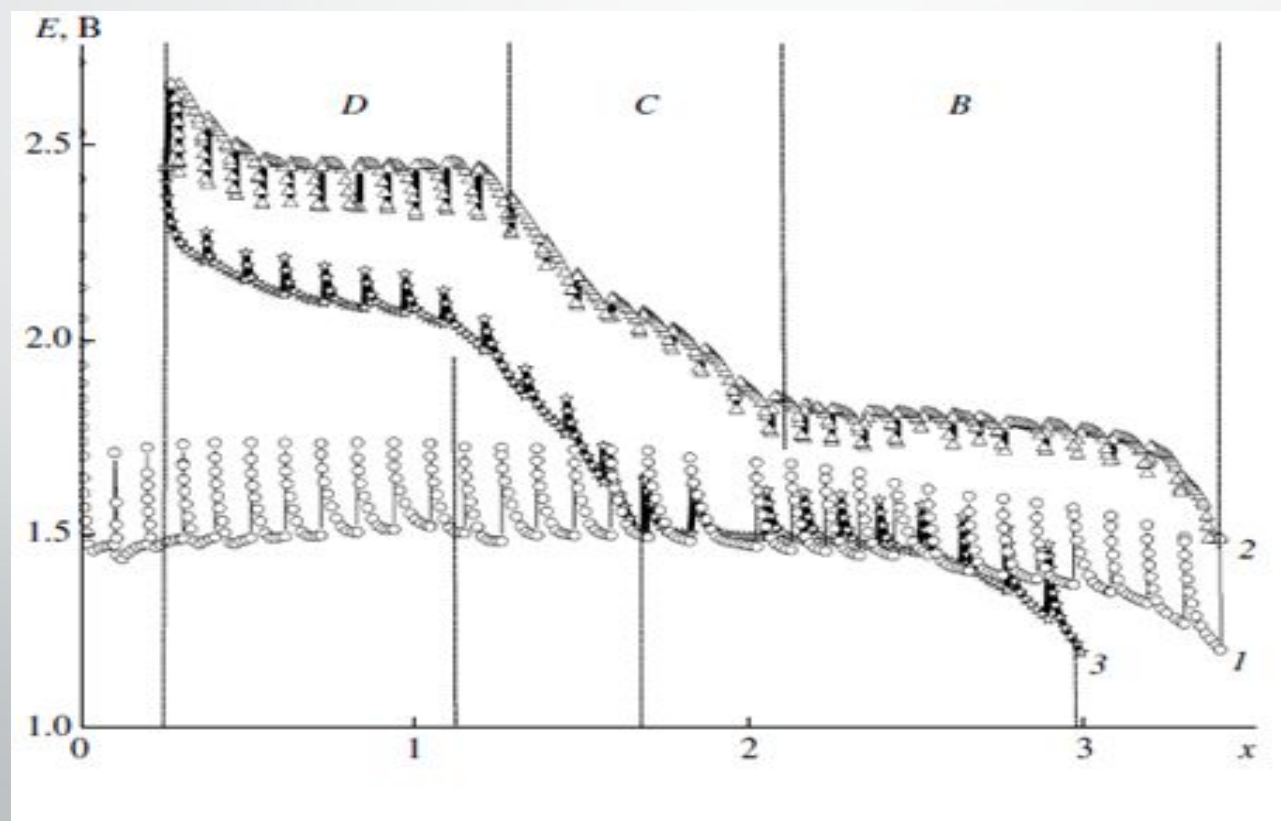
Электродные процессы в элементе литий-дисульфид железа


Основная токообразующая реакция сопровождается образованием в ходе внедрения катионов лития тернарных соединений, так что процесс восстановления оказывается двухступенчатым. Далее это соединение распадается и конечным продуктом является соединение лития и продукт восстановления исходного вещества.



Структура Li_2FeS_2 состоит из гексагональных, плотно упакованных слоев серы с железом и литием. Такая структура позволяет катионам лития в дальнейшем внедряться в Li_2FeS_2 , приводя к образованию Li_2S и FeS_2 .

Первичное восстановление FeS_2 изучено достаточно подробно и установлено, что, несмотря на отсутствие перегибов на первой гальваностатической кривой, и один максимум на потенциодинамической кривой при первом разряде, механизм является двухстадийным. Установлено, что поведение системы Li-FeS_2 на последующих разрядах отличается от первого раза ряда. Первичный разряд (восстановление FeS_2) происходит при потенциале 1.6 В. Процесс первого заряда и последующий процесс разряда протекают более сложно, что видно по наличию двух площадок.





Исследование элементов проводилось по следующим этапам :

1. Испытание на потенциостате.

1.1 Получение импеданса

1.2 Получение разрядных кривых

2. Вскрытие соответствующих и несоответствующих элементов с целью выявления причин саморазряда.

Получение данных электрохимического импеданса.

Исследование проводилось в лаборатории учебного центра АО «Энергия»

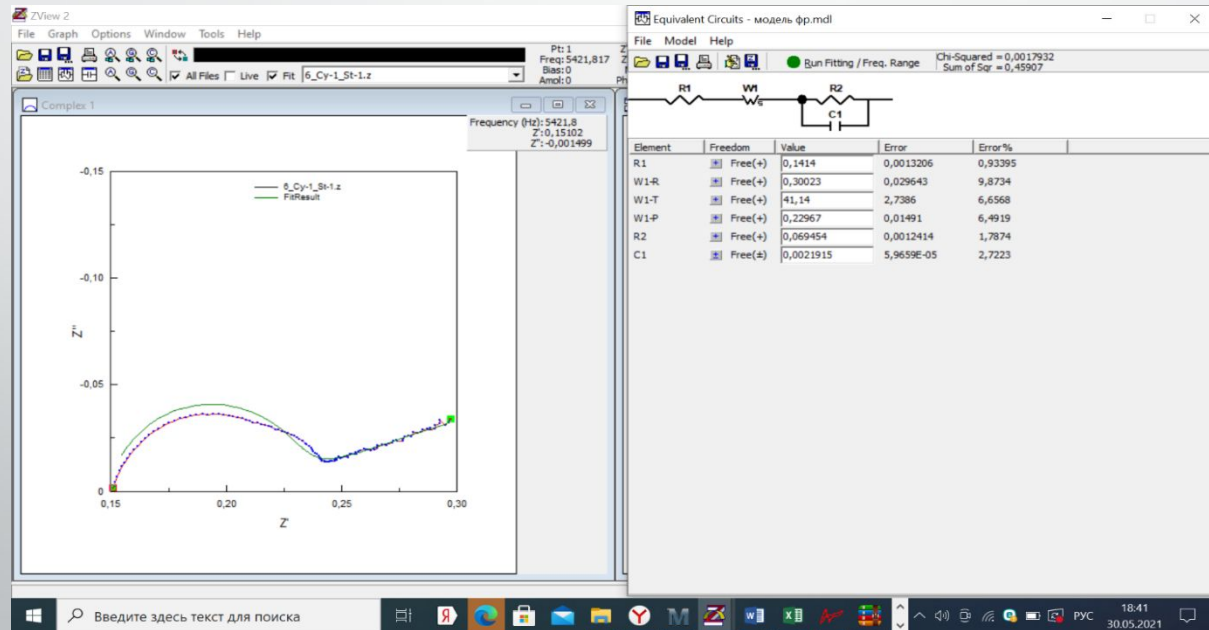
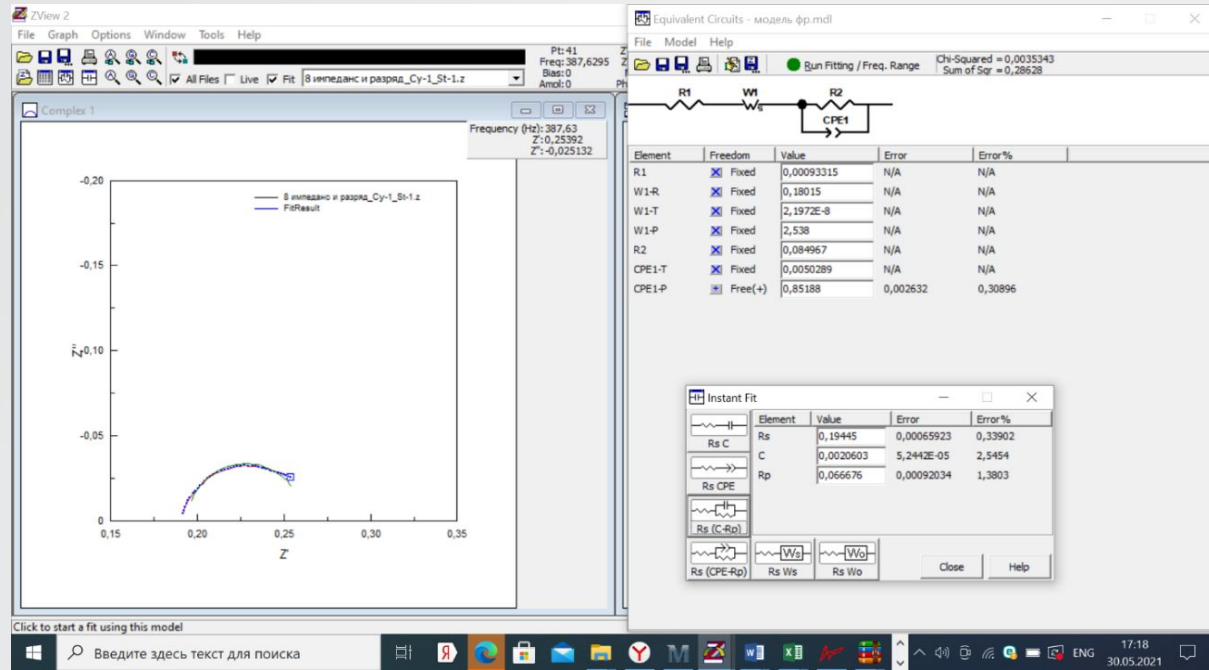
Суть испытания:

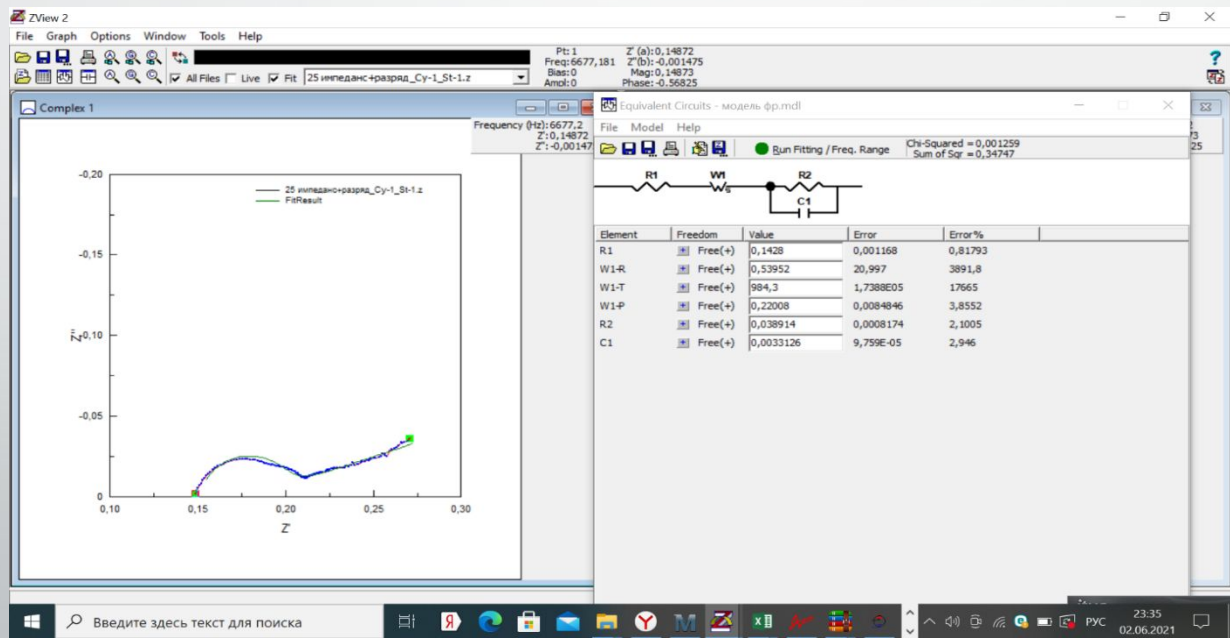
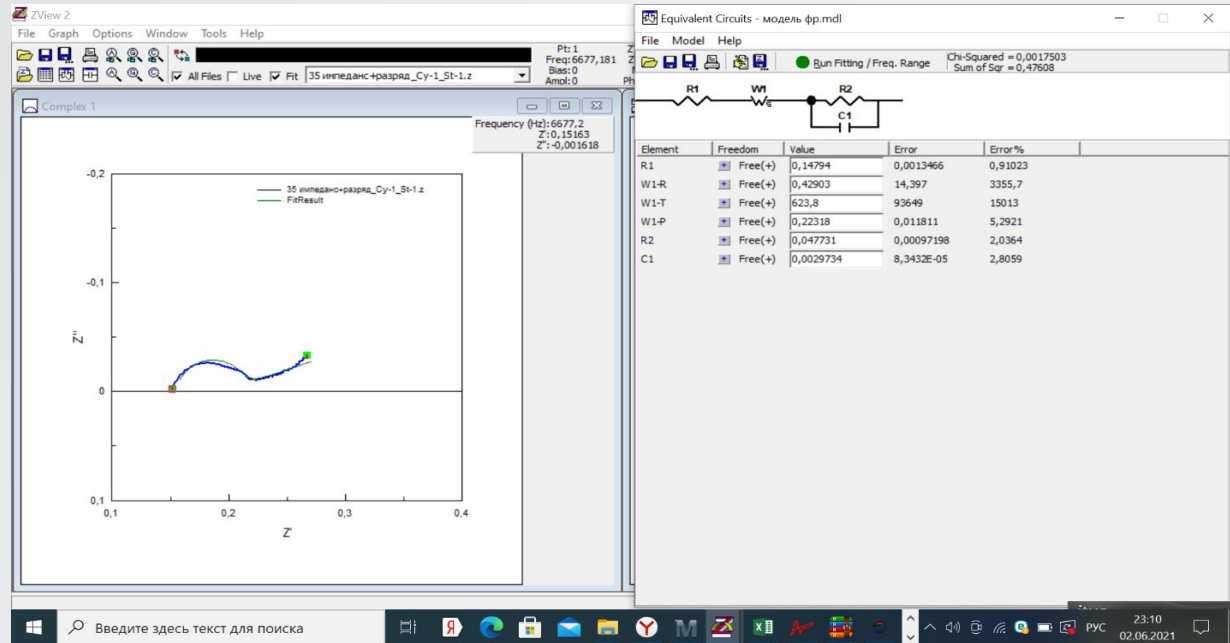
- элемент подключается к потенциостату
- задавалась программа состоящая из измерения импеданса и последующего 4-х часового разрядф
- подбор параметров схемы замещения с помощью программы Z-View

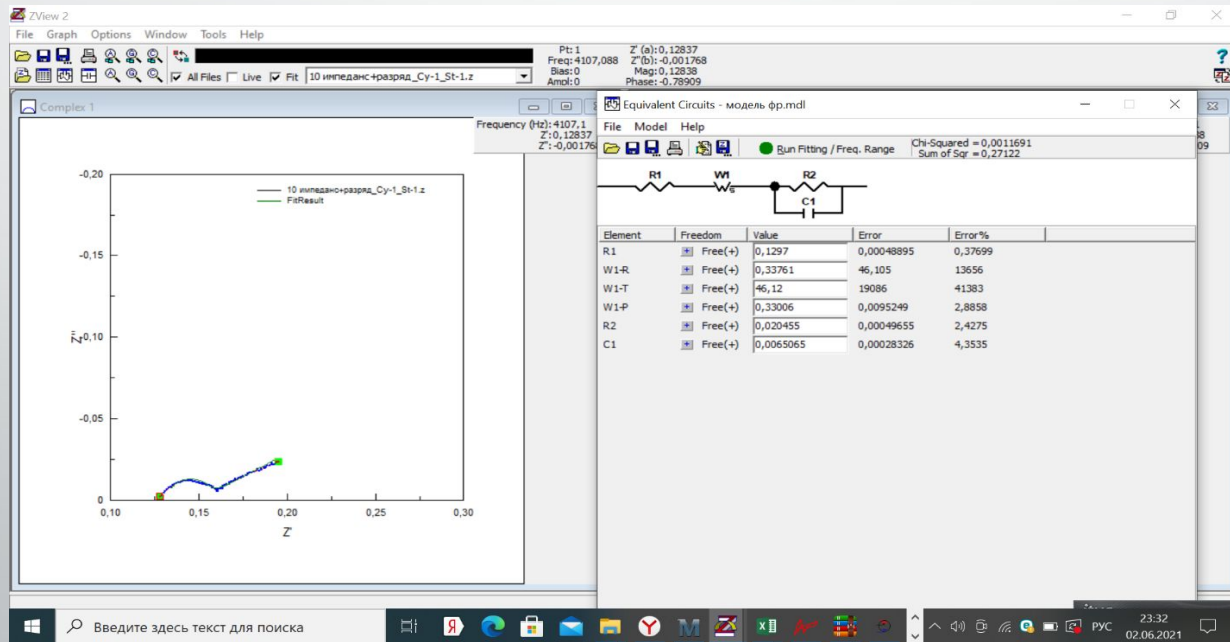
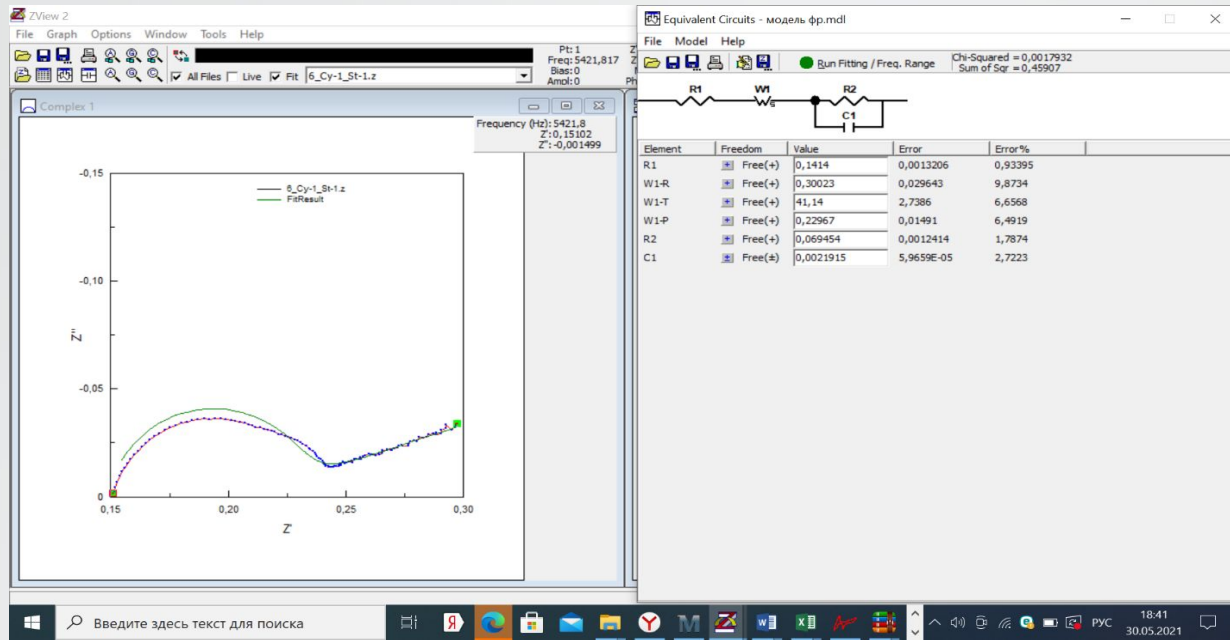
Результаты обработки

В результате обработки данных электрохимического импеданса при разных временах разряда (таблица 1) было установлено, что по мере разряда элементов однозначно меняется только емкость ДЭС на литиевом электроде, которая существенно возрастает по мере разряда. Сохраняется тенденция возрастания по мере разряда сопротивления литиевого электрода. Параметры катода изменяются у каждого элемента по-своему, что говорит о большом разнообразии катодных процессов, приводящих в конечном итоге к значению емкости 3 Ач.

| τ | R1 | WR | WT | WP | R2 | C |
|-----|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 0,6 | 0,19508 | 0,00014 | 2,44E-10 | 0,1385 | 0,0143 | 2,715 |
| 1,2 | 0,199 | 8,53E-05 | 5,39E-10 | 0,14903 | 0,0105 | 3,175 |
| 1,8 | 0,20104 | 4,78E-05 | 1,62E-11 | 0,14 | 0,0073 | 7,01 |
| 2,4 | 0,202 | 3,06E-05 | 7,08E-12 | 0,143 | 0,0086 | 8,315 |
| 4,9 | | -0,97466 | -0,63667 | 0,123908 | -0,85987 | 0,957706 |
| 0,6 | 0,151 | 0,00077 | 1,68E-06 | 0,16 | 0,011 | 2,576 |
| 1,2 | 0,127 | 0,0675 | 3,697 | 0,149 | 0,00572 | 3,3 |
| 1,8 | 0,13 | 0,0564 | 2,822 | 0,146 | 0,0073 | 10,81 |
| 2,4 | 0,135 | 0,054 | 3,957 | 0,146 | 0,1016 | 16,51 |
| 3 | -0,54351 | 0,642644 | 0,783325 | -0,87333 | 0,75334 | 0,961672 |
| 8 | Rs | 0,194 | C | 0,002 | Rp | 0,066 |
| 0,6 | Wsr | 0,5247 | Wst | 3,197 | Wsp | 0,045 |
| 1,2 | Wor | 1,90E-05 | Wot | 8,30E-05 | Wop | 0,4251 |
| 1,8 | 0,177 | 0,0596 | 0,288 | 0,366 | 0,078 | 45,33 |
| 1,8 | 0,176 | 0,054 | 0,43 | 0,346 | 0,058 | 67,8 |
| 2,4 | 0,179 | 0,0499 | 0,599 | 0,33 | 0,042 | 68,08 |
| 3 | 0,183 | 0,046 | 0,483 | 0,342 | 0,047 | 67,3 |
| 6 | 0,875761 | -0,99602 | 0,754498 | -0,75907 | -0,88136 | 0,762752 |
| 0,6 | 0,14 | 0,3 | 41,14 | 0,23 | 0,0695 | 0,002 |
| 1,2 | 0,14 | 0,346 | 960,2 | 0,24 | 0,0052 | 6,267 |
| 1,8 | 0,136 | 0,308 | 1171 | 0,238 | 0,0056 | 7,895 |
| 2,4 | 0,138 | 0,246 | 636 | 0,238 | 0,0054 | 13,74 |
| 3 | 0,143 | 0,345 | 4098 | 0,234 | 0,0078 | 18,92 |
| | 0,242536 | -0,03859 | 0,780769 | 0,237171 | -0,68548 | 0,989046 |
| 1 | 90419 | | | | | |
| 1,9 | 0,176 | 0,266 | 2,359 | 0,268 | 0,084 | 0,0018 |
| 1,9 | 0,122 | 0,424 | 13 | 0,188 | 0,144 | 0,00169 |
| 2,9 | 0,132 | 0,975 | 5654 | 0,197 | 0,134 | 0,00166 |





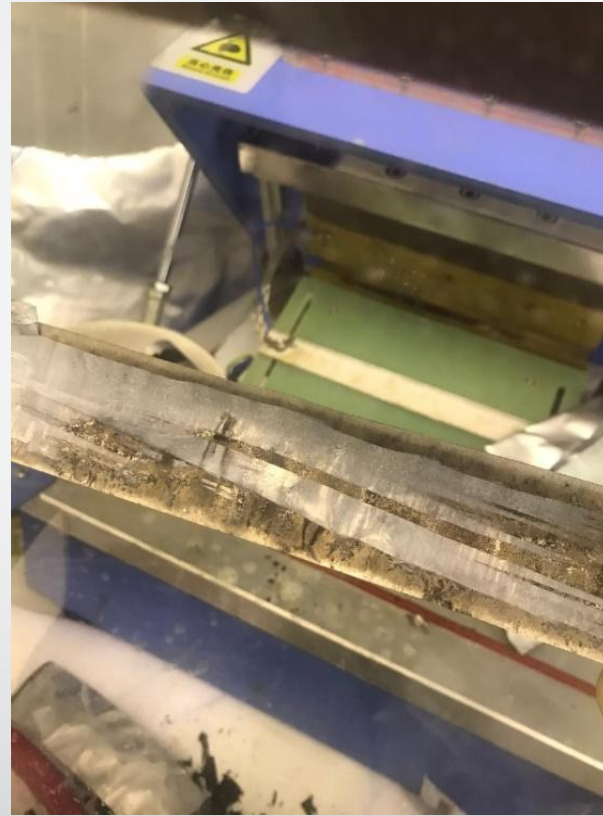


Результаты вскрытия

Для подтверждения полученных данных были вскрыты несоответствующие элементы после хранения 1 и 2 года соответственно.

а) Вскрытие несоответствующего элемента после срока хранения 2 года. При отрыве верхней части корпуса зафиксированы темные пятна на блоке, предположительно являющиеся причиной окисления.







Ниже представлен развернутый блок
элемента с нулевой емкостью



ВЫВОДЫ

1. На основании сопоставления результатов деструктивного и потенциостатического исследований проведено изучение электрохимических процессов, протекающих на положительном электроде FeS_2 при его циклировании в жидком неводном электролите.
2. Показано, что природный FeS_2 в процессе хранения превращается в продукт иной структуры, но того же стехиометрического состава, предположительно Fe . Свойства продукта окисления отличаются от свойства исходного дисульфида железа.
3. Показано, что процесс циклирования активного вещества, образующегося на положительном электроде в процессе первого заряда, протекает двухстадийно. Продукты, образующиеся в результате электрохимического восстановления при потенциале 1,75 претерпевают окисление при потенциале менее 1.5.
4. Элементы после хранения в течение двух лет характеризуются пониженными значениями емкости ДЭС анода и существенно повышенным его сопротивлением. Параметры катода остаются при этом неизменными. Это означает, что одной из причин саморазряда элементов является пассивация литиевого анода.