

## NGHIÊN CỨU GIẢM NHIỀU ĐIỆN CHO PIN NHIỆT

Phạm Mạnh Thảo<sup>1\*</sup>, Doãn Anh Tú<sup>2</sup>, Lê Minh Tuấn<sup>1</sup>, Nguyễn Văn Kỳ<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Học viện Kỹ thuật quân sự

<sup>2</sup>Trung tâm Nhiệt đới Việt Nga

Đến Tòa soạn 16-12-2013

### Abstract

This paper describes an effort to overcome the short-circuit (sometimes called “electric noise”) causing by lithium-calcium alloy formed in the thermal cell with calcium metal as anode. In the first method, calcium-containing compounds were created on the surface by immersing anode calcium in glacial acetic acid solution in acetone, followed by drying stage at different temperatures. Compounds containing  $\text{Ca}^{2+}$  such as calcium oxide, calcium hydroxide, calcium acetate and carbonate inhibit the formation of  $\text{CaLi}_2$  alloy at the anode surface in contact with the electrolyte so that significantly reduced short-circuit in the cell. In another method, lithium chromate was added in the KCl-LiCl eutectic mixture in the separator. In cells applied both of the methods there wasn't any “electric noise” observed.

**Keywords:** Thermal cell, calcium anode, lithium-calcium alloy, lithium chromate.

### 1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Pin nhiệt (còn được gọi là pin muối nóng chảy hay nguồn điện hóa học hoạt hóa bằng nhiệt) sử dụng chất điện ly rắn ở trạng thái lưu trữ và nóng chảy ở trạng thái làm việc. Loại pin này có thời gian bảo quản dài, thời gian hoạt hoá nhanh, mật độ năng lượng cũng như cường độ dòng cao nhờ độ dẫn điện tốt của chất điện ly nóng chảy, độ tin cậy cao, tiện dụng và không đòi hỏi bảo dưỡng [1, 2]. Nhờ vậy, hiện nay loại pin này là lựa chọn ưu tiên trong kỹ thuật quân sự và hàng không vũ trụ [3].

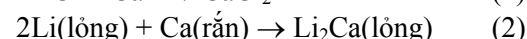
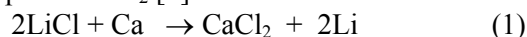
Cực âm của pin nhiệt thường là một kim loại có tính khử mạnh. Canxi được sử dụng khá rộng rãi làm cực âm do có nhiệt độ nóng chảy tương đối cao [1, 4] và điện áp làm việc cao (cao hơn pin có cực âm là magiê khoảng 1 von).

Gần đây, người ta bắt đầu sử dụng liti ở dạng hợp kim với silic hay nhôm tồn tại ở trạng thái rắn khi pin làm việc để làm cực âm [5]. Cũng có thiết kế dùng hỗn hợp liti kim loại trộn với bột của kim loại khác như sắt (18 %Li, 82 %Fe) được đặt trong hộp thép để làm cực âm [6].

Lá cách của loại pin này thường được làm bằng vật liệu cách điện chịu nhiệt, có thể là vải thủy tinh hoặc amiang, có các lỗ xốp chứa chất điện ly rắn. Chúng được chế tạo bằng cách nhúng các lá vật liệu chịu nhiệt vào chất điện ly nóng chảy ở 450 °C [7]. Lá cách cũng có thể được chế tạo bằng cách trộn chất điện ly với  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , MgO hay amiăng [8]. Chất

điện ly được sử dụng thường là hỗn hợp muối vô cơ có thành phần chính là eotecti của KCl và LiCl, rắn và không dẫn điện ở nhiệt độ thường, nóng chảy và dẫn điện ở nhiệt độ hoạt động của pin.

Một trong những nhược điểm của loại pin có cực âm canxi là ở nhiệt độ làm việc của pin (thường từ 400-725 °C) canxi có thể phản ứng với muối LiCl tạo ra hợp kim  $\text{CaLi}_2$  [9]:



Tại nhiệt độ làm việc của pin, hợp kim  $\text{CaLi}_2$  ở dạng nóng chảy, nó có thể thấm qua lá cách hoặc chảy ra ngoài làm ngắn mạch, gây hiện tượng nhiễu điện (electric noise) hoặc chập hoàn toàn [9, 10]. Hiện tượng này cần phải được kiểm soát vì phản ứng hóa học sinh nhiệt và năng lượng sẽ được giải phóng nhanh chóng dưới dạng nhiệt (thermal runaway) làm cháy pin [11].

Để khắc phục hiện tượng này người ta thường tạo ra trên bề mặt canxi một lớp hợp chất của canxi với mục đích tạo ra một khu vực giàu ion  $\text{Ca}^{2+}$  để hạn chế phản ứng tạo hợp kim đồng thời không cho  $\text{Li}^+$  tiếp xúc trực tiếp với bề mặt kim loại canxi [12, 13].

Một phương án khác là đưa vào thành phần lá cách những hợp chất, ví dụ như liti cromat hay bari nitrit [7] có khả năng tạo với canxi kim loại hợp chất có tác dụng như một hàng rào ngăn cản sự thẩm thấu của hợp kim  $\text{CaLi}_2$  dạng lỏng và do đó giảm được hiện tượng ngắn mạch trong pin.

Trong bài báo này chúng tôi trình bày kết quả nghiên cứu giảm sự tự phóng của pin nhiệt có cực âm là canxi bằng hai phương pháp trên.

2. THỰC NGHIỆM

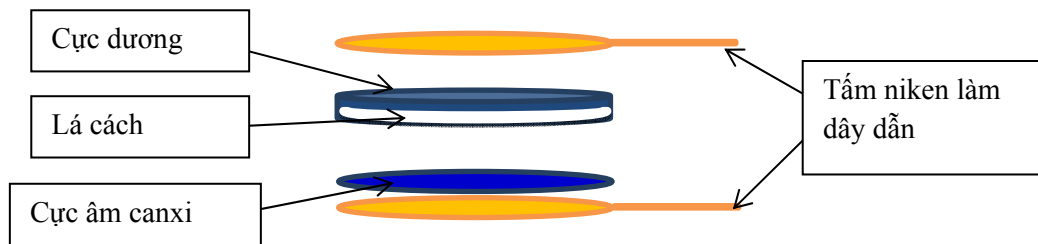
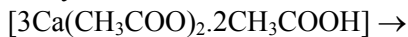
2.1. Tạo lớp phủ bề mặt

Nhúng canxi kim loại (cực âm) vào dung dịch của axit axetic băng trong axeton trong những khoảng thời gian khác nhau ở nhiệt độ 27 °C để tạo ra lớp muối kép gồm canxi axetat và axit axetic [9]:



Sau khi làm khô axeton dư ở 27 °C trên bề mặt, cực âm canxi được thử nghiệm theo 3 phương án sau:

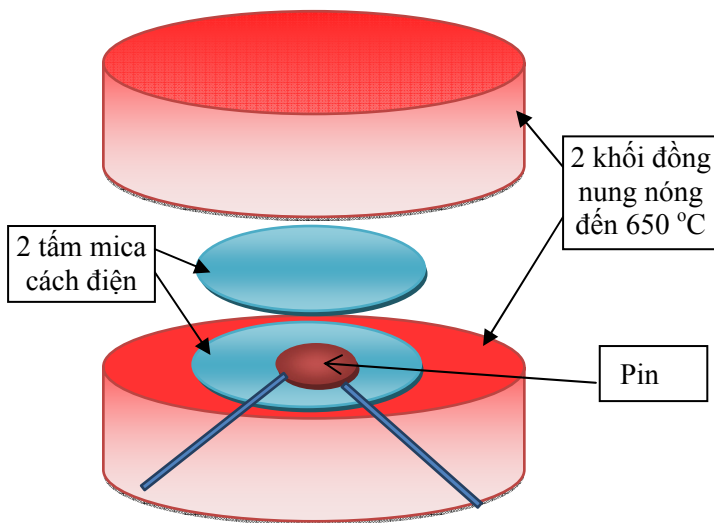
1. Giữ nguyên, bảo quản trong khí trơ.
2. Sấy ở nhiệt độ 320 °C cho đến khi muối kép phân hủy thành canxi axetat:



Hình 1: Sơ đồ ghép pin đơn

Việc phóng điện cho pin đơn được thực hiện bằng cách đặt pin vào giữa hai tấm mica cách điện rồi ép vào giữa hai khối đồng đã được nung nóng đến 650 °C (hình 2).

Thiết bị để phóng điện gồm Von kế, Ampe kế và



Hình 2: Thiết bị thử pin đơn

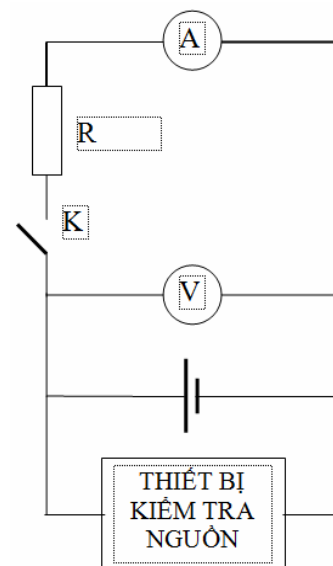
3. Nung ở nhiệt độ 600 °C để muối kép phân hủy thành canxi cacbonat:
 
$$[3Ca(CH_3COO)_2 \cdot 2CH_3COOH] \rightarrow 3CaCO_3 + 4CH_3COCH_3 + H_2O + CO_2 \quad (5)$$

2.2. Thử phóng điện

Lắp cực âm sau khi xử lý theo 3 phương án trên vào các pin với cực dương có thành phần gồm 80 % WO<sub>3</sub>; 20 % otecti (thành phần otecti gồm 45 % LiCl và 55 % KCl theo khối lượng); lá cách gồm 50 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> và 50 % otecti trong trường hợp không có thêm phụ gia. Trong trường hợp sử dụng thêm phụ gia, lá cách có thành phần là 48 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 48 % otecti và 4 % Li<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>.

4 g hỗn hợp bột cực dương được cho vào khuôn hình trụ có đường kính 50 mm, ép sơ bộ với lực ép 5 tấn; thêm tiếp vào khuôn 4 gam hỗn hợp lá cách rồi ép với lực ép 100 tấn. Cực dương và lá cách được sấy khô chân không ở 130 °C trong 48 giờ.

điện trở được bố trí theo sơ đồ hình 3. Điện trở tải R có thể thay đổi để điều chỉnh mật độ dòng phóng. Để theo dõi và ghi lại kết quả thử nghiệm, mạch điện được nối song song với một thiết bị kiểm tra nguồn có ghép nối máy tính.



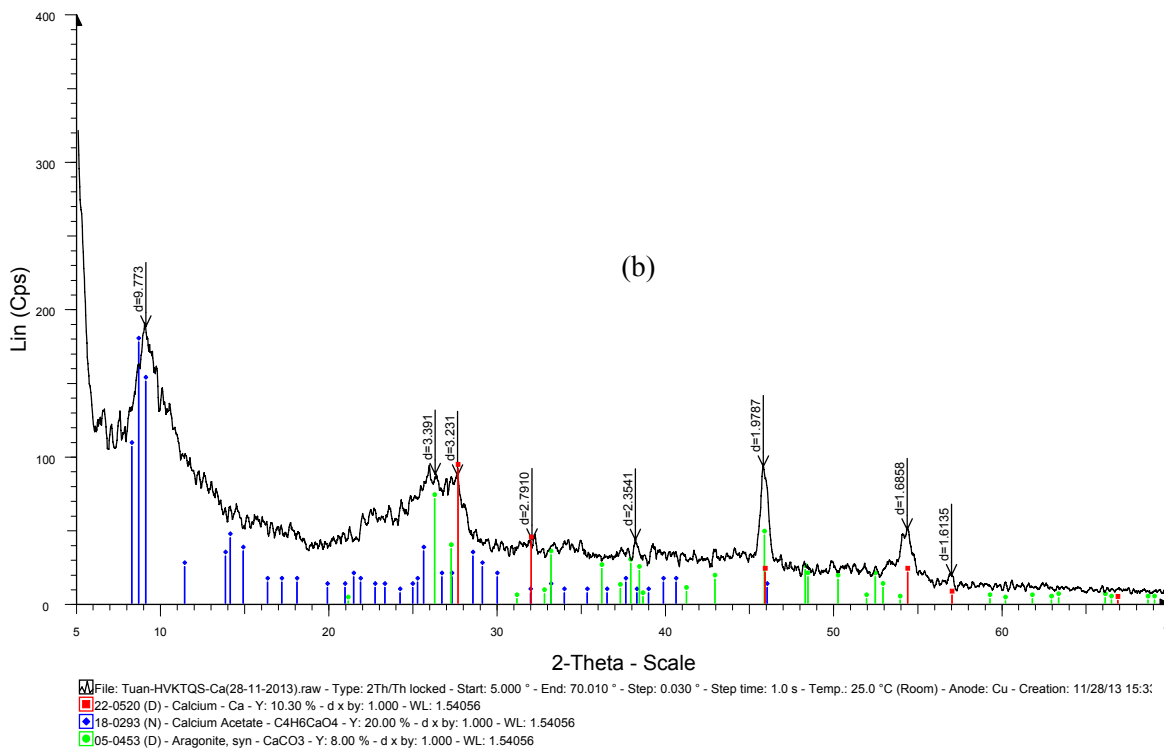
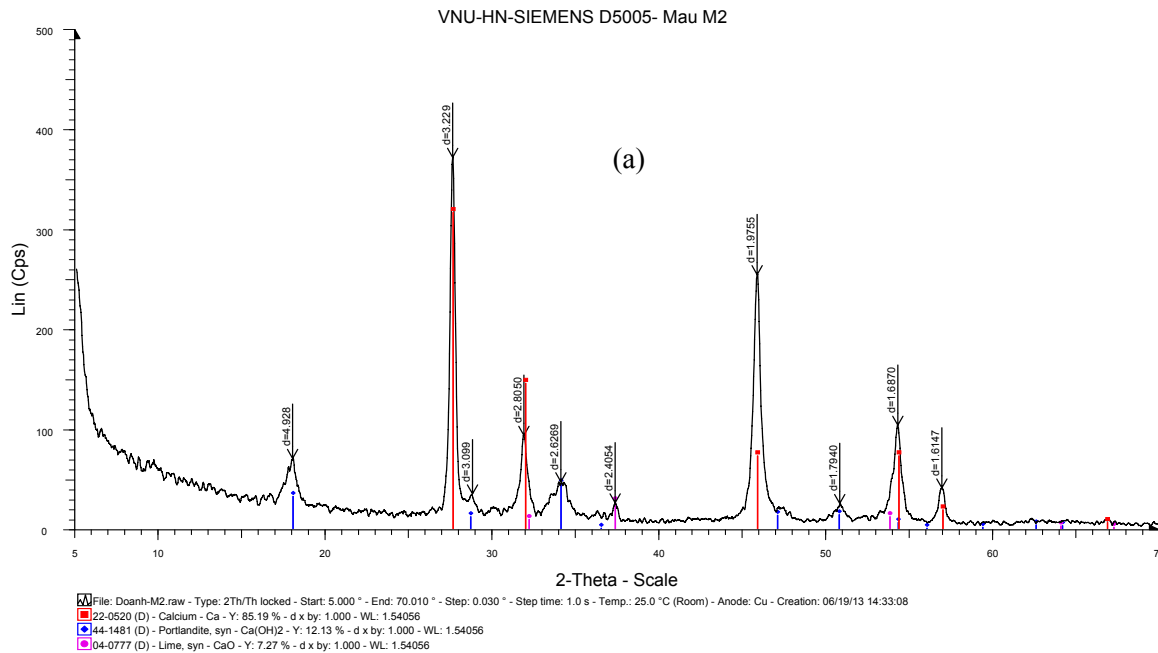
Hình 3: Sơ đồ mạch thử phóng điện

### 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

#### 3.1. Tạo lớp phủ bề mặt cực âm

Phổ đồ nhiễu xạ tia X bề mặt phi cực âm canxi chưa qua xử lý bề mặt được trình bày trên hình 4a. Bề mặt canxi tồn tại chủ yếu một lớp canxi hydroxit mỏng, canxi kim loại sau lớp phủ lộ rõ ràng với các đỉnh nhiễu xạ có cường độ lớn và độ rộng bán phổ

hẹp. Phổ nhiễu xạ tia X của mẫu canxi sau khi xử lý theo phương án 3 (hình 4b) cho thấy sự tồn tại của lớp canxi axetat và canxi cacbonat trên bề mặt cực âm. Lớp phủ này khá dày do đó trên phổ đồ ta không nhận thấy các đỉnh nhiễu xạ rõ ràng của canxi kim loại phía sau lớp phủ. Các đỉnh nhiễu xạ này có cường độ nhiễu xạ thấp và độ rộng bán phổ lớn cho thấy độ kết tinh của canxi axetat và canxi cacbonat trong lớp phủ là thấp.

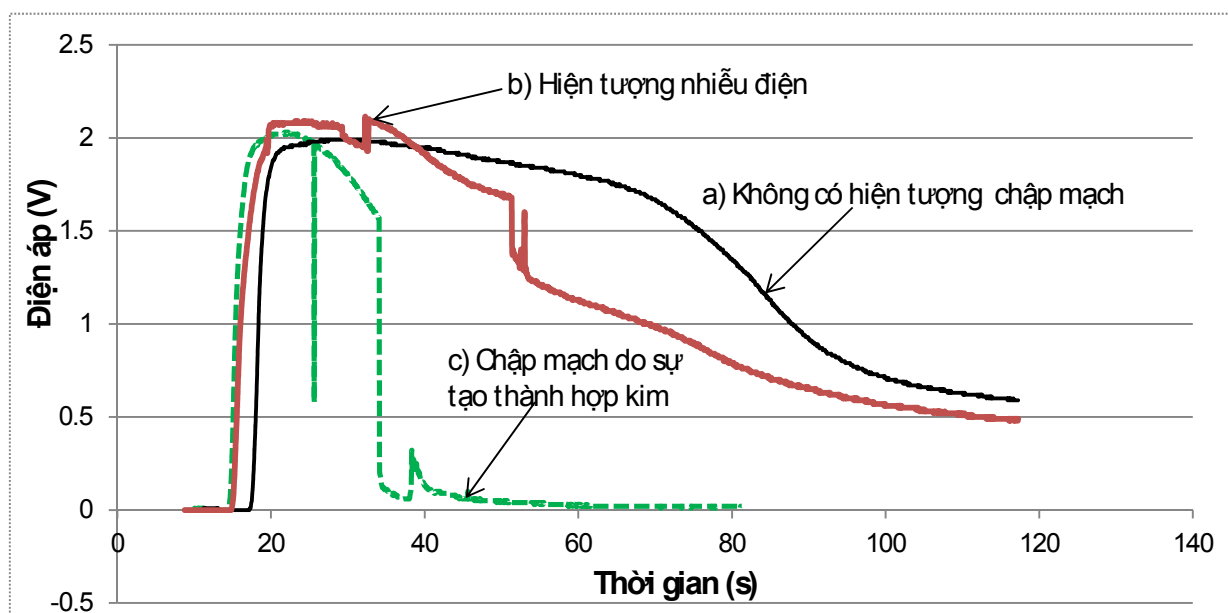


Hình 4: Ảnh chụp X-Ray bề mặt cực âm canxi:  
(a) Phi cực âm canxi chưa qua xử lý; (b) Xử lý theo phương án 3

### 3.2. Ảnh hưởng của điều kiện xử lý bề mặt cực âm đến hiện tượng nhiễu điện

Đã tiến hành phóng điện cho các pin với cực âm có và không có xử lý bề mặt. Các pin không có hiện tượng chập mạch do sự hình thành hợp kim nóng

chảy  $\text{CaLi}_2$  có đường đặc tuyến trơn (hình 5a), pin có hiện tượng ngắn mạch tạm thời (nhiều) thì đường đặc tuyến có dạng răng cưa (hình 5b), còn khi ngắn mạch hoàn toàn thì đường đặc tuyến có sự giảm đột ngột (hình 5c).



Hình 5: Đồ thị Điện áp – Thời gian khi phóng điện cho pin:

- (a) Không có hiện tượng chập mạch
- (b) Có hiện tượng nhiễu điện
- (c) Chập mạch do tạo thành hợp kim

Kết quả thử phóng điện của pin có sử dụng cực âm canxi được xử lý bề mặt theo các phương án khác nhau trong trường hợp lá cách không có phụ gia  $\text{Li}_2\text{CrO}_4$  được cho trong bảng 1 (phương án 1, 2, 3). Trong mỗi phương án thử nghiệm, một nhóm 5 pin được phóng điện trong điều kiện giống nhau về nhiệt độ và mật độ dòng phóng. Đồng thời tiến hành phóng điện với 5 pin trong cùng điều kiện nhưng với cực âm canxi sạch không có xử lý bề mặt để so sánh.

Kết quả phóng điện cho thấy, khi không có xử lý bề mặt hiện tượng nhiễu xảy ra nhiều hơn. Thời gian xử lý cực âm canxi bằng dung dịch axit axetic trong axeton lâu hơn làm tăng độ dày lớp muối canxi axetat nên cũng làm giảm hiện tượng nhiễu. Tuy nhiên, khi thời gian xử lý canxi dài làm giảm thời gian phóng điện của pin có thể do lớp bề mặt dày làm tăng trở nội, do đó giảm hiệu thế mạch ngoài của pin.

Khi mật độ dòng phóng lớn phản ứng điện hóa xảy ra mạnh hơn, canxi tiêu tốn cho phản ứng tạo

dòng nhiều hơn nên khó tạo thành hợp kim hơn do đó hiện tượng nhiễu ít xảy ra. Ngược lại mật độ dòng phóng nhỏ, phản ứng hóa học dẫn đến sự hình thành hợp kim (phản ứng (1) và (2)) dễ xảy ra nên hiện tượng nhiễu xảy ra nhiều hơn.

Cực âm canxi sau khi xử lý với dung dịch axit axetic trong axeton và sấy ở nhiệt độ  $320^\circ\text{C}$  trong 10 phút để muối kép phân hủy thành canxi axetat (phương án 2) có khả năng giảm hiện tượng nhiễu điện hơn so với trường hợp không sấy (phương án 1). Điều này có thể do lớp muối bám kín và chắc hơn với bề mặt canxi so với trường hợp không sấy, làm giảm sự tiếp xúc trực tiếp của muối  $\text{LiCl}$  với canxi kim loại và do đó cũng giảm được sự hình thành hợp kim  $\text{CaLi}_2$ .

Trong trường hợp nung bản cực âm sau khi xử lý với dung dịch axit axetic trong axeton (phương án 3) ở  $600^\circ\text{C}$  trong 10 phút, kết quả cũng không khác nhiều so với ở phương án 2.

Bảng 1: Kết quả phóng điện ở nhiệt độ 650 °C của pin có cực âm được xử lý theo phương án 1 so sánh với pin có cực âm canxi sạch không có xử lý bề mặt

Chế độ		Mật độ dòng phóng điện, mA/cm <sup>2</sup>	Số pin có nhiễu trong 5 pin thử nghiệm/ Thời gian làm việc trung bình (s) (điện áp > 1,75 V)				Tỷ lệ nhiễu, chấp, %
			500	250	100	50	
Phương án 1	Nồng độ CH <sub>3</sub> COOH(%) / thời gian ngâm, s	0/0	2/18	3/26	3/41	4/55	60
		20/30	1/15	2/25	2/40	3/53	40
		20/60	1/16	1/24	2/39	2/50	30
Phương án 2		0/0	2/18	3/26	3/41	4/55	60
		20/30	0/17	2/24	1/39	2/49	25
		20/60	1/16	0/23	1/38	1/49	15
Phương án 3		0/0	2/18	3/26	3/41	4/55	60
		20/30	0/16	1/24	1/40	1/49	15
		20/60	0/15	0/23	0/38	1/48	5
Kết hợp phương án 3 và phụ gia Li <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	0/0	0/16	1/25	1/39	1/53	15	
	20/30	0/15	0/23	0/37	0/50	0	
	20/60	0/15	0/24	0/38	0/51	0	

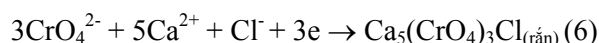
Pin có cực âm xử lý theo hai phương án 2 và 3 có tỉ lệ nhiễu hoặc chấp nhỏ hơn so với phương án 1, tuy nhiên thời gian làm việc trung bình (thời gian pin phóng điện với điện áp > 1,75 V, tính đối với những pin không có hiện tượng nhiễu) lại thấp hơn. Điều này là do lớp hợp chất tạo ra trên bề mặt canxi làm tăng nội trở của pin. Phương án 3 có ưu điểm là không sinh khí khi pin làm việc vì muối kép đã bị phân hủy và giải phóng khí trong quá trình nung ở nhiệt độ 600 °C theo phản ứng (5). Điều này rất quan trọng vì trong quá trình cất trữ lâu dài, cực âm canxi cần phải được bảo vệ khỏi các quá trình oxi hóa và nếu xử lý cực âm canxi theo phương án 3 thì khi pin làm việc áp suất trong pin cũng không tăng quá cao do các khí giải phóng ra theo phương trình (5).

### 3.2. Ảnh hưởng của phụ gia trong lá cách đến hiện tượng nhiễu điện

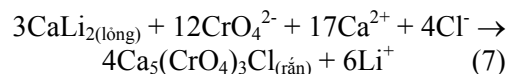
Trong nghiên cứu này, chất phụ gia Li<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> được đưa thêm vào thành phần lá cách với tỉ lệ 4 % theo khối lượng. Pin với lá cách có thêm phụ gia và cực âm được xử lý theo phương án 3 được phóng điện ở 650 °C. Để so sánh cũng đã thử phóng điện cho pin với lá cách có thêm phụ gia Li<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> nhưng

cực âm là canxi sạch không được xử lý bề mặt. Các kết quả được đưa ra trên bảng 1.

Việc đưa thêm 4% Li<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> vào lá cách làm giảm hiện tượng chấp mạch do sự hình thành hợp chất Ca<sub>5</sub>(CrO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Cl(rắn) [2,11] theo phản ứng:



Hay:



Với mục đích này có thể đưa thêm các chất khác như K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> hoặc các muối khác có ion CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> [14].

Hợp chất Cr(V) màu xanh đen Ca<sub>5</sub>(CrO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Cl tạo thành ở dạng rắn có tác dụng như một lá cách ngăn sự thâm nhập kim lỏng CaLi<sub>2</sub> sang cực dương gây ngắn mạch. Tuy nhiên sự hình thành hàng rào này cũng làm tăng trở nội của pin do nó cản trở sự vận chuyển của các ion tải điện như Li<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Cl<sup>-</sup> [11]. Do đó việc chọn Li<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> để đưa thêm vào lá cách vừa cung cấp ion CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> cho phản ứng (6) vừa làm giàu thêm ion Li<sup>+</sup> có kích thước nhỏ, độ linh động cao làm tăng độ dẫn điện của chất điện li nóng chảy do đó giảm một phần nội trở của pin [7].

## 4. KẾT LUẬN

Xử lý bề mặt cực âm canxi bằng dung dịch axit axetic trong axeton hoặc đưa thêm phụ gia  $\text{Li}_2\text{CrO}_4$  vào thành phần lá cách có tác dụng giảm rõ rệt hiện tượng nhiễu điện trong pin nhiệt. Mặc dù việc sấy ở  $320^\circ\text{C}$  hay nung ở  $600^\circ\text{C}$  sau khi xử lý cực âm bằng axit axetic trong axeton cho kết quả không khác nhau nhiều, tuy nhiên trong thực tế chế tạo pin nhiệt, nên sử dụng phương án 3 vì giảm được sự oxi hóa cực âm canxi trong quá trình bảo quản, đồng thời giảm được áp suất làm việc của pin. Khi kết hợp xử lý bề mặt canxi với việc đưa thêm phụ gia  $\text{Li}_2\text{CrO}_4$  không quan sát thấy hiện tượng nhiễu điện khi phóng điện ở  $650^\circ\text{C}$ . Do vậy, có thể kết hợp cả hai phương pháp này để khắc phục hiện tượng ngắn mạch khi chế tạo pin nhiệt có sử dụng cực âm là canxi kim loại.

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. В. С. Багоцкий. *Химические источники тока*, Энергоиздат, Москва (1981).
2. David Linden, Thomas B. Reddy. *Handbook of batteries*, Third edition, McGraw Hill, Chapter 21 (2001).
3. Ronald A. Guidotti, Patrick J. Masset. *Thermally activated ("thermal") battery technology, Part I. An Overview*, Journal of Power Sources, **161**, 1443-1444 (2006).
4. Н. А. Долонин. *Кальций*, Госатомиздат, Москва (1962).
5. Paul Butler, Cliff Wagner et al. *Long-life, multi-tap thermal battery development*, Journal of Power Source, **136**, 240-245 (2004).
6. Winchester et al. *Thermal battery comprising iron pyrite despoiler and ferric sulfate additive*, United States Patent 4.675.256 (1987).
7. Masao Tomita et al. *Thermal battery*, United States Patent 3.899.353 (1975).
8. Alan Arthur Schneider et al. *Thermal battery having iron pyrite depolarizer*, United States Patent 4.119.769 (1978).
9. Robert P. Clark, Kenneth R. Grothaus et al. *Thermal battery having protectively coated calcium anode to prevent alloy shorting*, United States Patent 3.527.615 (1970).
10. Arlen R. Baldwin, Thomas A. Reinhardt. *Thermal battery*, United States Patent 3.914.133 (1975).
11. Ronald A. Guidotti, Patrick J. Masset. *Thermally activated ("thermal") battery technology, Part IV. Anode materials*, Journal of Power Sources, **183**, 388-398 (2008).
12. Dwight A. Fine, Aaron N. Fletcher, Melvin H. Miles. *Protected calcium anode*, United States Patent 4.190.704 (1980).
13. Donald M. Bush et al. *Thermal battery*, United States Patent 3.885.989 (1975).
14. Stanley J Ciosek, Richard C Evans, Murray A Heine. *Battery*, United States Patent 3.884.719 (1975).

Liên hệ: **Phạm Mạnh Thảo**

Học viện Kỹ thuật quân sự  
Số 136, Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội, Việt Nam  
Email: thaopm@gmail.com  
Điện thoại: 0979 821 799.