

НАНОСТРУКТУРОВАНІ КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ ДЛЯ КАТОДІВ ВИСОКОЕНЕРГОЄМНИХ ЛІТІЄВИХ ДЖЕРЕЛ СТРУМУ

Хоменко В. Г.

Київський національний університет технологій та дизайну

Polyfluorocarbon material obtained by fluorination of coal, in combination with nanosized carbon materials and high molecular weight polyvinylidene fluoride, can significantly improve the electrical characteristics of the lithium batteries. The proposed composite electrically conductive additive based on different types of carbon materials has considerable practical interest for the fabrication of the composition of the cathode with an electrically conductive additive content of less than 20%. Based on the above materials, it was shown possible to increase the cathode specific discharge power by ten times (up to 2 kW per 1 kg of polyfluorocarbon materials) and to reach the high specific capacity of polyfluorocarbon (above 800 mAh/h).

Вступ

Добробут людини тісно пов'язують з кількістю енергії, яку він використовує. Зараз важко уявити життя людини без різних електронних приладів, які живляться хімічними джерелами струму. Сьогодні розвиток принципово нових напрямків техніки, мікроелектроніки, енергетики, медицини потребують розробки джерел струму з більш високими питомими характеристиками. До таких джерел струму можна віднести літієві елементи з катодами на основі поліфторвуглецю. Катоди на основі фторованого вуглецю почали активно розроблятися в світі, починаючи з 1968 року [1]. Ця сполука нестехіометричного складу (бертолід) належить до категорії сполуки впровадження і описується загальною формулою $C-(CF_x)_n$. Поліфторвуглець зазвичай отримують при взаємодії вуглецю із фтором при температурах 400-450 °C [2]. Безумовною перевагою такого активного матеріалу є відносно мала молекулярна маса, що створює передумови для отримання достатньо високої питомої ємності на одиницю маси. Крім того, в процесі розряду катодного матеріалу на електроді утворюється добре електропровідний вуглець, завдяки чому розрядна напруга елемента не тільки суттєво не знижується під час

розряду, а навіть деякий час підвищується [3]. Елементи з фторованим вуглецем промислово випускаються в Японії (фірма «Мацушита Денкі»), США та інших промислово-розвинутих країнах. В Україні їх випуск також існував на ВО «Октава» для джерел живлення електронних годинників, але в 90-х роках ХХ сторіччя був припинений в зв'язку з припиненням постачання із Росії (СФх)n. Тому дослідження перспективних катодних матеріалів на основі поліфторвуглецю для літійєвих (первинних) хімічних джерел струму, з метою отримання більш потужних первинних джерел типорозміру є актуальним завданням [4, 5].

Одним із головних завдань цієї роботи була розробка прототипів потужних елементів системи літій-поліфторвуглець, розрядний струму яких у 8 - 10 разів переважає рекомендований «стандартний» струм комерційних елементів. Завдання було успішно вирішено за рахунок одержання наноструктурованих композитних матеріалів на основі нанорозмірних вуглецевих матеріалів та високомолекулярного полівініліденфториду.

Об'єкт та методи дослідження.

У якості об'єктів дослідження були використані перспективні катодні матеріали на основі фторвуглецю, виготовлені фірмою Advance Research Chemicals, США. Для приготування катодних мас використовували поліфторвуглецеві матеріали отримані шляхом фторування кам'яного коксу (CF1) та ацетиленової сажі (CF2). Катодні маси готували на основі вище вказаних поліфторвуглецевих матеріалів з доданням різних вуглецевих матеріалів, таких як ацителенова сажа, графітизована сажа (PureBlack), терморозширені графіти АВG1010, АВG1005 та GA-17 виробництва Superior Graphite Co., США.

В якості зв'язуючої речовини використовували 6% розчин полівініліденфториду (ПВДФ) в N-метилпірролідоні, або 15% водну емульсію фторопласту (ПТФЕ).

Для вимірювання опору були виготовлені зразки на основі поліфторвуглецевих матеріалів з різним вмістом електропровідних добавок та з різною кількістю полімерної

зв'язуючої речовини. Вимірювання опору зразка проводили за допомогою чотирьох-електродної комірки та мікроомметра Ф4104-М1. Питомий опір ρ матеріалів був розрахований за рівнянням:

$$\rho = R \cdot h \cdot k,$$

де R - вимірний опір таблетки, h – висота комірки, k – константа комірки.

Для створення лабораторних зразків літієвих елементів були використані корпусні деталі первинних літієвих елементів монетної конструкції типу CR2016 [6]. Розрядні криві були зняті за допомогою 32 – канального потенціостату MSTAT фірми Arbin Instruments. Даний прилад використовували для проведення одночасного розряду великого числа ХДС за наперед заданими програмами для одного або декількох елементів (або груп елементів).

Розряд елементів проводили в двох наступних контрольних режимах:

1) Розряд при постійному струмі ($I=\text{const}$). Отже, значення ємності в кожен момент часу τ при $I=\text{const}$ розраховується як їх добуток $Q = I \cdot \tau$, де I – струм розряду; τ – час розряду.

2) Розряд в імпульсному режимі при певному значенні розрядної потужності ($P=U \cdot I$). Так як напруга елемента змінюється, то розрядні характеристики були отримати при змінному значенні розрядного струму. Значення ємності розраховували шляхом інтегрування $Q = \int I \cdot dt$.

Для досягнення достовірності результатів досліджувалась серія з 3-х елементів з однаковим хімічним складом катодного матеріалу

Результати досліджень

У роботі були досліджені таблетовані зразки поліфторвуглецевих матеріалів без та з додаванням електропровідних добавок та визначений питомий опір і густина зразків різного складу. Результати представлені в табл. 1.

Таблиця 1. Вплив природи поліфторвуглецевого матеріалу на питомий опір та густину катода

Склад зразка	Вагова концентрація складових зразку, %	ρ, Ом·см		Густина, г/см ³	
		CFx 1	CFx 2	CFx 1	CFx 2
CFx / ПВДФ	95 / 5	1533600	1877040	1,592	1,431
CFx / ПТФЕ	95 / 5	1641600	1918080	1,488	1,528
CFx / PureBlack / ПВДФ	80 / 15 / 5	5,39784	5,508	1,538	1,331
CFx / сажа / ПВДФ	80 / 15 / 5	6,76512	3,9312	1,3	1,242
CFx / ТРГ / ПВДФ	80 / 15 / 5	0,58968	0,09072	1,739	1,346
CFx / ТРГ / PureBlack / ПВДФ	80 / 10 / 5 / 5	1,5336	1,55494	1,592	1,527
CFx / ТРГ / сажа / ПВДФ	80 / 10 / 5 / 5	0,56635	1,96992	1,639	1,488

Згідно представлених даних в табл. 1, поліфторвуглець має дуже високий опір. Деяко краща електропровідність у поліфторвуглецю CF1, отриманого шляхом фторування коксу. Проте для того, щоб зрозуміти вплив природи поліфторвуглецевого матеріалу на електропровідність катодного матеріалу, потрібно розглянути його комбінації з різними електропровідними добавками.

Як видно з представлених даних в таблиці 1, менший питомий опір має катод на основі матеріалу CF1. Слід зазначити, що густина сформованих таблеток при одному і тому ж тиску більш висока у випадку матеріалу CF1.

Наступним етапом роботи було дослідження впливу природи електропровідних добавок на електропровідність і густину катодних

матеріалів. Результати досліджень наведені в табл. 2. Як видно з даних табл. 2, найменший питомий опір мають зразки на основі терморозширеного графіта, такого як АВG1005, АВG1010, GA-17. Також густина таблеток з такими добавками найбільш висока. Ацетиленова сажа та графітизована сажа (PureBlack), мають також високі показники електропровідності, проте густина таблеток після формування нижча, що стає недоліком при збільшенні питомих характеристик ХДС.

Цілком очевидно, що катодна маса повинна містити якомога більше активної речовини і водночас мати високу електропровідність. Тому потрібно було визначити оптимальну кількість і склад електропровідної добавки катодної суміші. В роботі проведена оптимізація співвідношення активний матеріал/ електропровідна добавка. Результати цих досліджень наведені в табл. 2.

Зокрема, при вмісті електропровідної добавки 5% питомий опір досить високий, зі збільшенням масової частки електропровідної добавки питома електропровідність монотонно зростає.

Для зразків з сажею достатня електропровідність досягається при її вмісті 15%. Для терморозширеного графіту – 10%. Однак вміст електроліту в катоді на основі терморозширеного графіта невисокий у зв'язку високою гідрофобністю графіту. Тому були детально досліджені зразки з сумішшю електропровідних добавок - терморозширеного графіту та сажі.

При використанні суміші терморозширеного графіту та сажі дещо зменшується електропровідність, проте суттєво збільшується адсорбція електроліту катодом за рахунок сажі. Встановлено, що коли масова частка електропровідних добавок досягає 20%, електропровідність збільшується відносно не суттєво, що вказує на досягнення порогу перколяції при вмісті добавок 15-20%. Тому можна рекомендувати для використання катодну суміш з вмістом електропровідної добавки 15%.

Таблиця 2. Вплив природи електропровідної добавки на питомий опір і густину катода літієвого ХДС

Склад зразка	Вагова концентрація, %	ρ , Ом·см	Густина, г/см ³
ABG1005/ ПВДФ	95 / 5	0,00447	1,63862
Сажа / ПВДФ	95 / 5	0,24753	0,59197
PureBlack / ПВДФ	95 / 5	0,46915	0,62467
ABG1005 / ПТФЕ	95 / 5	0,00302	1,61523
Сажа / ПТФЕ	95 / 5	0,40014	0,57982
PureBlack / ПТФЕ	95 / 5	0,48708	0,59154
CFx, PureBlack / ПВДФ	80 / 15 / 5	5,508	1,33019
CFx / сажа / ПВДФ	80 / 15 / 5	3,9312	1,24249
CFx / GA-17/ ПВДФ	80 / 15 / 5	0,09072	1,48603
CFx / ABG1005 / ПВДФ	80 / 15 / 5	1,51848	1,52792
CFx / ABG1010 / ПВДФ	80 / 15 / 5	3,7888	1,58756
CFx / GA-17 / PureBlack / ПВДФ	80 / 10 / 5 / 5	1,96992	1,48772
CFx / ABG1005 / PureBlack / ПВДФ	80 / 10 / 5 / 5	1,48608	1,31472
CFx / ABG1010 / PureBlack / ПВДФ	80 / 10 / 5 / 5	3,89888	1,39583

Оскільки катод повинен бути сформований у вигляді таблетки, яка повинна мати високу механічну стійкість для виконання технологічних операцій, то катодна суміш має містити оптимальну кількість полімерної зв'язуючої речовини. В роботі був визначений вплив вмісту зв'язуючої речовини на електропровідність катодних мас. Дослідили зразки з однаковим вмістом електропровідних добавок і при цьому з різним вмістом зв'язуючої речовини (ПВДФ), в кількості 5%, 7%, 10%.

Таблиця 3. Вплив вмісту ПВДФ на питомий опір катоду

Вміст електропровідної добавки в катоді (ABG1005/PureBlack), %	Вміст полімеру в катоді, %	ρ , Ом·см	густина, г/см ³
10 / 5	10	2,9938	1,4684
10 / 5	7	1,7064	1,4312
10 / 5	5	1,4861	1,3147

Як видно з результатів, наведених в табл.3. збільшення вмісту зв'язуючої речовини приводить до зменшення електропровідності. Так при вмісті ПВДФ 5% питомий опір складає 1,4861 Ом·см, а вже при 10% - 2,9938 Ом·см, тобто збільшується в 2 рази. Очевидно зв'язуюча речовина блокує частинки електропровідних добавок, які дисперговані в об'ємі катодної таблетки. Тому вміст зв'язуючої речовини в катодній масі має бути якомога менший. Проте, як показує практика, якщо вміст зв'язуючої речовини менше 5%, то катодний матеріал є не технологічним, тобто після формування такий катод руйнується. На основі проведених досліджень встановлено, що оптимальний вміст зв'язуючої речовини в катоді становить 5%.

На основі попередніх досліджень нами встановлений оптимальний склад катода. Для дослідження електрохімічних характеристик катода рекомендованого складу в елементах BR2016 були проведені конструктивні розрахунки з врахування електричних та фізико-хімічних характеристик запропонованого катода.

Лабораторна серія елементів була випробувана при розрядному струмі (0,25 мА), що практично в 8 - 10 разів більше за рекомендований «стандартний» струм розряду елементів системи літій-поліфторвуглець. Тестування було проведене для визначення максимальної ємності розроблених елементів. На Рис. показані розрядні криві розроблених елементів типорозміру BR2016 з катодами різного складу.

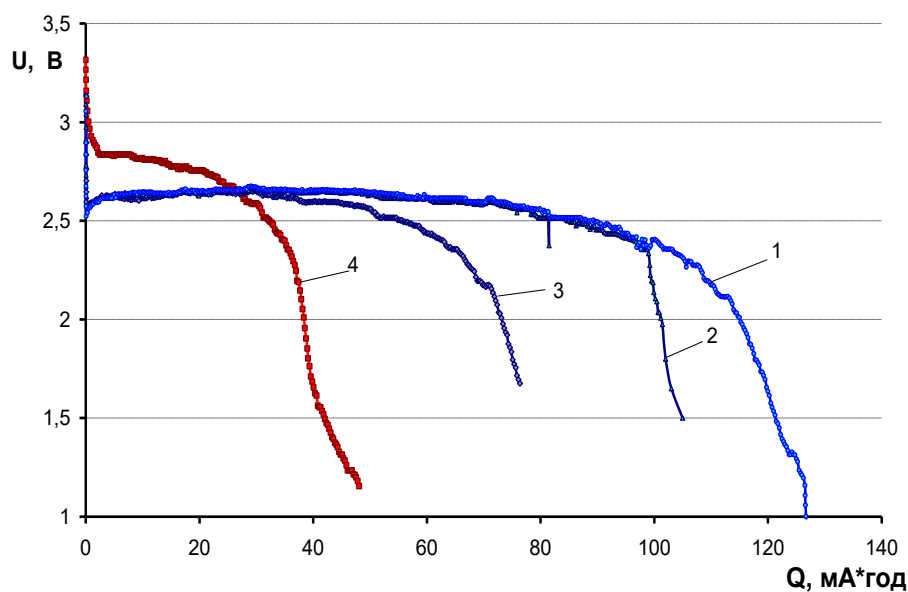


Рисунок - Розрядні криві елементів типорозміру BR2016 при розряді силою струму 0,25 мА.

Катод складу:

- 1 – CF1/ABG1010/PureBlack/ПВДФ (80/10/5/5);
- 2 - CF/1/ABG1010/сажа/ПВДФ (80/10/5/5);
- 3 – CF1/ABG1010/ПВДФ (80/15/5);
- 4 – Комерційний елемент.

З наведеного Рис. видно, що найкращі характеристики мають елементи з катодом на основі суміші електропровідних добавок – терморозширеного графіту і сажі. Елемент з катодом складу CF/1/ABG1010/PureBlack/ПВДФ (80/10/5/5) має рекордну розрядну ємність – 118 мА·год. Деяко менші значення ємності (майже 101 мА·год) мають елементи з катодом складу CF/1/ABG1010/сажа/ПВДФ з співвідношенням- 80/10/5/5. Елемент з катодом, в якому електропровідною добавкою є лише терморозширений графіт, має ємність 75 мА·год. Всі ці елементи мають стабільну напругу розряду 2,6 В, яка починає зменшуватись у перших двох типів елементів тільки при досягненні ємності 80 мА·год, а у третього – при 50 мА·год. Комерційний елемент віддає лише 38 мА·год, тобто половину від ємності, яку гарантує виробник. Тому можна зробити висновок, що струм 0,25 мА є неприпустимо великим для розряду таких елементів. Таким чином, розроблені елементи з катодом на основі комбінованої електропровідної добавки (терморозширений графіт і нанорозмірної графітізованої сажі) є значно потужнішими, ніж комерційні їх аналоги.

Висновки

На основі фізико-хімічних та електрохімічних досліджень розроблено цілий ряд нових композицій катодів первинних літійових ХДС системи літій-поліфторвуглець. Встановлено, що катодна суміш на основі фторвуглецевого матеріалу, отриманого шляхом фторування кам'яного коксу, дозволяє суттєво покращити електричні характеристики катода. Експериментально доказано, що застосування електропровідної добавки на основі суміші терморозширеного графіту та нанорозмірної графітізованої сажі, дозволяє збільшити питому потужність катода в десятки разів та досягти розрядної питомої ємності поліфторвуглецю понад 800 мА·год/г. Оптимальний склад позитивного електрода: поліфторвуглець – 80 %; терморозширений графіт – 10%; графітізована сажа (PureBlack) – 5%, який забезпечує високі розрядні характеристики електрода. На основі розробленої технології виготовлення електродів запропоновано прототипи елементів типу 2016, які показали ємнісні характеристики на рівні 118 мА·год при величині розрядного струму, що практично 8 - 10 разів переважає рекомендований «стандартний» струм розряду комерційних елементів системи літій-поліфторвуглець.

Література

1. T.V. Reddy, Linden's Handbook of Batteries, vol. 4, McGraw-hill, New York, 2011.
2. Фторуглеродные катоды для литиевых источников тока / М.Ю. [Куренкова, К.Р. Касимов, Е.С. Гусева, С.С. Попова] // Электрохимическая энергетика. – 2005, Т. –5, №4, С. –236-265.
3. Фатеев С.А. Литий-фторуглеродные источники питания для имплантируемых электрокардиостимуляторов/С.А. Фатеев, Т.Л. Кулова, А.М. Скундин// Электрохимическая энергетика. –2002, Т. –2, №2, С. –97-101.
4. Q. Zhang. Progress towards high-power Li/CF_x batteries: electrode architectures using carbon nanotubes with CF_x / Q. Zhang, K.J. Takeuchi, E.S. Takeuchi, A.C. Marschilok // Phys. Chem. Chem. Phys.-2015, 17, P.- 22504-22518
5. C. Peng Ultrahigh-energy-density fluorinated calcinated macadamia nut shell cathode for lithium/fluorinated carbon batteries// Carbon. - 2019, 153, P- 783-791.
6. Coin type lithium batteries // Panasonic Lithium Batteries Handbook, August –1998, P. – 1-28.