

УДК 544.623.032.52

**ЗАЛЕЖНІСТЬ ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ КОМПОЗИЦІЙНИХ
МАТЕРІАЛІВ ДЛЯ ЕЛЕКТРОДІВ ХІМІЧНИХ ДЖЕРЕЛ СТРУМУ
ВІД СТУПЕНЯ ДИСПЕРСНОСТІ ГРАФІТУ****Черниш О. С., Кислова О. В.**

Київський національний університет технологій та дизайну

Мета. Робота присвячується дослідженню впливу дисперсності часточок графіту на електрохімічні властивості композиційних матеріалів для електродів хімічних джерел струму.

Методика. Ступінь дисперсності оцінювали за допомогою оптичних методів аналізу та розділенням на фракції з використанням сит з різною фракційною складовою. Електропровідність визначали за допомогою чотирьохелектродної комірки. Вивчалися електрохімічні характеристики електродів методом гальваностатичного циклювання за допомогою стенда Arbin Instruments MSTAT 32 у напівелементах типу 2016 проти літійового електрода.

Результати. Серед досліджуваних графітів Заваллівського родовища найкращою електропровідністю володіє графіт марки ЕУЗ-М (фракція 40÷45 мкм). Проведені електрохімічні дослідження характеризують його стабільну роботу. За ємнісними характеристиками він наближається до промислових аналогів, навіть при наявності у ньому деякої кількості домішок.

Наукова новизна. Показано перспективність використання фракції графіту 40÷45 мкм марки ЕУЗ-М для створення композиційних матеріалів для електродів хімічних джерел струму.

Практична значимість. Можливість використання вітчизняних графітів у виробництві і оптимізації технології виготовлення хімічних джерел струму.

Ключові слова: хімічні джерела струму, електрод, дисперсія, електропровідність, поруватість

Використання сучасної теле-, радіо-, фотоапаратури, різної побутової техніки не можливе без автономних джерел електричної енергії. Гальванічні елементи знайшли широке використання в мобільних телефонах, калькуляторах, ноутбуках, портативних вимірювальних і навігаційних приладах, медичному обладнанні, в тому числі імплантованих кардіостимуляторах, океанографічному і метрологічному устаткуванні, системах озброєння.

Відомо, що електрохімічні характеристики електродів залежать від дисперсності і розміру його частинок. В залежності від умов експлуатації акумулятора повинен вибиратися оптимальний розмір частинок, їх розподіл і активна поверхня [1].

Природні графіти суттєво відрізняються за своїми характеристиками [2]. Графіт марки Заваллівського графітового комбінату (Україна) є грубодисперсним природним

графітом, який пройшов хімічне обеззолення у промислових умовах. В залежності від ступеня очистки та дисперсності часточок Заваллівський комбінат випускає різні марки графітів (ГАК-1, ГАК-2, ГЛ-1, ЕЛ-1, ЕУЗМ та ін.) [3]. Важливою характеристикою з точки зору електрохімії є питома поверхня графітів. Визначена по ізотермам адсорбції і десорбції азоту вона, звичайно, знаходиться у інтервалі 0,47-0,87 m^2/g . Але в деяких випадках (під час окислення, механічного руйнування та ін.) може збільшуватися до 2 m^2/g і навіть більше.

Таким чином дисперсність та розмір часточок можуть суттєво пливати на електропровідність та електрохімічні характеристики системи в цілому [4].

Постановка завдання

Дослідити вплив ступеня дисперсності часточок графіту на електрохімічні властивості композиційних матеріалів, які використовуються для виготовлення електродів хімічних джерел струму.

Результати досліджень

Як відомо, на території України знаходиться велике Заваллівське родовище природних графітів, яке є найбільшим і в Європі. Вони випускають графіти різних марок: ГЛ-1, ГТ-1, ГЕ-1, ЕУЗ-М, ГАК-1, ГСМ-1, МКК-3. Вони відрізняються між собою за формою, середнім розміром часточок, дисперсністю, вмістом різної кількості домішок. Вище було зазначено, що графіти різних родовищ можуть відрізнятися за своїми характеристиками. Тому нас у першу чергу зацікавила структура графіту Заваллівського родовища (рис. 1).

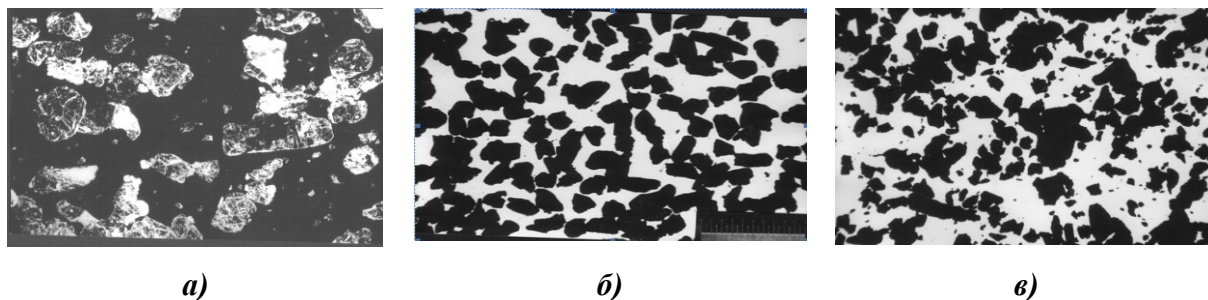


Рис.1. *а)* – типова структура часточок Заваллівського графіту, *б)* – більш однорідний склад часточок та *в)* – полідисперсний склад

Форма часточок досить різноманітна, від витягнутої прямокутної до близької до округленої. Поверхня часточок може бути як гладкою так і мати досить виражений рельєф, що на наш погляд, може перешкоджати щільній упаковці часточок у

композиційному матеріалі. Крім того, лусочки графіту надзвичайно тонкі і у деяких випадках на них спостерігаються порушення суцільності матеріалу (отвори).

Різні марки графіту повинні відрізнятися не лише кількістю зольного залишку і дисперсністю часточок, а також їх середніми розмірами. Враховуючи, що ці параметри можуть впливати на властивості композиційних матеріалів, було досліджено наявні марки Заваллецьких графітів. У табл. 1 наведені фотометричні дані середніх розмірів часточок Заваллецьких графітів і їх насипна густина.

Таблиця 1

Середній розмір часточок різних марок Заваллецького графіту та їх насипна густина

Марка графіту	Середній розмір, мкм	Насипна густина, г/см ³	Зольність, %
ГП-Т	582	0,430	—
ГТ-1	274,5	0,470	7
ГАК-1	132	0,417	0,5
ГАК-00	128	0,419	—
ГЛ-1	122,7	0,443	13
МККЗ	109	0,462	—
ГСМ	80,3	0,473	0,1
ЕУЗ-М	28	0,278	0,5

З урахуванням анізотропії орієнтації часточок у об'ємі зразка вимірювання електропровідності проводили у напрямку прикладеного навантаження та в перпендикулярному напрямку. Виміри проводилися як безпосередньо під навантаженням, так і після його зняття. Результати дослідження наведені у табл. 2.

Таблиця 2

Електропровідність різних марок графіту

Марка графіту	Електропровідність, См·см ⁻¹	
	У перпендикулярному напрямку	У горизонтальному
ГП-Т	2,34	4,059
ГТ-1	2,37	3,072
ГАК-1	2,032	4,02
ГАК-00	2,198	3,84
ГЛ-1	1,945	3,552
МККЗ	2,555	3,52
ГСМ	2,273	4,176
ЕУЗ-М	2,306	4,35

Отже, попередні дослідження показали, що найбільш перспективним є графіт марки ЕУЗ-М. Для вивчення електрохімічних характеристик провели розсів графіту на ситах на 5 фракцій: 56-72 мкм, 45-56 мкм, 40-45 мкм, 35-40 мкм, 25-35 мкм. Досліджувані графіти додаткової хімічній очистці і промиванню не піддавали. З метою видалення з поверхні часточок графіту адсорбованих речовин графіти безпосередньо перед приготуванням композицій прогрівались у вакуумній сушильній шафі протягом 2 діб (при температурі 200°C). Електродну композицію готували механічним перемішуванням порошку графіту з 5%-вим розчином полівініліденфториду (ПВДФ) в N-метилпірролідоні, який виконує роль зв'язуючого компонента. Вміст полімеру в композиті складає 8,5%.

Для приготування електродів використовувалися фракції: 1) 25÷75 мкм (вихідний графіт); 2) 40÷45 мкм з максимальним значенням електропровідності за попередніми даними.

Складання напівелементів здійснювали у спеціальному боксі MBraun в атмосфері аргону. Між літєм і електродною масою клалися 2 полімерних сепаратора: зі сторони літію був нетканий поліпропіленовий сепаратор, а зі сторони електродного матеріалу – Celgard 2400. Як електроліт використовувався 1М розчин LiClO_4 у суміші розчинників етиленкарбонат:диметилкарбонат:диетиленкарбонат (1:1:1).

Дослідження розрядної питомої ємності одержаних електродних матеріалів на основі досліджених фракцій графіту від номеру циклу наведено на рис. 2.

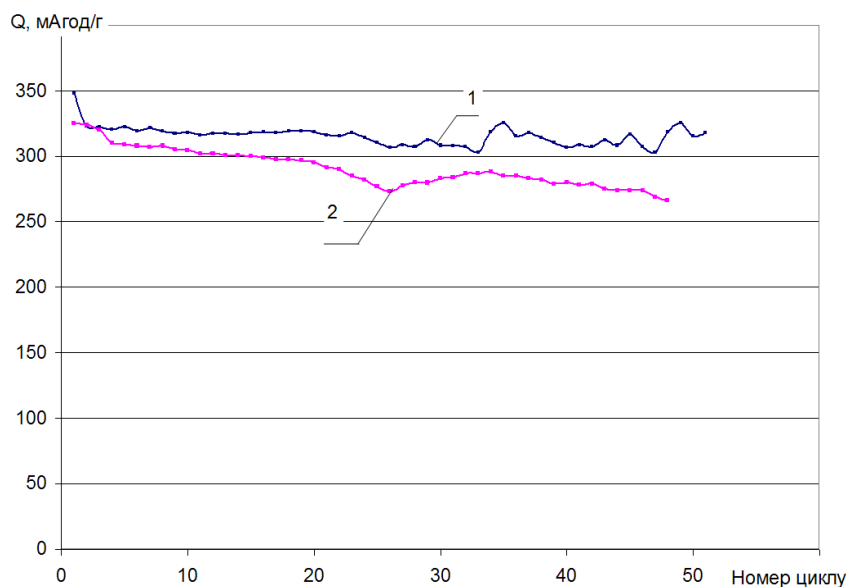


Рис. 2. Залежність розрядної питомої ємності катодних матеріалів від номеру циклу для графіту ЕУЗ-М двох фракцій 1 – 40÷45 мкм та 2 – 25÷75 мкм

Отримані дані свідчать, що застосування електродної маси на основі вихідного графіту призводить до зниження ємнісних характеристик електродних матеріалів порівняно з електродною масою на основі фракції 40-45 мкм.

Висновки

Вивчення електропровідності Заваллецьких графітів показало, що ця важлива характеристика залежить від розмірів і полідисперсності часточок, яка у свою чергу суттєво впливає на ступінь ущільнення матеріалу. При надлишковому тиску електропровідність у різних напрямках суттєво відрізняється. Значні зміни електропровідності виникають у процесі ущільнення матеріалу за рахунок переміщення часточок одна відносно іншої та за рахунок збільшення контактної площі.

Із досліджуваних графітів Заваллецького родовища найкращою електропровідністю володіє графіт марки ЕУЗ-М (фракція 40 ÷ 45 мкм).

Електрохімічні дослідження графіту ЕУЗ-М характеризують його стабільну роботу. За ємнісними характеристиками він наближається до промислових аналогів, навіть за наявності у ньому незначної кількості домішок.

Список використаних джерел

1. Структурно-сорбционные свойства углеродных адсорбентов из отходов переработки древесины / [Ставицкая С. С., Викарчук В. М., Стрелко В. В. и др.] // Журн. прикл. химии. – 2006. – Т. 79, № 2. – С. 220-225.
2. Берёзкин В. И. Углерод: замкнутые наночастицы, макроструктуры, материалы / В. И. Берёзкин. – СПб. : АРТЭГО, 2013. – 450 с.
3. Кузнецов Б. Н. Изучение строения пористых углеродных материалов, полученных пиролизом микрокристаллической целлюлозы / Б. Н. Кузнецов., М. Л. Шилко, Т. П. Милошенко // Химия в интересах устойчивого развития. – 2003. – № 11 – С.515-521.
4. Углеродный материал из растительного сырья для электродов суперконденсаторов / [Бухаров В. А., Ковалюк З. Д., Нетяга В. В., Юрценюк С. П.] // Электрохимическая энергетика. – 2008. – Т.8. – № 2. – С. 111-114.

References

1. Stavitskaya S. S. Strukturno-sorbtsionnyie svoystva uglerodnyih adsorbentov iz othodov pererabotki drevesinyi [Structurally sorption properties of carbon adsorbents from waste wood processing]. Zhurn. prikl. Himii, 2006, 79(2), 220-225 [in Russian].
2. Beryozkin V. I. Uglerod: zamknutyie nanochastitsyi, makrostrukturyi, materialyi [Carbon: closed nanoparticles, macrostructures, materials]. SPb.: ARTEGO, 2013, 450 p [in Russian].
3. Kuznetsov B. N. Izuchenie stroeniya poristyih uglerodnyih materialov, poluchennyih pirolizom mikrokristallicheskoj tsellyulozyi [Study of the structure of porous carbon materials produced by pyrolysis of the microcrystalline cellulose]. Himiya v interesah ustoychivogo razvitiya, 2003, 11, 515-521[in Russian].
4. Buharov V. A. Uglerodnyiy material iz rastitelnogo syirya dlya elektrodov superkondensatorov [Carbon material from vegetable raw materials for electrodes of supercapacitors]. Elektrohimiicheskaya energetika, 2008, 8(2), 11-114 [in Russian].

Зависимость электрохимических свойств композиционных материалов для электродов химических источников тока от степени дисперсности графита

Черныш А. С., Кислова О. В.

Киевский национальный университет технологий и дизайна

Цель. Работа посвящается исследованию влияния дисперсности частиц графита на электрохимические свойства композиционных материалов для электродов химических источников тока.

Методика. Дисперсность оценивали с помощью оптических методов анализа и разделением на фракции с помощью сит с различной фракционной составляющей. Электропроводность определяли с помощью четырехэлектродной ячейки. Изучались электрохимические характеристики электродов методом гальваностатического циклирования с помощью стенда Arbin Instruments MSTAT 32 в полуэлементах 2016 против литиевого электрода.

Результаты. В работе среди исследуемых графитов Завальевского месторождения лучшей электропроводностью обладает графит марки ЕУЗ-М (фракция 40 ÷ 45 мкм). Электрохимические исследования графита ЕУЗ-М характеризует его стабильную работу. По емкостным характеристикам он приближается к промышленным аналогам, даже при наличии в нем некоторого количества примесей.

Научная новизна. Показана перспективность использования фракции 40 ÷ 45 мкм графита марки ЕУЗ-М для создания композиционных материалов для электродов химических источников тока.

Практическая значимость. Возможность использования отечественных графитов в производстве и оптимизации технологии изготовления химических источников тока.

Ключевые слова: химические источники тока, электрод, дисперсия, электропроводность, пористость

Dependence of electrochemical properties of composite materials for electrodes of chemical sources from the degree dispersity of graphite

Chernish O. S., Kyslova O. V.

Kiev National University of Technologies and Design

Purpose. The work devoted to research the influence of dispersion of the graphite particles on the electrochemical properties of the composite materials for electrodes chemical sources.

Methodology. Dispersion was assessed by optical analytical methods and separation using sieves with different fractional components. The electrical conductivity was determined using a four-electrode cell. The electrochemical characteristics of the electrodes were studied by the galvanostatic cycling method using the Arbin Instruments MSTAT 32 test stand in semiconductors 2016 against a lithium electrode.

Findings. The graphite of the EUZ-M (fraction $40 \div 45 \mu\text{m}$) has the best electrical conductivity among the graphites of the Zavalovskoye field. Electrochemical research of graphite EUZ-M characterizes its stable operation. Capacity characteristics approach industrial counterparts, even with a certain amount of impurities.

Originality. The perspectivity of use fractions $40 \div 45$ micron graphite EUZ-M to create a composite electrodes for electrochemical power sources.

Practical value. Ability to use graphite in the production and optimization production technology for electrodes of chemical power sources.

Keywords: chemical power sources, electrode, dispersion, electrical conductivity, porosity