

В.І. Мандзюк¹, В.Г. Хоменко², В.М. Сачко¹, І.Ф. Миронюк¹, В.З. Барсуков²
Літєві джерела струму на основі пористого вуглецевого матеріалу

¹ ДВНЗ “Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника”, вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76018, Україна, mandzyuk_vova@ukr.net

² Київський національний університет технологій та дизайну, вул. Немировича-Данченка, 2, Київ, 01011, Україна

У роботі розглянуто можливість використання пористого вуглецевого матеріалу (ПВМ), отриманого із сировини рослинного походження, як аноду літєвого джерела струму (ЛДС). Встановлено, що електрохімічні параметри ЛДС при густинах струму $C/20$ є стабільними впродовж довготривалого циклювання (більше 90 заряд/розрядних циклів) – розрядна ємність зберігається на рівні 150 мА·год/г, а кулонівська ефективність перевищує 95 %.

Ключові слова: пористий вуглецевий матеріал, літєве джерело струму, гальваностатичний заряд/розряд, питома ємність, кулонівська ефективність.

Стаття постуила до редакції 08.10.2014; прийнята до друку 15.12.2014.

Вступ

В останні десятиліття пористі вуглецеві матеріали (ПВМ) широко використовуються для виготовлення електродів літій-іонних джерел електричної енергії [1-3]. Струмоутворення в таких гальванічних елементах здійснюється внаслідок інтеркаляції / деінтеркаляції йонів літію у вуглецеві електроди, що супроводжується формуванням пасивуючої плівки на поверхні частинок вуглецю в результаті деструкції електроліту і відновлення поверхневих функціональних груп [4] та утворенням неперервного ряду сполук впровадження типу Li_xC [1, 2]. Кінетика даних процесів тісно пов'язана із особливостями структури та морфології ПВМ, які визначатимуть величину оборотної та необоротної ємності, що затрачається при роботі ЛДС. Зокрема, в ряді робіт при дослідженні процесів електрохімічної інтеркаляції йонів літію в ПВМ, нами було встановлено, що при невисоких заряд/розрядних густинах струму ($\sim C/250$, де C для карбону становить 372 мА·год /г) в одномолярному розчині солі $LiBF_4$ в γ -бутиролактоні вказаний процес носить необоротний характер – величина необоротної ємності після першого циклу перевищує 80 % [5-7]. Проте при використанні вуглецевих матеріалів у ЛДС значення густин струмів, як правило, є значно вищими ($C/20$, $C/10$, $C/5$, C і більше), а електроліт являє собою розчин літійвмісної солі в декількох розчинниках [3]. Тому в даній роботі нами проводилося тестування зразків ПВМ для перевірки можливості їх застосування як анодів ЛДС в умовах, наближених до реальних.

І. Експеримент

Для одержання дослідного зразка 1 оболонки абрикосових кісточок завантажували в сталений автоклав і карбонізували за температури 1023 К. Дослідний зразок 2 отримували прожарюванням базового зразка 1 за температури 773 К впродовж 2,5 год. Спосіб приготування дослідних зразків 3, 4 і 5 включав хімічну обробку базового зразка 1 відповідно флуоридною, хлоридною та нітратною кислотами впродовж 4 год. за температури 313-333 К. Після відмивання вуглецевих матеріалів водою від залишків кислот їх висушували за температури 413-443 К. Детально технологію отримання, термічної та хімічної обробки ПВМ описано в роботах [8], [9] і [5] відповідно.

Електроди ЛДС формували механічним перемішуванням порошку активного матеріалу з 5 %-им розчином ПВДФ (полівініліденфторид) в N-метилпірролідоні, який виконує роль зв'язуючого агенту. Вміст полімеру у композиті становив 10 %. Для усунення ефекту агломерації частинок ПВМ попередньо перемішану композицію поміщали в ультразвукову ванну “Сапфір”, загальна потужність якої становила 800 Вт. Після ультразвукової обробки композицію ще раз механічно перемішували впродовж 45 хв. і наносили з допомогою пристрою “Doctor Blade” на мідний струмовий колектор – металеву фольгу товщиною 18 мкм фірми Hohsen Corp. (Японія).

Для видалення органічного розчинника колектор з нанесеною масою спочатку нагрівали впродовж 30 хв. за температури 393 К, а потім вальцювали для вирівнювання та ущільнення композиційного матеріалу. Із мідних пластинок з нанесеною активною масою круглою просічкою вирубували електроди аноду у вигляді кружалець діаметром 16 мм. Виготовлені електроди сушили за температури 393 К впродовж 12 год. Масу активної речовини, нанесену на струмовідвід, визначали за допомогою послідовного зважування металевого струмовідводу і виготовленого зразка.

Літєвий електрод формували в рукавичному боксі фірми MBraun (США), який заповнювався аргоном. Вміст парів води та молекулярного кисню у боксі не перевищував 5 ppm. Зі стрічки літію товщини 0,4 мм обережно видаляли тонкий шар продуктів корозії і просічкою вирубували електрод у вигляді диску діаметром 16 мм.

Для створення експериментальних макетів ЛДС були використані корпусні деталі первинних літєвих елементів монетної конструкції типу CR2016. Перед складанням ЛДС проводили знежирювання корпусу і кришки елемента в ацетоні з використанням ультразвукової ванни. Після сушіння під вакуумом впродовж 5 год. корпус з електродом переносили до боксу. У корпусі з робочим електродом розміщували сепаратор Celgard 2400 товщиною 25 мкм, який змочували електролітом (як електроліт використовували 1 М розчин LiPF_6 у суміші розчинників – етиленкарбонат / диметилкарбонат / диетиленкарбонат у співвідношенні 1 : 1 : 1). Після цього в корпус поміщали герметизуюче кільце і кришку з літєвим дисковим електродом. Підготовлений елемент герметично ущільнювався на спеціальному пресі. Товщина зібраного елемента становила 1,5-1,6 мм.

Заряд/розрядні характеристики експериментальних ЛДС та електродів були одержані з використанням багатоканальних потенціостатів ARBIN (MITS Pro Software of MSTAT 32, Arbin Corporation, США) та VMP3 (EC-LAB software V9.42, Bio-Logic-Science Instruments, Франція). Для досягнення достовірності результатів в роботі була досліджена серія з 3-х елементів з однаковим хімічним складом активного матеріалу. Розряд елементів проводили при постійному струмі. Густина струму розраховувалася із співвідношення $C/20$.

II. Результати експерименту та їх обговорення

Згідно результатів проведених досліджень, основна ємність матеріалу зосереджена в діапазоні напруг від 0 до 1,2 В відносно літєвого електроду порівняння (рис. 1). Питома ємність при першому розряді для всіх зразків перевищує 450 мА·год/г. Починаючи з другого циклу, як зарядна, так і розрядна ємності різко зменшуються до 130-250 мА·год/г, проте гістерезис між зарядною і розрядною кривими зменшується. Даний факт вказує

на поступову стабілізацію структурного та хімічного стану електродних матеріалів у процесі циклювання.

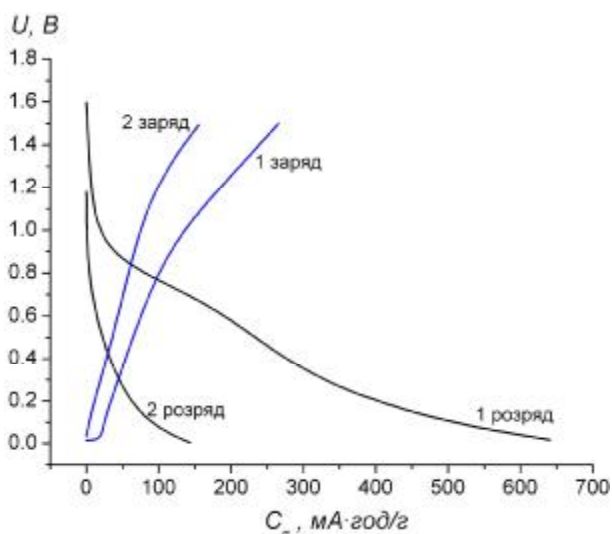


Рис. 1. Типові заряд/розрядні криві ЛДС на основі ПВМ.

Результати досліджень засвідчують, що прожарювання вуглецевого матеріалу та його відмивка неорганічними кислотами забезпечують зменшення величини необоротної ємності ЛДС на першому заряд/розрядному циклі до 21-63% (табл. 1), тоді як для електрохімічних елементів, виготовлених за методикою [5-7], дана величина перевищує 80 %.

Таблиця 1
Ємнісні параметри ЛДС на основі ПВМ

ПВМ	$C_{необ}^*$, %	кількість циклів	$C_{необ}^{**}$, %
Зразок 1	36	95	75
Зразок 2	59	86	83
Зразок 3	21	93	66
Зразок 4	33	75	71
Зразок 5	63	90	91

* після першого циклу; ** після циклювання

Зазначимо, що незалежно від вибраної методики формування ЛДС, величина необоротної ємності все ще залишається високою (від 110 мА·год/г для зразка 3 до 419 мА·год/г для зразка 5). Основною причиною, що призводить до значної необоротної ємності, на нашу думку, є формування на поверхні зразка пасивуючої плівки твердого електроліту (solid electrolyte interface – SEI). Причому, чим більша питома поверхня ПВМ, тим більша величина електричної ємності затрачається на формування SEI. Для ЛДС на основі зразка 1, що володіє питомою поверхнею 343 м²/г [10], необоротна ємність становить 207 мА·год/г (36 %), а для ЛДС на основі зразка 2, що має питому поверхню 586 м²/г [6], вона рівна 375 мА·год/г (59 %). Найменше значення необоротної ємності ЛДС на основі зразка 3 (110 мА·год/г або 21 %) обумовлене його низькою питомою поверхнею (29 м²/г) [5]. Іншим чинником, що впливає на величину оборотної та необоротної ємностей електрохімічних джерел, є наявність у досліджуваних матеріалах різного роду домішкових

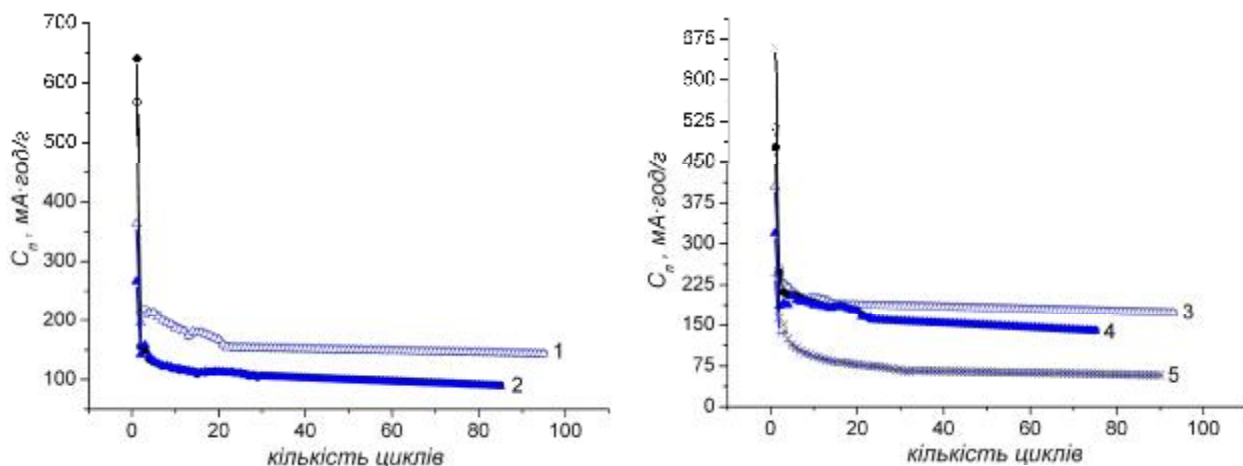


Рис. 2. Залежності питомої заряд/розрядної ємності ЛДС на основі ПВМ від кількості циклів: 1 – зразок 1; 2 – зразок 2; 3 – зразок 3; 4 – зразок 4; 5 – зразок 5.

досліджуваних матеріалах гетероатомів (Н, О, N) та інших елементів. Ці домішки можуть необоротно реагувати з йонами літію при його інтеркаляції у вуглецевий матеріал, утворюючи електрохімічно неактивні сполуки літію. Також ряд елементів (особливо залізо) може з часом переходити з твердої фази в розчин, а потім осаджуватися при заряді/розряді на поверхні електродів, блокувати, а іноді й хімічно отруювати частину внутрішньої поверхні (SEI), і, як наслідок, викликати зменшення ємності при циклюванні та зміну поляризаційних характеристик. Зокрема, за даними мікрозондового поелементного аналізу, проведеного методом енергодисперсійної спектроскопії (трансмісійний електронний мікроскоп JSM 2100F з приставкою JED-2300F; прискорююча напруга 200 кВ) у спектрах зразка 1, залежно від вибору області, з якої були отримані результати, виявлено вуглець (88 ÷ 94 ат. %), кисень (5 ÷ 11 ат. %) та у незначній кількості кремній (до 0,2 ат. %), калій (до 0,1 ат. %), натрій (до 0,3 ат. %), кальцій (до 0,3 ат. %), залізо (до 1,2 ат. %), магній (до 0,1 ат. %). Після проведення термічної обробки ПВМ (зразок 2) вміст кисню в матеріалі зростає до 15 %, а концентрація інших атомів практично не міняється. Найбільш помітні зміни щодо концентрації домішок спостерігаються при хімічному відмиванні зразка 1 в флуоридній та хлоридній кислотах (зразки 3 і 4 відповідно). За даними мікрозондового поелементного аналізу з матеріалу повністю вимиваються магній, калій, натрій і кальцій, а кількість кремнію і заліза зменшується до 0,1 ат. %.

Розглянемо поведінку електродів на основі ПВМ при циклюванні (рис. 2, табл. 1). Як слідує з результатів досліджень, питома ємність, починаючи з другого циклу, зменшується майже в два рази. При подальшому циклюванні відмінність у величинах зарядної і розрядної ємності зменшується, а кулонівська ефективність перевищує 95 %. Найменшим значенням необоротної ємності володіє ЛДС на основі зразка 3 – після 93 заряд/розрядних циклів її величина становить 66 %. Найбільше

значення характерне для зразка 2 – 86 % (після 85 циклів) та зразка 5 – 91 % (після 90 циклів). Таким чином, тривале циклювання не призводить до зміни заряд/розрядних характеристик електроду, що вказує на високу стабільність електрохімічних характеристик анодних матеріалів на основі ПВМ та можливість їх використання в ЛДС.

Висновки

Показана можливість використання ПВМ як анодів ЛДС при густинах струму, близьких до реальних. З'ясовано, що матеріали, отримані в результаті гідротермальної карбонізації та подальшої термічної обробки володіють високим значенням необоротної ємності на першому заряд/розрядному циклі внаслідок їх розвиненої питомої поверхні. Хімічне відмивання в кислотах призводить до зменшення питомої поверхні матеріалу та кількості домішкових атомів у ньому і, як наслідок, зростання оборотної ємності при циклюванні. Значення кулонівської ефективності при циклюванні залишається практично незмінним для всіх зразків і перевищує 95 %.

Мандзюк В.І. – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри комп'ютерної інженерії та електроніки;

Хоменко В.Г. – кандидат технічних наук, доцент кафедри електрохімічної енергетики та хімії;

Сачко В.М. – аспірант кафедри органічної і аналітичної хімії;

Миронюк І.Ф. – доктор хімічних наук, старший науковий співробітник, завідувач кафедри органічної і аналітичної хімії;

Барсуков В.З. – доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри електрохімічної енергетики та хімії.

- [1] Z. Ogumi, M. Inaba, *Advances in lithium-ion batteries* (Plenum publishers, Kluwer Academic, 2002).
- [2] M. Noel, V. Suryanarayanan, *J. Power Sources*, 111 (2), 193 (2002).
- [3] P. Novak, D. Goers, M.E. Spahr, *Carbons for electrochemical energy storage and conversion systems* (Advanced materials and technologies series, CRC Press Taylor & Francis Group, 2010).
- [4] P. Novák, F. Joho, M. Lanz, *J. Power Sources*, 97-98, 39 (2001).
- [5] N.I. Nagirna, V.I. Mandzjuk, R.P. Lisovs'kij, Ju.O. Kulik, *Fizika i himija tverdogo tila*, 14 (4), 749 (2013).
- [6] V.I. Mandzjuk, N.I. Nagirna, R.P. Lisovs'kij, *Zhurnal nano-ta elektronnoi fiziki*, 6 (1), 01017-1 (2014).
- [7] V.I. Mandzjuk, I.P. Jaremij, *Fizika i himija tverdogo tila*, 15 (3), 490 (2014).
- [8] V.I. Mandzjuk, B.I. Rachij, R.P. Lisovs'kij, R.I. Merena, *Fizika i himija tverdogo tila*, 10 (3), 647 (2009).
- [9] V.I. Mandzyuk, R.P. Lisovskyy, N.I. Nagirna, *Nanoscience and Nanotechnology Research*, 1 (2), 23 (2013).
- [10] V.I. Mandzjuk, R.P. Lisovs'kij, N.I. Nagirna, B.I. Rachij, *Fizichna inzhenerija poverhni*, 11 (1), 112 (2013).

V.I. Mandzyuk¹, V.G. Khomenko², V.M. Sachko¹, I.F. Myronyuk¹, V.Z. Barsukov²

The Lithium Power Sources Based on Porous Carbon Material

¹ *Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, 57 Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine, mandzyuk_vova@ukr.net*

² *Kyiv National University of Technologies and Design, 2 Nemirovich-Danchenko Str., Kyiv, 01011, Ukraine*

The paper describes the use of porous carbon material (PCM), obtained from plant raw materials as anode of lithium power source (LPS). It is established that the electrochemical parameters of LPS at current density of $C/20$ are stable over long cycling (over 90 charge/discharge cycles) – discharge capacity remained at 150 mA·h/g, and Coulomb efficiency exceeds 95%.

Keywords: porous carbon material, lithium power sources, galvanostatic charge/discharge, specific capacity, Coulomb efficiency.