

УДК 541.136

ВЛИЯНИЕ ИСХОДНОГО СЫРЬЯ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ КАТОДОВ ИЗ ФТОРИРОВАННОГО УГЛЕРОДА

В. А. Вульф¹, Н. В. Полякова¹, С. А. Фатеев²

¹ФГУП «НИИ Электроугольных изделий», Электроугли, Россия

²ООО «НПО “Медисток”», Москва, Россия

E-mail: serfat@list.ru

Поступила в редакцию 07.02.11 г.

Исследованы характеристики различных фторированных графитовых материалов и электропроводных добавок разного исполнения и в различных электролитах. Показано, что наилучшими разрядными характеристиками обладают фторуглеродные материалы на основе графитированных волокон. Показано преимущество тонких катодов на основе фторированных наноматериалов с твёрдополимерным электролитом над аналогичным электродом с традиционным фторуглеродным активным веществом. Использование фторированных наноматериалов приводит к повышению разрядных характеристик источников тока. *Ключевые слова:* фторированные углеродные материалы, литиевый элемент, электропроводная добавка, наноматериалы, фуллерены.

The electrode behavior of various fluorinated graphite materials and different conductive additives in various electrolytes are studied. Fluorocarbon materials based on graphite fibers are shown to have the best discharge characteristics. The advantage of thin cathodes based on fluorinated nanomaterials with a solid polymer electrolyte in comparison with the similar electrodes with traditional fluorocarbon active material is demonstrated. The use of fluorinated nanomaterials results in increased discharge characteristics of the cells.

Key words: fluorinated carbon materials, lithium battery, conductive additive, nanomaterials, fullerenes.

ВВЕДЕНИЕ

Проблема создания новых энергоёмких материалов, в частности фторированных углеродов, для катодов источников тока с повышенными разрядными характеристиками весьма актуальна. Сегодня в литиевой химической энергетике широко используются фторированные углеродные материалы, промышленно выпускаемые в России и за рубежом (Япония, США) на основе кокса, волокнистых углеродных материалов. Их преимущества очевидны с точки зрения экологической безопасности и инертности в свободном состоянии, термической устойчивости. Высокие характеристики электрохимической системы Li–CF_x связаны с максимальной из известных величин энергии химической связи C–F (~115 ккал) [1] и малыми атомными массами участников токообразующей реакции.

В настоящее время различные фирмы выпускают литий-фторуглеродные источники тока с ёмкостью от 0.1 до 1000 А·ч [2, 3].

Перечень основных преимуществ электрохимической системы литий-фторуглерод дан в табл. 1. Ограничением в использовании этой электрохимической системы является малая удельная мощность, связанная с увеличением поляризации катода с повышением плотности тока разряда.

В качестве исходных углеродных материалов для изготовления фторуглеродных катодов исследованы игольчатый обожжённый и графитированный

Таблица 1

Основные преимущества электрохимической системы литий–фторуглерод [4]

Показатель	Преимущество
Высокая удельная энергия	В зависимости от конструкции элементов и батарей удельная энергия находится в пределах 140–700 Втч/кг. Это в 5–10 раз выше, чем у традиционных источников тока.
Высокая сохраняемость	Сохраняемость ХИТ находится в пределах 5–16.5 лет при годовом падении ёмкости менее 1%. Это связано с отсутствием газовыделений, коррозии конструкционных деталей, саморазряда.
Пожаро- и взрывобезопасность, экологическая чистота	Отсутствие выделения коррозионных газов, термостойкость фторированного углерода. Однако следует соблюдать осторожность и не допускать коротких замыканий.
Стабильность по напряжению	Постоянство внутреннего импеданса при разряде в связи с развитой пористой структурой и отсутствием образования из продуктов реакции непроводящих ионы плёнок.
Тепло- и морозостойкость	Высокие температуры кипения и низкие (ниже, чем у водных растворов электролитов) температуры замерзания электролитов. Высокая температура деструкции (CF _x) _n

нефтяные коксы, сажи, графитированные углеродные волокнистые материалы на основе гидратцеллюлозного волокна и пековой мезофазы, оксиды графита, волокна, полученные при пиролизе бензола, специально обработанные каменноугольные пеки. В начальной стадии изучения находятся фторированные наноматериалы на основе нанотрубок и фуллеренов. Высокие показатели по удельной электрической ёмкости получены при использовании фторуглеродного катода из углеродных тканей и игольчатых коксов. Данное обстоятельство связано с условиями диффузии сольватированных ионов лития в частички фторуглерода. Чем выше показатель текстуры углеродного катода, тем активнее диффузия лития в катод и меньше расход электролита на заполнение пор и на необратимые реакции. Чем меньше размер частичек, тем выше разрядное напряжение и удельная ёмкость. Это объясняется меньшими ограничениями при диффузии сольватированных ионов лития в топохимических реакциях. Так, большая удельная ёмкость достигнута при применении катодов из фторуглерода, полученных из волокон, образованных при пиролизе углеводородов из газовой или паровой фаз [5].

Фторуглерод представляет собой белый или светло-серый порошкообразный материал и для изготовления катода необходимо смешивать порошок со связующим веществом и электропроводной добавкой [6], поскольку сам фторированный углерод по электрическим характеристикам относится к диэлектрикам. Для реализации максимальных характеристик ХИТ любые разработчики стремятся создавать твердотельные катодные композиты в их технологически достижимых предельных плотностях, необходимых для обеспечения максимальной удельной энергоёмкости катода, с учётом конструктивных ограничений на объем катода. Однако при повышении плотности катода за счёт более полного заполнения электродного объёма электроактивным композитом одновременно с повышением плотности снижается его эффективная контактная поверхность реагирования, доступная электролиту для протекания токообразующей реакции, а при этом снижается эффективная плотность тока разряда электрода в целом с одновременным снижением и напряжения разряда. С другой стороны, эффективная плотность тока разряда электрода может быть повышена путём увеличения эффективной поверхности электрода, например, за счёт более тонкого измельчения его компонентов, и добавлением в состав электрода материалов, увеличивающих его проводимость. Это приводит к некоторому увеличению пористости электрода, но, однако, приводит также и к уменьшению содержания в электроде основного компонента — энергоносителя.

В литературных источниках имеются ссылки на то, что напряжение разомкнутой цепи (НРЦ) и напряжение разряда фторуглеродно-литиевых ХИТ несколько возрастает с увеличением количества дефектов в катодном материале, в качестве которого используются фторуглероды состава $CF_{1.0}$ и C_2F , причём было показано [7], что величина перенапряжения с увеличением количества дефектов соответственно уменьшается. К типичным дефектам во фторуглеродных материалах обычно относятся: низкую степень кристалличности, проявляющуюся в уменьшении на дифрактограммах размеров областей когерентного рассеяния, наличие локальных участков смешаннослойных нано- и микроструктур низкофторированных фторуглеродов C_2F , или C_2F_4 [7], имеющие в своей структуре оборванные C—C и C—F — связи [8].

Показано [7], что дефекты в дикарбонфториде способствуют в ХИТ быстрому переносу (миграции) лития в диффузионный слой и, таким образом, улучшают разрядные характеристики фторуглеродных катодов.

При разряде кристаллическая структура фторуглерода изменяется. Образующийся по мере разряда электропроводящий аморфный углерод повышает электрическую проводимость электрода, что способствует поддержанию плато на разрядной кривой.

Основными критериями модифицирования фторуглеродных материалов в смысле понижения величины перенапряжения и повышения разрядных токов и удельной энергоёмкости выдвигаются такие, как уменьшение размеров микрокристаллитов (или частиц), что приводит к уменьшению областей когерентного рассеяния, а следовательно, и к уменьшению размеров основных взаимодействующих частиц фторуглерода (с одновременным увеличением удельной поверхности и общей площади реагирующих частиц), а также увеличение концентрации парамагнитных центров и увеличение насыпной плотности фторуглеродов, взятые в совокупности. Разрядные кривые положительного электрода, полученного из различных видов углерода, показывают отличающиеся уровни напряжения и ёмкости при одинаковой плотности тока разряда.

Чем выше степень трёхмерного упорядочения материала катода, зависящая от этого показателя у углерода, из которого изготовлен фторуглеродный катод, тем ниже его потенциал разряда.

В то же время немаловажное значение имеет влияние природы электропроводной добавки на характеристики электрода. Установлено [9], что в зависимости от электропроводной добавки ток и время разряда могут отличаться в несколько раз. Варьирование электропроводных добавок в широком ряду,

включающем как вещества традиционные для литиевой энергетики, так и сравнительно новые наноструктурированные материалы, такие как фуллереновая сажа и нанотрубки различной модификации, не обнаруживает значительного влияния на морфологию положительного электрода литиевого источника тока. В то же время после обработки активной массы электродов ультразвуком варьирование электропроводных добавок приводит к существенному изменению энергетических параметров фторуглеродных катодов. Так, максимальные энергетические параметры достигаются при использовании ацетиленовой сажи, в то время как использование фуллереновой сажи снижает параметры электрода, что, вероятно, связано с низкой электропроводностью фуллереновой сажи.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Решение вопроса увеличения энергетических показателей фторированных углеродов связано, с одной стороны, с поисками путей модификации фторированных углеродов путём подготовки сырья с требуемыми параметрами, подбора условий фторирования и последующих процессов подготовки готового к применению продукта, а с другой стороны — с поиском новых углеродных материалов для фторирования.

Для эксперимента были выбраны и испытаны в качестве катодов фторированные углеродные

материалы, изготовленные в НИИ Электроугольных изделий путём прямого фторирования при атмосферном давлении фторсодержащим газом в интервале температур 350–600°C. Характеристики испытанных материалов приведены в табл. 2.

Из полученных фторуглеродных материалов готовилась катодная масса состава CF — 85%, C — 10%, Ф-4Д — 5%. Кроме того, проведены испытания смешанных катодов различных фторированных материалов и электропроводных добавок. Испытания на разряд проводили на элементах ВР-3756, предназначенных для питания имплантируемых электрокардиостимуляторов [10] в НПО «Мёдисток». Толщина катода в этих элементах составляет 2.9 мм с видимой поверхностью с одной стороны 5.06 см². Электролит 1М LiBF₄ в гамма-бутиролактоне. Разряд элементов проводился при постоянной температуре 37°C на нагрузку 470 Ом, что соответствует плотности разрядного тока 0.5 мА/см². В табл. 3 представлены состав катодных композиций на основе традиционно используемых фторуглеродных материалов и электрические характеристики источников тока на их основе. На рис. 1–6 представлены разрядные кривые источников тока с различными вариантами изготовления катодов.

Как следует из рисунков, наилучшими характеристиками обладают катодные материалы на основе волокнистого фторуглерода как по реализованной ёмкости, так и по величине среднего разрядного

Таблица 2

Характеристики фторированных углеродных материалов

Наименование материала	Характеристики			
	Содержание фтора, мас. %	Окислительная способность, %	Суммарное содержание металлических примесей (железо, медь, никель, алюминий), ppm	Размер частиц мин/макс, мкм
Фторированный игольчатый кокс марки ФУП/НК	62.5	0.04	130	7/36
Фторированные углеродные гидратцеллюлозные волокна диспергированные марки ФУП/ВМ	63.2	0.04	75	4.5/22
Фторированный натуральный графит марки ФУП/НГ	61.4	0.02	96	5/22
Фторированный термически расширенный графит марки ФУП/ТРГ	60.8	0.04	75	1.5/5.0
Фторированные многостенные нанотрубки марки ФМНТ	61.5	0.03	—	0.1/0.5
Фторированный фуллерен	61.0	0.06	—	—
Фторированная фуллереновая сажа	62.0	0.08	—	0.1/0.6

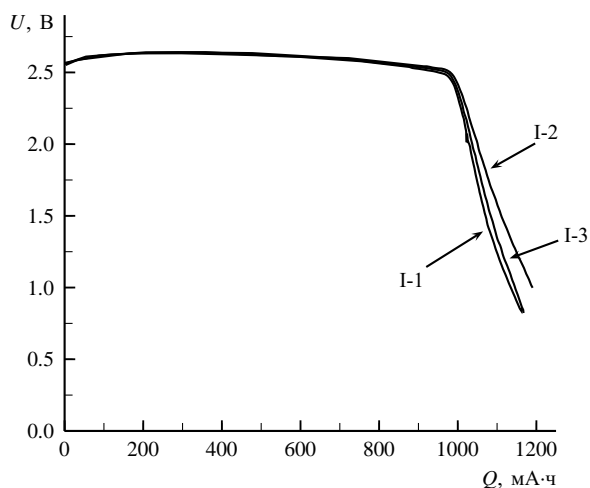


Рис. 1. Разрядные кривые элементов BP-3756 (№ I-1, I-2, I-3) на нагрузку 470 Ом при 37°C. Состав катода: фтор. кокс – 85%, С – 10%, Ф-4Д – 5%

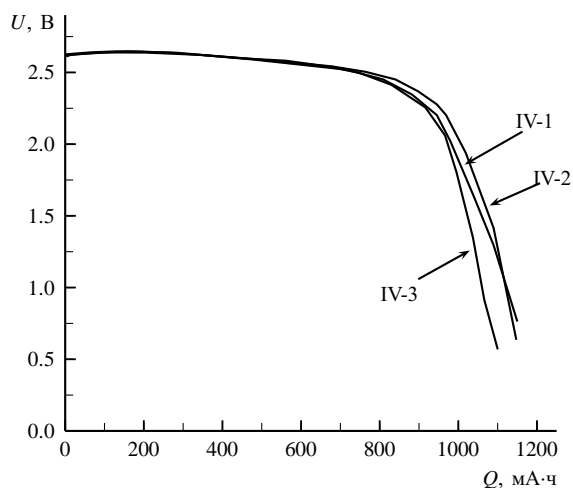


Рис. 4. Разрядные кривые элементов BP-3756 (№ IV-1, IV-2, IV-3) на нагрузку 470 Ом при 37°C. Состав катода: фтор. кокс – 60%, фтор. ТРГ – 25%, С – 10%, Ф-4Д – 5%

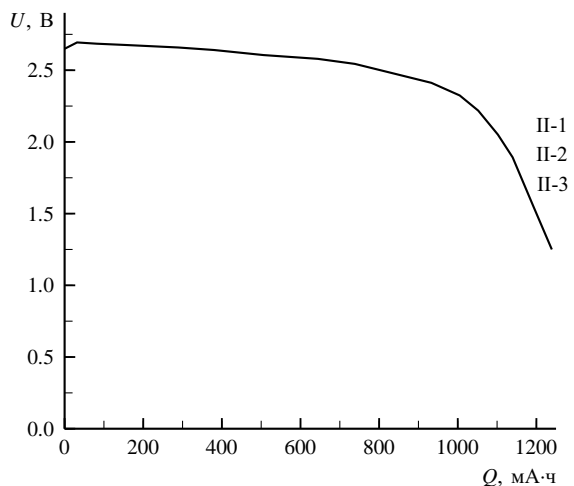


Рис. 2. Разрядные кривые элементов BP-3756 (№ II-1, II-2, II-3) на нагрузку 470 Ом при 37°C. Состав катода: фтор. волокно – 85%, С – 10%, Ф-4Д – 5%

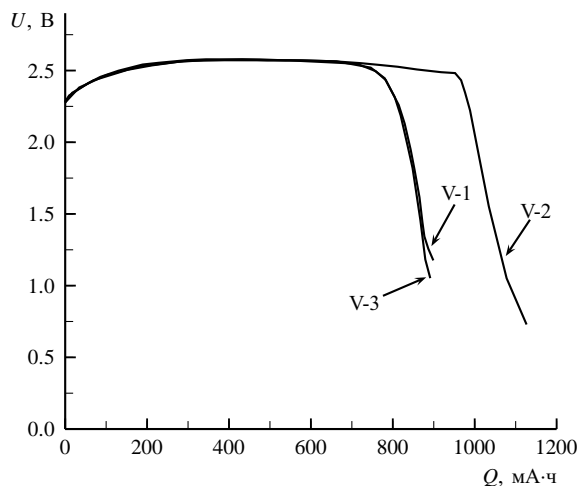


Рис. 5. Разрядные кривые элементов BP-3756 (№ V-1, V-2, V-3) на нагрузку 470 Ом при 37°C. Состав катода: фтор. кокс – 85%, С – 5%, ТРГ – 5%, Ф-4Д – 5%

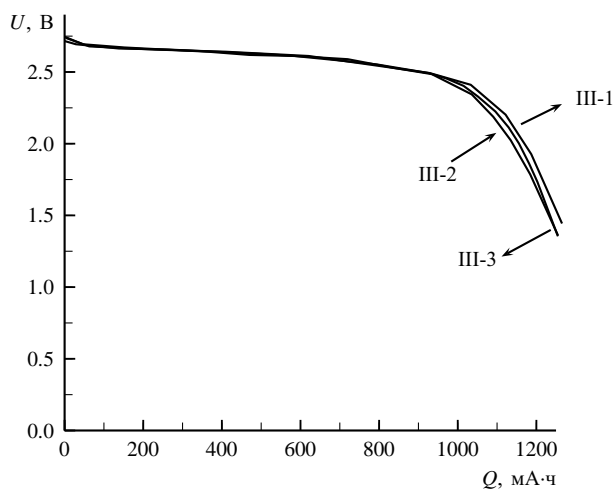


Рис. 3. Разрядные кривые элементов BP-3756 (№ III-1, III-2, III-3) на нагрузку 470 Ом при 37°C. Состав катода: фтор. волокно – 60%, фтор. кокс – 25%, С – 10%, Ф-4Д – 5%

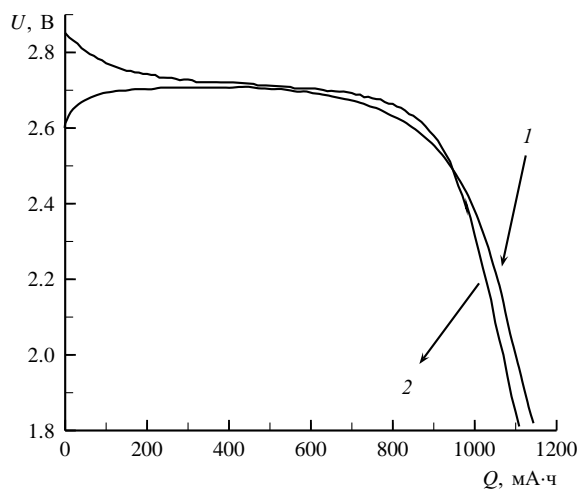


Рис. 6. Разрядные кривые источников тока BP-3756 с различными вариантами исполнения катода: 1 – фторуглерод, 2 – фторуглерод + 6% фторфуллерена. Нагрузка 120 кОм

Таблица 3

Состав катодных композиций и электрические параметры элементов

Состав катодной композиции: фторуглерод + электропроводная добавка + связующее	Характеристики элементов			
	Масса катода, г	НРЦ, В	Внутреннее сопротивление, Ом	Ток короткого замыкания, мА
ФУП/НК 85% + сажа 10% + Ф-4Д 5%	1.826	3.3	36	430
ФУП/ВМ 85% + сажа 10% + Ф-4Д 5%	1.749	3.35	41	510
ФУП/ВМ 75% + ФУП/НГ10% + сажа 10% + Ф-4Д 5%	1.812	3.5	39	520
ФУП/ВМ 60% + ФУП/НК 25% + сажа 10% + Ф-4Д 5%	1.805	3.29	12	600
ФУП/ВМ 60% + ФУП/ТРГ25% + сажа 10% + Ф-4Д5%	1.598	3.27	18	350
ФУП/НК 85% + сажа 5% + ТРГ 5% + Ф-4Д 5%	1.822	3.29	134	72
ФУП/ВМ79% + фторфуллерен 6% +сажа10% + Ф-4Д5%	1.822	3.75	25	1500

напряжения. В то же время добавка фторированного кокса в волокнистый фторуглерод несколько увеличивает реализованную ёмкость за счёт более высокого содержания фтора в этом материале, а разрядное напряжение остаётся на уровне волокнистого фторуглерода. Добавка фторированного расширенного графита в кокс снижает на 150 мА·ч реализованную ёмкость. А использование расширенного графита в качестве электропроводной добавки в катод всего в 5%-ном количестве взамен ацетиленовой сажи существенно снижает как начальное напряжение, так и отданную ёмкость. Так что наилучшей электропроводной добавкой можно считать ацетиленовую сажу. Интересно, что максимальные токи короткого замыкания наблюдаются на элементах со смешанным катодом (волокно + кокс) до 600 мА, а на одном фторированном волокне — до 510 мА.

Задача повышения электрохимических характеристик литиевых ХИТ связана с поиском новых энергоёмких материалов. В этом смысле представляют интерес углеродные наноматериалы — такие как нанотрубки и фуллерены. Электрохимические характеристики катодов на основе различных фторфуллеренов существенно отличаются от аналогичных для фторированного углерода. Величина НРЦ для литиевого источника тока с фторфуллереном составляет 3.9–4.3 В (против 3.3 В.). Вольт-амперная кривая не экспоненциальная, а имеет линейный характер с некоторой задержкой напряжения в области 2–6 мА/см² (рис. 7 [11]). В принципе катоды из фторфуллерена позволяют работать с плотностью тока до 10 мА/см² при уровне разрядного напряжения 2.4–3.8 В. Поскольку наблюдающаяся растворимость фторфуллерена в используемых неводных растворителях не позволила провести полномасштабные испытания катодов на основе только фуллерена, была сделана добавка фторфуллерена в объёме до 10% в традиционный фторуглерод.

На рис. 6 представлены разрядные кривые источника тока с катодом, в котором к волокнистому фторуглероду добавлена фторированная фуллереновая сажа (6%).

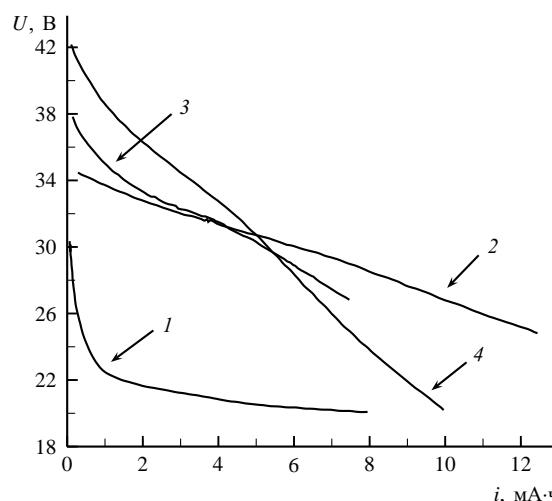


Рис. 7. Вольт-амперные кривые различных катодов: 1 — фторированный углерод CF_x; 2 — фторфуллерен C₆₀F₄₈; 3 — фторфуллерен C₆₀F₃₆; 4 — фторированная фуллереновая чернь

Как видно из разрядных характеристик, ХИТ с добавкой 6% фторфуллерена (см. рис.6, кривая 2) имеет более высокое разрядное напряжение на начальном участке разряда. Полученный результат устраняет проблему литиевых источников тока по задержке напряжения в начальный период разряда. Кроме того, такая добавка также будет очень полезна для источников тока, работающих при отрицательных температурах, поскольку также поднимет уровень разрядного напряжения. Если учесть то обстоятельство, что эффект можно получить используя не чистый фуллерен, а фактически отходы фуллеренового производства (фуллереновую сажу), то использование предлагаемого решения весьма перспективно [11].

Фторированные многостенные нанотрубки (МНТ) испытывались в двух вариантах изготовления: во-первых, в качестве 3%-ной добавки в катод на основе фторуглерода ФУП/ВМ, эти добавки фторированных нанотрубок вместо фторуглерода не оказывают заметного влияния на разрядную кривую в жидком неводном электролите; во-вторых в виде тонкоплёночного катода на макете источника тока с раствором твёрдополимерного электролита в растворителе — перхлорат лития и модифицированный полисульфон. Толщина слоя активной массы, нанесённой на поверхность токоотвода, не превышала 10 мкм. Количество активного материала на электродах с видимой площадью 1 см^2 находилось на уровне 2–4 мг. Испытания по определению ёмкостных параметров электродов проводились в гальваностатическом режиме. Плотность катодного тока составляла 15 мкА/см^2 . Установлено [12], что наивысшими энергетическими параметрами обладают тонкоплёночные катоды на основе фторированных МНТ. Лучшей поляризационной характеристикой обладают катоды на основе фторированных МНТ с содержанием фтора порядка 32%.

Как следует из приведённых разрядных характеристик (рис. 8), наибольшая удельная ёмкость электрода при заданном режиме разряда достигается при использовании фторированных МНТ с содержанием фтора порядка 61%.

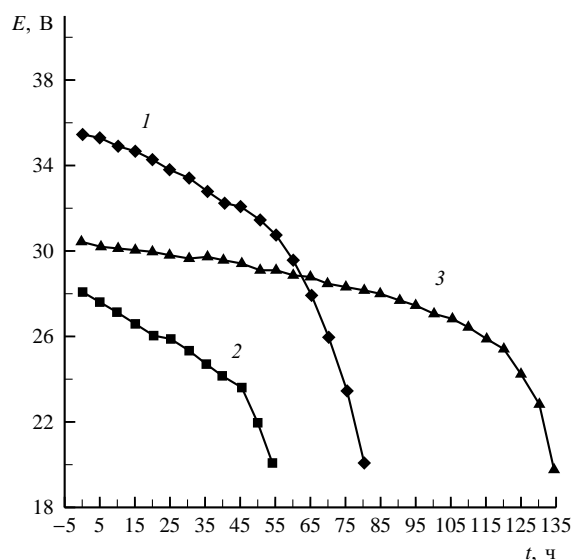


Рис. 8. Разрядные кривые катодов с МНТ: 1 — содержание фтора 32%, 2 — фторированное волокно, содержание фтора 63%, 3 — МНТ — содержание фтора 61%. Плотность катодного тока составляла 15 мкА/см^2

Данная корреляция объясняется наличием конкуренции между ёмкостью и электропроводностью, которая проявляется при изменении степени фторирования. То есть чем больше степень фторирования,

тем больше ёмкость, в свою очередь увеличение степени фторирования приводит к снижению электропроводных свойств и росту внутреннего сопротивления электрода.

Преимущество тонких твёрдофазных катодов на основе фторированных наноматериалов над аналогичным электродом с традиционным фторуглеродным активным веществом, вероятно, объясняется повышением дисперсности активного материала, которое должно приводить к улучшению электрохимических характеристик твёрдофазного катода как за счёт повышения дефектности и изменения условий диффузии вследствие возникновения эффекта поверхностной релаксации на частицах субмикронного размера, так и за счёт увеличения активной поверхности. С другой стороны, возможно уменьшение энергии связи фтора с углеродом по сравнению с традиционным фторированным углеродом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведены измерения разрядных характеристик различных фторированных материалов в качестве катодов литиевых ХИТ. Показано, что лучшими показателями обладают источники тока на основе фторированного графитированного волокна и фторированного кокса. Добавки фторфуллеренов поднимают уровень начального напряжения. Ещё более высокие характеристики показывают фторированные нанотрубки в тонкоплёночных катодах с твёрдополимерным электролитом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Высокоэффективные химические источники тока, в которых использованы соединения фтора / под ред. Н. Исакова. М.: Мир, 1984. С. 132–158.
2. Кедринский И. А., Дмитренко В. Е., Грудянов И. И. // Литиевые источники тока. М.: Энергоатомиздат, 1992.
3. Химические источники тока: справочник / под ред. Н. В. Коровина и А. М. Скундина. М.: Изд-во Моск. энерг. ин-та, 2003.
4. Филалков А. С. // Автономная энергетика (НПП «Квант»). 2001. № 12. С. 13–44.
5. Endo M., Vomose T., Touhara H., Watanabe N. // 16th Biennial Conference on Carbon. Extended Abs. San Diego, California, 1985. P. 493.
6. Сербинковский М. Ю. // Литиевые источники тока: конструкции, электроды, материалы, способы изготовления и устройства для изготовления электродов. Ростов н/Д: Изд-во Рост. ун-та, 2001.
7. Watanabe N., Hagiwara R., Nakajima T. // J. Electrochem. Soc. 1984. Vol. 131, № 9. P. 1980–1984.
8. Юданов Н. Ф., Чернявский Л. И. и др. // Изучение строения интеркалированных соединений графита // Журн. структурной химии. 1988. Vol. 29, № 3. С. 78–83.
9. Барсуков В. З., Хоменко В. Г., Лихницкий К. В., Ильин Е. А., Заца О. А., Твёрдохлеб В. С. // Новые углеродные материалы литиевых и литий-ионных ХИТ: материалы X Междунар. конф. «Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах». Саратов: Изд-во Сарат. ун-та, 2008.

10. Фатеев С. А., Рынсков Е. В., Ясюкевич Д. О. // Вестн. РАЕН. 2007. Т. 7, № 3. С. 33–36.

11. Фатеев С. А., Полякова Н. В., Ефимов О. Н. // Фторфуллерены в качестве катодных материалов химических источников тока: труды II Междунар. сиб. семинара «Intersibfluorine-2006». Томск: Изд-во Ин-та неорган. химии СО РАН, 2006.

12. Фатеев С. А., Полякова Н. В., Смирнов С. Е., Пуцьлов И. А. // Фторированные наночастицы углерода в качестве катодных материалов литиевых ХИТ: материалы XI Междунар. конф. «Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах». Новочеркасск: Изд-во ЮРГТУ (Южнороссийского гос. техн. ун-та) (НПИ (Новочеркасск. политехн. ин-та)), 2010.