

УДК 621.315.592

**В.І. Мандзюк, Н.І. Нагірна, Р.П. Лісовський,
Б.І. Рачій, Я.Т. Соловко, Р.І. Мерена**
Прикарпатський національний університет ім. В. Стефаника,
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76025, Україна

ВПЛИВ ТЕРМІЧНОЇ ОБРОБКИ ПОРИСТОГО ВУГЛЕЦЮ НА ПИТОМІ ЕНЕРГОЄМНІСНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЛІТІЄВИХ ДЖЕРЕЛ ЖИВЛЕННЯ НА ЙОГО ОСНОВІ

© Мандзюк В.І., Нагірна Н.І., Лісовський Р.П., Рачій Б.І., Соловко Я.Т., Мерена Р.І., 2011

**V.I. Mandzyuk, N.I. Nagirna, R.P. Lisovskiy,
B.I. Rachiy, Y.T. Solovko, R.I. Merena**

THE EFFECT OF THERMAL TREATMENT OF POROUS CARBON ON SPECIFIC ENERGY CHARACTERISTICS OF LITHIUM POWER SOURCES ON ITS BASIS

© Mandzyuk V.I., Nagirna N.I., Lisovskiy R.P., Rachiy B.I., Solovko Y.T., Merena R.I., 2011

Розглянуто вплив умов одержання пористого вуглецю на питомі розрядні характеристики (питома ємність та питома енергія) літієвих первинних джерел живлення, виготовлених на його основі. Встановлено, що значення питомої ємності електрохімічного елемента немонотонно залежить від температури одержання пористого вуглецю з її максимумом (1355 мА·год/г) при 750 °С. Основною причиною такої поведінки є відповідність величини питомої поверхні активного електродного матеріалу до температури його отримання.

Ключові слова: пористий вуглець, питома ємність, питома енергія, питома поверхня.

The effect of receipt conditions of porous carbon on specific discharge characteristics (specific capacity and specific energy) of the porous carbon-based lithium primary sources is considered. It is shown, that the value of specific capacity of the electrochemical element non-monotonically depends on the temperature of obtaining of porous carbon with its maximum (1355 mA·h/g) at 750 °C. The principal reason of such the behaviour is the conformity of specific surface value of active electrode material to the temperature of its obtaining.

Key words: porous carbon, specific capacity, specific energy, specific surface.

Вступ

Пошук ефективних катодних матеріалів для літієвих джерел електричної енергії здійснюють із залученням широкого спектра різноманітних матеріалів – халькогенідів перехідних металів, шаруватих силікатів, цеолітів, оксидів металів тощо [1–5]. В останні десятиліття особливу увагу приділяють дослідженню порошкових вуглецевих матеріалів мікро- та нанометричних розмірів з метою їх використання як електродний матеріал як в первинних, так і вторинних літієвих джерелах живлення. До них можна зарахувати природний графіт [6–8], високоорієнтований піролітичний графіт [9], вуглецеві волокна [10–11], мезовуглецеві мікробуси [12, 13].

У середині ХХ століття дослідники [14–17] здійснили активні спроби з заміни вуглець-водневої сировини органічною сировиною, тобто традиційний піроліз вуглеводнів почали замінювати піролізом деяких органічних сполук: фенолформальдегідної та епоксидної смол. Спроби з заміни привнесли

позитивне в області електрохімічних властивостей анодного матеріалу, зокрема збільшення реальної інтеркаляційної ємності до 600–700 мА·год/г. Незабаром, китайськими і японськими дослідниками було запропоновано використовувати органічну сировину природного походження, а саме рослинну сировину та відходи її виробництва: цукровий очерет, бамбук, шкаралупу кокосових горіхів, кісточки фруктових дерев, кавові зерна, відходи бавовни, лушпиння рису, арахісу, сої [15, 16, 18].

У роботі [19] було встановлено, що анодний матеріал, отриманий піролізом рисового лушпиння, має цінний комплекс електрохімічних властивостей: має високу інтеркаляційну ємність, яка досягає 1055 мА·год/г, оптимальний для анодного матеріалу ступінь графітизації, розмір частинок, швидкість інтеркаляції-деінтеркаляції, коефіцієнт дифузії літію, оборотну і необоротну ємності, низьку швидкість деградації, добру технологічність під час виготовлення електродів. На думку китайських дослідників, унікальний комплекс електрохімічних властивостей анодного матеріалу обумовлений, ще тим, що в рисовому лушпинні міститься кремній, який під час піролізу виступає своєрідним допантом і додає унікальні властивості анодному матеріалу.

Аналогічні експерименти проведені в роботі [17], в якій для отримання електродного матеріалу застосовували піроліз відходів бавовни, кісточок фруктових дерев, кавових зерен, цукрового очерету. Анодний матеріал на їх основі також мав високі робочі характеристики.

Головними відмітними особливостями рослинної сировини є: 1) її чистота, тобто відсутність шкідливих домішок, які негативно впливають на робочі характеристики анодного матеріалу; 2) екологічна прийнятність; 3) низька собівартість продукції; 4) простота в переробці і підготовці до піролізу; 5) можливість попереднього оброблення (механоактивації та допування); 6) рослинна сировина є природно відновлюваним матеріалом [18, 20].

Роботи в галузі дослідження та впровадження органічної природної сировини рослинного походження сьогодні обмежені і належать переважно азіатським дослідникам [15, 17–21]. Широке промислове використання рослинної сировини для отримання електродного матеріалу практично відсутнє, проте інтерес в цій сфері залишається актуальним, у зв'язку з чим робляться нові спроби з заміни вуглець-водневої сировини на сировину рослинного походження в промислових масштабах. Тому метою роботи є отримання пористого вуглецевого матеріалу з високорозвиненою поверхнею методом високотемпературної карбонізації сировини рослинного походження та встановлення взаємозв'язку між питомими енергетичними характеристиками джерел живлення, виготовлених на його основі, і технологічними умовами карбонізації.

Об'єкти та методи дослідження

Об'єктами дослідження були сім зразків пористого вуглецевого матеріалу (ПВМ), отриманих при різних температурах карбонізації. Сировиною для карбонізації слугували відходи харчової промисловості – кісточка абрикосу. Подрібнені механічним способом кісточка поміщали в автоклав, який заповнювали дистильованою водою та щільно закривали. Потім автоклав поміщали у пічку, де за певної температури одержували вихідного вуглецевого матеріалу. Детально процес його отримання описано в [22]. Після термічного оброблення карбонізований матеріал двічі піддавали механічному перемелюванню, після чого на його основі формували електроди для джерела живлення.

Катод виготовлявся із суміші досліджуваного активного матеріалу, струмопровідної добавки, в якості якої вибирали ацетиленову сажу та зв'язуючий компонент – тефлон у співвідношенні 91 %:5 %:4 % відповідно. Для досягнення пастоподібної консистенції до отриманої суміші додавали ацетон. Отриману пасту наносили на нікелеву сітку розміром $5 \times 5 \text{ мм}^2$ і підпресовували. Допоміжний електрод (анод) виготовляли із літійової фольги її напресовуванням на нікелеву сітку. Робочі електроди сушили протягом 2 год в сушильній камері за температури 200 °С, після чого опускали в розчин електроліту. Електролітом використовували одномолярний (1М) розчин солі тетрафторборату літію (LiBF_4) в γ – бутиролактоні. Всі операції з складання елемента проводили в сухому рукавичному боксі, осушеному P_2O_5 . Після виготовлення елементи витримували для

досягнення термодинамічної рівноваги протягом 24 год. Рівноважний електродний потенціал досліджуваних матеріалів відносно літійового електроду порівняння становив 3.3–3.4 В.

Електрохімічне впровадження іонів літію проводилося в гальваностатичному режимі при густині струму 40 мкА/см². Основний електрохімічний процес реалізується з участю поверхні дисперсного катода. Використовуючи катод нанопористий вуглець, його можемо записати у вигляді $x\text{Li}^+ + xe^- + \text{C} \rightarrow \text{Li}_x\text{C}$, де x – ступінь впровадження або кількість впроваджених "гостьових" частинок, що припадає на одну формульну одиницю матеріалу – "господаря", яка визначалась із співвідношення

$$x = \frac{M I t}{n F m}, \quad (1)$$

де n – кількість електронів, що беруть участь в реакції згідно з окисно-відновним процесом, F – стала Фарадея, M і m – молярна маса і маса зразка матеріалу-"господаря" відповідно, q – кількість пропущеної електрики, I – розрядний струм, t – час розрядки.

Значення питомої ємності C_n розраховували за формулою

$$C_n = \frac{I t}{m}. \quad (2)$$

Величину питомої енергії E_n визначали як площу під розрядною кривою $U = f(C_n)$, де U – розрядна напруга елемента.

Термічну дегідратацію дослідних зразків вивчали методами термогравіметрії (ТГ), диференціально-термічного аналізу (ДТА) та диференціальної термогравіметрії (ДТГ) на синхронному термоаналізаторі STA 449 F3 Jupiter (фірми NETZSCH) в режимі лінійного нагрівання з швидкістю 10 град/хв до температури 800 °С. Зміну маси зразків під час нагрівання визначали з точністю 10⁻⁶ кг, шум ДТА-сигналу становив менше ніж 50 нВ. Всі процеси, які відбуваються із досліджуваними зразками, оцінювали за кривими ТГ, ДТГ і ДТА.

Визначали структурно-адсорбційні характеристики досліджуваних матеріалів методом ізотермічної адсорбції / десорбції азоту за температури кипіння азоту ($T = 77$ К), на автоматичному сорбтометрі Quantachrome Autosorb (Nova 2200e). Перед зніманням зразки заздалегідь дегазували у вакуумі при $T = 453$ К впродовж 20 год.

Результати експерименту та їх обговорення

Грунтуючись на результатах досліджень [23, 24], карбонізацію вихідної сировини проводили за тиску водяної пари в автоклаві в межах $(6-8) \cdot 10^5$ Па в температурному інтервалі 600–1100 °С.

Результати, отримані методами ТГ, ДТА та ДТГ (рис. 1), дають можливість судити про перебіг процесів, пов'язаних з виділенням / поглинанням енергії та зміною маси під час нагрівання матеріалу.

З кривих ТГ слідує, що для всіх матеріалів втрата маси (до 2 %) під час нагрівання до 200°С зумовлена десорбцією фізично зв'язаних форм води на поверхні ПВМ. У температурному інтервалі

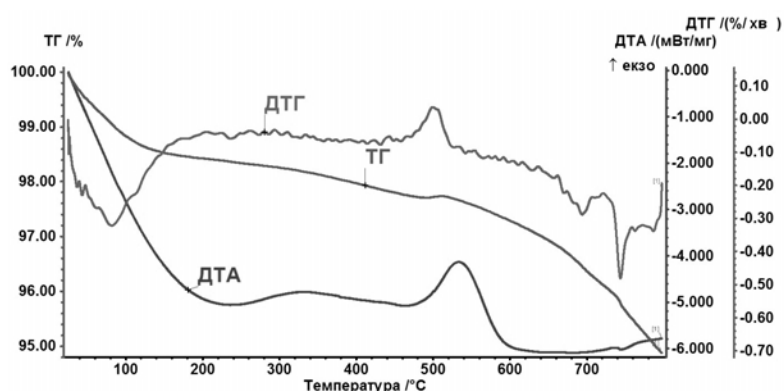


Рис. 1. Типові термограми ПВМ

200–450°С відбувається незначне зменшення маси, яке, найімовірніше, пов'язане із вильотом вуглецевих кластерів. Можливе також і додаткове вигорання подрібнених після карбонізації вуглецевих часток (передусім це стосується матеріалів, отриманих за менших температур).

В інтервалі 490–580°С у всіх зразках спостерігається екзоэффект, який супроводжується збільшен-

ням маси зразка, що, можливо, спричинено хімічною реакцією. Для зразка, синтезованого при 600°C, крім хімічної реакції, спостерігається ще й додатково хімічне або фізичне перетворення із значною втратою маси, що пов'язане, найбільш ймовірно, з його додатковою карбонізацією.

Для зразків, синтезованих при 700 °C і вище, внаслідок нагрівання в інтервалі 650–800 °C спостерігаються зміни, що відбуваються в результаті складання термічних ефектів двох або декількох хімічних реакцій, або можливо фізичних перетворень. Згідно з кривими ДТГ, ці зміни найінтенсивніші для зразків, отриманих при 700 і 750 °C.

Оскільки наявність води може негативно позначатися на перебігу електрохімічних процесів під час розряду елемента, то, як зазначалося вище, перед зануренням електродів в електроліт катод піддавали прожарюванню при температурі 200 °C з метою вилучення фізично зв'язаної води. На основі отриманих матеріалів формувалися лабораторні електрохімічні джерела живлення. Типова розрядна крива для досліджуваних ПВМ зображена на рис. 2. На основі рівностей (1) і (2) розраховувалися значення ступеня впровадження і питомої ємності елемента відповідно.

З отриманих даних слідує (рис. 3, табл. 1), що ступінь впровадження та питомі енергетичні характеристики активованих вуглецевих матеріалів немонотонно залежать від температури активаційного оброблення. Максимум вказаних параметрів досягається за температури карбонізації 750 °C.

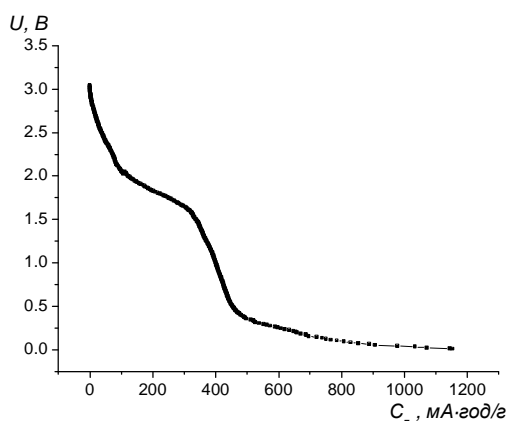


Рис. 2. Розрядна крива електрохімічного елемента на основі ПВМ

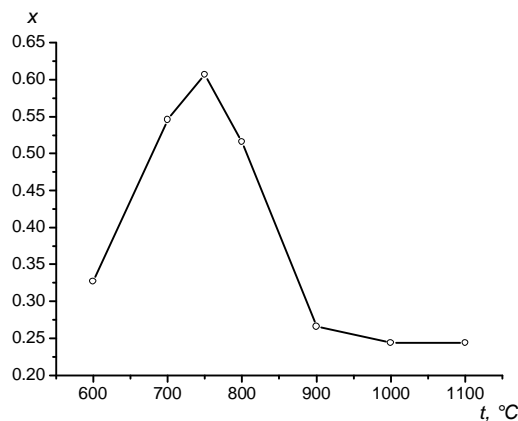


Рис. 3. Залежність ступеня впровадження іонів літію в ПВМ

Таблиця 1

Розрядні характеристики електрохімічних елементів на основі ПВМ

Зразок	Температура отримання, °C	Питома поверхня $S_{п}$, m^2/g	Питома ємність C_n , $mA \cdot год/g$	Питома енергія E_n , $Вт \cdot год/kg$
ПВМ 1	600	35	730	325
ПВМ 2	700	336	1220	758
ПВМ 3	750	345	1355	808
ПВМ 4	800	264	1153	887
ПВМ 5	900	221	593	643
ПВМ 6	1000	43	545	554
ПВМ 7	1100	17	544	639

Як свідчать літературні дані [25], питомі енергетичні характеристики джерел живлення залежать значною мірою від кристалічної структури електродного матеріалу, його морфології та орієнтації кристалітів. З метою встановлення впливу структури та морфології матеріалу на ємнісні характеристики літійових джерел живлення були зняті ізотерми адсорбції-десорбції азоту для ПВМ (рис. 4). Отримані

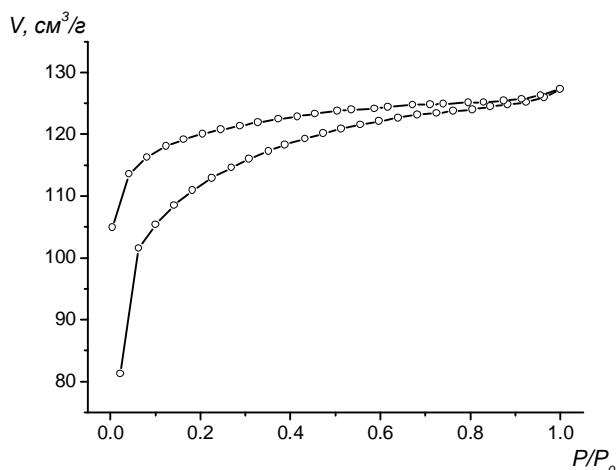


Рис. 4. Типова ізотерма адсорбції / десорбції азоту для ПВМ

додаток до закриття мікро- та мезопор, в результаті чого спостерігається різке зменшення питомої поверхні матеріалу. Як наслідок, енергетичні характеристики матеріалу також зменшуються.

Отже, використання ПВМ як катода для літійових джерел живлення дало можливість отримати достатньо високі значення питомої ємності при першому розряді (табл. 1). Порівнюючи значення питомої поверхні ПВМ та питомої ємності електрохімічного елемента на його основі, можна зробити висновок про доволі чітку відповідність між даними параметрами та визначальний вплив величини розвиненої поверхні на питомі енергетичні характеристики літійових джерел живлення.

Висновки

Отримано вуглецеві матеріали методом карбонізації сировини рослинного походження (абрикосові кісточки) в широкому інтервалі температур (600–1100 °С) за тиску водяної пари в межах $(6-8) \cdot 10^5$ Па.

Встановлено, що основним фактором, який визначає значення питомої ємності та питомої енергії ПВМ є величина питомої поверхні активного матеріалу. Їх залежність від температури оброблення вихідної сировини має немонотонний характер із максимумом при 750 °С.

Показано, що використання ПВМ як катодного матеріалу в первинних літійових джерелах електричної енергії дало можливість перевищити теоретичну можливу питому ємність графіту (372 мА·год/г), який нині найширше використовується у комерційному виробництві літій-іонних батарей.

1. Кедринский И.А., Дмитриенко В.Е., Грудянов И.И. Литиевые источники тока – М.: Энергоатомиздат, 1992.
2. Betz G., Tributsch H. Energy conversion and storage using insertion materials // *Prog. Solid State Chem.* – 1985. – Vol. 16, № 4. – P. 195–220.
3. Первов В.С., Кедринский И.В., Махонина Е.В. Принципы подбора катодных материалов для циклируемых литиевых батарей // *Неорг. Материалы.* – 1997. – Т. 33, № 9. – С. 1031–1040.
4. Коровин Н.В. Электрохимическая интеркаляция. Структура интеркалируемых материалов и ее изменение // *Электрохимия.* – 1998. – Т. 34, № 7. – С. 741–747.
5. Григорчак І.І. Інтеркаляція: здобутки, проблеми, перспективи // *Фізика і хімія твердого тіла.* – 2001. – Т. 2, № 1. – С. 7–55.
6. Aurbach D., Markovsky B., Weissman I., Levi E., Eli Y.E. On the correlation between surface chemistry and performance of graphite negative electrodes for Li ion batteries // *Electrochim. Acta.* – 1999. – Vol. 45. – P. 67–86.
7. Aurbach D., Markovsky B., Levi M.D., Levi E., Schechter A., Moshkovich M., Cohen Y. New insights into the interactions between electrode materials and electrolyte solutions for advanced nonaqueous batteries // *J. Power Sources.* – 1999. – Vol. 81/82. – P. 95–111.
8. Yazami R. From Rome to Como: 20 years of active research on carbon-based

- electrodes for lithium batteries at INP-Grenoble // *J. Power Sources*. – 2001. – Vol. 97/98. – P. 33–38.
9. Basu S. Early studies on anodic properties of lithium intercalated graphite // *J. Power Sources*. – 1999. – Vol. 82. – P. 200–206.
10. Zaghbi K., Tatsurni K., Abe H., Ohsaki T., Sawada Y., Higuchi S. Optimization of the dimensions of vapor-grown carbon fiber for use as negative electrodes in lithium-ion rechargeable cells // *J. Electrochem. Soc.* – 1998. – Vol. 145. – P. 210–215.
11. Tatsumi K., Zaghbi K., Sawada Y., Abe H., Ohsaki T. Anode performance of vapor-grown carbon fibers in secondary lithium-ion batteries // *J. Electrochem. Soc.* – 1995. – Vol. 142. – P. 1090–1096.
12. Korai Y., Ishida S., Yoon S.H., Mochida I., Nakagawa Y., Matsumura C.Y., Sakai Y., Komatu M. Preparation of mesocarbon microbeads by dispersing mesophase pitch in isotropic pitches // *Carbon*. – 1999. – Vol. 35. – P. 1503–1515.
13. Chang Y.C., Sonu H.J., Ku C.-H., Wang Y.G., Korai Y., Mochida I. Anodic performances of mesocarbon microbeads (MCMB) prepared from synthetic naphthalene isotropic pitch // *Carbon*. – 1999. – Vol. 37. – P. 1285–1297.
14. Alamgir M., Zuo Q., Abraham K.M. The behavior of carbon electrodes derived from poly(p-phenylene) in polyacrylonitrile-based polymer electrolyte cells // *J. Electrochem. Soc.* – 1994. – Vol. 141. – P. L143–L144.
15. Xue J.S., Dahn J.R. Dramatic effect of oxidation on lithium insertion in carbons made from epoxy resins // *J. Electrochem. Soc.* – 1995. – Vol. 142. – P. 3668–3677.
16. Zheng T., Zhong Q., Dahn J.R. High-capacity carbons prepared from phenolic resin for anodes of lithium-ion batteries // *J. Electrochem. Soc.* – 1995. – Vol. 142. – P. L211–L214.
17. Tokumitsu K., Mabuchi A., Fujimoto H., Kasuh T. Charge/discharge characteristics of synthetic carbon anode for lithium secondary battery // *J. Power Sources*. – 1995. – Vol. 54. – P. 444–447.
18. Sato K., Noguchi M., Dewiachi A., Oki N., Endo M. A mechanism of lithium storage in disordered carbons // *Science*. – 1994. – Vol. 264. – P. 556–558.
19. Fey G.T.-K., Chen C.-L. High-capacity carbons for lithium-ion batteries prepared from rice husk // *J. Power Sources*. – 2001. – Vol. 97–98. – P. 47–51.
20. Abraham K.M. Intercalation positive electrodes for rechargeable sodium cells // *Solid State Ionics*. – 1982. – Vol. 7, № 3. – P. 199–212.
21. Beck F., Junde H., Krohn H. Graphite intercalation compounds as positive electrodes in galvanic cell // *Electrochim. Acta*. – 1981. – Vol. 26, № 7. – P. 799–809.
22. Мандзюк В.І., Рачій Б.І., Лісовський Р.П., Мерена Р.І. Електрохімічна інтеркаляція іонів літію в нанопористий вуглецевий матеріал // *Фізика і хімія твердого тіла*. – 2009. – Т. 10, № 3. – С. 647–659.
23. Мерена Р.І., Будзуляк І.М., Григорчак І.І., Лісовський Р.П., Миронюк І.Ф., Остафійчук Б.К. Дослідження характеристик електрохімічних конденсаторів, сформованих на основі активованого вуглецю, модифікованого високотемпературною обробкою // *Фізика і хімія твердого тіла*. – 2004. – Т. 5, № 4. – С. 836–839.
24. Беркещук М.В., Будзуляк І.М., Лісовський Р.П., Мерена Р.І. Термохімічна і лазерна модифікація нанопористого вуглецю для електродів електрохімічних конденсаторів // *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*. – 2006. – Т. 4, № 3. – С. 561–568.
25. Schalkwijk W., Scrosati B. *Advances in lithium-ion batteries* // Kluwer Academic Publishers. – New York, 2002.
26. Gregg S.J., Sing K.S.W. *Adsorption, Surface Area, and Porosity* // Academic Press. – London, 1967.