

УДК 621.89

НОВІ КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ ДЛЯ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОЇ ЕНЕРГЕТИКИ

В.З. БАРСУКОВ, В.Г. ХОМЕНКО, К.В. ЛИХНИЦЬКИЙ

Київський національний університет технологій та дизайну

Розробка та застосування нових композиційних матеріалів (переважно – нанорозмірних) дозволяє значно підвищити питомі електричні характеристики таких важливих пристроїв електрохімічної енергетики як акумулятори, гальванічні елементи, паливні елементи, електрохімічні конденсатори (суперконденсатори). Ця проблема розглянута на прикладі низки конкретних розробок, які виконані на кафедрі Електрохімічної енергетики та хімії КНУТД в останні роки

Пристрої електрохімічної енергетики (спрощена назва – хімічні джерела струму (ХДС)) включають в себе такі основні групи ХДС як акумулятори, гальванічні елементи (побутова назва - «батареї»), паливні елементи, електрохімічні конденсатори, тощо. Вони є невід’ємною частиною всієї побутової електроніки (мобільні телефони, комп’ютери, фотоапарати, відеокамери, калькулятори, годинники, магнітофони, телевізори, пульти дистанційного керування та інш.). Всі сучасні транспортні засоби (автомобілі, літаки, поїзди, підводні човни, ракетно-космічна техніка) також широко використовують ХДС для запуску двигунів, як аварійну та автономну систему енергозабезпечення.

На черзі – реалізація давньої мети людства – масовий випуск екологічно чистих та економічно ефективних електромобілів, електробусів та інших транспортних засобів на електричній тязі, «зелені» засоби отримання електрики в стаціонарних електростанціях на основі так званих паливних елементів або більш складних пристроїв на їх основі – електрохімічних генераторів.

Об’єкти та методи досліджень

Для суттєвого підвищення експлуатаційних параметрів ХДС та розширення існуючих галузей застосувань електрохімічних джерел струму потрібна розробка принципово нових композиційних матеріалів, які здатні поєднувати високі питомі електрохімічні характеристики (електрохімічну активність, питому ємність, енергію, потужність) з відносно низькою ціною та значним строком експлуатації. Пошук та розробка таких матеріалів є основним напрямом наукової роботи кафедри Електрохімічної енергетики та хімії КНУТД.

Основні об’єкти досліджень - мікро- та наноструктуровані композитні активні матеріали для

- (1) літій-іонних акумуляторів;
- (2) гальванічних елементів систем «літій - діоксид марганцю» та «літій - поліфторвуглець»;
- (3) електрохімічних конденсаторів (суперконденсаторів);
- (4) повітряних (кисневих) електродів паливних елементів та повітряно-металевих батарей.

Композитні активні матеріали (АМ) ХДС груп (1) – (3) готували переважно змішуванням відповідних електрохімічно-активних компонентів із різними типами наноструктурованих графітових та вуглецевих матеріалів, таких як термічно розширений графіт, графітизована сажа, спеціальні типи активованого вугілля, саж та їх сумішей [1]. Електроди виготовляли звичайно ретельним змішуванням АМ з полімерними наповнювачами різних типів (політетрафторетилен (ПТФЕ), карбоксиметилцелюлоза (КМЦ), полівініліденфторид (ПВДФ) та інш.) з наступним нанесенням тонкого рівномірного шару суспензій на відповідну металеву фольгу за допомогою спеціального пристрою «Doctor Blade». Зібрання

макетів ХДС груп (1)-(3) проводилось переважно в безводній та безкисневій атмосфері в аргонному рукавичному боксі UNILAB (MBraun Inc., USA).

Каталізатори відновлення кисню (4) на основі нано-структурованих вуглецевих матеріалів та оксидів перехідних металів синтезувались золь-гель методом. Окрім загальних фізико-хімічних методів дослідження матеріалів (таких як оптична, просвічуюча, растрово-електронна та енерго-дисперсійна мікроскопія), для точного визначення хімічного складу матеріалів використовувалась атомно-адсорбційна спектроскопія на основі двошпроменевого автоматичного атомно-адсорбційного спектрометра SOLAAR S4 (ThermoElectron, USA).

Для виміру електрохімічних характеристик матеріалів на кафедрі використовувались такі електрохімічні методи дослідження як циклічна вольтамперометрія, хроноамперометрія, електрохімічна імпеданс-спектроскопія. Ці методи здійснюються на основі використання багатоканального потенціостату - гальваностату VMP3 (Bio-Logic-Science Instruments, Франція).

Дослідження поведінки електродних матеріалів акумуляторних електродів та макетних зразків акумуляторів в процесі їх довготривалої експлуатації виконувалось за допомогою автоматичної 32-канального потенціостату MSTAT 32 (Arbin Instruments, Texas, USA).

Каталітична активність композитів та кінетичні характеристики відновлення кисню вивчались за допомогою дискового електроду, що обертається (Модуль EM-04) виробництва підприємства Вольта (Ст.-Петербург, Росія).

Постановка завдання

Завданням роботи є значне підвищення питомих характеристик активних матеріалів ХДС за рахунок використання нанорозмірних композитів. Моделювання та тестування поведінки ХДС на основі композитних активних матеріалів в різних режимах експлуатації.

Результати та їх обговорення

(1). Активні матеріали для літій-іонних акумуляторів (ЛІА)

Анодні матеріали. Теоретична межа питомої ємності графітових електродів, які звичайно використовуються в якості анодних матеріалів ЛІА, складає 372 мА·год/г, що відповідає стехіометрії LiC_6 при зворотній інтеркаляції іонів літію в структуру графіту.

Si, Sn, Al та деякі інші матеріали також придатні до інтеркаляції іонів літію та мають значно вищу теоретичну питому ємність (наприклад, 4200 мА·год/г - для Si, 994 мА·ч/г - для Sn). Однак зворотність процесів інтеркаляції – деінтеркаляції таких матеріалів дуже низька, в результаті чого електроди з таких матеріалів руйнуються дуже швидко – за кілька перших заряд-розрядних циклів. Встановлено, що причиною такої незворотності і руйнування матеріалів є дуже великі об'ємні зміни в кристалічних ґратках цих матеріалів при інтеркаляції – деінтеркаляції іонів літію, які досягають 300%.

КНУТД запропоновано концепцію побудови та розроблені трьохкомпонентні композити природного графіту з нано-частинками Si (або Sn) та аморфним вуглецем (Рис. 1).

Суть концепції полягає в тому, що нано- або принаймні мікро- частинки кремнію (1) покривають зовні аморфним вуглецем (2) та рівномірно розподіляють в фазі графіту (3) при відносно невеликій їх концентрації (максимум до 8-10%). В такому випадку коливання об'єму маленьких частинок кремнію

при інтеркаляції – деінтеркаляції іонів літію в значній мірі компенсуються пружними властивостями вуглецевого покриття та компактної фази графіту і не приводять к руйнуванню електроду.

З іншого боку, оскільки іони літію при заряді інтеркалюються як в графіт, так і в кремній, сумарна ємність композитного електроду може бути суттєво підвищена. Зокрема, розроблені КНУТД композитні електроди демонструють досить стабільну і підвищену ємність на рівні 600 мА·год/г, яка перевищує ємність існуючого графітового електроду на 60% [2, 3].

Катодні матеріали та система в цілому. В результаті широкої міжнародної співпраці з виробниками різних активних компонентів (LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , LiFePO_4 , $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) та електролітів (на основі звичайних органічних розчинників (ЗОР) і новітніх систем – так званих «іонних рідин» (IP)), при виконанні проекту «ILLIBATT» 6-ої рамкової Європейської програми розроблені оптимальні катодні матеріали та електрохімічні системи ЛІА в залежності від необхідного комплексу експлуатаційних характеристик батареї (питомої енергії на одиницю маси та об'єму, собівартості, безпеки та строку експлуатації).

Зокрема, оптимальною по такому комплексному критерію виявилась електрохімічна система «графіт, модифікований кремнієм та аморфним вуглецем | електроліт на основі певних комбінацій ЗОР та IP | LiFePO_4 з наноструктурованими вуглецевими добавками».

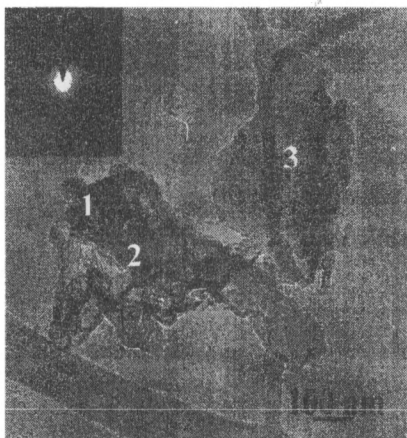


Рис. 1. Структура трьох-компонентного нано-композита Si (1) - аморфний вуглець (2) - графіт (3)

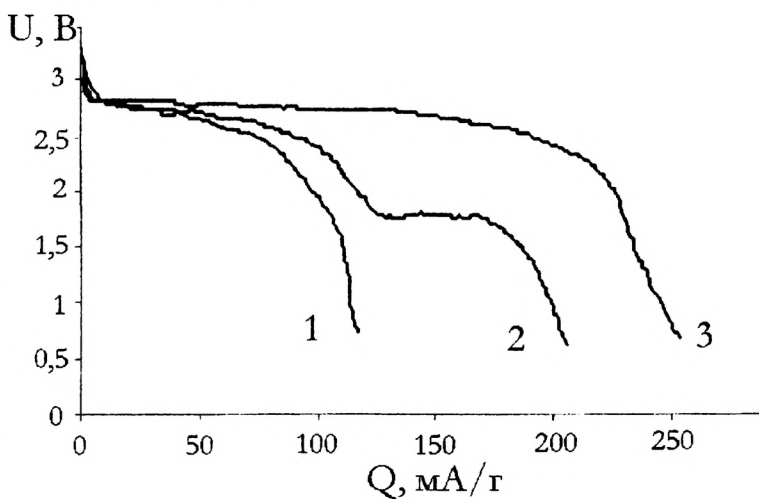


Рис. 2. Розрядні криві комерційного елемента типу CR 2325 виробництва Київського заводу «Генератор» (1 і 2), а також дослідного елемента розробки КНУТД (3) з оптимальною композиційною добавкою. Режим розряду: криві 1 і 3 – 2 мА/г; крива 2 - 1 мА/г

(2) Активні матеріали для гальванічних елементів систем «літій - діоксид марганцю» и «літій - поліфторвуглець»

Відомо, що ємність літєвих елементів (ЛЕ) як правило лімітована ємністю катода. Остання в значній ступені залежить не тільки від активного компонента, але і від електропровідних добавок, в якості яких звичайно використовується ацетиленова сажа.

КНУТД показана ефективність використання нових композиційних електропровідних добавок на основі поєднування таких нано-структурованих матеріалів, як графітізована сажа та терморозширений

графіту [1]. Питома ємність ЛЕ навіть таких значно вдосконалених традиційних систем, як «літій-діоксид марганцю» и «літій-поліфторвуглець», зростає як мінімум на 20-50%, причому тим в більшій ступені, чим вище щільність розрядного току.

(3) *Активні матеріали для електрохімічних конденсаторів (суперконденсаторів- СК)*

В якості основного компонента для розробки ефективних СК команда КНУТД використовує принципово-новий клас полімерів – так звані електропровідні полімери (ЕПП), за відкриття яких американські вчені Мак-Діармід [4], Хігер [5], та японський вчений Ширакава отримали Нобелівську премію з хімії. До основних представників цього класу належать *поліанілін (PANI)*, *поліпірол (PPy)*, *політіофен (PT)*, *полі-3,4-етилendioкситіофен (PEDOT)* та інші.

В залежності від використаних методів синтезу (хімічні або електрохімічні) та типу полімеру, вдається отримати як класичні фібрилярну та глобулярну мікроструктуру (відповідно для PANI та PPy), так і досить специфічні структури для PT та PEDOT (рис.3).

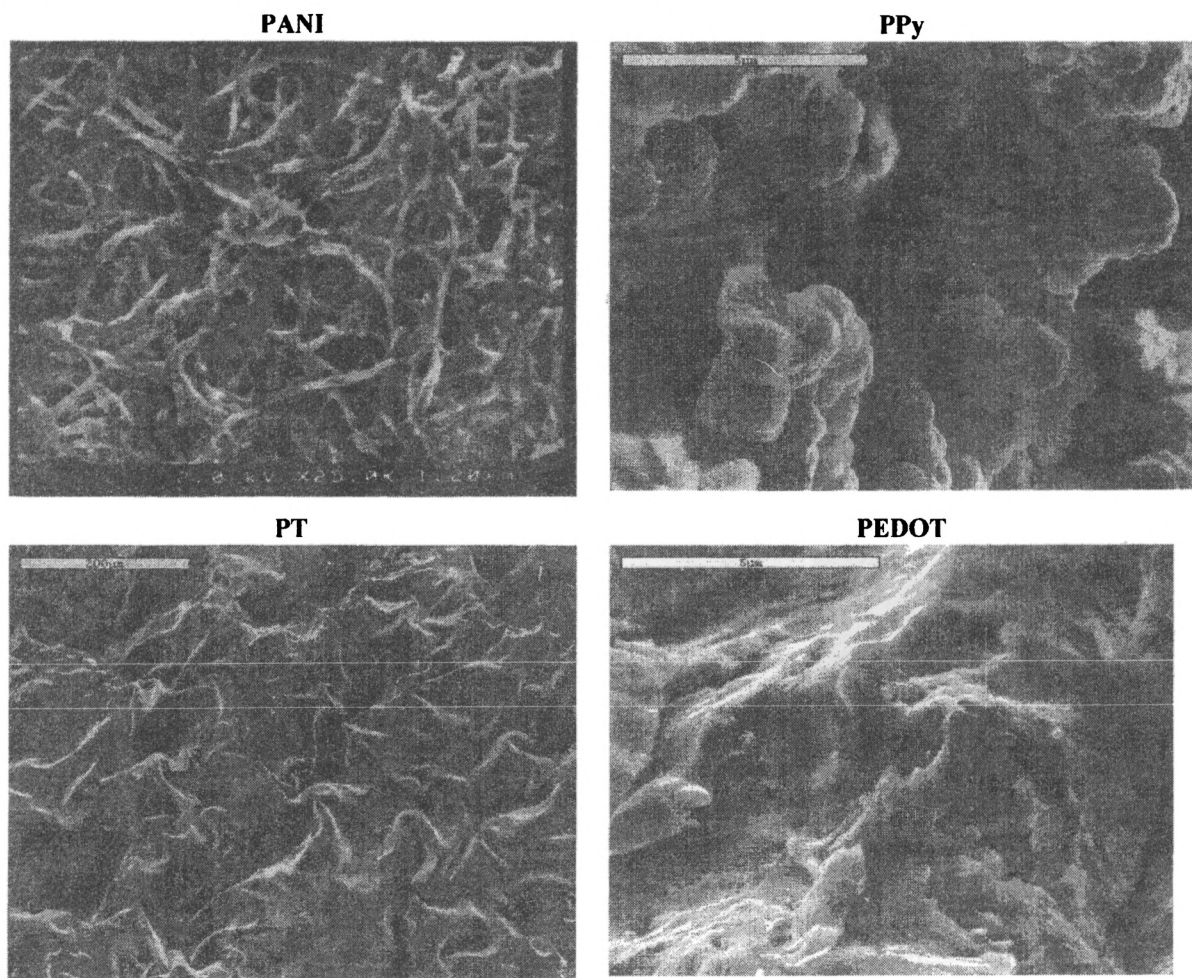


Рис.3. Типові мікроструктури досліджених електропровідних полімерів

На основі цих та деяких інших активних компонентів розроблені електроди та макетні зразки симетричних, асиметричних та гібридних дискових СК різних електрохімічних систем в одному типорозмірі 2016 (діаметром 20 мм та товщиною 1,6 мм). Результати випробувань деяких електрохімічних систем в водному середовищі представлені в табл.1.

По результатах цих досліджень зроблені такі узагальнюючі висновки:

- симетричні СК (виготовлені з однакових активних матеріалів) мають досить низьку максимальну напругу, а отже питому енергію та потужність; розглянуті причини таких властивостей;

Таблиця 1. Розробка та дослідження СК різних електрохімічних систем

Електродні матеріали		Електричні характеристики			
«+»	«-»	Максимальна напруга U_{max} , В	Питома енергія W , Вт·год/кг	Питомий опір R , Ом·см ²	Питома потужність P_{max} , кВт/кг
Carbon	Carbon	0,7	3,74	0,44	22,4
PANI	PANI	0,5	3,13	0,36	10,9
PPy	PPy	0,6	2,38	0,32	19,7
PEDOT	PEDOT	0,8	1,13	0,27	23,8
PANI	PPy	0,8	2,23	0,39	22,8
PPy	PEDOT	0,8	1,93	0,32	19,8
PANI	PEDOT	1,0	12,51	0,43	46,7
PANI	Carbon	1,0	11,46	0,39	45,6
PPy	Carbon	1,0	7,64	0,37	48,3
PEDOT	Carbon	1,0	3,82	0,33	54,1
MnO ₂	MnO ₂	0,6	1,88	1,56	3,8
MnO ₂	PANI	1,2	5,86	0,57	42,1
MnO ₂	PPy	1,4	7,37	0,52	62,8
MnO₂	PEDOT	1,8	13,5	0,48	120,1

- серед асиметричних СК, виготовлених на основі ЕПП, найбільшу питому енергію і потужність демонструють СК електрохімічної системи PANI – PEDOT;

- найбільш перспективними серед СК з водним електролітом є гібридні СК, в яких PEDOT комбінують з редокс-електродом на основі MnO₂. Така електрохімічна система забезпечує максимально можливу в водному середовищі напругу (з урахуванням високої перенапруги на таких матеріалах), а також високу питому потужність та енергію.

(4) Каталітично-активні матеріали для повітряних (кисневих) електродів повітряно-металевих батарей та паливних елементів

Одною з головних проблем створення паливних елементів є пошук доступних та ефективних каталізаторів, в якості яких зараз використовуються платина, паладій, срібло та інші дорогоцінні або дефіцитні метали. Подібна проблема існує також при розробці електродів повітряно-металевих батарей, в яких повітряний електрод також потребує доступних каталітично-активних матеріалів.

Дослідницька група одна із перших в світі виявила каталітичну активність ЕПП по відношенню до реакції відновлення кисню [6, 7]. На основі таких ЕПП (перш за все – PPy, PANI) та новітніх вуглецевих матеріалів розроблені каталітично-активні композити, які забезпечують 2-х електронний процес відновлення кисню. Нещодавно ще більш ефективні каталізатори, які забезпечують практично 4-х електронний процес відновлення кисню, отримані нами золь-гель методом на подвійних композитах із

графітизованої сажі (ГС) з оксидами перехідних металів, а також їх потрійних композитів з РРy. Саме такий 4-х електронний процес здійснюється на найбільш ефективних платинових каталізаторах [8].

Таблиця 2. Кінетичні параметри відновлення кисню

Каталітично активний композит	Кількість електронів	Нахил кривої Тафеля, В/дек
20% Pt/C (E-Tek) [8]	4	-0,081
5% NiO _x /ГС	3,3	-0,066
5% CoO _x /ГС	2,8	-0,079
5% NiCo ₂ O ₄ /ГС	3,7	-0,089
5% Аморфний MnO ₂ /ГС	–	-0,069
5% FeCo ₂ O ₄ /ГС	--	-0,100
5% MnCo ₂ O ₄ /ГС	--	-0,158
РРy/NiCo ₂ O ₄ /ГС	3,8	-0,057
РРy/CoO _x /ГС	–	-0,091
ГС	2,3	-0,059
РРy/ГС	2	–

Висновки

Розроблені доступні та ефективні композитні матеріали, які випробувані в макетних зразках реальних ХДС та дозволяють значно покращити характеристики літєвих, літій-іонних джерел струму, суперконденсаторів, повітряно-металевих батарей та паливних елементів.

ЛІТЕРАТУРА

1. New Carbon Based Materials for Electrochemical Energy Storage Systems// Eds: I.V. Barsukov, C.S. Johnson, J.E. Doninger and V.Z. Barsukov, Springer, Dordrecht, The Netherlands, 2006 - 524 pages.
2. Khomenko V., Barsukov V., Doninger J., Barsukov I., Lithium-ion batteries based on carbon-silicon-graphite composite anodes// J. Power Sources.-2007.-v. 165 (2).- pp. 598-608.
3. Khomenko V., Barsukov V., Characterization of silicon- and carbon-based composite anodes for lithium-ion batteries// Electrochim. Acta.-2007.- v. 52 (8), pp. 2829-2840.
4. MacDiarmid A.G. "Syntethetic metals": a novel role for organic polymers// J. Current Applied Physics.-2001.- v.1.- p. 269-279.
5. Heeger A.J. Semiconduction and Metallic Polymer: The Fourth Generation of Polymeric Materials// J. Physical Chemistry.- 2001.- v. B105, N36.- p. 8475-8491.
6. Barsukov V.Z., Khomenko V.G., Chivikov S.V., Barsukov I.V., Motronyuk T.I. On the faradaic and non-faradaic mechanisms of electrochemical processes in conducting polymers and some other reversible systems with solid-phase reagents// Electrochim. Acta.-2001.- v.46.- pp. 4083 – 4094.
7. Khomenko V., Barsukov V., Katashinskii A. The catalytic activity of conducting polymers toward oxygen reduction// Electrochim. Acta.-2005.- V.50.- pp. 1675-1683
8. Vondrák J., Klápště B., Velická J., etc. Electrochemical Activity of Manganese Oxide/Carbon-based Electrocatalysts// Journal of New Materials for Electrochemical Systems. – 2005. – Vol. 8 – p. 209-212.

Надійшла 30.08.2010