

Опра Денис Павлович

**ОРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ КАТОДНЫЕ
МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ПЕРВИЧНЫХ ЛИТИЕВЫХ
ИСТОЧНИКОВ ТОКА: ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ
ИССЛЕДОВАНИЯ**

02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Владивосток – 2013

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте химии Дальневосточного отделения Российской академии наук (ИХ ДВО РАН)

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Гнеденков Сергей Васильевич

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Кедринский Илья Анатольевич
(ФГБОУ ВПО "Сибирский государственный технологический университет", проф. кафедры физической и аналитической химии)

доктор химических наук, профессор
Кондриков Николай Борисович
(ФГАОУ ВПО "Дальневосточный федеральный университет", зав. кафедрой физической и аналитической химии)

Ведущая организация: ФГБУН Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН, г. Новосибирск

Защита состоится 21 ноября 2013 г. в 10⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 005.020.01 при ФГБУН Институте химии ДВО РАН по адресу: г. Владивосток, проспект 100-летия Владивостока, 159, ИХ ДВО РАН.

С диссертацией можно ознакомиться в центральной научной библиотеке ДВО РАН.

Автореферат разослан «19» октября 2013 г.

Автореферат размещен на сайте ВАК РФ «08» октября 2013 г.

Ученый секретарь диссертационного совета

к.х.н.

О.В. Бровкина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В последнее время во всем мире наблюдается тенденция к росту энергопотребления, что обусловлено стремительными темпами развития мировой экономики, ростом народонаселения, а также эволюцией образа жизни людей. Основным источником энергии в мире на сегодняшний день является так называемое ископаемое топливо: нефть, природный газ, торф и каменный уголь. Истощение запасов ископаемого топлива, монополизация отрасли, постоянно возрастающие цены на энергоносители, а также серьезные последствия его использования, в частности, глобальное потепление, создали угрозу энергетической и экологической безопасности в мировом масштабе. На этом фоне насущной необходимостью становится освоение экологически безвредных, доступных и возобновляемых энергетических ресурсов. Индустрия химических источников тока с каждым днем приближается к решению проблем энергоснабжения. Сегодня химические источники электрической энергии обеспечивают питанием огромное количество технических устройств, которые применяются как в повседневной жизни общества (часы, фотоаппараты, фонари, игрушки, телефоны, компьютеры, автомобили и пр.), так и в промышленности, аэрокосмических, военных, а также медицинских целях. Мировой рынок химических источников тока растет из года в год и в настоящее время, по оценкам экспертов, составляет более 100 млрд. долл. США.

Обладающие уникальными электрическими и эксплуатационными характеристиками литиевые источники электрической энергии вносят существенный вклад в обеспечение электропитанием целого ряда технических устройств. Огромное количество исследовательских работ, проводимых сегодня как при государственной, так и при финансовой поддержке различных коммерческих обществ, посвящено проблемам

совершенствования и модернизации литиевых источников тока (ЛИТ). Интенсивно ведется разработка эффективных электродных материалов, не только обладающих повышенными разрядными параметрами, но характеризующихся экологической безопасностью и простотой производства, использования и утилизации. Органические соединения, синтезируемые посредством экологически безвредных методик и способов, позиционируются рядом исследователей как основа эффективных электродных материалов, призванных в значительной мере снизить негативное воздействие, оказываемое химическими источниками электрической энергии на окружающую среду.

Цель диссертации заключается в разработке эффективных катодных материалов на основе органических полимерных соединений для литиевых химических источников тока, в изучении их электрохимических и разрядных характеристик.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

- установить зависимость электрохимических параметров ЛИТ от режима формирования и состава катодных материалов на основе гидролизного лигнина (ГЛ);
- исследовать морфологические и электронно-ионные свойства фторуглеродного соединения $(CF_{0,8})_n$, полученного методом термоградиентного синтеза (ТГС);
- с использованием полученных результатов сконструировать источники тока и оценить их электрохимические характеристики.

Научная новизна:

- впервые показана возможность использования гидролизного лигнина в качестве катодного материала первичных ЛИТ;
- впервые сконструированы литиевые химические источники тока на основе ГЛ, взятого в качестве катодного материала;

– на основании результатов, полученных с использованием методов рентгенофотоэлектронной и инфракрасной спектроскопии, предложены токообразующие реакции, имеющие место в электрохимических литиевых системах на основе гидролизного лигнина;

– установлено, что органический фторуглеродный материал $(CF_{0,8})_n$, обладающий проводимостью, превышающей величину данного параметра для используемых в настоящее время при производстве ЛИТ фторуглеродов, характеризуется реакционной способностью относительно металлического лития, что обрисовывает перспективы его практического использования при определенной модификации химического состава данного материала.

Практическая значимость:

– показана возможность эффективного практического применения ГЛ в качестве органического электродного материала первичных ЛИТ;

– разработана методика изготовления электродов на основе гидролизного лигнина и проведены испытания катодного материала в макетах литиевых источников тока с использованием неводного органического электролита;

– на основе данных об электрохимических параметрах литиевых элементов с электродом на основе органического фторуглеродного материала, синтезированного ТГС способом, сделаны выводы о перспективе практического использования $(CF_{0,8})_n$.

Основные положения, выносимые на защиту:

– совокупность экспериментальных данных и теоретических представлений, позволяющих обосновать электрохимические процессы, протекающие в ЛИТ на основе ГЛ;

– интерпретация результатов оптимизации параметров способа приготовления катодного материала на основе гидролизного лигнина во взаимосвязи с физико-химическими и морфологическими характеристиками активного компонента катода;

– анализ целесообразности практической реализации литиевых источников тока на основе ГЛ;

– оценка возможности практического использования органического фторуглеродного материала, полученного методом ТГС, в качестве активного компонента катодного материала ЛИТ, сделанная на основе анализа экспериментальных данных о реакционной способности $(\text{CF}_{0,8})_n$ относительно металлического лития.

Степень обоснованности результатов и апробация работы.

Достоверность полученных результатов обеспечена использованием комплекса различных взаимонезависимых и взаимодополняющих физико-химических и электрохимических методов исследования: сканирующей электронной микроскопии, энергодисперсионного анализа, рентгенофотоэлектронной и инфракрасной спектроскопии, термогравиметрического анализа, электрохимической импедансной спектроскопии, гальваностатического метода определения характеристик химических источников тока (ХИТ), а также статистической обработкой и воспроизводимостью экспериментальных данных.

Материалы работы прошли апробацию в форме устных и стендовых докладов на 15 различных региональных, всероссийских и международных конференциях, как, например, XII Межрегиональная конференция молодых ученых по физике полупроводниковых, диэлектрических и магнитных материалов (Владивосток, 2009), 16th European Symposium of Fluorine Chemistry (Slovenia, 2010), XII Всероссийская молодежная школа-конференция по актуальным проблемам химии и биологии (Владивосток, 2010), VII Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов (Москва, 2010), Asian school-conference on physics and technology of nanostructured materials (Vladivostok, 2011), 5-й Международный симпозиум «Химия и химическое образование» (Владивосток, 2011), VIII Международная конференция «Фундаментальные

проблемы электрохимической энергетики» (Саратов, 2011), I Дальневосточная междисциплинарная молодежная научная конференция (Владивосток, 2011), European Polymer Congress (Spain, 2011), XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Волгоград, 2011), Indian International Symposium on Fluorine Chemistry (India, 2012), 2-nd Asian school-conference on physics and technology of nanostructured materials (Vladivostok, 2013), Всероссийская молодежная научная конференция «Инновации в материаловедении» (Москва, 2013), 17th European Symposium of Fluorine Chemistry (France, 2013), 12th International conference on the Structure of Non Crystalline Materials (Italy, 2013).

Работа отмечена стипендией Президента Российской Федерации молодым ученым и аспирантам, осуществляющим перспективные научные исследования и разработки по приоритетным направлениям модернизации российской экономики, в частности, в направлении энергоэффективности и энергосбережения, в том числе вопросов разработки новых видов топлива.

Публикации. По результатам исследований опубликовано 5 статей в журналах, входящих в перечень ВАК, и 14 материалов конференций. Получен 1 патент. Основные положения диссертации доложены на 15 научных конференциях.

Личный вклад соискателя. Автор проанализировал литературные данные по теме исследования, провел основную часть экспериментов, выполнил обработку и анализ экспериментальных данных, участвовал в обсуждении полученных результатов, в написании научных статей, материалов конференций, оформлении патента. Часть экспериментальных исследований проведена при участии сотрудников Института химии ДВО РАН.

Соответствие паспорту научной специальности. Диссертация соответствует паспорту специальности 02.00.04 – физическая химия в пунктах: 3 («Определение термодинамических характеристик процессов на

поверхности, установление закономерностей адсорбции на границе раздела фаз и формирования активных центров на таких поверхностях»), 11 («Физико-химические основы процессов химической технологии»).

Структура и объем диссертационной работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов и списка литературы. Работа изложена на 145 страницах машинописного текста, содержит 15 таблиц, 33 рисунка. Список литературы состоит из 265 источников.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулирована ее цель. Отражены задачи исследования, отмечены научная новизна и практическая значимость диссертации, изложены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе представлен литературный материал, посвященный анализу проблем современных литиевых химических источников тока с органическими и фторуглеродными катодными материалами. Обзор и анализ литературных материалов показывают, что органические ЛИТ обладают потенциальной возможностью удовлетворить растущие с каждым днем требования постоянно развивающихся областей портативных электронных устройств и электрооборудования. Сегодня органические соединения представляют собой качественно новый класс перспективных электродных материалов для энергосберегающих устройств. Кроме того, из литературных данных следует, что, несмотря на огромное количество научной литературы, посвященной фторуглеродным элементам, до сих пор не найдено революционных способов решения некоторых проблем, стоящих перед исследователями и разработчиками $\text{Li}/(\text{CF}_x)_n$ источников тока, например, низкой электропроводности фторуглеродных материалов.

Во второй главе охарактеризовано используемое в рамках исследовательской работы научное оборудование, объекты и методы исследования, в частности, комплекс экспериментального оборудования для конструирования химических источников тока, установка для исследования электрохимических и разрядных характеристик ЛИТ; способ приготовления катодных материалов; методики оценки физико-химических параметров катодных материалов на основе фторуглеродного соединения $(CF_{0,8})_n$, полученного методом ТГС и гидролизного лигнина с помощью сканирующей электронной микроскопии, энергодисперсионного анализа, рентгеновской фотозлектронной спектроскопии, дериватографии, инфракрасной спектроскопии, газовой хроматографии, метода Брюнера-Эммета-Теллера, гальваностатического разряда, электрохимической импедансной спектроскопии.

В третьей главе представлены результаты исследований физико-химических характеристик органического фторуглеродного материала $(CF_{0,8})_n$, полученного методом термоградиентного синтеза. В результате проделанной работы установлено, что $(CF_{0,8})_n$ характеризуется повышенной удельной электронной проводимостью (около 10^{-2} См/см) в сравнении с используемыми в настоящее время при производстве ЛИТ различными фторированными углеродными материалами, как, например, графит, сажа, фуллерен, нефтяной кокс и пр. (10^{-12} до 10^{-15} См/см). Максимальная теоретическая удельная емкость фторуглеродного соединения, оцененная с использованием энергодисперсионного анализа, относительно Li составляет достаточное для применения $(CF_{0,8})_n$ в ЛИТ значение приблизительно 790 мА·ч/г. Посредством электрохимической импедансной спектроскопии установлено, что в заряженном состоянии электрохимический источник тока Li/ $(CF_{0,8})_n$ характеризуется стандартными для фторуглеродных систем параметрами. В то же время в результате гальваностатических исследований обнаружено, что органический фторуглеродный материал, полученный в

результате термодеструкции политетрафторэтилена (ПТФЭ), несмотря на достаточно высокое содержание фтора, обладает низкой разрядной емкостью. В ходе рентгенофотоэлектронных исследований установлено, что продукты, полученные методом термоградиентного синтеза, характеризуются наличием в своем составе не только инертных групп исходного материала (политетрафторэтилена), но и реакционноспособных (относительно металлического Li) $-\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}\text{F}$ -групп (рисунок 1), характеризующихся меньшей прочностью C–F связи. Таким образом, в результате термоударного воздействия происходит изменение строения макромолекул ПТФЭ. Вследствие меньшей прочности C–F-связи в группировках $-\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}\text{F}$ представляется возможным их электрохимическое взаимодействие с металлическим литием, что подтверждают данные рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС).

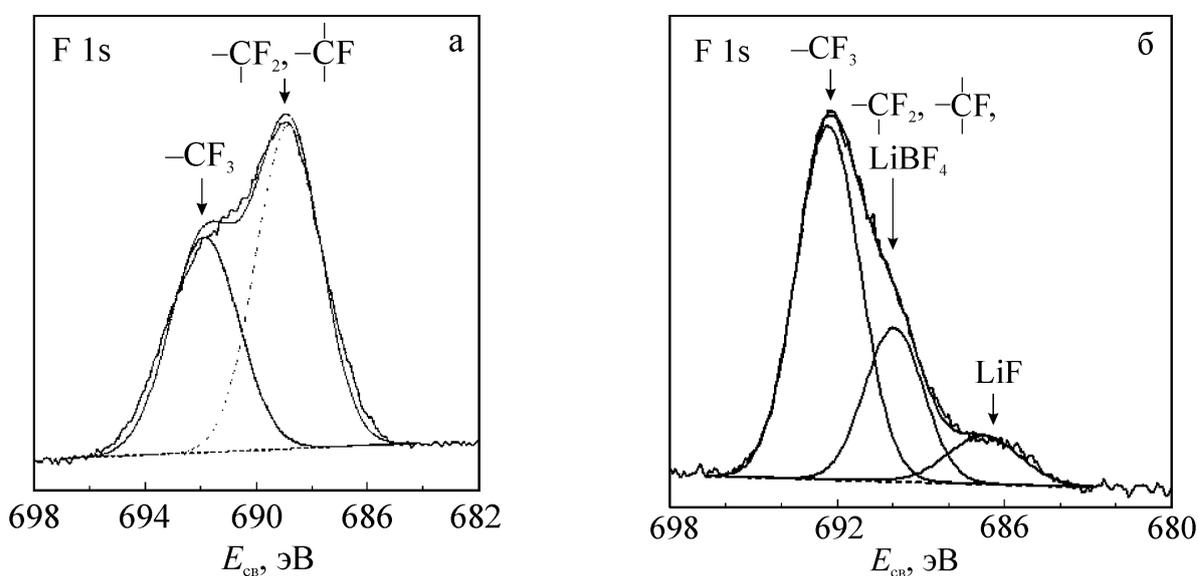


Рисунок 1 – РФЭС-спектры фтора, входящего в состав катодного материала $(\text{CF}_{0,8})_n$: а – до разряда $\text{Li}/(\text{CF}_{0,8})_n$; б – после разряда $\text{Li}/(\text{CF}_{0,8})_n$

Как следует из проведенных исследований (рисунок 1), в составе $(\text{CF}_{0,8})_n$ после разряда ЛИТ на его основе наблюдается снижение содержания

фтора, входящего в состав $-\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}\text{F}-$ и, возможно, $-\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}\text{F}_2-$ групп, т.е. разряд ЛИТ, по-видимому, является результатом взаимодействия катионов лития с реакционноспособными $-\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}\text{F}-$ и, вероятно, $-\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}\text{F}_2-$ группами материала. Из проведенных исследований следует потенциальная возможность получения энергоемких органических фторуглеродных катодных материалов. Варьирование условий получения органических фторуглеродных соединений (изменение температуры воздействия, времени, среды реакционной зоны и пр.) может способствовать как разрушению $-\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}\text{F}_3-$ групп, так и увеличению количества активных $-\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}\text{F}-$ групп, входящих в состав $(\text{CF}_x)_n$.

В четвертой главе обобщены результаты исследований физических и электрохимических характеристик гидролизного лигнина. Оценены разрядные параметры литиевых источников тока системы Li/ГЛ. Получены экспериментальные данные, свидетельствующие о целесообразности механического измельчения гидролизного лигнина перед использованием его в качестве активной составляющей катодов ЛИТ. В частности, установлено, что практическая удельная емкость ЛИТ с катодом на основе измельченного ГЛ (рисунок 2) составляет существенно более высокую величину (105 мА·ч/г) по сравнению с источником тока на основе не измельченного гидролизного лигнина (50 мА·ч/г).

С использованием метода импедансной спектроскопии обнаружено, что гидролизный лигнин обладает невысокой удельной электронной проводимостью (10^{-11} См/см). В то же время применяемые сегодня в при конструировании ЛИТ некоторые электродные материалы, например $(\text{CF}_x)_n$ -соединения, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, нитроксильные радикалы и др., характеризуются электропроводностью до 10^{-15} См/см. Обычно при формировании катодных масс на основе непроводящих материалов применяют электропроводные добавки в количестве вплоть до 50 масс. %.

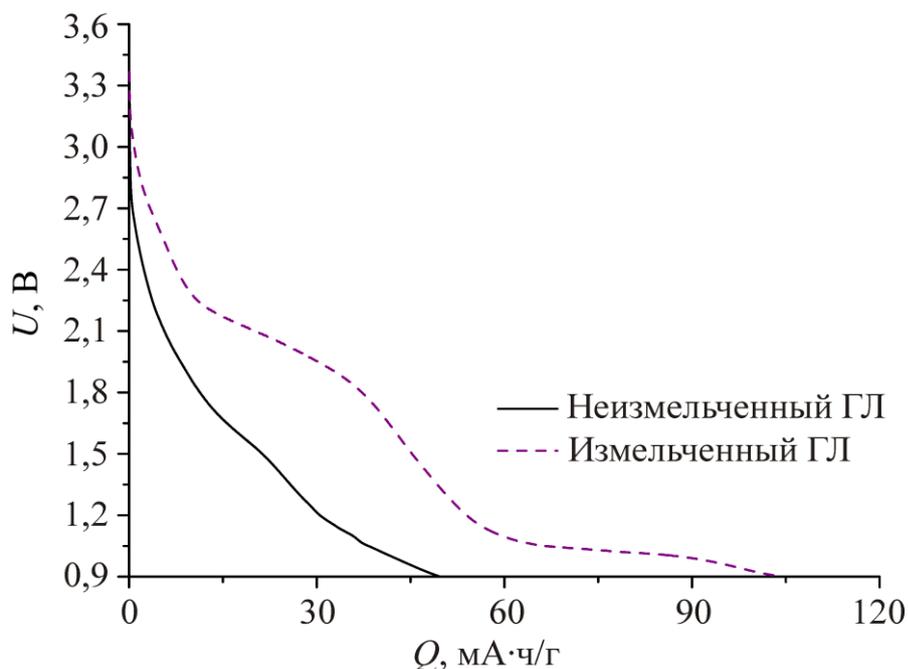


Рисунок 2 – Разрядное поведение катодных материалов (относительно Li при плотности тока 75 мкА/см^2), содержащих подвергнутый и не подвергнутый механическому измельчению ГЛ

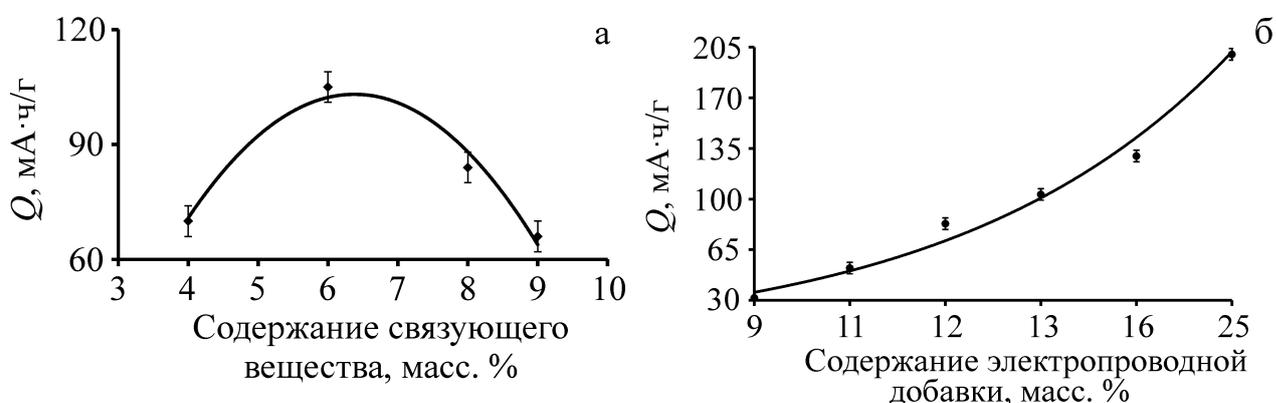


Рисунок 3 – Зависимость разрядной емкости Li/ГЛ системы от содержания в составе катодного материала: а – связующего вещества; б – электропроводной добавки

Согласно результатам, полученным посредством энергодисперсионного анализа и из литературных данных, основными элементами лигнина являются С, Н и О. Помимо того в составе гидролизного

лигнина было обнаружено около 5 масс. % примесей, преимущественно Si и Na. Высокое содержание кислорода (около 23 масс. %) в составе гидролизного лигнина подтверждает возможность его эффективного использования в качестве катодного материала первичных ЛИТ.

С целью получения максимальной мощности ЛИТ в настоящей работе были проведены исследования, касающиеся подбора оптимального соотношения компонентов катодной массы (рисунок 3). Представленные данные показывают высокие значения разрядной емкости и разрядного напряжения элемента с 6-процентным содержанием связующего вещества. Увеличение концентрации электропроводящей добавки до 25 масс. % способствует повышению разрядного напряжения литиевого элемента. В частности, происходит значительное удлинение разрядного плато, что, по-видимому, является результатом улучшенного электрического контакта между частицами ГЛ. В то же время повышение концентрации сажи приводит к ухудшению механических характеристик ГЛ электрода.

Основываясь на данных проведенных исследований, можно сделать вывод, что оптимальное содержание связующего вещества при изготовлении катодной массы на основе ГЛ составляет 6 масс. %, а сажи – около 25 масс. %. В настоящей работе все источники тока Li/ГЛ были изготовлены согласно сделанным рекомендациям.

Исследование гальваностатического разряда электрохимической системы Li/ГЛ проводилось при 45 и 100 мкА/см² при комнатной температуре (рисунок 4). Согласно полученным данным, значение напряжения разомкнутой цепи (НРЦ) элементов Li/ГЛ составляет 3,4 В. На разрядных кривых источников тока Li/ГЛ отчетливо заметно наличие нескольких участков с различными углами наклона (рисунок 4). При этом на кривых, полученных при 45 и 100 мкА/см² к плато, можно отнести отрезки в диапазонах: 2,1–1,5 В; 1,2–0,8 В и 1,7–1,5 В; 1,2–0,8 В соответственно. Подобный характер разрядных кривых свидетельствует о стадийности

токообразующего процесса, связанной с различием в протекании электрохимических реакций при взаимодействии ионов лития с кислородом различных характеристических групп, входящих в состав лигнина.

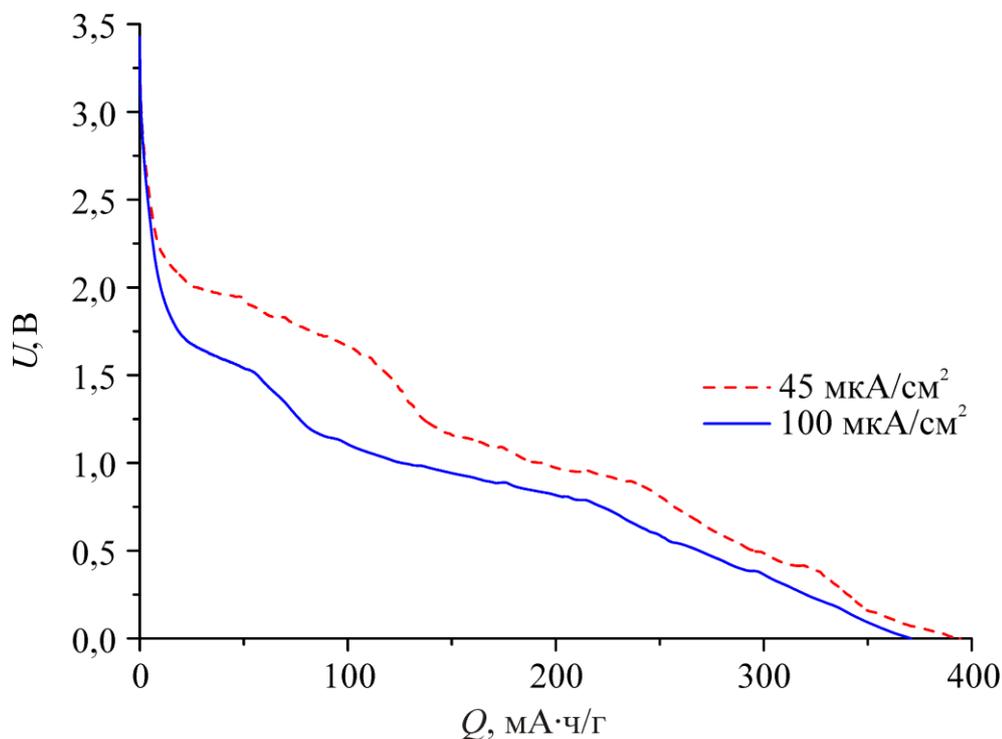


Рисунок 4 – Гальваностатические разрядные кривые Li/ГЛ элементов при токах 45 мкА/см^2 и 100 мкА/см^2

Согласно литературным данным в диапазоне напряжений 3,3–1,5 В протекает электрохимическая реакция между катионами Li^+ и C=O-группами полимерного материала, в то время как диапазон 1,5–1 В соответствует взаимодействию Li с гидроксильными группами. Таким образом, разрядные кривые в диапазонах 2,1–1,5 В и 1,7–1,5 В, представляющие собой отрезки, соответственно, протяженностью 120 и 55 мА·ч/г (рисунок 4), определяются, вероятно, участием в токообразующей реакции карбонильных групп катодного материала. Дальнейший разряд ЛИТ, сопровождаемый падением напряжения, связан, по-видимому, с электрохимическим восстановлением гидроксильных групп гидролизного лигнина. Кроме того, не исключено протекание реакции между катионами лития и эфирными группами ГЛ.

Реакционный механизм взаимодействия Li^+ с С–О–С подробно изучен на примере апротонных диполярных растворителей.

Таким образом, значение удельной разрядной емкости системы Li/ГЛ при непрерывном гальваностатическом разряде до 0,9 В составляет около 200 мА·ч/г. Полученные результаты в сочетании с низкой себестоимостью ГЛ (около 800 руб. за 1 т) позволяют говорить о перспективности использования элементов на основе Li/ГЛ для питания различных устройств малой мощности (таблица 1). Судя по разрядным характеристикам система литий/гидролизный лигнин сопоставима с традиционными солевыми и щелочными Zn/MnO₂ элементами, практическая разрядная емкость которых составляет около 25 и 130 мА·ч/г соответственно (значения рассчитаны на единицу катодной массы). Следует заметить, что более емкие и мощные литиевые 1,5-вольтовые системы, такие как, например, Li/CuO (при токах порядка единиц мкА/см² разрядная емкость составляет до 670 мА·ч/г) характеризуются существенно большей себестоимостью (приблизительно 230–600 руб. за 1 кг CuO). Кроме того, системы Li/ГЛ могут составить конкуренцию 3-вольтовым литиевым элементам Li/I₂ при разряде номинальными для таких систем токами (1–2 мкА/см²) до напряжения $U_{\text{кон}} = 2 \text{ В}$.

Таблица 1 – Характеристики Li/ГЛ системы в сравнении с некоторыми, эксплуатируемыми на сегодняшний день, ХИТ

Система	Исполнение	НРЦ, В	Q, мА·ч/г	Скорость разряда
Li/ГЛ	Дисковое	3,4	до 230	Низкая
Солевой ХИТ	Цилиндрическое	1,5–1,85	25	Низкая
Щелочной ХИТ	Цилиндрическое	1,5–1,55	130	Средняя
Li/CuO	Дисковое	2,24	670	Средняя

Методом электрохимической импедансной спектроскопии в настоящей работе было изучено электрохимическое поведение литиевой системы на основе ГЛ (рисунок 5). Представленные в комплексной плоскости импедансные данные состоят из полуокружности, переходящей в дугу, расположенную при частоте близкой к 1 Гц под углом 45° к оси абсцисс. При значении частоты менее 0,1 Гц низкочастотная дуга в процессе разряда испытывает постепенный загиб, приближаясь к оси абсцисс.

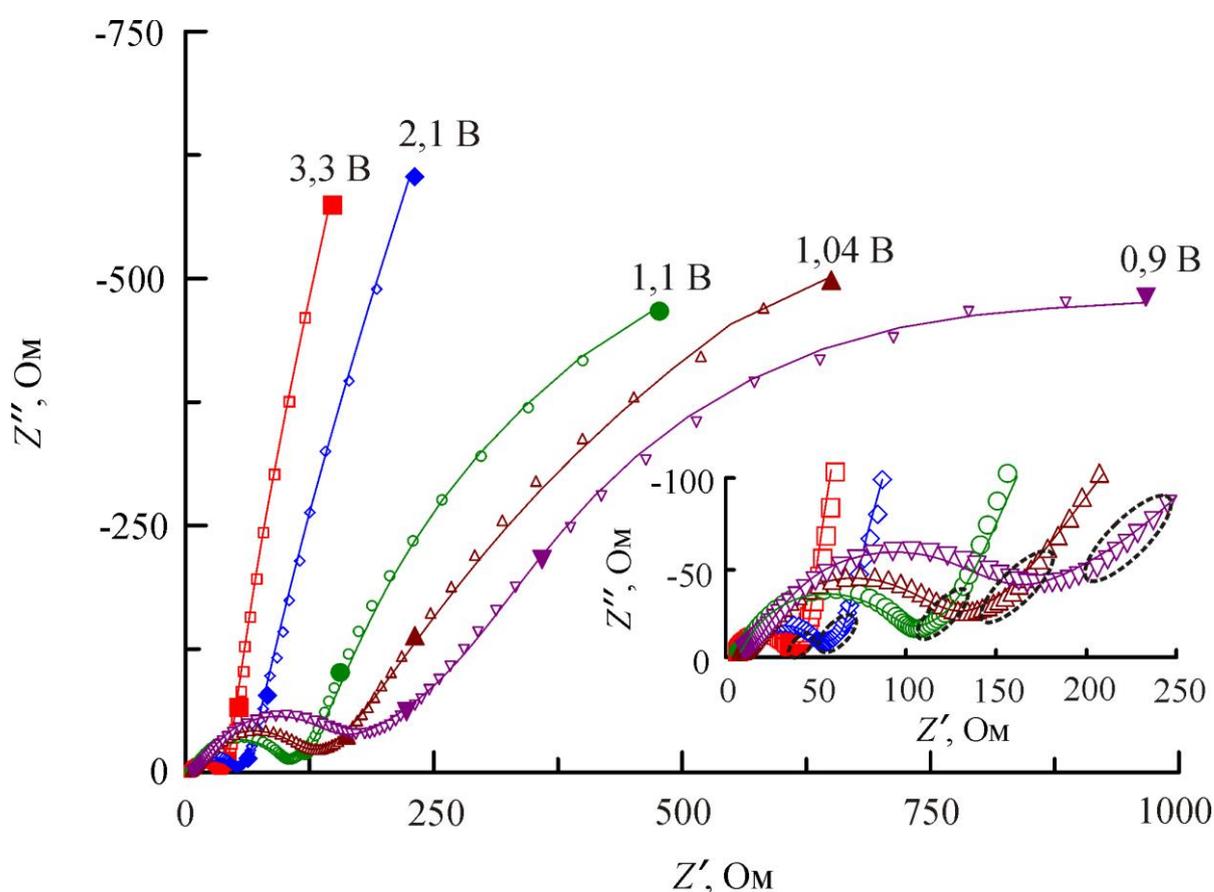


Рисунок 5 – Импеданс элемента Li/ГЛ в различные моменты гальваностатического разряда. На вставке в увеличенном масштабе представлена частотная область, отвечающая импедансу Варбурга конечной длины диффузии. Экспериментальные данные обозначены точками, теоретические кривые – сплошными линиями. Сплошными укрупненными символами на спектрах показаны частоты, кратные 0,01, 0,1 и 1 Гц

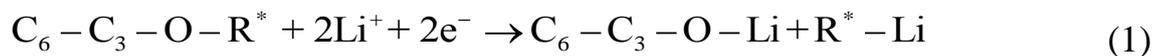
Импеданс межфазных границ раздела Li/электролит и ГЛ/электролит был оценен в настоящей работе с использованием симметричных полужеек. Согласно полученным данным, диаграмма Найквиста содержит в высокочастотной части спектра (полуокружность) информацию об импедансе границ раздела Li/электролит и ГЛ/электролит. Низкочастотная область импедансного спектра электрохимической системы Li/ГЛ включает информацию о сопротивлении электрическому току в диффузионном слое катодного материала. Загиб низкочастотной области спектра в процессе разряда ЛИТ характеризует изменение диффузионных ограничений вследствие образования продуктов электрохимических реакций в объеме ГЛ.

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии установлено химическое состояние элементов, входящих в состав поверхности катодного материала, после разряда ЛИТ, в частности, бора, фтора и углерода (таблица 2). Наличие Li–O связей после стравливания поверхностного слоя катодного материала говорит о возможном взаимодействии Li^+ с кислородом, входящим в состав ГЛ. Для уточнения характера взаимодействия Li^+ с кислородсодержащими группами ГЛ в настоящей работе катодный материал до и после разряда системы на его основе до 0,9 В был исследован методом ИК-спектроскопии. Полученные в диапазоне $380–700\text{ см}^{-1}$ ИК-данные (рисунок б), показывают, что после разряда Li/ГЛ элемента в спектре катодного материала выделяются несколько полос, которые можно отнести к колебаниям Li–O связей в соединениях типа $ROLi$ (R – органический радикал), проявляющихся в области $500–600\text{ см}^{-1}$. Связям Li–O, соответствующим оксиду лития Li_2O , как следует из литературных данных, соответствует область ИК-спектра вблизи 600 см^{-1} . Полученные данные согласуются с результатами, полученными посредством рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, и свидетельствуют о взаимодействии катионов лития с кислородсодержащими группами ГЛ.

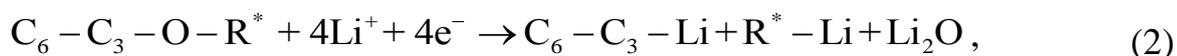
Таблица 2 – Энергии связи (E_{CB}) и содержание химических элементов, входящих в состав катодного материала элемента Li/ГЛ, после разряда до 0,9 В на поверхности (С) и на глубине 30 Å от поверхности ($C_{30 \text{ Å}}$)

Спектр	С, ат.%	$C_{30 \text{ Å}}$, ат.%	E_{CB} , эВ	Соединение/группа	
F 1s	9,4	4,9	689,6	ПТФЭ, LiBF ₄	
	8,1	12,6	685,8	LiF	
O 1s	21,7	10,7	532,2	C=O, SiO ₂	Li-O
			533,6	C-O, B ₂ O ₃	
C 1s	2,6	2,5	292,2	ПТФЭ	
	2,9	2,8	289	C=O	
	11,4	6,8	287	C-O	
	21,3	23,6	285	C-C, C-H	
B 1s	0,1	2,9	199,9	LiBF ₄	
	6,4	4,3	192,9	B ₂ O ₃	
Si 2p	1,1	1	102,2	SiO ₂	
Li 1s	15	27,9	58,9	LiBF ₄	
			56,7	LiF	
			55,6	Li-O	

Возможные варианты взаимодействия ионов лития с эфирными группами гидролизного лигнина можно представить в виде реакций:



и/или



R^* : фенилпропановая структурная единица C_6-C_3 ; CH_3 .

Вообще, механизм взаимодействия Li с кислородом, входящим в состав разнообразных эфирных групп, подробно изучен на примере ряда

апротонных диполярных растворителей, широко используемых в ЛИТ. Таким образом, вероятность протекания реакций (1)–(2) представляется достаточно высокой.

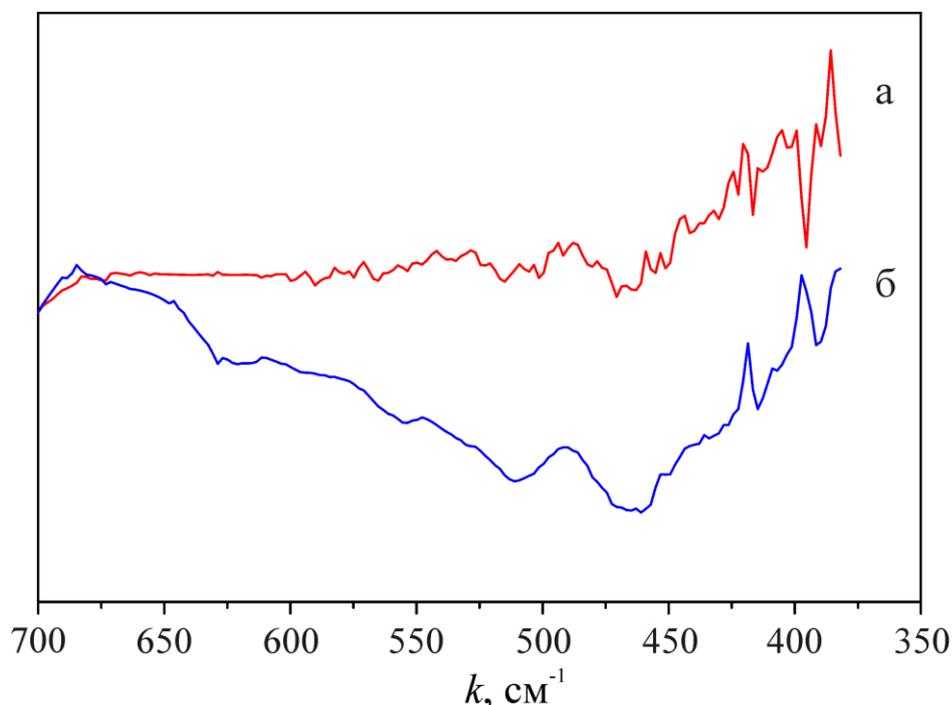
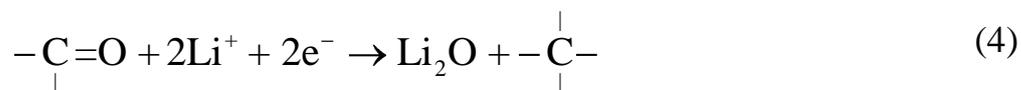


Рисунок 6 – ИК-спектры катодного материала ячейки Li/ГЛ: а – до разряда элемента, б – после разряда

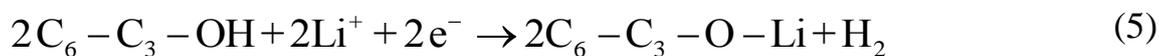
Учитывая, что гидролизный лигнин содержит в своем составе некоторое количество карбонильных С=О- групп, при электрохимическом взаимодействии с Li в диапазоне напряжений 3,4–1,5 В не исключены реакции:



и/или



Взаимодействие катионов Li^+ с гидроксильными группами гидролизного лигнина, согласно литературным данным, может протекать следующим образом:



Присутствие газообразного водорода в разряженном ХИТ системы Li/ГЛ было подтверждено данными газохроматографического анализа. Известно, что реакция, представленная в уравнении (5), является необратимой и протекает в диапазоне напряжений 1,5–1,0 В.

Согласно закону Фарадея, теоретическая удельная емкость химического источника тока Li/ГЛ, рассчитанная с учетом представленных реакций, при условии, что весь кислород, входящий в состав лигнина, вступает в реакцию с литием, составляет 963 мА·ч/г.

Следует заметить, что лигнин представляет собой аморфный гетерогенный пространственный полимер, состоящий из метоксилированных фенилпропановых единиц, которые содержат достаточное количество различных функциональных групп, как, например, фенольные, гидроксильные, карбоксильные, бензильные, спиртовые, метоксильные и альдегидные. В этой связи представляется достаточно сложным однозначно идентифицировать реакции, протекающие в системе Li/ГЛ. Кроме того, с учетом особенностей морфологической структуры катодного материала (развитой поверхности, сложной геометрии пор) разделить продукты реакции, образующиеся в результате деградации электролита на катоде и электрохимической токообразующей реакции, аналитическими методами практически невозможно. Однако даже с учетом сложного морфологического строения катодного материала аргонное травление позволяет уменьшить вклад химических соединений, входящих в состав поверхностной пленки. Критерием работоспособности ЛИТ и, соответственно, подтверждением протекания потенциалопределяющих электрохимических реакций является

повторяющаяся разрядная кривая (рисунок 4), свидетельствующая о высокой разрядной емкости и перспективности предлагаемого катодного материала.

Для удаления поверхностно-активных веществ, входящих в состав суспензии Ф-4Д, используемой в качестве связующего вещества для упрочнения катодного материала в результате полимеризации, необходимой процедурой является дополнительная термическая обработка электрода. Как показывают данные, полученные посредством дифференциально-термического анализа, оптимальная температура сушки материала катода, изготовленного с использованием связующего Ф-4Д, составляет 260–280 °С. В то же время потеря массы гидролизного лигнина в результате его нагревания составила около 17 масс. %. Следовательно, с одной стороны, материал катода должен быть обработан при температуре не ниже 280 °С, а с другой – не выше 150 °С. В настоящей работе были исследованы электрические характеристики катодных материалов на основе ГЛ, как подвергнутых дополнительной термообработке при 280 °С (рисунок 7), так и просушенных при температуре, не превышающей 120 °С (рисунок 4).

Анализ результатов исследования гальваностатического разряда элементов систем Li/ГЛ при данных плотностях тока позволяет утверждать, что дополнительная термическая обработка при 280 °С катодного материала на основе ГЛ оказывает положительное влияние на электрохимическое поведение источников тока. Удельная разрядная емкость ЛИТ с катодами на основе ГЛ, просушенными при 280 °С (рисунок 7), повышается на 30 % и достигает 550–600 мА·ч/г против 400 мА·ч/г для катодов, обработанных при 120 °С (рисунок 4). Повышение разрядной емкости ЛИТ, по-видимому, обусловлено полимеризацией связующего вещества, а следовательно, улучшением электронного и механического контакта между частицами катодной массы. Кроме того, в результате выдержки материала электрода при 280 °С происходит разрушение поверхностно-активных веществ,

которые могут оказывать отрицательное воздействие на параметры электрохимической системы Li/ГЛ.

Полученные результаты свидетельствуют о целесообразности сушки электрода при 280 °С перед его использованием в ЛИТ, несмотря на то, что дополнительная термообработка приводит к частичному окислению ГЛ.

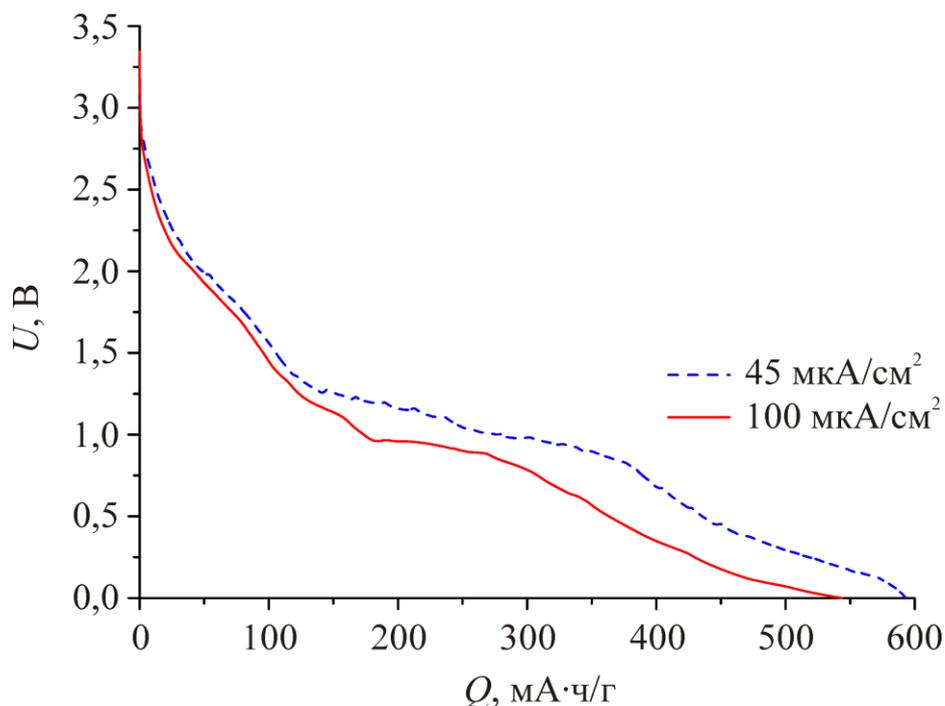


Рисунок 7 – Кривые, полученные в результате гальваностатического разряда при 45 и 100 мкА/см² литиевых элементов с катодами из ГЛ, подвергнутыми термообработке при 280 °С

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Впервые научно обоснованы, сконструированы и изучены первичные литиевые химические источники тока на основе гидролизного лигнина, взятого в качестве катодного материала. Разработана методика приготовления катодных материалов, обеспечивающая наибольшую удельную практическую разрядную емкость электрохимической системы литий/гидролизный лигнин. Установлены зависимости разрядных

параметров литиевых источников тока от концентрации электропроводной и связующей добавок, используемых при изготовлении катодных материалов.

2. Установлена взаимосвязь между составом, морфологическими особенностями, дисперсностью, электрофизическими свойствами катодных материалов, созданных на основе гидролизного лигнина, и разрядными эксплуатационными характеристиками литиевых источников тока с использованием импедансной спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионного анализа.

3. На основании результатов, полученных с использованием методов рентгенофотоэлектронной и инфракрасной спектроскопии, предложены и обоснованы электрохимические/химические реакции, протекающие в системе литий/гидролизный лигнин. Установлено, что максимальная теоретическая удельная емкость литиевого источника тока на основе гидролизного лигнина составляет около 960 мА·ч/г.

4. Методом гальваностатического разряда и электрохимической импедансной спектроскопии определены разрядные параметры литиевых источников тока, свидетельствующие о перспективности практического использования гидролизного лигнина в качестве катодного материала. Установлено, что удельная разрядная емкость элемента литий/гидролизный лигнин составляет 600 мА·ч/г. Полученные результаты в сочетании с низкой себестоимостью гидролизного лигнина позволяют говорить о перспективности использования данных литиевых химических источников тока для питания различных устройств малой мощности.

5. Проведена оценка возможности использования органического фторуглеродного материала $(CF_{0,8})_n$, полученного методом термоградиентного синтеза, в качестве активного компонента катода первичного литиевого источника тока. Установлено, что $(CF_{0,8})_n$ характеризуется реакционной способностью относительно металлического лития и достаточной для практического использования

электропроводностью, превышающей проводимость используемых в настоящее время при производстве ХИТ фторуглеродов в 10^8 – 10^{13} раз. В то же время $(\text{CF}_{0,8})_n$ обладает низкой разрядной емкостью из-за большого количества $-\text{CF}_3$ -групп в его составе. Установлено, что в случае модификации состава сохраняется потенциальная возможность применения ЛИТ на основе $(\text{CF}_{0,8})_n$ для питания устройств, требующих повышенной разрядной мощности и длительного времени функционирования.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

Статьи, опубликованные в журналах, рекомендованных ВАК:

1. Гнеденков С.В., Опра Д.П., Синебрюхов С.Л., Цветников А.К., Устинов А.Ю., Сергиенко В.И. Литиевые химические источники тока на основе гидролизного лигнина // Электрохимическая энергетика. 2013. Т. 13, №. 1. С. 23–33.

2. Gnedenkov S.V., Opra D.P., Sinebryukhov S.L., Tsvetnikov A.K., Ustinov A.Y., Sergienko V.I. Hydrolysis lignin-based organic electrode material for primary lithium batteries // Journal of solid state electrochemistry. 2013. V. 17. P. 2611–2621.

3. Опра Д.П., Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л., Цветников А.К., Сергиенко В.И. Высокоэнергоемкие литиевые источники тока на основе гидролизного лигнина // Вестник ДВО РАН. 2012. №. 2. С. 111–116.

4. Gnedenkov S.V., Tsvetnikov A.K., Opra D.P., Sinebryukhov S.L., Sergienko V.I. Fluorocarbon materials produced by the thermo destruction of polytetrafluoroethylene and possibility of theirs application in $\text{Li}/(\text{CF}_x)_n$ batteries // Physics procedia. 2012. V. 23. P. 86–89.

5. Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л., Цветников А.К., Опра Д.П., Сергиенко В.И. Перспективные катодные материалы на основе новых фторуглеродных соединений // Вестник ДВО РАН. 2010. № 5. С. 5–11.

Патенты:

Пат. 2482571 РФ, H01M4/02, H01M4/96. Способ получения катодного материала для химических источников тока / Цветников А.К., Опра Д.П., Матвиенко Л.А., Синебрюхов С.Л., Гнеденков С.В., Сергиенко В.И.; заявитель и патентообладатель Институт химии ДВО РАН. – № 2011154528/07; заявл. 29.12.2011; опубл. 20.05.2013, Бюл. № 14. – 8 с.