



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **48383** (13) **U**
(51) МПК (2009)
H01M 4/00МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ**ОПИС**
ДО ПАТЕНТУ
НА КОРИСНУ МОДЕЛЬвидається під
відповідальність
власника
патенту**(54) СПОСІБ МОДИФІКАЦІЇ ГРАФІТУ ДЛЯ ВИКОРИСТАННЯ В ЛІТІЄВИХ ХІМІЧНИХ ДЖЕРЕЛАХ СТРУМУ**

1

2

(21) u200911002

(22) 30.10.2009

(24) 10.03.2010

(46) 10.03.2010, Бюл.№ 5, 2010 р.

(72) ЗУЛЬФІГАРОВ АРТУР ОЛЕГОВИЧ, АНДРІЙКО
ОЛЕКСАНДР ОПАНАСОВИЧ, СУПРУНЧУК ВОЛО-
ДИМИР ІЛЛІЧ, ПОТАСКАЛОВ ВАДИМ АНАТОЛІ-
ЙОВИЧ(73) НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
УКРАЇНИ "КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИ-
ТУТ"

(57) Спосіб модифікації графіту для використання в літєвих хімічних джерелах струму, що включає нанесення на поверхню графіту модифікуючих добавок з наступною термообробкою, який **відрізняється** тим, що як модифікатор застосовують продукти піролізу поліядерних сполук d-металів з аміноспиртами, а термообробку проводять при температурах 500-700°C.

Корисна модель відноситься до сфери виробництва літєвих хімічних джерел струму (ХДС), а саме до покращення характеристик матеріалу негативного електроду літій-іонного акумулятора, який призначений для роботи при підвищеннях струмових навантажень, зокрема в електромобілях.

Літій-іонний акумулятор (ЛІА) є одним з найсучасніших вторинних ХДС з надзвичайно високими електрохімічними характеристиками. Його ємність на одиницю маси досягає (120-150)А/кг, а енергія на одиницю об'єму досягає (250-300)Вт/л, що в 3-4 рази перевищує характеристики наприклад нікель-кадмієвих акумуляторів.

Принцип роботи літій-іонного акумулятора полягає у використанні енергії хімічної реакції: $\text{LiCoO}_2 + \text{C} = \text{Li}_x\text{C} + (1-x)\text{CoO}_2$. Конструктивно він складається з двох електродів. Катодом (джерелом літію) є літійований оксид кобальту або інший подібний матеріал (LiNiO_2 , LiMn_2O_4), а анодом вуглецевий матеріал, зазвичай графіт. Електролітом є розчин солі літію (наприклад LiPF_6) в апротонному розчиннику. При заряді акумулятора літій електрохімічно впроваджується в структуру графіту, утворюючи сполуку впровадження з граничним складом LiC_6 , якій відповідає максимальна ємність матеріалу 372мА*год/г.

Головним недоліком матеріалу негативного електроду є недосить великі швидкості процесу інтеркаляції/деінтеркаляції літію, що ставить під сумнів можливість його застосування в потужних батареях, наприклад в електромобілях. Крім того

графітовий матеріал є недостатньо стабільним в процесі тривалого циклування, що обмежує термін його використання.

Для усунення указаних недоліків розробляються методи спрямовані на модифікацію структури графіту з метою її стабілізації та підвищення інтенсивності зарядно-розрядних струмів. Зокрема відомий спосіб, що зводиться до легування графіту атомами бору з метою співосадження в процесі піролізу органічних молекул, що містять молекули бору [1, 2]. Показано, що така обробка підвищує ступінь графітізації структури, але електрохімічна поведінка борвмісних графітових матеріалів мало відрізняється від поведінки інших графітових матеріалів з добре впорядкованою структурою. Відомий також спосіб хімічної модифікації графіту шляхом нанесення на його поверхню сполук ртуті. Процес проводиться шляхом витримки графіту в 0,1М розчині перхлорату ртуті в суміші трифтороцтового ангідриду (20%) та трифтороцтової кислоти (80%). Далі графіт промивається дистильованою водою до нейтрального значення кислотності і сушиться у вакуумі [3]. Повідомляється, що така обробка є корисною для використання графіту в якості електродів для проведення електрохімічних процесів у водних розчинах, але можливість використання подібного матеріалу в ЛІА є сумнівною. Крім того сполуки ртуті є токсичними тому спосіб [3] не є перспективним для технічного використання.

Найбільш близьким до запропонованого способу є спосіб описаний в [4]. Спосіб полягає в мо-

(19) **UA** (11) **48383** (13) **U**

дифікації частинок графіту шляхом хімічної реакції з сполуками, які приводять до утворення хімічно зв'язаних з поверхнею атомів інших елементів (F, Cl, P). В способі [4] особливості модифікуючої обробки залежать від використаних реагентів, наприклад поверхневі атоми хлору наносяться шляхом дії "царської водки" на графіт з наступною термообробкою при 1000°C. Введення атомів Р досягається шляхом змішування розчину дигідрофосфату амонію з порошком графіту при наступній термообробці при 1000°C. Повідомляється, що отриманий за способом [4] графітовий матеріал дає можливість знизити приблизно на 40% втрату ємності за рахунок часткового пригнічення побічних реакцій за участю електроліту. Про покращення електрохімічних характеристик в процесі тривалого циклування і при підвищених струмових навантаженнях не повідомляється.

Істотними недоліками цього способу є його недостатня ефективність, а також необхідність використання токсичних реагентів та енергоємної процедури термообробки.

В основу корисної моделі поставлена задача удосконалити спосіб обробки "батарейного" графіту шляхом нанесення на графіт речовин, що каталізують електрохімічну реакцію оборотного впровадження літію в структуру графіту, що забезпечують підвищення його питомої ємності і покращення стабільності в процесі тривалого використання.

Поставлена задача вирішується тим, що в способі модифікації графіту для використання в літєвих хімічних джерелах струму, що включає нанесення на поверхню графіту модифікуючих добавок з наступною термообробкою, новим є те, що в як модифікатор застосовують продукти піролізу поліядерних сполук d-металів з аміноспиртами, а термообробка проводиться при температурах 500-700°C в атмосфері інертного газу.

Спосіб ілюструється фігурою, на якій зображено графік залежності питомої ємності зразків модифікованого та немодифікованого графітів від номеру циклу.

Розглянемо спосіб модифікації графіту для використання в літєвих хімічних джерелах струму на наступних прикладах.

Приклад 1. Природний графіт Завалівського родовища (Україна) з розмірами частинок (25-71)мкм був використаний для приготування електродного матеріалу наступним чином: активний матеріал розтирали з 10мас.% фториду полівінілідену, розчиненого в 1-метилпірролідоні. Потім цю пасту наносили на очищену мідну фольгу, сушили 4 години за температури 100°C, пресували, вирізали диски діаметром 15,6мм і розміщували в дисковому елементі. Електрохімічні випробування отриманих модифікованих матеріалів проводили в макетних зразках електрохімічних елементів дискової конструкції типорозміру 2016 відносно літєвого електроду: Li/електроліт (Merck LP-30)/графіт. Елемент збирали за стандартною технологією в сухій атмосфері в ізольованому рукавичному боксі.

Тестування зібраних елементів проводилось на автоматичному 8-канальному стенді з комп'ютерним керуванням. Використовувався метод автоматичного циклування з реєстрацією гальваностатичних заряд-розрядних кривих. Робочі струми вибиралися зазвичай з розрахунку 10-годинного запису кожної з кривих і варіювалися в залежності від ємності зразка. Робочий інтервал потенціалів також вибирався в залежності від електрохімічних властивостей того чи іншого зразка.

Приклад 2. Графітовий матеріал з прикладу 1 оброблявся при кімнатній температурі розчином комплексної сполуки $[\text{Ni}(\text{Co}(\text{Detm})_2)_2](\text{NO}_3)_2$ в спиртовому розчині. Певну кількість поліядерного комплексу отриманого раніше розчиняли в метанолі до повного розчинення. В отриманий розчин засипали розраховану масу електродного графіту (з розрахунку що маса Co повинна становити 10% від маси графіту) і залишали на адсорбцію протягом доби періодично перемішуючи суміш. Наступним кроком було фільтрування модифікованого графіту з адсорбованим комплексом, 3 - кратна промивка метанолом на фільтрі та сушка на повітрі.

Піроліз електродних графітів модифікованих гетерометалічними поліядерними комплексами 2Co-Ni проводили в трубчатій печі в атмосфері високо чистого аргону (99,95%) при заданій температурі в інтервалі від 500°C до 700°C. Час піролізу складав 1 годину при відповідній температурі.

Далі отриманий матеріал випробовувався в електрохімічних макетних елементах як описано в прикладі 1. Результати показані на Фіг. у вигляді розрядної кривої 2 (у порівнянні з немодифікованим графітом - розрядна крива 1).

Модифікований таким чином графітовий матеріал далі може бути використаний для виготовлення негативного електроду літій-іонного акумулятора за стандартною технологією.

Таким чином запропонований спосіб модифікації графіту дозволяє підвищити питому ємність, особливо при жорстких режимах його експлуатації, а також зменшити втрати ємності на кожному циклі заряду-розряду на (0,5-1)%, що дасть можливість збільшити термін його експлуатації в півтора-два рази при незначних матеріальних і енергетичних затратах.

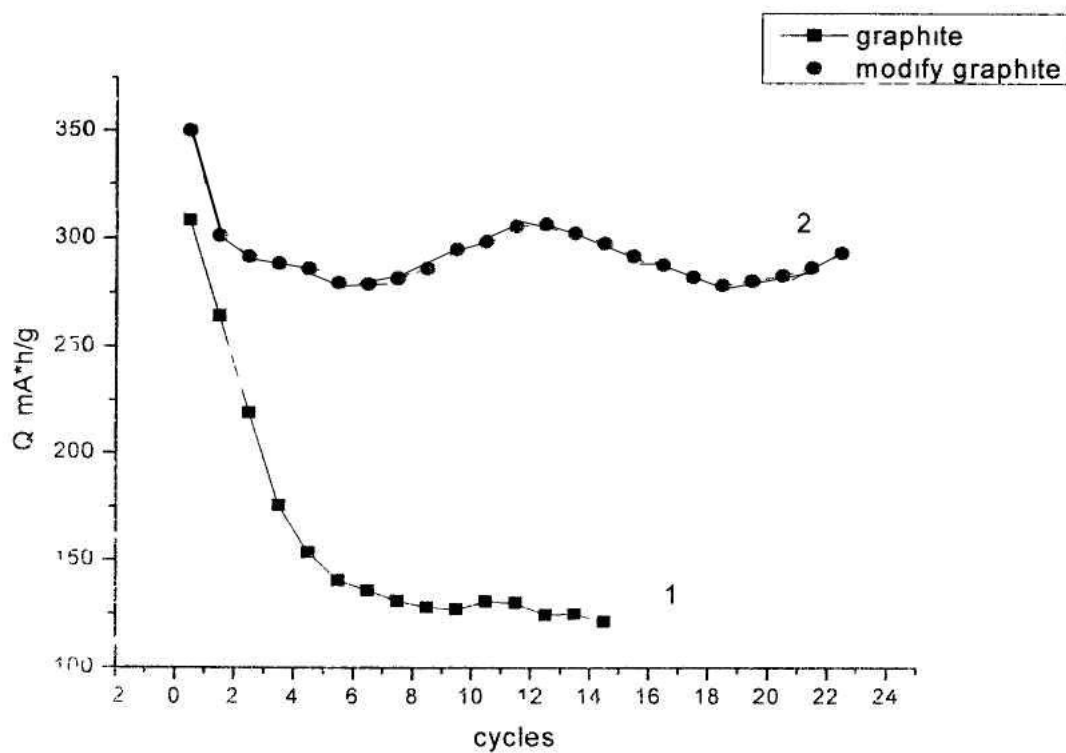
Джерела інформації:

1. Tatsumi, K., Zaghib, R., Sawada, Y., Abe, H. & Ohsaki, T.J. Electrochem. Soc., 1995, 142, 1090-1096.

2. Endo, M., Kim, C., Karaki, T., Kasai, T., Matthaus, M.J., Brown, S.D.M., Dresselhaus, M.S., Tamaki, T. & Nishimura, Y. Carbon, 1998, 36, 1633-1641.

3. Tennent Howard G, Chemical modification of the surface of pyrolytic graphite. US3914509 21.10.1975, CLASS: C25B11/12; C25B11/18.

4. Greinke Ronald Alfred [US]; Lewis Irwin Charles [US], Chemically modified graphite for electrochemical cells. US5756062 (A) 26.05.1998, CLASS: H01M10/40; H01M4/02; H01M4/58.



Фіг.