

## **КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ ДЛЯ ЛІТІЄВИХ ЕЛЕМЕНТІВ НА ОСНОВІ ПОЛІФТОРВУГЛЕЦЮ**

**А. О. СТОЦЬКИЙ, В. Г. ХОМЕНКО**

*Київський національний університет технологій та дизайну, вул. Мала Шияновська 2,  
м. Київ, 01011, dimapatlun@gmail.com*

Розроблені нові композиції катодів для первинних літєвих джерел струму системи літій-поліфторвуглець. Встановлено, що поліфторвуглецевий матеріал, отриманий шляхом фторування кам'яного коксу, має розрядну питому ємність 800 мА·год/г, що дозволяє суттєво покращити електричні характеристики літєвих елементів. Експериментально доведено, що використання електропровідної добавки на основі комбінації терморозширеного графіту та нанорозмірної графітизованої сажі дозволяє збільшити питому потужність елементів. Розроблені прототипи елементів типу BR2016 мають ємність на рівні 120 мА·год при розрядному струмі, що в 8 разів вищий, ніж рекомендований для комерційних елементів BR2016.

### **Вступ**

Добробут людини сильно корелює з обсягом споживаної енергії. На сучасному етапі розвитку суспільства неможливо уявити існування людини без різноманітних електронних пристроїв, що живляться від хімічних джерел струму (ХДС). Розвиток мікроелектроніки, енергетики та медицини потребує створення високоенергоємних ХДС. До таких джерел струму можна віднести літєві елементи з катодами на основі поліфторвуглецю. Починаючи з 70-х років минулого століття, елементи на основі поліфторвуглецю активно розробляються у всьому світі [1]. Поліфторвуглець може бути описаний загальною формулою  $(CF_x)_n$ . Поліфторвуглець, зазвичай, отримують шляхом реакції вуглецевих матеріалів з фтором при температурах від 400-450 °С. Головною перевагою такого активного матеріалу є його відносно низька молекулярна маса, що дозволяє досягти високих значень питомої ємності (понад 800 мА·год/г) [2].

Елементи з поліфторвуглецем виробляються на промисловому рівні у багатьох країнах світу. В Україні також було виробництво літєвих елементів (підприємство "Октава"). Однак вітчизняне виробництво літєвих ХДС було припинено через брак матеріалів. Тому дослідження

перспективних катодних матеріалів на основі поліфторовуглецю є актуальним завданням. Одним з основних завдань цієї роботи була створення лабораторних прототипів літєвих елементів, які могли б підтримувати значно більший розрядний струм ніж їх комерційні аналоги. Це завдання було успішно вирішено за допомогою розробки композитів на основі поліфторвуглецю та нанорозмірних вуглецевих матеріалів в якості електропровідних наповнювачів.

### **Матеріали та методи**

Для створення катодних мас використовували поліфторвуглецеві матеріали, отримані за допомогою фторування кам'яного коксу (CF-КК) і ацетиленової сажі (CF-АС). Катодні маси були виготовлені з додаванням різних видів вуглецевих матеріалів, таких як ацетиленова сажа (АС), графітизована сажа (ГС), терморозширені графіти (ТРГ). Як зв'язуючий компонент був використаний політетрафторетилен (ПТФЕ) у вигляді 15% водної емульсії.

Вимірювання опору зразків здійснювалися за допомогою чотирьохелектродної комірки та мікроомметра Ф4104-М1.

Для створення лабораторних літєвих елементів використовували корпусні деталі первинних літєвих елементів типорозміру CR2016. Розрядні характеристики були виміряні за допомогою потенціостату MSTAT компанії Arbin Instruments. Розряд елементів проводили при постійному значенні струму до напруги 2В. Для забезпечення надійності отриманих результатів досліджувалась серія, що складалася з трьох елементів, із однаковим складом катодного матеріалу.

### **Результати**

Згідно з представленими даними у таблиці 1, можна визначити, що поліфторвуглець має дуже високий опір. Як наведено в таблиці 1, катод, створений на основі матеріалу CF-КК, має менший питомий опір. У роботі досліджений вплив різних електропровідних добавок на електропровідність та щільність катодних матеріалів. Результати цих

досліджень наведені в таблиці 1. Встановлено, що найнижчий питомий опір спостерігається у випадку зразків, що містять ТРГ.

**Таблиця 1** – Питомий опір та щільність катода на основі поліфторвуглецевого матеріалу

Склад зразка	Масова частка, %	Питомий опір, Ом·см		Щільність, г/см <sup>3</sup>	
		CF-KK	CF-AC	CF- KK	CF-AC
CFx / ПТФЕ	95 / 5	1642000	1918000	1,49	1,53
CFx / ГС / ПТФЕ	80 / 15 / 5	5,40	5,51	1,54	1,33
CFx / AC / ПТФЕ	80 / 15 / 5	6,77	3,93	1,30	1,24
CFx / ТРГ / ПВДФ	80 / 15 / 5	0,59	0,09	1,74	1,35
CFx / ТРГ / ГС / ПТФЕ	80 / 10 / 5 / 5	1,53	1,56	1,59	1,53
CFx / ТРГ / AC / ПТФЕ	80 / 10 / 5 / 5	0,57	1,97	1,64	1,49

Щільність композитів з ТРГ також найвища. Ацетиленова сажа та графітизована сажа також суттєво покращують значення електропровідності композитів, але щільність катодної маси нижча, що може бути недоліком враховуючи питомі характеристики хімічних джерел струму. Зрозуміло, що катодна маса повинна включати максимально можливу кількість активних компонентів та одночасно мати високу електропровідність. Тому було важливо визначити оптимальну кількість і склад електропровідної добавки для катодної суміші. У даній роботі проводилося оптимізування відношення між активним матеріалом та електропровідною добавкою. Зокрема, при наявності 5% електропровідної добавки відзначається досить високий питомий опір композиту, і зі збільшенням кількості електропровідної добавки питома електропровідність суттєво зростає.

Для отримання високої електропровідності у зразках із сажею потрібно мати її вміст на рівні 15%. У випадку терморозширеного графіту цей рівень становить 10%. Однак, при високому вмісту ТРГ в композиті виникають проблеми просочування його електролітом через високу гідрофобність графіту. Тому були проведені дослідження композитів, що містять суміш електропровідних добавок, а саме ТРГ та сажі.

При використанні комбінації ТРГ та сажі спостерігається незначне зменшення електропровідності, проте значно підвищується здатність

катода до адсорбції електроліту завдяки наявності сажі. Встановлено, що при масовому вмісті електропровідних добавок понад 20%, електропровідність композиту суттєво не змінюється, що свідчить про досягнення перколяційного порогу при вмісті добавок в межах 15%.

Оскільки катод в монетних ХДС повинен бути у формі таблетки, яка повинна мати високу механічну стійкість, то для її виготовлення необхідно визначити оптимальну кількість полімерної зв'язуючої речовини. У роботі досліджений вплив вмісту зв'язуючої речовини на електропровідність композитів з поліфторвуглецем. Були досліджені зразки з однаковим вмістом електропровідних добавок, але з різним вмістом полімерної зв'язуючої речовини (ПТФЕ), яка становила 5%, 7% та 10%. Встановлено, що збільшення кількості зв'язуючої речовини призводить до зниження електропровідності. При збільшенні кількості зв'язуючої речовини з 2 до 10% питомий опір композитного матеріалу збільшується удвічі. Очевидно, зв'язуюча речовина блокує частинки електропровідних добавок у масі композиту. За результатами проведених досліджень було встановлено, що оптимальний вміст зв'язуючої речовини в катоді становить 5%.

Для оцінки електрохімічних властивостей катода з рекомендованим складом у роботі були зібрані лабораторні елементи типу BR2016. Для їх розробки були проведені інженерні розрахунки, враховуючи електричні та фізико-хімічні характеристики запропонованого катода.

Лабораторні зразки елементів були досліджені при розрядному струмі в 0,25 мА, що практично в 8 разів перевищує рекомендований струм розряду (0,03 мА) комерційних літій-поліфторвуглецевих ХДС типорозміру BR2016 [3].

Метою тестування було визначити електричні характеристики розроблених елементів при високих значеннях розрядного струму.

У таблиці 2 представлені розрядні характеристики дискових елементів типорозміру розміру BR2016 з катодами різного складу.

Таблиця 2 – Електричні характеристики розроблених елементів BR2016

Склад катодної маси елемента	Масова частка, %	$I_p$ , мА	$U_{сер}$ , В	Q, мА·год	$W_{пит}$ , Вт·год/кг
CF-AC/AC /ПТФЕ	80 / 15 / 5	0,25	2,41	55	88
CF-AC/ ТРГ / ПТФЕ	80 / 15 / 5	0,25	2,45	54	88
CF-AC/ТРГ/ГС/ПТФЕ	80 / 10 / 5 / 5	0,25	2,47	90	148
CF-КК/ТРГ/ сажа/ ПТФЕ	80 / 15 / 5	0,25	2,60	100	175
CF-КК/ ТРГ/ ПТФЕ	80 / 15 / 5	0,25	2,60	75	130
CF-КК /ТРГ/ PureBlack/ПТФЕ	80 / 10 / 5 / 5	0,25	2,60	120	205
Комерційний елемент	-	0,03	2,70	75	105

### Висновки

З наведених даних можна зробити висновок, що найкращі характеристики мають елементи з катодами, що складаються з комбінованої електропровідної добавки – ТРГ та ГС. Зокрема, елемент з CF-КК мають рекордну ємність майже 120 мА·год. Меншу ємність (приблизно 100 мА·год) мають елементи з катодами на основі CF-AC. Слід відмітити, що номінальна ємність комерційних елементів BR2016 при розрядному струмі 0,03 мА становить 75 мА·год. Розроблені лабораторні елементи мають стабільну розрядну напругу 2,6 В, яка починає зменшуватись тільки при досягненні ємності 80 мА·год. Отже, розроблені елементи з катодами на основі комбінованої електропровідної добавки (ТРГ і ГС) є значно потужнішими, ніж їх комерційні аналоги.

### Література

1. Huo, H.; Radhakrishnan, S.; Shaw, L.L.; Németh, K. High-Energy and High-Power Primary Li-CFx Batteries Enabled by the Combined Effects of the Binder and the Electrolyte. *Batteries* **2023**, *9*, 268.  
<https://doi.org/10.3390/batteries9050268>
2. Sharma, N.; Dubois, M.; Guérin, K.; Pischedda, V.; Radescu, S. Fluorinated (Nano) Carbons: CFx Electrodes and CFx-Based Batteries. *Energy Technol.* **2021**, *9*, 2000605
3. T.V. Reddy, Linden's Handbook of Batteries, vol. 4, Mcgraw-hill, New York, 2011.