

УДК 620.168

ЧЕРНИШ О.В., ХОМЕНКО В.Г., БАРСУКОВ В.З., БОРЩ А.В.
Київський національний університет технологій та дизайну

ВПЛИВ ТЕХНОЛОГІЧНИХ МОДИФІКАЦІЙ ПОЛІВІНІЛІДЕНФТОРИДУ НА ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ЕЛЕКТРОДІВ ХІМІЧНИХ ДЖЕРЕЛ СТРУМУ

Мета. Дослідити вплив різних технологічних модифікацій полівініліденфториду, який використовується у складі активного матеріалу електродів в якості зв'язуючої добавки, на фізико-механічні властивості електродів і перш за все - на адгезію до мідного та алюмінієвого колектора струму.

Методика. Адгезію оцінювали за методом рівномірного відриву електродної композиції від металевого струмовідводу. За допомогою цього методу вимірюється величина зусилля, необхідного для відокремлення полімерного композитного матеріалу від субстрату, прикладеного по всій площі контакту. Зусилля прикладається перпендикулярно площині з'єднувального шва, а величина адгезії характеризується силою, прикладеною до одиниці площі контакту.

Результати. У роботі експериментально показано, що різні технологічні модифікації ПВДФ виробництва міжнародної компанії SOLVAY (Бельгія) значно змінюють фізико-механічні властивості електродів ХДС. Зокрема встановлено, що використання технологічної модифікації полімеру Solef PVDF-5130 дозволяє збільшити адгезію активного матеріалу до колектора струму для позитивного електроду майже в 10 разів, для негативного електрода в 1,5 рази в порівнянні з звичайним немодифікованим ПВДФ. Також слід зазначити, що використання Solef PVDF-5130 дозволяє зменшити вміст полімеру в електроді; що в свою чергу дозволяє збільшити електричну ємність електродів.

Наукова новизна. Встановлений вплив технологічних модифікацій ПВДФ на фізико-механічні властивості активного матеріалу електродів.

Практична значимість. Отримані результати можна застосовувати при розробці та виготовленні електродів хімічних джерел струму.

Ключові слова: літій-іонні акумулятори, суперконденсатори, електроди, полімерні зв'язуючі, адгезія.

Вступ. Сучасний розвиток техніки неможливо уявити без використання таких хімічних джерел струму (ХДС) як літій-йонні акумулятори (ЛІА) та суперконденсатори (СК). Одним із основних елементів ЛІА та СК є їх електроди, які складаються з активних матеріалів, електропровідних добавок, полімерних зв'язуючих та металевих струмовідводів [1]. Електродний композитний матеріал є складною дисперсною системою, в якій тверді часточки активного матеріалу і електропровідної добавки з'єднані полімерним матеріалом. Тому полімерне зв'язуюче повинно відповідати певним вимогам: бути хімічно стійким до електроліту, мати високу адгезію до металевого струмовідводу, мати механічну стабільність в широкому інтервалі робочих температур та ін.. Якість електродів ХДС істотно залежить від вибору полімерного матеріалу, питомої площі його поверхні, співвідношення інгредієнтів і істотно впливає на структуру та властивості одержаних електродів під час експлуатації. Тому дослідження впливу полімеру на фізико-механічні властивості електродних композитів є важливим з наукової і прикладної точки зору.

Постановка завдання. При виготовленні електродів ЛІА та СК, в якості зв'язуючого широко використовують полівініліденфторид (ПВДФ), який демонструє високу хімічну

інертність до органічних електролітів ХДС, сумісність з графіт-вуглецевими добавками та активними матеріалами електродів та полімерними матеріалами сепараторів, забезпечує достатньо стабільну когезію більшості активних матеріалів між собою та їх адгезію до металевих струмовідводів. Разом з цим, фізико-механічні властивості ПВДФ залежать не тільки від його природи, але і від молекулярної маси, форми ланцюга, кількості функціональних груп в ланцюзі, технології його переробки і можуть бути суттєво покращені в результаті цілеспрямованих досліджень. В роботі були виготовлені електродні композити на основі поширених активних матеріалів ХДС та різних технологічних модифікацій ПВДФ виробництва міжнародної компанії Solvay (Бельгія), та досліджені їхні фізико-механічні властивості в якості електродів сучасних ХДС.

Результати дослідження. На першому етапі роботи були досліджені реологічні характеристики розчинів ПВДФ-6020 та ПВДФ-5130 в N-метилпіролідоні (НМП), який використовують як розчинник у виробництві електродів ЛІА. Традиційно компанія Solvay виготовляє різні типи ПВДФ з широким спектром властивостей. З метою дослідження впливу різних технологічних модифікацій ПВДФ, в роботі досліджені два зразки нових полімерів, синтезованих цією фірмою, зокрема гомополімер Solef PVDF-6020 та модифікований ПВДФ- Solef PVDF-5130.

У роботі досліджували розчини НМП з різним вмістом ПВДФ. Дослідження проводилися за допомогою скляного віскозиметра ВПЖ-4 при температурі 30 °С, яка підтримувалась за допомогою термостату. Калібрування віскозиметра було виконано на онові залежності в'язкості водних розчинів гліцерину від часу їх витікання з віскозиметра [2]. Вимірявши час витікання досліджуваних розчинів полімерів різної концентрації, визначали кінетичну в'язкість розчинів. За відповідними формулами розраховували питомі (1), а потім і приведені (2) в'язкості.

$$(\eta_{\text{пит}} = (\eta_{\text{р-ну}} - \eta_{\text{р-ка}}) / \eta_{\text{р-ка}}) \quad (1),$$

де $\eta_{\text{р-ну}}$ – в'язкість розчину;

$\eta_{\text{р-ка}}$ – в'язкість розчинника.

$$(\eta_{\text{пр}} = \eta_{\text{пит}} / c) \quad (2),$$

де $\eta_{\text{пит}}$ – питома в'язкість;

c – концентрація розчину.

Побудувавши графіки залежності приведеної в'язкості від концентрації (рис.1), визначили характеристичну в'язкість розчинів досліджених полімерів. Для цього екстраполювали експериментальні криві до перетину їх з віссю ординат і визначали числові значення характеристичної в'язкості розчинів ПВДФ.

Відповідно до Рис. 1 характеристична в'язкість модифікованого ПВДФ Solef PVDF-5130 $[\eta]_1 = 3,178$ Па·с, а гомополімеру Solef PVDF-6020 $[\eta]_2 = 2,770$ Па·с. За характеристичною в'язкістю розчину полімеру можна визначити таку важливу його характеристику як молекулярну масу.

Відомо, що молекулярна маса полімеру суттєво впливає на адгезію до субстрату. При низькій молекулярній масі полімер не має належної міцності, а при високій молекулярній масі суттєво зменшується гнучкість макромолекулярних ланцюгів, що погіршує адгезійну

взаємодію з субстратом. Визначити молекулярну масу можливо, користуючись формулою Марка-Хаувинка [3]:

$$[\eta] = K \cdot M^\alpha \quad (3),$$

де K – коефіцієнт для розчину гомологічного ряду полімеру для даного розчинника, величина якого залежить від природи полімеру, розчинника та температури;

α – величина, яка характеризує форму макромолекул у розчині і залежить від гнучкості ланцюга молекули;

M – молекулярна маса полімеру.

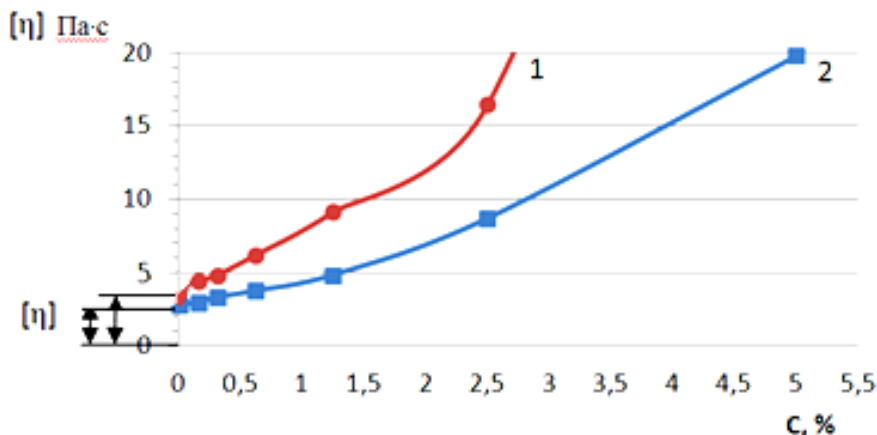


Рис. 1. Залежність приведеної в'язкості розчинів НМП від концентрації ПВДФ:
 1 - Solef PVDF-5130, 2- Solef PVDF-6020

Відповідно до формули Марка-Хаувинка (3), молекулярну масу зразків ПВДФ визначали за рівнянням (4):

$$M = \sqrt[\alpha]{\frac{[\eta]}{K}} \quad (4)$$

Для розчину ПВДФ в НМП коефіцієнти рівняння (4) мають наступні значення: $\alpha=0,7$ та $K= 4,5 \cdot 10^{-1} \text{ м}^3/\text{кг}$. Розрахована молекулярна маса для Solef PVDF-5130 становить 314950 а.о.м., а для Solef PVDF-6020 ~ 259260 а.о.м.

Слід зазначити, що характер залежності питомої в'язкості від концентрації (рис. 1) суттєво відрізняється для різних типів ПВДФ. Так для ПВДФ типу Solef PVDF-6020 вона близька до прямої, що типово для гомополімерів. Зовсім інший характер такої залежності з різкою зміною приведеної в'язкості від концентрації має ПВДФ типу Solef PVDF-5130. Значно нелінійний характер зміни залежності (крива 1, рис. 1) підтверджує наявність у Solef PVDF-5130 додаткових функціональних груп.

У роботі були досліджені надмолекулярні структури тонких плівок полімерів методом поляризаційної мікроскопії [4]. Мікрофотографії тонких плівок ПВДФ, отриманих на склі, наведені на (рис. 2).

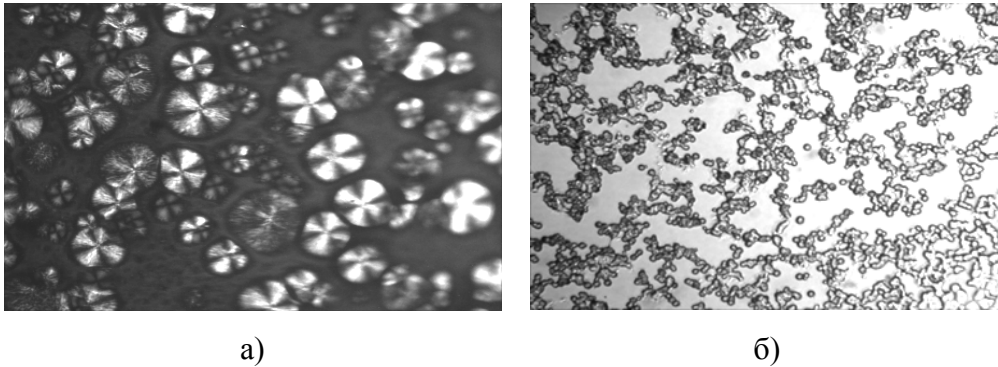


Рис. 2. Надмолекулярна структура плівок ПВДФ: (а) Solef PVDF-6020, збільшення (x20), (б) Solef PVDF-5130, збільшення (x100)

Завдяки гнучкості лінійних ланцюгів макромолекул, гомополімер Solef PVDF-6020 здатний кристалізуватися з утворенням сферолітичних надмолекулярних структур (рис. 2а). В той же час, функціональні групи сополімера Solef PVDF-5130 перешкоджають кристалізації і обумовлюють формування глобулярних структур (рис. 2б). Очевидно, функціональні групи в ланцюзі макромолекули Solef PVDF-5130 і є причиною високої в'язкості розчину цього полімеру. Більш висока в'язкість розчинів ПВДФ Solef PVDF-5130 дозволяє зменшити кількість розчинника при виготовленні електродів ХДС.

Слід зауважити, що механічні властивості електродів в значній мірі залежать від умов їх виготовлення, а також від співвідношення компонентів. У роботі досліджені фізико-механічні властивості різних електродів ХДС на основі використання Solef PVDF-5130 та Solef PVDF-6020 в якості зв'язуючого. Особлива увага приділялась адгезії електродної композиції до струмовідводу, тому що вона в першу чергу впливає на роботу ХДС. Для оцінки адгезійних властивостей досліджених зразків ПВДФ були виготовлені зразки електродів. Адгезію оцінювали за методом рівномірного відриву електродної композиції від металевого струмовідводу. За допомогою цього методу вимірюється величина зусилля, прикладеного по всій площі контакту, необхідного для відокремлення полімерного композитного матеріалу від субстрату. Зусилля прикладається перпендикулярно площині з'єднувального шва, а величина адгезії характеризується силою, прикладеною до одиниці площі контакту (H/m^2) (рис.3).

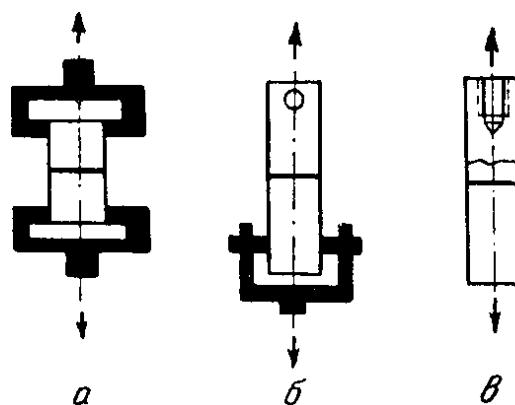


Рис. 3. Схеми вимірювань адгезії композитного матеріалу до субстрату: а) -циліндричні зразки, б) - циліндричні або призматичні зразки з осьовим кріпленням; в-циліндричний зразок з різьбовим кріпленням

У роботі досліджений вплив типу активного матеріалу на адгезію електродної композиції. Для виготовлення електродів ЛІА в якості активного матеріалу були використані різні активні матеріали ЛІА, такі як літований фосфат заліза LiFePO_4 (в тому числі виробництва компанії Umicore), титанат літію ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) та графіт. В якості електропровідних добавок використовували сажу марки С65 від фірми TIMCAL, а також терморозширений графіт АВG-1005 і графітізовану сажу Pure Black від Superior Graphite Co. (США). Для електродів електрохімічних конденсаторів застосовували також активоване вугілля YP-50F фірми Kuraray Chemical Co (Японія). Результати випробувань наведені в (Табл. 1.)

Таблиця 1.

Сила відриву активної маси електроду від металевого струмовідводу із зв'язуючим на основі двох типів ПВДФ

№ зразка	Зв'язуюче на основі ПВДФ	Активний матеріал електроду		Вміст вуглецевого наповнювача електроду, %			Сила відриву Р, Н/м ²
		тип	вміст	С65	АВG-1005	YP-50F	
1	6020	LiFePO_4	30	-	55	10	88,2
2	5130	LiFePO_4	30	-	55	10	2175,6
3	6020	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	75	10	10	-	147
4	5130	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	75	10	10	-	3175,2
5	6020	LiFePO_4 Umicore	30	-	55	10	29,4
6	5130	LiFePO_4 Umicore	30	-	55	10	637

Із результатів, наведених в (Табл. 1) видно, що адгезія різних електродних композицій на основі полімерного зв'язуючого Solef PVDF-5130 майже на порядок більша у порівнянні з Solef PVDF-6020.

Однією з основних вимог до полімерного зв'язуючого є забезпечення достатньої механічної міцності самого електродного композиту при мінімальній його кількості. Надлишок полімеру в електроді не тільки зменшує корисну масу електроду, але й підвищує його електричний опір [5]. У більшості випадків вміст сухого залишку полімеру в електроді не повинен перевищувати 10%.

У роботі досліджено вплив концентрації зв'язуючого (по сухому залишку) на адгезію композитного матеріалу до металевого струмовідводу. Результати вимірювання наведені в (Табл. 2).

Як бачимо з результатів (Табл. 2), із збільшенням вмісту Solef PVDF-5130 у вихідній композиції з 4 до 8 мас. % адгезія композитів збільшується на 80% за однакового вмісту електродної композиції. Така ж закономірність спостерігається і з Solef PVDF-6020, де адгезія збільшилася на 70%. Це, очевидно, викликано змінами як у складі, так і у структурі електродів.

Враховуючи різну в'язкість робочих розчинів досліджених полімерів, очевидно, що густина електродних композицій, виготовлених за однакових умов, буде різною. Зразки, які виготовлені на основі менш в'язкого 5%-вого розчину Solef PVDF-6020, мають помітно більшу густину (Табл. 2).

Таблиця 2.

Вплив концентрації ПВДФ на адгезію активного матеріалу електрода

№	Тип ПВДФ	Концентрація ПВДФ, %	Вміст графіту, %	Електропровідна добавка, 3 %	Густина ρ , кг/м ³	Зусилля руйнування, Н/м ²
1	5130	8	89	Pure Black	946	1773,8
2	5130	6	91	Pure Black	1275	519,4
3	5130	4	93	Pure Black	1539	352,8
4	5130	8	89	C65	1414	1969,8
5	5130	6	91	C65	1688	764,4
6	5130	4	93	C65	-	411,6
7	6020	8	89	Pure Black	1235	916,3
8	6020	6	91	Pure Black	-	539
9	6020	4	93	Pure Black	1780	220,5

Імовірно це пов'язано з більшою рухливістю часточок дисперсної фази в розчині цього полімеру в процесі нанесення композитного матеріалу на колектор струму за допомогою пристрою «Doctor Blade». Аналізуючи результати досліджень можна зробити висновок, що при зменшенні концентрації зв'язуючого підвищується густина електродного матеріалу, від якої залежить електрична ємність електрода. Слід враховувати, що методика виготовлення електродів передбачає ущільнення висушеного композитного матеріалу за допомогою вальців при підвищеній температурі. Підвищення температури зменшує внутрішню напругу, яка виникає при випаровуванні розчинника, і таким чином підвищує адгезивні властивості полімеру (Табл. 3). Встановлено, що ущільнення електродної композиції покращує адгезійні властивості на 8-12%.

Таблиця 3.

Густина та зусилля відриву активного шару електродів до і після їх вальцювання (склад композиту: графіт-89-91%, струмопровідна домішка Pure Black -3%, зв'язуюче ПВДФ – 5130- 6-8 %)

№	ПВДФ, %	До вальцювання		Після вальцювання	
		ρ , кг/м ³	P, Н/м ²	ρ , кг/м ³	P, Н/м ²
1	8	873	2484,3	995	2822,4
2	6	977	2185,4	1147	2371,6

У роботі були проведенні дослідження механізму руйнування електродної композиції під час перевірки адгезії. На (рис. 4) приведені фотографії поверхні зразків електродів до і після їх відриву від субстрату.

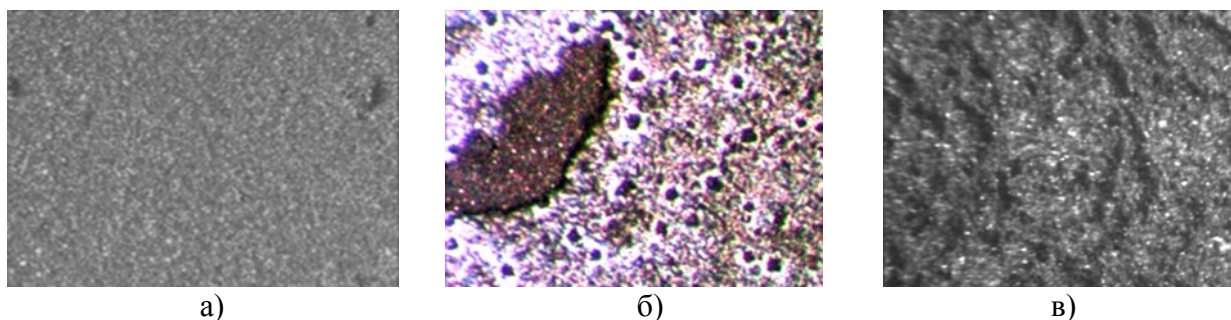


Рис. 4. Фотографії поверхні електродів складу: графіт-91%, струмопровідна домішка Pure Black -3%, зв'язуюче Solef PVDF-6020 або Solef PVDF-5130 – 6% (а – типова поверхня електрода до руйнування, б – електрод на основі Solef PVDF-6020 після руйнування, в – електрод на основі Solef PVDF-5130 після руйнування)

Відповідно до результатів, наведених на (рис. 4), на поверхні електрода на основі Solef PVDF-6020 після руйнування залишається незначна кількість композитного матеріалу (рис. 4б). Отже, відрив активного матеріалу відбувається від поверхні металевого струмовідводу. Однак на поверхні електрода на основі Solef PVDF-5130 після руйнування залишається шар композитного матеріалу (рис. 4в). Таки чином, руйнування зразків з Solef PVDF-5130 має когезійний характер, при якому з композиту вириваються окремі блоки. Результати дослідження вказують, що модифікація з наданням полімеру функціональних груп суттєво збільшую саме адгезію електродної композиції до металевого струмовідводу.

Висновки. У роботі експериментально встановлено, що технологічна модифікація з наданням функціональних груп ПВДФ значно покращує фізико-механічні властивості електродів ХДС. Також слід зазначити, що використання Solef PVDF-5130 дозволяє зменшити вміст полімеру в електродах, що дозволяє збільшити їх електричну ємність. Встановлено, що за рахунок функціональних груп полімеру Solef PVDF-5130 адгезія матеріалу позитивного електрода зросла майже в 10 разів, а негативного електрода зросла в 1,5 рази в порівнянні з не модифікованим полімером.

Список використаної літератури

1. Electrochemical Double Layer Capacitors and Hybrid Devices for Green Energy Applications/ Y. Maletin, N. Stryzhakova, S. Zelinsky [et al.]. EDLCs and HDs for Green Energy Applications. – 2014, – №4. – Р. 9-17.
2. Гороновский И.Т. Краткий справочник по химии. И.Т. Гороновский, Ю.П.Назаренко, Е.Ф.Некрич. “Наукова думка”, – К., – 1974. – 991 с.
3. Welch G. J. Solution properties and unperturbed dimensions of poly (vinilidene fluoride). G. J. Welch. Polymer. – 1974. – V.15. – №7. – Р. 429-432.
4. Рабек Я. Экспериментальные методы в химии полимеров. Я. Рабек. – Издательство Мир, – 1983, – Т.1. 382 с.
5. Maletin Yu. Carbon Based Electrochemical double layer capacitors of Low Internal Resistance. Yurii Maletin, Volodymyr Strelko, Natalia Stryzhakova. Energy and Environment Research. – 2013. – Vol. 3. – №. 2. – Р. 156-165.

ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ МОДИФИКАЦИЙ ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИД НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОДОВ ХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКАХ ТОКА ЧЕРНЫШ О.В, ХОМЕНКО В.Г, БАРСУКОВ В.З, БОРЩ А.В.

Киевский национальный университет технологий и дизайна

Цель. Исследовать влияние различных технологических модификаций поливинилиденфторида, который используется в составе активного материала электродов в качестве связующей добавки, на физико-механические свойства электродов и прежде всего - на адгезию к медному и алюминиевому коллектору тока.

Методика. Адгезию оценивали по методу равномерного отрыва электродной композиции от металлического токоотвода. С помощью этого метода измеряется величина усилия, необходимого для отделения полимерного композитного материала от субстрата, приложенного по всей площади контакта. Усилие прикладывается перпендикулярно

плоскості соединительного шва, а величина адгезії характеризується силою, приложенной к единице площади контакта.

Результаты. В работе экспериментально показано, что различные технологические модификации ПВДФ производства международной компании SOLVAY (Бельгия) значительно изменяют физико-механические свойства электродов ХИТ. В частности установлено, что использование технологической модификации полимера Solef PVDF-5130 позволяет увеличить адгезию активного материала к коллектору тока для положительного электрода почти в 10 раз, для отрицательного электрода в 1,5 раза по сравнению с обычным немодифицированным ПВДФ. Также следует отметить, что использование Solef PVDF-5130 позволяет уменьшить содержание полимера в электроде, что в свою очередь позволяет увеличить электрическую емкость электродов.

Научная новизна. Установлено влияние технологических модификаций ПВДФ на физико-механические свойства активных материалов электродов.

Практическая значимость. Полученные результаты можно применять при разработке и изготовлении электродов химических источников тока.

Ключевые слова: литий-ионные аккумуляторы, суперконденсаторы, электроды, полимерные связующие, адгезия.

INFLUENCE OF POLYVINYLIDENEFLUORIDE TECHNOLOGICAL MODIFICATION ON PHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF THE ELECTRODES OF ELECTROCHEMICAL POWER SOURCES

CHERNYSH O., KHOMENKO V., BARSUKOV V., BORSCH A.

Kiev National University of Technologies & Design

Purpose. To investigate the influence of various technological modifications of polyvinylidene fluoride (PVDF), which is used in the electrode active material composition as a binder additive, on the physico-mechanical properties of the electrodes and first of all – on the adhesion to the copper and the aluminum current collectors.

Methodology. An adhesion was evaluated by uniform tearing the electrode composition from a metal current collector. By this method a force value is measured, which applied over the entire contact area and necessary to tear a polymer composite from the substrate. Force is applied perpendicular to the plane of the connecting seam, characterized by a value of adhesion force applied to the unit area of contact.

Findings. This work is shown experimentally that various technological modifications of PVDF provided by the SOLVAY (Belgium) international company change significantly the physical and mechanical properties of electrodes. In particular, it was founded that using such technological grade of polymer as Solef PVDF-5130 increases the adhesion of active material for the current collector of positive electrode to almost 10 times and for the current collector of negative electrode to 1,5 times as compared with common unmodified PVDF. It should be noted also that using the Solef PVDF-5130 grade can reduce the polymer content in the electrode, which in turn allows increasing the capacitance of electrodes.

Originality. It was established an influence of various technological modifications of PVDF on physical and mechanical properties of the active electrode materials.

Practical value. The obtained results can be used for developing and manufacturing the electrodes of electrochemical power sources.

Keywords: lithium-ion battery, supercapacitors, electrodes, polymer binders, adhesion.