

Ю.М. НИКОЛЕНКО, Д.П. ОПРА, А.К. ЦВЕТНИКОВ,
А.Ю. УСТИНОВ, В.Г. КУРЯВЫЙ, В.Ю. МАЙОРОВ,
А.А. СОКОЛОВ, Г.А. ЗВЕРЕВ, С.А. САРИН,
А.М. ЗИАТДИНОВ, С.Л. СИНЕБРЮХОВ, С.В. ГНЕДЕНКОВ

Перспективы применения активированного гидролизного лигнина в качестве катодного материала для литиевого источника тока

Оценена возможность применения нанографитизированной формы гидролизного лигнина, полученной в результате его термической активации, а также фторированных производных в качестве катодных материалов для литиевого источника тока. Результаты гальваностатического разряда электрохимических систем демонстрируют практическую значимость активации лигнина путем пиролиза при 1000 °С в условиях высокого вакуума. В частности, в диапазоне напряжений 0,5–3,0 В удельная емкость лигнина и продукта его термической активации составляет 190 и 845 мА·ч/г соответственно. Улучшение характеристик литиевого источника тока на основе термоактивированной производной, по-видимому, обусловлено графитизацией, увеличением электропроводности и, вероятно, участием в токообразующей реакции сорбированного кислорода. При использовании фторированных форм как лигнина, так и продукта его термической активации литиевые источники тока показывают повышенные значения действующего напряжения, что определяется участием в токообразующем процессе фтора, связанного с углеродом.

Ключевые слова: гидролизный лигнин, органический электродный материал, литиевые источники тока, фторированный лигнин, РФЭС.

Prospects of application of the activated hydrolysed lignin as cathode material for lithium batteries.
Yu.M. NIKOLENKO, D.P. OPRA, A.K. TSVETNIKOV (Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok),
A.Yu. USTINOV (Far Eastern Federal University, Vladivostok, Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok),
V.G. KURYAVYI, V.Yu. MAJOROV (Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok), A.A. SOKOLOV (Far Eastern
Federal University, Vladivostok, Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok), G.A. ZVEREV, S.A. SARIN,
A.M. ZIATDINOV, S.L. SINEBRYUKHOV, S.V. GNEDENKOV (Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok).

*НИКОЛЕНКО Юрий Михайлович – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, ОПРА Денис Павлович – кандидат химических наук, руководитель группы, ЦВЕТНИКОВ Александр Константинович – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, КУРЯВЫЙ Валерий Георгиевич – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, МАЙОРОВ Виталий Юрьевич – кандидат химических наук, научный сотрудник, ЗВЕРЕВ Григорий Александрович – младший научный сотрудник, САРИН Сергей Александрович – научный сотрудник, ЗИАТДИНОВ Альберт Муктасимович – доктор физико-математических наук, заведующий лабораторией, СИНЕБРЮХОВ Сергей Леонидович – доктор химических наук, доцент, заместитель директора, ГНЕДЕНКОВ Сергей Васильевич – член-корреспондент РАН, директор (Институт химии ДВО РАН, Владивосток), УСТИНОВ Александр Юрьевич – доктор физико-математических наук, профессор, заведующий лабораторией, СОКОЛОВ Александр Александрович – младший научный сотрудник, аспирант (Дальневосточный федеральный университет, Владивосток; Институт химии ДВО РАН, Владивосток).
*E-mail: nikolenko@ich.dvo.ru

Электрохимические исследования выполнены при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 14-33-00009).

The possibility of using a nanographitized form of hydrolysed lignin obtained as a result of its thermal activation, as well as fluorinated derivatives as cathode material for lithium power source is estimated. The results of galvanostatic discharge of electrochemical systems demonstrate the practical significance of lignin activation by pyrolysis at 1000 °C under high vacuum conditions. In particular, in the voltage range 0.5–3.0 V, the specific capacity of lignin and its thermal activation product is 190 and 845 mA·h/g, respectively. The improvement in the characteristics of a lithium cell based on a thermally activated derivative is apparently due to graphitization, an increase in the electrical conductivity, and, probably, participation of sorbed oxygen in cell reaction. Using fluorinated forms of both lignin and the product of its thermal activation, lithium cells show increased values of the operating voltage, which is determined by the participation of fluorine bonded to carbon in the current-producing process.

Key words: hydrolysed lignin, organic electrode material, lithium batteries, fluorinated lignin, XPS.

В последние десятилетия вырос интерес к гидролизному лигнину (ГЛ) – побочному продукту глубокой переработки растительного сырья. Это связано с его низкой стоимостью и постоянным пополнением не востребуемых мировых запасов (более 70 млн т в год [10]). В Российской Федерации ГЛ используется в количестве не более 5 % ежегодно образующегося объема [2]. ГЛ является стабильным, практически недеформируемым в обычных условиях, сложным природным полимером, основные структурные элементы которого представлены производными гидроцеллюлозы и фенилпропана. Это желто-коричневое вещество с молекулярной массой от 10^2 до 10^6 . В структуре ГЛ присутствуют ароматические и алифатические фрагменты и связанные с ними различные кислородсодержащие функциональные группы – гидроксильная, карбонильная, эфирная [2, 4]. Обобщение результатов исследований лигнина, выделенного из различных растительных материалов, показывает, что продукты, полученные в результате применения разных способов активации ГЛ, могут найти применение в качестве сорбентов, молекулярных сит, катализаторов и их подложек, электродных материалов [13]. В настоящее время наблюдается расширение зоны поиска новых активных компонентов электродов химических источников тока, получаемых из возобновляемых природных материалов, в том числе растительного происхождения. Использование лигнина в литиевых источниках тока (ЛИТ) было предложено российскими учеными одновременно с европейскими исследователями [6, 9].

Цель представленной статьи – сравнительная оценка перспектив применения нанографитизированного продукта активации ГЛ при 1000 °C (АГЛ), а также фторированных форм ГЛ и АГЛ в качестве катодов литиевых источников тока.

Эксперимент

В качестве исходного сырья использовали гидролизный лигнин, произведенный ООО «Лесозаводский лесоперерабатывающий комплекс» (г. Лесозаводск Приморского края). Одностадийную активацию механически измельченного и промытого ГЛ проводили путем его пиролиза в условиях высокого вакуума при 1000 °C с разными скоростями роста температуры (ν_r). Химическую модификацию ГЛ и АГЛ осуществляли фторированием в газовой фазе BrF_3 при различных температурах синтеза ($T_{\text{синт}}$). Синтезированные образцы далее обозначены как ГЛ-Ф- $T_{\text{синт}}$ и АГЛ-Ф- $T_{\text{синт}}$ соответственно.

Микроизображения материалов получали с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Hitachi S5500 (Hitachi, Ltd, Япония). Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводили на дифрактометре D8 ADVANCE (Bruker, Германия) с использованием CuK_α -излучения ($\lambda = 0,155417$ нм) в фокусной геометрии Брэгга–Брентано. Рентгеновские фотоэлектронные спектры (РФЭС) ГЛ, АГЛ и фторированных образцов регистрировали с использованием рентгеноэлектронного спектрометра SPECS (SPECS GmbH, Германия) с монохроматизированным излучением MgK_α (1253,6 эВ). Спектры комбинационного рассеяния (КР) материалов получали с помощью конфокального рамановского спектрометра WITec Alpha 500 (Германия) с длиной волны $\lambda_R = 531,8$ нм.

Сборку источника тока выполняли в сухом боксе Plas-Labs 890-NB (США) в атмосфере аргона. Испытательная ячейка представляла собой двухэлектродное устройство

MTI STC-19 (США), соответствующее стандарту CR2025. Анодом элемента служил литиевый металлический диск толщиной 0,1 мм. Материал катода представлял собой смесь активного компонента (55 мас. %), связующего вещества (15 мас. %) и электропроводных добавок (30 мас. %), в качестве которых использовали поливинилиденфторид в *N*-метилпирролидоне и ацетиленовую сажу Super P. Компоненты катодной смеси дозировали на аналитических весах Shimadzu AUW120D (Япония) и затем смешивали. Полученную катодную пасту наносили на медный токосъемник. Изготовленный таким образом электрод высушивали в печи MTI DZF-6020-110P (США) при 60 °С в течение 10 ч. В качестве электролита был взят 1 М раствор LiBF_4 в смеси пропиленкарбоната и диметоксиэтана в соотношении 3 : 1. Во избежание короткого замыкания между литиевым анодом и катодом помещали сепаратор, изготовленный из полипропиленового нетканого материала. Релаксацию ЛИТ проводили в течение по меньшей мере 12 ч для стабилизации напряжения разомкнутой цепи. ЛИТ испытывали в стандартных климатических условиях с использованием потенциостата/гальваностата Solartron 1470E (Великобритания). Работоспособность электрохимических систем оценивали посредством гальваностатического разряда до 0,5 В при плотности тока 100 мкА/см².

Результаты и обсуждение

СЭМ-изображения исходного ГЛ и продуктов, полученных пиролизом в условиях высокого вакуума с разными v_t , приведены на рис. 1. В результате термообработки в образцах формируются микрочастицы, имеющие слоистую структуру. Поверхность частиц образца, полученного при $v_t > 40$ °С, менее развита, чем поверхность микрочастиц продукта, полученного при $v_t < 2$ °С (рис. 1б, в). Данные материалы имеют перспективы использования в качестве сорбентов, подложек сорбентов или катализаторов, угольных электродов. Последний из продуктов использовался нами в дальнейших исследованиях.

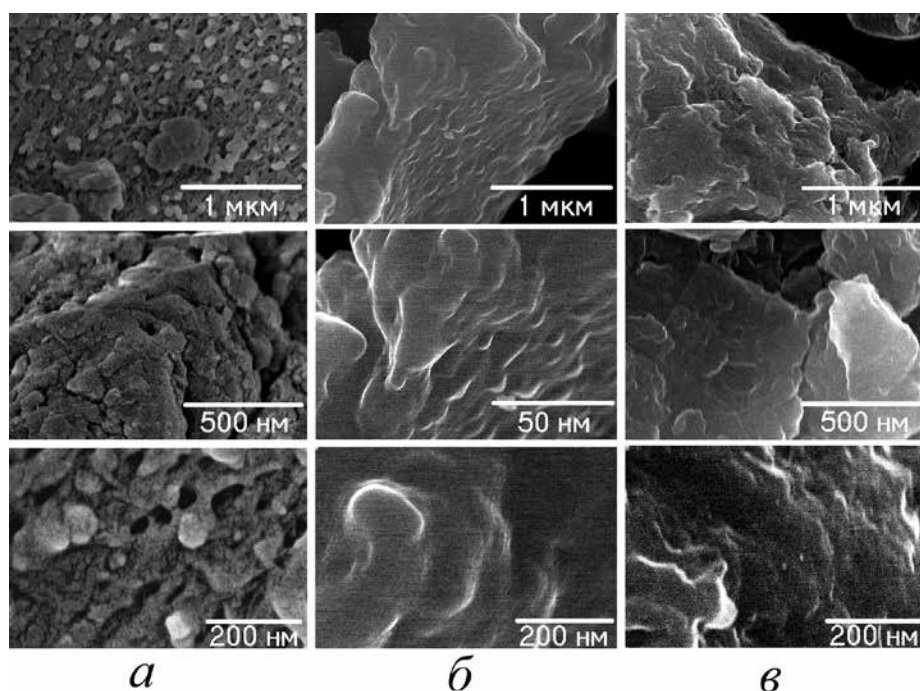


Рис. 1. СЭМ-изображения: а – ГЛ, б – АГЛ, полученный при $v_t > 40$ °С, в – АГЛ, полученный при $v_t < 2$ °С

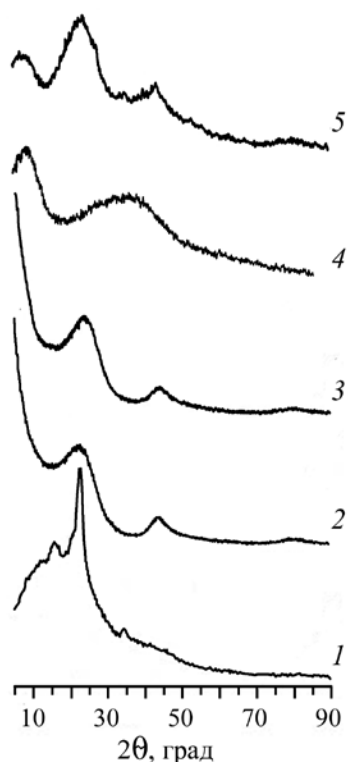


Рис. 2. Спектры РФА: 1 – ГЛ, 2 – АГЛ, 3 – АУВ, 4 – ГЛ-Ф-150, 5 – АГЛ-Ф-300

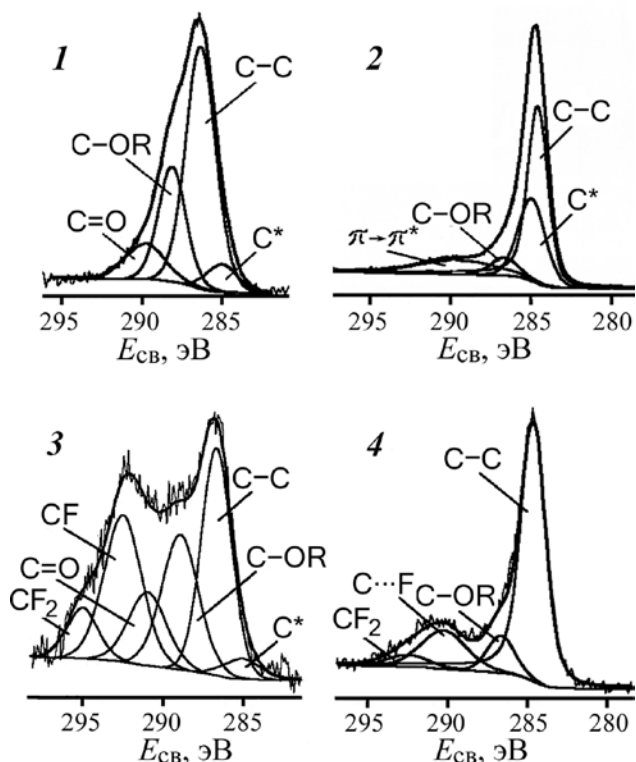


Рис. 3. Спектры C1s: 1 – исходный ГЛ, 2 – АГЛ, 3 – ГЛ-Ф-150, 4 – АГЛ-Ф-300; C* – аморфный углерод, R – углеводородный радикал или H

Дифрактограммы ГЛ, АГЛ и образца для сравнения (активированное углеродное волокно – АУВ), свидетельствующие о графитизации материала в результате пиролиза при 1000 °С в условиях высокого вакуума, представлены на рис. 2 (дифрактограммы 1–3).

РФЭ-спектр C1s-электронов ГЛ представлен суперпозицией симметричных линий, отвечающих атомам углерода в различных состояниях (рис. 3, спектр 1). В спектрах АГЛ основная линия остовных электронов углерода имеет асимметричную форму, характерную для проводящих материалов (рис. 3, спектр 2). В полосе C1s фторированных образцов (рис. 3, спектры 3, 4) наблюдаются линии углерода, ковалентно связанного с разным количеством атомов фтора. Следует отметить, что модифицированный Оже-параметр α' спектра фтора образца АГЛ-Ф-300 ($1342,3 \pm 0,1$ эВ) отличается от α' образца ГЛ-Ф-150 ($1341,3 \pm 0,3$ эВ). При этом основная линия спектра C1s АГЛ-Ф-300 остается асимметричной, что указывает на сохранение sp^2 -гибридизации углерода (рис. 3, спектр 4). С учетом малого содержания галогена можно предположить, что в этом образце при выбранных условиях синтеза фторируются преимущественно открытые края углеродных плоскостей, а связь между углеродом и фтором может быть отнесена к полуионному типу (C...F). Соответственно в ГЛ-Ф-150 большая часть фтора образует ковалентную связь с углеродом (рис. 3, спектр 3).

На рис. 4 показаны КР-спектры АГЛ и АУВ, состоящего из нанографитов [11] в диапазоне частот 900–2000 см^{-1} . Пики, наблюдаемые в области 1600 см^{-1} , по-видимому, представляют собой неразрешенную суперпозицию графитовой составляющей G и компоненты D', инициированной внутрислоевыми дефектами. Пики D ≈ 1364 см^{-1} связаны с неупорядоченной и дефектной структурой графита [1]. Пики D'' ≈ 1540 см^{-1} обусловлены присутствием в образцах фазы sp^2 -гибридизованного аморфного углерода [5, 7]. Пики T ≈ 1220 см^{-1} , возможно, вызваны нарушением планарности слоев графена, например,

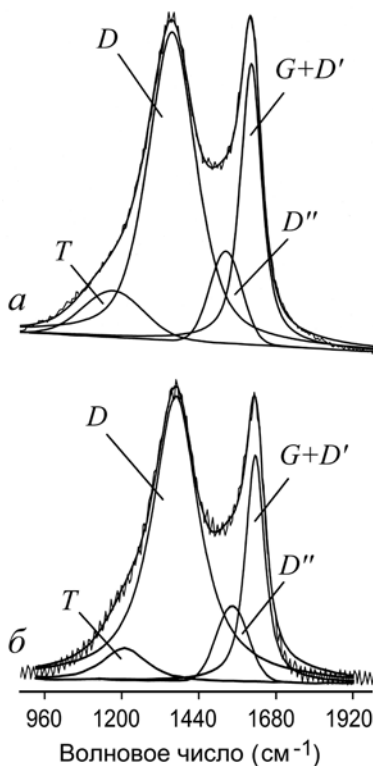
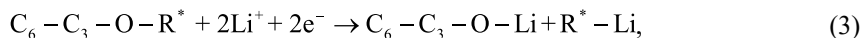
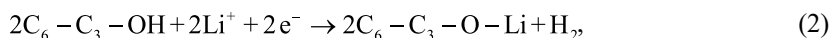
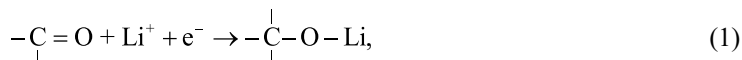


Рис. 4. КР-спектры АУВ (а) и АГЛ (б)

что полученные АГЛ образованы структурными блоками нанометрового размера, возможно – нанографитами и (или) несколькослойными нанографенами.

При испытаниях ЛИТ с исследуемыми материалами в качестве основных критериев энергоэффективности катода рассматривались удельная емкость и рабочее напряжение. Для получения достоверных результатов измерения проводились на 6 ячейках одного типа. Результаты гальваностатического разряда электрохимических литиевых систем на основе ГЛ и АГЛ (рис. 5) показывают перспективность термической обработки лигнина. В частности, в диапазоне напряжений 0,5–3,0 В удельная емкость ЛИТ увеличивается с 190 мА·ч/г (ГЛ) до 845 мА·ч/г (АГЛ). Кроме того, рабочее напряжение ячейки на основе АГЛ и, следовательно, энергоемкость системы существенно повышаются.

На кривых разряда систем Li/ГЛ можно выделить три участка, различающихся по наклону. Подобный характер кривых разряда указывает на стадийность токообразующего процесса и определяется потенциалами реакций взаимодействия ионов лития с кислородом различных функциональных групп, присутствующих в лигнине. В частности, диапазон напряжений 2,1–1,7 В соответствует ходу электрохимической реакции между катионами Li⁺ и C=O в группах (1), а при напряжениях, близких к 1 В, катионы Li⁺ взаимодействуют с кислородом гидроксильных групп (2) [17]. В области ниже 0,7 В возможна реакция между Li⁺ и кислородом групп C–O–C (3) [14]:



где C₆-C₃ – фенилпропановая структурная единица лигнина, R*: C₆-C₃; CH₃.

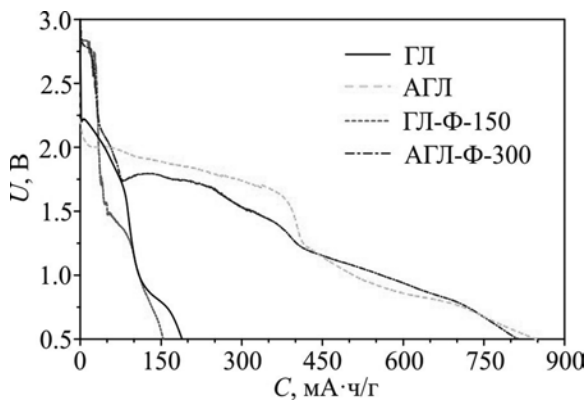


Рис. 5. Разрядные характеристики ЛИТ на основе ГЛ, АГЛ, а также их фторированных форм

из-за изменений типа гибридизации валентных электронов красных атомов углерода [1].

В работе [16] показано, что в углеродных материалах латеральный размер кристаллита L_a обратно пропорционален отношению интенсивностей D и G (I_D/I_G). Перекрывание G и D' компонент спектра комбинационного рассеяния затрудняет корректную оценку I_D/I_G , но очевидно, что для АГЛ отношение $I_D/I_G > 1$. Это указывает на то, что углеродный остов материала состоит из наноразмерных структурных единиц. Сравнение КР-спектров АУВ и АГЛ (рис. 4) с учетом данных РФА для АУВ [11] позволяет предположить,

В случае электрохимической системы Li/АГЛ следует рассматривать иную модель, так как пиролиз ГЛ при 1000 °С ведет к десятикратному уменьшению количества кислорода, ковалентно связанного с углеродом в материале, используемом в качестве активного компонента катода, о чем свидетельствуют данные РФЭС. Улучшение разрядных характеристик Li/АГЛ, вероятно, обусловлено графитизацией материала и, как следствие, увеличением его электропроводности. Дополнительный вклад в электрохимические характеристики рассматриваемой системы может быть связан с участием O₂, который адсорбируется нанографитизированным образом до его использования в изготовлении ЛИТ [12, 15]. Максимальное значение удельной разрядной емкости системы Li/АГЛ в результате непрерывного гальваностатического разряда до 0,9 В (типичное значение конечного напряжения первичных элементов на 1,5 В [3, 8]) при плотности тока 100 мкА/см² составило 560 мА·ч/г. Рабочее напряжение ЛИТ – около 1,7 В, энергоемкость – 950 Вт·ч/кг. Полученные данные позволяют сделать вывод об эффективности пиролиза лигнина при 1000 °С для получения энергоемких электродных материалов для ЛИТ.

Фторированные ГЛ и АГЛ демонстрируют перспективность использования в производстве ЛИТ. При сохранении полной практической емкости ЛИТ на их основе показывают более высокие напряжения на начальной стадии разряда. Это указывает на возможное участие в токообразующем процессе фтора, связанного с углеродом.

Выводы

Методами СЭМ, КР, РФА и РФЭС исследован продукт одностадийной активации пиролизом до 1000 °С в условиях высокого вакуума (АГЛ), а также фторированные формы ГЛ и АГЛ. Данные РФА указывают на графитизацию АГЛ. Анализ спектров КР свидетельствует о том, что АГЛ состоит из структурных блоков нанометрового размера. В спектрах C1s фторированных образцов наблюдаются линии углерода, связанного с различным числом атомов фтора. Результаты гальваностатического разряда электрохимических литиевых систем на основе ГЛ и АГЛ показывают перспективность использования элемента Li/АГЛ для питания различных устройств с низким энергопотреблением. В частности, установлено, что удельная разрядная емкость ЛИТ на основе АГЛ составляет 560 мА·ч/г, в то время как при использовании ГЛ – всего лишь 190 мА·ч/г. При этом действующее напряжение электрохимической системы Li/АГЛ достигает 1,7 В, удельная энергоемкость – 950 Вт·ч/кг. ЛИТ, изготовленные с использованием фторированных продуктов, показывают повышенные значения действующего напряжения, что определяется участием в электрохимическом процессе фтора, связанного с углеродом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Букалов С.С., Михалицын Л.А., Зубавичус Я.В., Лейтес Л.А., Новиков Ю.Н. Исследование строения графитов и некоторых других sp² углеродных материалов методами микроскопии КР и рентгеновской дифрактометрии // Рос. хим. журн. 2006. Т. 1, № 1. С. 83–91.
2. Грибков И.В. Химический состав и строение технического гидролизного лигнина: дис. ... канд. хим. наук / С.-Петербург. гос. лесотехн. академия им. С.М. Кирова. СПб., 2008. 142 с.
3. Коровин Н.В., Скундин А.М. Химические источники тока. М.: МЭИ, 2003. 740 с.
4. Agarwal U.P., Reiner R.S. Near-IR Surfaceenhanced Raman Spectrum of Lignin // J. Raman Spectrosc. 2009. Vol. 40. P. 1527–1534.
5. Ferrari A.C., Robertson J. Interpretation of Raman Spectra of Disordered and Amorphous Carbon // Phys. Rev. B. 2000. Vol. 61. P. 14095–14107.
6. 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 // J. Solid State Electrochem. 2013. Vol. 17. P. 2611–2621.
7. Jawhari T., Roid A., Casado J. Raman-Spectroscopic Characterization of some Commercially Available Carbon-Black Materials // Carbon. 1995. Vol. 33. P. 1561–1565.
8. Linden D., Reddy T.B. Handbook of batteries. NY: McGraw-Hill, 2002. 1450 p.

9. Milczarek G., Inganäs O. Renewable cathode materials from biopolymer / conjugated polymer interpenetrating networks // *Science*. 2012. Vol. 335. P. 1468–1471.
10. Nevarez L.A.M., Casarrubias L.B., Celzard A., Fierro V., Munoz V.T., Davila A.C., Lubian J.R.T., Sanchez G.G. Biopolymer-based Nanocomposites: Effect of Lignin Acetylation in Cellulose Triacetate Films // *Sci. Technol. Adv. Mater*. 2011. Vol. 12. P. 1–16.
11. Nikolenko Yu.M., Ziatdinov A.M. Nanographite Films: structure and Properties // *Solid St. Phenomena*. 2016. Vol. 247. P. 17–23.
12. Ogasawara T., De Bart A., Holzapfel M., Novak P., Bruce P.G. Rechargeable Li_2O_2 Electrode for Lithium Batteries // *J. Am. Chem. Soc.* 2006. Vol. 128. P. 1390–1393.
13. Rosas J.M., Berenguer R., Valero-Romero M.J., Rodriguez-Mirasol J., Cordero T. Preparation of different carbon materials by thermochemical conversion of lignin // *Frontiers in Materials*. 2014. Vol. 1. P. 1–17.
14. Schalkwijk W.A., Scrosati B. *Advances in lithium-ion batteries*. Berlin: Springer science+business media, 2002. 513 p.
15. Scrosati B., Garche J. Lithium Batteries: Status, Prospects and Future // *J. Power Sources*. 2010. Vol. 195. P. 2419–2430.
16. Tuinstra F., Koenig J.L. Raman Spectrum of Graphite // *J. Phys. Chem.* 1970. Vol. 53. P. 1126–1130.
17. Zhao L., Wang W., Wang A., Yuan K., Chen S., Yang Y. A Novel Polyquinone Cathode Material for Rechargeable Lithium Batteries // *J. Power Sources*. 2013. Vol. 233. P. 23–27.