

APPLICATION OF NANOTUBES AS MATERIAL FOR CARBON-CARBON BATTERY

Kuksenko S.P., Danilov M.O., Schur D.V. ⁽¹⁾

Institute of General and Inorganic Chemistry of NAS of Ukraine,
32/34 Palladin av., Kyiv 03142, Ukraine

⁽¹⁾ Institute for Problems of Materials Science of NAS of Ukraine, Laboratory 67,
3 Krzhizhanovsky str., Kyiv 03142, Ukraine

Introduction

Modern microelectronics (telephones, portable computers and other technique) require high capacitance energy sources withstanding many cycles of charge-discharge. Investigations performed by Iijima on carbon nanotubes (CNT) [1] attracted great attention. Since then CNTs became the extremely interesting object for investigators. Electrochemists also paid attention to them.

Many investigations are dedicated to reversible sorption capacity of CNTs by lithium for the use of them as electrodes in Li-ionic batteries and electrochemical condensators. Capacity of both separated CNTs and their bundles were studied. As shown in [2], CNTs were capable of absorbing considerable amount of lithium what makes it possible to store energy in the volumes corresponding to 350-780 mA.h/g.

In the work presented we have attempted to create a new ecologically clean carbon-carbon battery with potential difference up to 6 V, which will replace the battery from five nickel-cadmium (nickel-metal hydride) or three lead-acid accumulators. The battery may be used for starting of internal combustion engines, high-power pulse lasers, portable welding units, safety devices.

Results and discussion

For the first time in this work we have attempted to use the layers of carbon nanotubes synthesized in laboratory 67 of IPMS of NASU [3] as material for both of electrodes (anode and cathode). We propose a number of new non-toxic resistant to oxidation organic electrolytes based on chloride-substituted alcylysulfuryles with high polarity. Theoretical specific energy of this battery is 1.1 kW.h/kg.

Electrode films of nanostructural carbon were obtained by the method of pyrolysis of acetylene (C_2H_2) in argon at 600-1200 °C and atmospheric pressure.

Sulfurylchloride was taken as initial substance for organic electrolyte. It is resistant to oxidation up to 5.5 V. Replacement of chlorine atoms by acyl-containing groups results in

formation of the non-toxic solvents with high polarity and remarkable anode and cathode stability. The traditional organic electrolytes based on ethylene carbonate, dimethylcarbonate etc are oxidized at potential of 4.2-5.0 V in regard to Li/Li⁺.

The mechanism and kinetics of redox-processes which occur on electrodes in the battery are investigated.

It has been found that the rate of degradation of organic electrolyte on both electrodes in the battery depends on the degree of defect and purity of carbon nanotubes.

The carbon-carbon accumulators based on nanotubes differ from lithium-ionic ones in essence. In lithium-ionic battery only cations of lithium intercalate/deintercalate into both of electrodes. In offered accumulators cations of lithium intercalate/deintercalate, into anode, and anions (perchlorated-, fluorinephosphate and others) - into cathode. Concentration of electrolyte in this battery changes in the course of charge-discharge. Contrary to carbon-carbon accumulators, the operating voltage of lithium-ionic battery is limited by 4.2-4.5 V because of impossibility to use cathodic material, which could deintercalate cations of lithium at higher redox potentials without unwished reactions resulting in degradation.

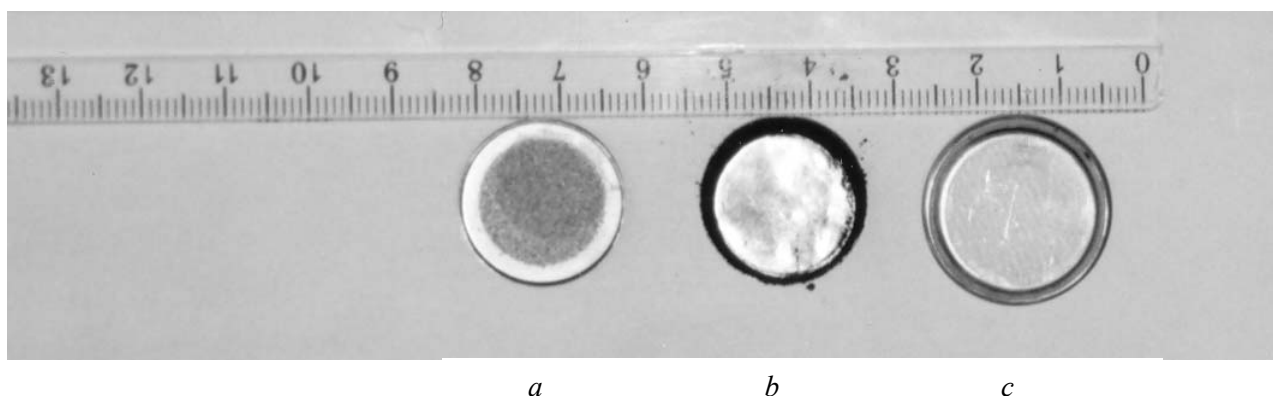
It has been established that carbon-carbon accumulator based on nanotubes has the operating voltage which depends on the type of anion and the concentration of electrolyte.

The intercalation of lithium cation into carbon nanotubes was investigated by Tonhara Hidekazu [4]. The intercalation of anion into carbon nanotubes was not studied at all. Intercalation of anions into graphite was studied by F.Beck, D.Billand, I.Besenhard, R.Santhanam and others. Because of high oxidizing ability of anion intercalating into graphite, the principle process was accompanied by simultaneous evolution of oxygen from aqueous solutions and destruction of electrolyte in non-aqueous ones.

The prolonged cycling of the carbon-carbon laboratory model of the battery on

nanotubes has been carried out at the operation voltage 5.8-4.0 V without deterioration in electric parameters.

Elements of the battery construction (Fig. *a* and *b*) and the battery in the whole (Fig. *c*) are given below.



Conclusions

1. It has been established that both lithium cations and anions of organic electrolyte intercalate inversely into carbon nanotubes.

2. The fewer defects carbon nanotubes have, the less share of side processes resulted from degradation of electrolyte on the surface of both electrodes is.

3. It has been shown that replacement of chlorine atoms in sulfurylchloride by alcy-containing groups results in formation of non-toxic solvents with high polarity and remarkable anode and cathode stability.

4. It has been shown the principal possibility to produce the accumulator of a new generation with potential difference up to 6 V and long service life.

References

1. Iijima S., Nature (London), 1991, 354, 56.
2. Beguin Francois Mol. Cryst. and Liq. Cryst. Sci. And Technol. A-A, 2000, 340, P. 547-552.
3. Schur D.V., Tarasov B.P., Zaginaichenko S.Yu., Pishuk V.K., Veziroglu T.N., Scul'ga Yu.M., Dubovoy A.G., Anikina N.S., Pomytkin A.P., Zolotarevko A.D. The prospects for using of carbon nanomaterials as hydrogen storage systems // I.J. of Hydrogen Energy – 2002 - V. 27, No.10 - P. 1063-1069.
4. Hidekazu T. Application of multi-wall carbon nanotubes as material for Li-ion battery // Appl. Phys. – 2000 – 69, N1 – P. 33-37.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НАНОТРУБОК В УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНОМ АККУМУЛЯТОРЕ

Куксенко С.П., Данилов М.О., Щур Д.В. ⁽¹⁾

⁽¹⁾ Институт проблем материаловедения НАН Украины, лаборатория 67,
ул. Кржижановского 3, Киев 03142, Украина
Институт общей и неорганической химии НАН Украины,
пр. Палладина 32/34, Киев 03142, Украина

Введение

Современная микроэлектроника (телефоны, портативные компьютеры и другая электронная техника) нуждается в высокоемких источниках энергии, выдерживающих много циклов заряда/разряда. После работы Иджимы [1], обратившей внимание ученых на углеродные нанотрубки (УНТ), они стали предметом повышенного интереса исследователей. Не обошли своим вниманием УНТ и электрохимии.

Большое количество работ посвящено изучению реверсивной сорбционной емкости УНТ по литию с целью их использования в качестве электродов в Li-ионных аккумуляторах электрического тока и в электрохимических конденсаторах. Исследовали емкость как отдельных УНТ, так и их пучков. Как показано в работе [2], УНТ способны поглощать значительное количество лития, позволяющее запасать энергию в объемах, соответствующих 350-780 мА·ч/г.

В настоящей работе предпринята попытка создания нового экологически чистого углерод-углеродного аккумулятора с разностью потенциалов до 6 В, способного заменить батарею из пяти никель-кадмиевых (никель-металлогидридных) или трех свинцовых аккумуляторов. Аккумулятор может быть использован для стартерного запуска двигателей внутреннего сгорания, высокоомощных импульсных лазеров, портативных сварочных аппаратов, охранных устройств и т.п.

Результаты и обсуждение

В настоящей работе впервые делается попытка применения в качестве обоих электродов аккумулятора (анода и катода) пленок из наноструктурного углерода, синтезированных в лаборатории №67 ИПМ НАНУ [3]. В качестве электролита предложен ряд новых нетоксичных, стойких к окислению органических электролитов на основе хлоридзамещенных алкилсульфурилов с высокой полярностью. Теоретическая удельная

энергия такого аккумулятора составляет 1,1 кВт·ч/кг.

Электродные пленки из наноструктурного углерода получали методом пиролиза ацетилена (C_2H_2) в присутствии азота при атмосферном давлении и температуре 600-1200 °С.

За основу органического электролита брали сульфурилхлорид, стойкий к окислению до 5,5 В. Заменяя атомы хлора на различные алкильные группы, получали нетоксичные растворители с высокой полярностью и замечательной катодной и анодной стабильностью. Традиционные органические электролиты на основе этиленкарбоната, диметилкарбоната и др. окисляются при потенциалах 4,2-5,0 В отн. Li/Li^+ .

Изучены механизм и кинетика процессов, протекающих на электродах предложенного аккумулятора.

Установлено, что от степени дефектности и чистоты углеродных нанотрубок зависит скорость деградации органического электролита на обоих электродах аккумулятора.

Углерод-углеродный аккумулятор на нанотрубках принципиально отличается от литий-ионного. В литий-ионном аккумуляторе в оба электрода интеркалируются/деинтеркалируются только катионы лития. В разрабатываемом аккумуляторе в анод интеркалируются/ деинтеркалируются катионы лития, а в катод – анионы (перхлорат-, фторфосфат- и другие анионы). Концентрация электролита в этом аккумуляторе изменяется при заряде-разряде. В отличие от углерод-углеродного аккумулятора напряжение литий-ионного аккумулятора ограничено величиной 4,2-4,5 В из-за невозможности применения материала катода, который мог бы деинтеркалировать катионы лития при более высоких окислительных потенциалах без ускорения побочных реакций.

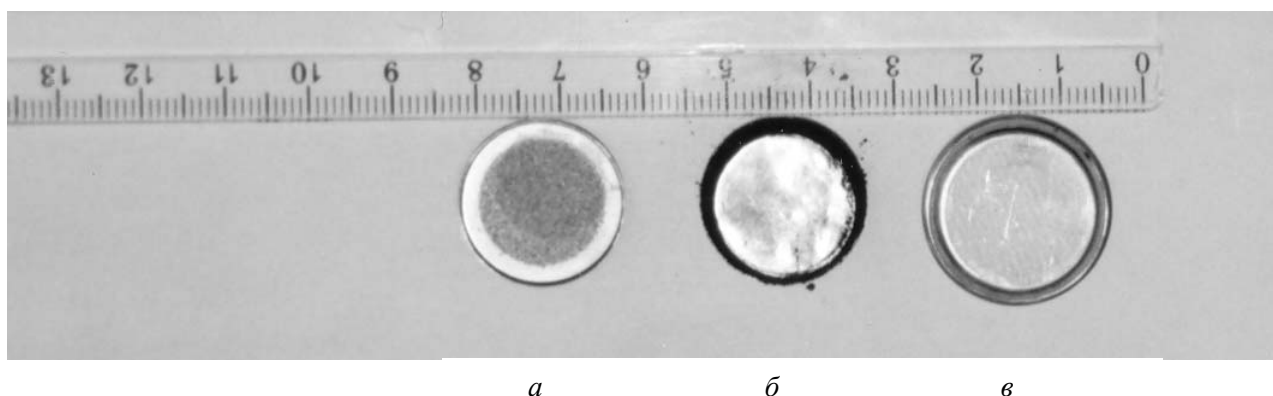
Установлено, что углерод-углеродный аккумулятор на нанотрубках имеет напряжение, которое зависит от типа аниона и концентрации электролита.

В [4] Tonhara Hidekazu занимался изучением процесса проникновения катиона лития в углеродные нанотрубки. Процесс интеркаляции аниона в углеродные нанотрубки ранее не изучался. Изучением интеркаляции анионов в графит занимались F.Beck, D.Billand, I.Besenhard, R.Santhanam и др. Из-за высокой окислительной способности аниона, который интеркалировался в графит, основной процесс сопровождался одновременным выделением

кислорода в водных растворах и разложением электролита в неводных.

Проведено длительное циклирование макета углерод-углеродного аккумулятора на нанотрубках в диапазоне напряжений 5,8-4,0 В без ухудшения электрических параметров.

Элементы конструкции аккумулятора рис. а и б и аккумулятор в сборе рис. в. приведены на рисунке ниже.



Выводы

1. Установлено, что в углеродные нанотрубки обратимо интеркалируются как катионы лития, так и анионы органического электролита.

2. Чем меньше дефектность углеродных нанотрубок, тем меньше доля побочных процессов, связанных с деградацией электролита на поверхности обоих электродов.

3. Показано, что при замене атомов хлора сульфурил хлорида на алкильные группы образуются нетоксичные растворители с высокой полярностью и высокой катодной и анодной стабильностью.

4. Показана принципиальная возможность изготовления аккумулятора нового поколения с разностью потенциалов до 6 В и большим сроком службы.

Литература

1. Iijima S., Nature (London), 1991, 354, 56.
2. Beguin Francois Mol. Cryst. and Liq. Cryst. Sci. And Technol. A-A, 2000, 340, P. 547-552.
3. Schur D.V., Tarasov B.P., Zaginaichenko S.Yu., Pishuk V.K., Veziroglu T.N., Scul'ga Yu.M., Dubovoi A.G., Anikina N.S., Pomytkin A.P., Zolotarevko A.D. The prospects for using of carbon nanomaterials as hydrogen storage systems // I.J. of Hydrogen Energy – 2002 - V. 27, No.10 - P. 1063-1069.
4. Hidekazu T. Применение многостенных нанотрубок из углерода в качестве материала для анодов литий-ионных аккумуляторов // Appl. Phys. – 2000 – 69, N1 – P. 33-37.