DOI: 10.17117/na.2016.01.01.504

Поступила (Received): 24.01.2016

<http://ucom.ru/doc/na.2016.01.01.504.pdf>

Смирнов К.С., Егоров А.М., Смирнов С.С., Негородов М.В. Метод изготовления катода литиевого источника тока

Smirnov K.S., Egorov A.M., Smirnov S.S., Nevorotov M.V.
A method of manufacturing a cathode of lithium current source

Предложен оригинальный метод изготовления катодов для литиевых источников тока, включающий механоактивацию активной массы и дающий существенные преимущества по разрядному потенциалу, емкости и стабильности

Ключевые слова: катод, метод, потенциал, литий

We proposed an original method for the manufacture of cathodes for lithium power sources, including mechanical activation of the active mass and gives major advantages over the bit potential, capacitance and stability

Key words: cathode, method, potential, lithium

Смирнов Константин Сергеевич

Кандидат технических наук, научный сотрудник
Национальный исследовательский университет
г. Москва, ул. Красноказарменная, 14

Smirnov Konstantin Sergeevich

Candidate of Technical Sciences, Science Colleague
National research university
Moscow, Krasnokazarmennaya st., 14

Егоров Алексей Михайлович

Аспирант
Национальный исследовательский университет
г. Москва, ул. Красноказарменная, 14

Egorov Alexey Mikhaylovich

Graduate
National research university
Moscow, Krasnokazarmennaya st., 14

Смирнов Сергей Сергеевич

Кандидат технических наук, старший научный сотрудник
Национальный исследовательский университет
г. Москва, ул. Красноказарменная, 14

Smirnov Sergey Sergeevich

Candidate of Technical Sciences, Senior Researcher
National research university
Moscow, Krasnokazarmennaya st., 14

Негородов Михаил Викторович

Студент
Национальный исследовательский университет
г. Москва, ул. Красноказарменная, 14

Negorodov Mikhail Viktorovich

Student
National research university
Moscow, Krasnokazarmennaya st., 14

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ.

С момента появления радиоэлектронной техники ее развитие шло по пути повышения эффективности и компактизации [1,с.6]. В настоящее время размеры логических плат, на которых организуются микроэлектронные схемы, уменьшились до таких значений, что уже практически все радиоэлектронные устройства могут изготавливаться в портативном исполнении. Однако степень их портативности и надежности, определяемая источниками электрической энергии, все еще не достаточно велика. Появление литиевых источников тока

изменило ситуацию в отношении ограничения некоторых параметров ХИТ, выявив перспективы значительного улучшения таких определяющих характеристик, как удельная энергия, срок службы, срок сохраняемости, температурный диапазон работы и многих других. Подавляющее большинство современных литиевых аккумуляторов выпускается в виде призматических, цилиндрических и дисковых элементов. Но современные тенденции в развитии радиоэлектронной техники требуют создания тонких аккумуляторов. В настоящее время также актуально создание полностью твердофазных литиевых аккумуляторов, обладающих такими уникальными свойствами, как большая энергоемкость, легкость, малые размеры, способность принимать любую форму. Катод такого ХИТ представляет собой смесь активного вещества с электропроводной добавкой и связующим в нанодисперсном состоянии. В качестве связующего катода и электролита в его порах используется твердополимерный электролит. В последнее время во многих лабораториях мира проводятся исследования, направленные на создание катодного материала на основе соединения литий-железо фосфата – LiFePO_4 . Большой интерес к этому электродному материалу обусловлен очевидными преимуществами перед наиболее широко применяемым LiCoO_2 : низкой стоимостью, более высокой удельной емкостью, безопасностью для окружающей среды, стабильностью в заряженном состоянии. Однако существенными недостатками LiFePO_4 являются низкие значения электронной и ионной проводимости, приводящие к заметному падению электрохимических характеристик при увеличении токов заряда и разряда, а также значительное падение емкости электродов при циклировании [1, с.14,2 с. 10].

В работе использован оригинальный метод изготовления электродов, включающий в себя механическую активацию активной массы в процессе пластического деформирования на аппаратуре высокого давления типа наковален Бриджмена. Изготовление твердофазных катодов включает в себя: перемешивание порошкообразного литий-металл фосфата с электропроводной добавкой, пропитку полученной массы раствором твердополимерного электролита в диметилацетамиде. Затем полученную смесь предварительно обрабатывали ультразвуком на установке УЗ-1 и высушивали в сушильном шкафу [4,с.648]. Полученную массу размалывали и наносили на поверхность токоотвода двумя способами. Первый, традиционный способ (ТС), заключается в напрессовке катодной массы на реакторную поверхность подложки электрода давлением 15 МПа. Второй способ позволяет вводить в процесс производства электродов дополнительную стадию воздействия на катодную массу: механоактивацию на аппаратуре высокого давления (МА). Готовую электродную массу размалывали и напрессовывали на токоотвод в специальной пресс-форме. Тестирование катодов проводили в специальных трех – электродных ячейках исполнения с использованием потенциостата «Solartron SI 1287 Electrochemical interface» в интервале потенциалов от 3,5 до 2,5В. Структурный анализ катодов проводили на растровом электронном микроскопе (РЭМ) JEOL JGM-7401F с холодной полевой эмиссией. Для проведения анализа исследуемые образцы приклеивали на

чашку Петри карбоновым клеем и помещали под микроскоп. Электронный микроанализ дополняли рентгеновским. Регистрация рентгеновского спектра производилась энергодисперсионным анализатором INCA с разрешением 129 эВ.

На рисунке 1 представлены электрохимические характеристики электродов, приготовленных традиционным способом и с использованием механоактивации. Они свидетельствуют о том, что использование МА дает существенные преимущества как по потенциалу разряда электрода так и по его удельной емкости. Ранее было показано, что выигрыш достигается благодаря лучшей гомогенизации и компактированию активной массы электрода.

Рис. 1. Зарядно-разрядные характеристики электрода на основе LiFePO_4
1 – с использованием МА; 2 – ТС

Полученные результаты электрохимических согласуются с данными структурных исследований катодов. Полученные данные рентгеновского микроанализа по распределению железа и углерода на поверхности электродов свидетельствуют о том, что использование МА дает возможность существенно повысить равномерность распределения компонентов активной массы в структуре катода. Так в электроде, подвергнутом МА, максимальное отклонение содержания железа от среднего значения по электроду составило 4.2 %, а углерода – 12.1 %. Напротив электрод, изготовленный традиционным способом, не удалось гомогенизировать в достаточной степени: отклонения от среднего значения составляет 22.6 % для железа и 35.3 % для углерода. Таким образом, в результате исследования влияния МА на характеристики твердофазного катода установлено, что такого рода обработка приводит к более высокой равномерности распределения компонентов в конечной структуре электрода и улучшению его электрохимических характеристик.

Проведенные ресурсные испытания показали, что твердофазные катоды на основе литий-железо фосфата, приготовленные с использованием МА, обратимо циклируются при плотностях тока 0.01–0.15 мА/см². Потеря емкости за 120 циклов заряда-разряда составила 0.05 % за цикл. Сопоставление полученных результатов с литературными данными показало, что разработанные электроды по удельной емкости не уступают, а по стабильности превосходят известные зарубежные и отечественные аналоги [4,с.649].

Список используемых источников:

1. Кулова Т.Л. Новые электродные материалы для литий-ионных аккумуляторов (обзор) // Электрохимия. 2013. Т. 49. № 1. С. 3-27.
2. Пуцылов И.А, Смирнов К.С., Егоров А.М., Смирнов С.Е. Перспективные электродные материалы литиевых источников тока. М.: Компания Спутник+, 2015. 88 с.
3. Смирнов К.С. Жорин В.А., Смирнов С.Е. Исследование свойств катодных материалов на основе литий-железо фосфата // Перспективные материалы. 2014. № 4. С. 13-17.
4. Смирнов К.С., Яштулов Н.А., Жорин В.А. Влияние механоактивации на характеристики электродов на основе литий-железо фосфата // Журнал прикладной химии. 2013. Т.86. № 4. С. 647-649.

© 2016, Смирнов К.С., Егоров А.М., Смирнов С.С.,
Негородов М.В.

Метод изготовления катода литиевого источника
тока

© 2016, Smirnov K.S., Egorov A.M., Smirnov S.S.,
Nevorotov M.V.

A method of manufacturing a cathode of lithium
current source