

КИНЕТИЧЕСКИЕ И ТРАНСПОРТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭЛЕКТРОДОВ И ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Чудинов Е.А., Ткачук С.А., Шишко В.С., Кедринский И.А., Бахвалов В.Г.,
Кокорин А.Н.

ФГБОУ ВПО «Сибирский государственный технологический университет», Красноярск, Россия
(660049, г. Красноярск, пр. Мира, 82), five_project@mail.ru

В работе приведены данные по исследованию транспортных характеристик композиционных электродных материалов. Показано, что коэффициент диффузии ионов лития, а также электронная проводимость композиционных электродов зависит от их состава и способа изготовления. На основе новых композиционных материалов изготовлены и испытаны образцы литий-ионного аккумулятора с твердым полимерным электролитом. Показано, что данные аккумуляторы могут многократно циклироваться с емкостью, соизмеримой с жидкими электролитами. Удельные характеристики аккумуляторов зависят от соотношения активных масс электродов, которое должно соответствовать $m_k:m_a = 3:1$, что доказано экспериментально. Электрохимические характеристики электродов зависят от их плотности, толщины, режима сушки, предварительной обработки исходных материалов.

Ключевые слова: кинетика, отрицательный электрод, литий-ионный аккумулятор.

KINETIC AND TRANSPORT CHARACTERISTICS OF ELECTRODES AND ELECTROLYTES

Chudinov E.A., Tkachuk S.A., Shishko V.S., Kedrinsky I.A., Bahvalov V.G., Kokorin A.N.

Siberian state technological university, Krasnoyarsk Krasnoyarsk Russia (660049, Krasnoyarsk, avenue of
Mira, 82) five_project@mail.ru

The data of study of the composite electrode materials transporting characteristics are given in the work. The coefficient of lithium ions diffusion and the electronic conductivity composite electrodes are stated to be dependent on their composition and way of production. The samples of lithium-ion battery with the solid polymeric electrolyte are produced and tested on the basis of the new composite materials. It is shown that given accumulators are inclined to multiple cycling, having the capacity comparable with the fluid electrolytes. Specific characteristics of the accumulators depend on the ratio of the electrodes active masses that should follow $m_k:m_a = 3:1$, proved experimentally. Electric chemical characteristics of the electrodes depend on their density, depth, drying regime, raw materials pretreatment.

Key words: kinetics, electrode, lithium-ion battery.

Введение

Стандартный положительный электрод (далее – «катод») современного литий-ионного аккумулятора представляет собой пластину, напрессованную на алюминиевую фольгу (токосъёмник), состоящую из активного вещества (кобальтат лития или ортофосфат литий железа), токопроводящей добавки, обеспечивающей электронную проводимость электрода (как правило – сажи) и связующего (Ф2МЕ). Пластина электрода представляет собой пористое тело с пористостью 50–80%. Открытые поры (поры, имеющие выход на наружную, противоположную токосъёму поверхность) в процессе изготовления изделия заполняются жидким электролитом с проводимостью порядка $10^{-3} - 10^{-5}$ См/см, который обеспечивает ту же величину общей проводимости электродной пластины.

При работе электрода (допустим, в ходе заряда аккумулятора) через электрод протекают два потока заряженных частиц. В результате электрохимической реакции окисления активного материала электрода на границах раздела фаз «металлический блокирующий электрод – твердый электролит - металлический блокирующий электрод» возникнет объемный заряд, который вносит свой вклад в ошибку разделения ионной и электронной проводимости. Кроме того, на достоверность измерений оказывают влияние частотная зависимость проводимости и время измерения.

Основу механизма функционирования литий-ионного аккумулятора (ЛИА) [1-10] составляет перенос зарядов, ионов и электронов. От эффективности осуществления этого процесса, в частности от скорости движения зарядов, зависят характеристики ЛИА. Поскольку мерой скорости движения зарядов является проводимость, то понимание процессов проводимости в ЛИА является ключевой проблемой явлений, как определяющих работу ЛИА в целом, так и задающих пути совершенствования характеристик ЛИА. Выделяют ионную и электронную проводимость. Совершенствование ёмкости современных ЛИА может быть достигнуто повышением электронной проводимости и диффузионной способности ионов в анодных и катодных материалах. Представленная ниже в таблице 1 полная сводка внутренних сопротивлений ячейки аккумулятора даёт понимание сложности процессов, имеющих место в ЛИА.

Таблица 1 - Внутреннее сопротивление ячейки [9]

Тип сопротивления	Внутреннее сопротивление ячейки (R_i = ионное сопротивление + электронное сопротивление + граничное (межфазное) сопротивление)
Ионное	• Электродные (катодная и анодная) частицы
	• Электролит
Электронное	• Электродные (катодная и анодная) частицы
	• Проводящие добавки
	• Просачивания добавок в электроде
	• Токоподводы и токосъёмы
	• Электрические сигналы
Граничное (межфазное)	• Между электролитом и электродами
	• Между частицами электрода и проводящей добавкой
	• Между электродом и токосъёмом
	• Между проводящей добавкой и токосъёмом

В настоящей работе мы остановимся на двух компонентах внутреннего сопротивления, а именно на ионной и электронной проводимости. Отметим сразу, что в случае ионного сопротивления подвижность ионов, ионная проводимость и коэффициент диффузии ионов - связанные свойства, в частности два последних процесса связаны

уравнением $\sigma = (9q_i^2 c_i / k_B T) D_i$, где σ – ионная проводимость, q_i – заряд частицы, c_i – концентрация частиц в фазе, k_B – постоянная Больцмана, T – температура, D_i – коэффициент диффузии i -й частицы. Целью исследования является установление характеристик влияния условий синтеза катодных материалов на величины ионной и электронной проводимости, имеющих место в электродах, изготовленных из этих материалов.

Загрязнение окружающей среды и проблемы здоровья человека, вызванные выхлопными газами автомобильных двигателей внутреннего сгорания, побуждают общественные и правительственные организации предпринимать соответствующие действия для появления автомобилей, использующих альтернативные источники энергии. Поэтому стратегически важной целью является создание аккумуляторов, пригодных для использования в качестве источника энергии в гибридных автомобилях и электромобилях [1; 3-8] и в других устройствах.

Материалы и методы их исследования

Для приготовления электродной массы навеску порошка исследуемого материала в 0,3 г смешивали с раствором фторопласта Фп-2МЕ в N-метилпирролидоне, перемешивали стеклянной палочкой и обрабатывали на ультразвуковом диспергаторе (УЗДН-А) в течение 10 мин в режиме «интенсивность излучения» и «синхронизация» до образования однородной пасты. Конечное соотношение компонентов становилось 85/5/10% по массе в пересчёте на сухие компоненты. Полученную пасту наносили на поверхность коллектора тока.

В качестве коллектора тока использовали фольгу из алюминия толщиной 250 мкм и площадью поверхности 2 см². Заготовки рабочих электродов загружали в холодный сушильный шкаф (марки SPT-200), поднимали температуру до 120 °С и сушили в течение 12 часов. Готовые электроды охлаждали в эксикаторе над слоем Р₂О₅ и помещали на хранение в заранее подготовленный для работы перчаточный бокс с влажностью атмосферы менее 100 ppm (контроль влагомером «Байкал-3»).

Техника измерения ионной и электронной проводимости. Измерения проводили на мосту переменного тока Р577 по 1-3 различным схемам замещения при постоянном и переменном токе. Измеряли значения сопротивления R при постоянном и переменном токе, из которых рассчитывалась удельная проводимость σ (См/см).

Электрохимический импеданс. Измерения проводили на мосту переменного тока Р-5021 в комплекте с нуль-индикатором Ф-582 и генератором сигналов ГЗ-36 (или на мосту Р-568 в комплекте с Ф-550 и ГЗ-106). Противоелектродом служила платина. Импедансные измерения осуществляли в области частот от 2 до 200 кГц, амплитуда переменного

напряжения составляла 1-3 мВ.

Результаты исследования и их обсуждение

При пропускании постоянного тока через твердый образец движение носителей происходит одновременно и при повышении температуры изменяется электронная проводимость (σ_e). Если, например, носителями зарядов являются катионы, причем инжекция ионов из анода отсутствует, то, очевидно, по мере электролиза их концентрация в прианодной части уменьшается, и здесь возникает объемный заряд. Поле этого заряда противодействует электролизу, так что создается встречное движение ионов. Кроме того, должно наблюдаться встречное движение и за счет диффузии, поскольку при электролизе должен создаваться градиент концентрации катионов. Поэтому при пропускании постоянного тока проводимость уменьшается и остается лишь электронная составляющая.

Воздействие переменного тока стимулирует движение ионов и электронов, поэтому можно измерить сумму ионной и электронной проводимости (σ_{i+e}). Разность σ_{i+e} и σ_e определяет долю ионной проводимости в образце. Таким образом, разделение ионной и электронной составляющих проводимости можно осуществить при измерении сопротивления материалов на постоянном и переменном токе.

Данные экспериментов показывают, что методом электрохимического импеданса получаются более достоверные данные, соизмеримые с литературными данными. На рисунке 1 представлен типичный годограф катодного материала LiCoO_2 при 20°C , расчет из которого дает значения для ионной проводимости $\sigma_{\text{Li}^+} = 3,04 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/\text{с}$, а для электронной $\sigma_e = 3,71 \cdot 10^{-5} \text{ См/см}$.

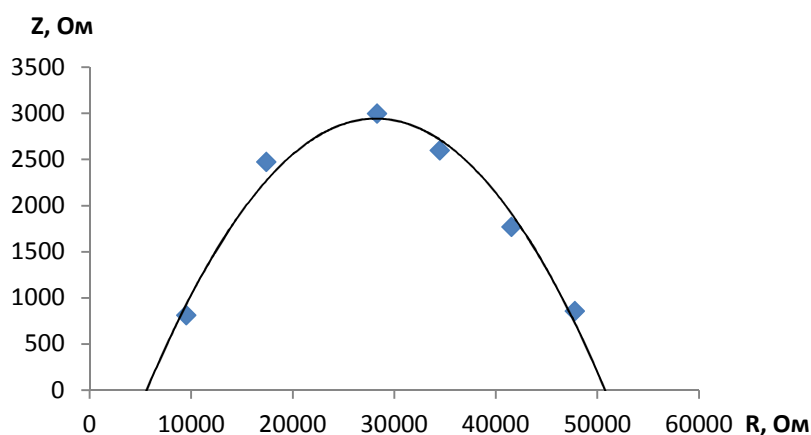


Рисунок 1 – Годограф катодного материала LiCoO_2 при 20°C
в интервале частот от 0,06 до 200 кГц ($d=100 \text{ мкм}$)

Анализ литературных данных по достоверности результатов измерений проводимостей лучше всего характеризуется следующей цитатой: «Критическая проблема, стоящая перед экспериментами, выполняемыми для того, чтобы сделать коэффициенты

диффузии на заказ, состоит в том, что измеряемые величины очень широко зависят от условий эксперимента, измеряющей или моделирующей техники и методики изготовления электрода» [2].

Таблица 2 - Значения проводимости композита LiCoO₂:БНКС-28АМН зависимости от способа измерения и расчета (ЭХИ - электрохимический импеданс, КДМ – кондуктометрия)

Способ измерения	Способ расчета	σ_e , См/см	σ_i , См/см	D_i , см ² /с	ΔD_i по [10]
ЭХИ	$\sigma_i / (\sigma_i + \sigma_e)$	$7,9 \cdot 10^{-3}$	$9,5 \cdot 10^{-4}$	$9,5 \cdot 10^{-5}$	$10^{-7} - 10^{-11}$
КДМ	$\sigma_i = \sigma_{i+e} - \sigma_e$	$2,9 \cdot 10^{-4}$	$6,7 \cdot 10^{-5}$	$6,7 \cdot 10^{-6}$	-
КДМ	$\sigma_i / (\sigma_i + \sigma_e)$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$3,0 \cdot 10^{-7}$	$3,0 \cdot 10^{-8}$	-

Таблица 3 - Ранжировка результатов относительно коэффициента диффузии, D_i .

№ п/п	Образец (модификация, режим обработки)	$D_i \cdot 10^{-6}$, см ² /с	$\sigma_e \cdot 10^{-7}$, См/см
1	LiCo _x Ni _y Mn _z O ₂ (22-см)	0.1	40
2	LiCo _x Ni _y Mn _z O ₂ (15 CM)	0.2	8,3
3	LiCo _x Ni _y Mn _z O ₂ (21-см)	0.5	7,1
4	LiMn ₂ O ₄ (холостая для FM-15)	0.5	37
5	LiMn ₂ O ₄ (холостая для FM-12)	0.5	37
6	LiMn ₂ O ₄ , (холостая для FM-13)	0.6	190
7	LiCo _x Ni _y Mn _z O ₂ (24-см)	0.7	20
8	LiCo _x Ni _y Mn _z O ₂ (23-см)	0.8	90
9	LiCo _x Ni _y Mn _z O ₂ (20 CM)	1	4,5
10	LiMn ₂ O ₄ и LiFePO ₄ (FM 6)	1.7	150
11	LiMn ₂ O ₄ и LiFePO ₄ (FM 12)	8	660
12	LiFePO ₄ холостая для FM-13	11	1700
13	LiMn ₂ O ₄ и LiFePO ₄ (FM 16)	12	620
14	LiMn ₂ O ₄ (FM)	12	1500
15	LiMn ₂ O ₄ и LiFePO ₄ (FM 17)	13	700
16	LiMn ₂ O ₄ и LiFePO ₄ (FMLiFePO ₄)	13	1900
17	LiMn ₂ O ₄ и LiFePO ₄ (FM 4)	18	2600
18	LiMn ₂ O ₄ и LiFePO ₄ (FM 10)	21	1600
19	LiMn ₂ O ₄ и LiFePO ₄ (FM 13)	24	3900
20	LiMn ₂ O ₄ и LiFePO ₄ (FM 14)	28	2600
21	LiMn ₂ O ₄ и LiFePO ₄ (FM 15)	28	2700
22	LiFePO ₄ (холостая для FM-15)	32	1900
23	LiFePO ₄ (холостая для FM-14)	39	1600
24	LiFePO ₄ (холостая для FM-12)	49	4300
25	LiMn ₂ O ₄ и LiFePO ₄ (FM 11)	120	1400
26	LiCoO ₂	304	371

Анализ проведенных нами исследований также показал, что измеряемые и вычисленные значения ионной и электронной проводимости зависят от способа измерения и методики вычисления величин, как это видно из таблицы 2.

Основные измерения были выполнены кондуктометрическим методом. Полученные значения для всех образцов были ранжированы в таблице 3 относительно коэффициента диффузии. Поведение анализа взаимосвязи электронной проводимости и коэффициента

диффузии показало, что для всех исследованных образцов данная зависимость носит практически линейный характер с коэффициентом корреляции 0,73.

В отдельных экспериментах была измерена температурная зависимость проводимости. На рисунках 2 и 3 представлены зависимости электронной проводимости от обратной температуры в интервале от 50 до 120 °С и ионной проводимости в интервале от 25 до 120 °С. Расчет энергии активации электронной проводимости для низкой температуры дает величину 2514,1, а для высокой 2265,7 Дж/моль.

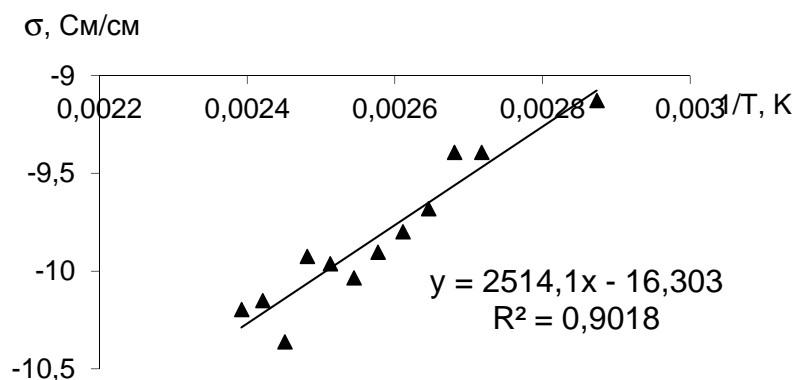


Рисунок 2 - Зависимость электронной проводимости LiFePO_4 (хол для FM12, позиция 5 таблицы 3) от обратной температуры в интервале от 50 до 120 °С

Представленные в таблице 2 материалы можно разделить на 2 группы: первая - это двойные оксиды (смесь) LiMn_2O_4 и LiFePO_4 (маркировка FM), а вторая - это тройные оксиды (смесь) $\text{LiCo}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ (маркировка FM). Различие образцов одной маркировки заключается в различных режимах синтеза и условий активации, которые в данной работе не приводятся, так как являются объектом авторского права, и будут опубликованы в следующих работах.

Использование полимерного электролита предоставит возможность создавать очень тонкие элементы с большой рабочей поверхностью электродов в единице объёмов, т.е. позволит увеличить удельные характеристики аккумулятора [2]. Таким образом, при одинаковой удельной плотности, литий-полимерные батареи оптимальной формы могут хранить на 22% больше энергии, чем аналогичные литий-ионные. Это достигается за счет заполнения «мертвых» объёмов в углах отсека, которые остались бы неиспользованными в случае применения цилиндрической батареи. Кроме этих очевидных преимуществ, литий-полимерные элементы являются экологически безопасными и более легкими, за счет отсутствия внешнего металлического корпуса.

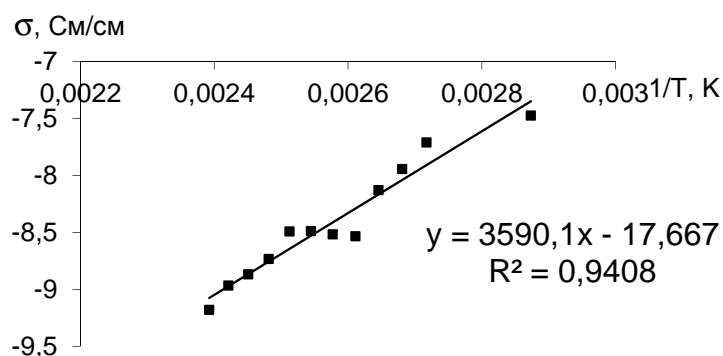


Рисунок 3 - Зависимость ионной проводимости LiFePO_4 (хол для FM12, позиция 15 таблицы 3) от обратной температуры в интервале от 50 до 120 °С

В качестве гель-полимерного электролита литий-полимерного аккумулятора нами был выбран бутилнитрильный стирольный каучук (БНКС) марки 28АНН + 1 М LiBF_4 ПК.

Применение этого электролита позволяет решить две проблемы: повысить ионную проводимость и избавиться от связующего, так как БНКС, на основе которого изготавливают этот электролит, обладает высокими адгезионными и прочностными характеристиками.

В таблице 4 представлены данные первого цикла гальваностатического (потенциостатического) заряда – разряда в зависимости от соотношения масс электродов. Из данной таблицы видно, что наиболее высокими показателями обладают аккумуляторы при соотношении масс электродов m_k/m_a от 3 до 3,5, но, так как избыток катода скажется в целом на массогабаритных характеристиках аккумулятора, более подходящим будет соотношение масс электродов 3:1.

Таблица 4 - Электрохимические характеристики ЛИА с гелеполимерным электролитом в зависимости от соотношения активных масс электродов, 1 цикл.

Соотношение масс m_k/m_a	Характеристики ЛИА		
	Q, мАч		$E_{\text{ср.разр}}$, В
	заряд	разряд	
1,501	120,5	79,54	3,37
2,031	119,94	80,91	3,41
2,493	126,17	98,13	3,40
3,085	131,56	117,15	3,42
3,503	135,14	121,78	3,45
4,097	129,74	119,67	3,44

Заключение

1. Показано, что транспортные характеристики исследуемых катодных материалов зависят от их состава, свойств, толщины, размера частиц, способа измерения.

2. Изготовлены и испытаны образцы литий-ионного аккумулятора с твердым электролитом. Показано, что они могут многократно циклироваться с емкостью, соизмеримой с жидкими электролитами.
3. Показано, что наиболее высокими удельными электрохимическими характеристиками обладают аккумуляторы с соотношением активных масс электродов $m_k:m_a = 3:1$.
4. Электрохимические характеристики электродов зависят от их плотности и толщины.

Работа выполнена в рамках госбюджетной темы № з/р 01201059376 при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 11-03-12094).

Список литературы

1. Анализ мирового и российского рынка литиевых источников тока и перспективы развития / сост. Н.Е. Смольская. – М. : Институт промышленного развития, 1995. – 63 с.
2. Багоцкий В.С. Проблемы в области литиевых источников тока / В.С. Багоцкий, А.М. Скундин // Электрохимия. – 1995. - Т. 31. - № 4. – С. 340-348.
3. Кедринский И.А. Литиевые источники тока / И.А. Кедринский, В.Е., Дмитренко, И.И. Грудянов. - М. : Энергоиздат, 1992. - 240 с.
4. Комаров В.Г. Экология и автомобиль / В.Г. Комаров, С.Ю. Шугуров // Экология и промышленность России. – 1996. - С. 36-41.
5. Ксенович И.П. Электромобиль: состояние и приоритетные направления развития / И.П. Ксенович [и др.] // Приводная техника: Машиностроение. – 1988. - № 8/9. – С. 5-22.
6. Морозов А.А. Экологический чистый и электромобильный транспорт. Перспективы внедрения // Рынок СНГ. Автомобили и транспорт. – 1998. - № 1. – С. 58-59.
7. Огородников А.А. Разработка и исследование литиевого аккумулятора с полимерным электролитом : дис. ... канд. техн. наук : 02.00.05. - М. : Московский энергетический институт (техн. ун-т), 2004. – 145 с.
8. Содатенко В.А. Ожидаемые перемены на рынке перезаряжаемых источников тока и направление перестройки мировых производственных структур // Тез. докл. I конференции Международной ассоциации «Интербат», Киев. – 1997. - С. 91-99.
9. Linden D. Handbook of Batteries. - 3rd edition // McGraw-Hill. – 2002. – P. 1.3–3.24.
10. Park M. A review of conduction phenomena in Li-ion batteries / M. Park, X. Zhang, M. Chung, G.B. Less. A. M. Sastry. // J. Power Sources. – 2010. - № 195. - P. 7904–7929.

Рецензенты:

Патрушева Т.Н., д.т.н., профессор, профессор кафедры приборостроения и наноэлектроники Сибирского федерального университета, г. Красноярск.

Пантелеев В.И., д.т.н., профессор, зав. кафедрой электротехнических комплексов и систем Политехнического института Сибирского федерального университета, г. Красноярск.