

УДК 541.546

А.В. ТРОНЬ, аспирант,

А.В. НОСЕНКО, канд. техн. наук, ХТКС, ГВУЗ “УГХТУ”,

г. Днепропетровск,

Е.М. ШЕМБЕЛЬ, докт. хим. наук, ГВУЗ “УГХТУ”,

г. Днепропетровск; Enerize Corporation, Ft.Lauderdale, Fl, USA

ПОЛУЭЛЕМЕНТ ЭЛЕКТРОДНЫЙ МАТЕРИАЛ/ТВЕРДЫЙ ЭЛЕКТРОЛИТ ДЛЯ ПЕРЕЗАРЯЖАЕМЫХ ЛИТИЕВЫХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА

Досліджена можливість використання твердих неорганічних електролітів у контакті з електродними матеріалами (терморасширенный графіт, алюміній, диоксид марганцю, літій марганцева шпінель) в літєвих джерелах струму. Використовування системи електродний матеріал/твердий електроліт дозволяє запобігти короткого замикання між електродним матеріалом і літєвим анодом в процесі циклування джерела струму. Проведені дослідження і випробування, експериментальних зразків літєвих джерел струму на основі твердого неорганічного електроліту, що розробляється. На основі проведених досліджень виготовлені напівелементи електродний матеріал/твердий електроліт, який можна використовувати у виробництві літєвих джерел струму, що перезаряджаються.

Possibility of the use of solid inorganic electrolytes in touch with electrode materials (thermo expanded graphite, aluminium, manganese dioxide, lithium manganese spinel) in the lithium power sources is explored. The use of the system allows an electrode material/solid electrolyte to prevent short circuit between an electrode materials and lithium anode in the process of cycling power source. Researches and tests are conducted, experimental standards of lithium power sources on the basis of the developed solid inorganic electrolyte. On the basis of the conducted researches the solid glassy electrolyte/electrode materials half cell which it is possible to use in production of the rechargeable lithium power sources.

Введение. Литиевые и литий-ионные источники тока нашли широкое применение в различных электронных устройствах благодаря высокой

удельной энергоемкости, низкому саморазряду т.е., хорошей сохранности, широкому температурному интервалу эксплуатации, стабильному напряжению разряда.

На пути создания перезаряжаемых литиевых источников тока с анодом на основе металлического лития исследователи сталкиваются с рядом проблемами, в частности: возможность циклирование литиевого электрода без образования дендритов и эффективное циклирование положительного электрода.

В научной литературе отмечено, что электродные материалы (терморасширенный графит (TRG), алюминий (Al), диоксид марганца (MnO_2) и литий марганцевая шпинель ($LiMn_2O_4$)) могут обратимо циклироваться в контакте с твердыми неорганическими электролитами, разработанными авторами данной публикации [1 – 3]. Можно отметить, что система твердый неорганический электролит / электродный материал является перспективной для перезаряжаемых источников тока.

Как известно, при перезаряде литиевого электрода образуется рыхлый осадок лития с кристаллами (дендритами), что приводит к короткому замыканию или как результата может приводить к взрыву аккумулятора [4, 5]. В литий-ионных аккумуляторах проблемой является перезаряд, при котором возможно осаждение лития на углеродом аноде. Это также существенно снижает безопасность литий-ионных аккумуляторов.

Полимерные электролиты способны частично заблокировать рост дендритов лития благодаря низкой пористости и особенностям контакта на границы раздела литий/полимерный электролит. Однако нет полной гарантии блокировки роста дендритов лития при использовании полимерного электролита.

Проблему дендритообразования и короткого замыкания при циклировании можно решить, заменив жидкие и/или полимерные электролиты на твердые неорганические электролиты [6 – 8] для перезаряжаемых литиевых и литий-ионных источников тока.

На наш взгляд, использование твердых стекловидных электролитов перспективно вследствие:

- изотропности свойств во всех кристаллографических направлениях;
- простоты оптимизации технологических, электрических и электрохимических свойств при изменении химического состава; высокой технологичности; возможности формирования пленок;

– отсутствия характерной для поликристаллических твердых тел неопределенности, связанной с наличием границ зерен;

– при нагревании системы со структурой стекла не плавятся как кристаллы, а постепенно размягчаются и отвердевают обратимо, будучи разогретыми, до расплавленного состояния;

– любой материал одного и того же химического состава принципиально можно получить в кристаллическом и в аморфном виде. При этом его структура будет определяться скоростью охлаждения расплава.

В научно-исследовательской лаборатории химических источников тока (НИЛХит) ГВУЗ “Украинского государственного химико-технологического университета” на протяжении последних 8 лет разрабатывали твердые неорганических электролиты на основе стеклообразующих систем $\text{Li}_2\text{O-Li}_2\text{SO}_4\text{-B}_2\text{O}_3$, $\text{Li}_2\text{O-Li}_2\text{WO}_4\text{-B}_2\text{O}_3$, $\text{Li}_2\text{O-LiF-P}_2\text{O}_5$.

При разработке твердых электролитов изучали и оптимизировали комплекс их физико-химических свойств:

1. Химические: Стабильность в контакте с электродными материалами и конструкционными материалами.

2. Технологические: Низкая кристаллизационная способность; высокая смачивающая способность расплава стекол; совместимость по тепловому расширению с конструкционными и электродными материалами.

3. Электрические: Высокая ионная и низкая электронная электропроводность.

4. Электрохимические: Электрохимическая стабильность в широком интервале; низкое сопротивление границы электрод/электролит.

В мировой практике широко используют два метода нанесения твердых электролитов: прессование и вакуумное напыление. Каждый из этих методов характеризуется рядом существенных недостатков, что обусловило необходимость поиска и разработки, новых более рациональных методов. Оба эти метода обуславливают специфику подхода к изготовлению твердоэлектролитных ячеек.

В наших исследованиях особое внимание уделялось разработке относительно простых способов изготовления электрохимических ячеек с твердыми электролитами, в частности, основанных на использовании элементов стекольной технологии.

Целью данной работы является разработка способа изготовления и исследование электрохимических свойств полуэлементов твердый электро-

лит/электродный материал.

Методика экспериментальных исследований. Электрохимические свойства полуэлемент твердый электролит/электродный материал были исследованы методами импедансной спектроскопии, циклической вольтамперометрией и гальваностатическим циклированием. В качестве образцов элементов использовались дисковые элементы габаритах 2325. Исследовались следующие электрохимические системы: Li-ТЭЛ/TRG, Li-ТЭЛ/Al, Li-ТЭЛ/MnO₂ и Li-ТЭЛ/LiMn₂O₄ аккумуляторов в габаритах 2325.

Толщина пленки твердого неорганического электролита на основе системы Li₂O-LiF-P₂O₅ составляла примерно 20 мкм. Между полуэлементами электродный материал/твердый электролит и литиевым электродом помещали тонкий слой жидкого неводного электролита.

Результаты экспериментов и их обсуждение. При разработке твердых электролитов для применения в литиевых ХИТ исследователи в основном учитывают лишь электрические и электрохимические свойства самого твердого электролита. В тоже время возможность использования твердых электролитов в литиевых источниках тока определяется не только их свойствами, но также особенностями технологии получения системы твердый электролит/электрод. Технологическим свойствам твердых электролитов не уделяется достойное внимания, в то время, как эти свойства существенно влияют на электрические характеристики твердотельной батареи в целом.

В нашей работе мы рассматривали свойства твердых электролитов с точки зрения особенностей технологий, которые используются для изготовления на их основе литиевого источника тока.

Разработанный нами стекловидный твердый электролит на основе системы Li₂O-LiF-P₂O₅ характеризуется:

- высокой технологичностью, т.е. совокупностью свойств в жидком и твердом состоянии, определяющих возможность осуществления необходимых операций при изготовлении электрохимических ячеек различными способами;

- совместимостью по тепловому расширению с традиционными конструкционными материалами;

- высокой проводимостью по ионам лития (при 24 °С $3,184 \cdot 10^{-7}$ См·см⁻¹);

- термохимической стабильностью в контакте с электродными материалами;

– электрохимической стабильностью в рабочем интервале потенциалов 0,0 – 4,5 В, что важно с точки зрения удовлетворительного циклирования прототипов литиевых источников тока.

В наших работах было показано, что полуэлементы: твердый электролит/электродный материал (TRG, Al, MnO_2 или LiMn_2O_4), изготовленные с использованием оригинальной технологии нанесения твердых электролитов, могут эффективно циклироваться в лабораторных образцах литиевых и литий-ионных аккумуляторов.

На рис. 1 представлены разрядно/зарядные кривые лабораторного образца ХИТ (Li -ТЭЛ/ MnO_2) в габаритах 2325. Характер кривых свидетельствует о достаточно высокой первичной и обратимой емкости в пересчете на единицу массы катода. Полуэлементы ТЭЛ/ MnO_2 способны эффективно циклироваться при плотности тока разряда 200 мкА/см^2 .

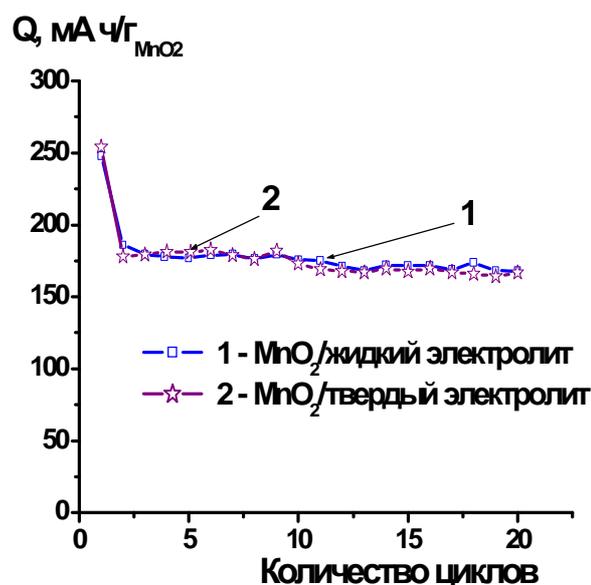


Рис. 1. Зависимость удельной разрядной емкости ХИТ Li / жидкий электролит (1M LiClO_4 ПК ДОЛ) – твердый электролит ($\text{Li}_2\text{O-LiF-P}_2\text{O}_5$) / MnO_2 в габаритах 2325 от номера цикла.

Плотность тока заряда/разряда $100 \text{ мкА}\cdot\text{см}^{-2}$. Интервал циклирования 2,0...3,65 В.

На рис. 2 представлены разрядно/зарядные кривые лабораторного образца ХИТ (Li -ТЭЛ/ LiMn_2O_4) в габаритах 2325. Нами было показано, что полуэлементы ТЭЛ/ LiMn_2O_4 способны эффективно циклироваться при плотности тока разряда 1С.

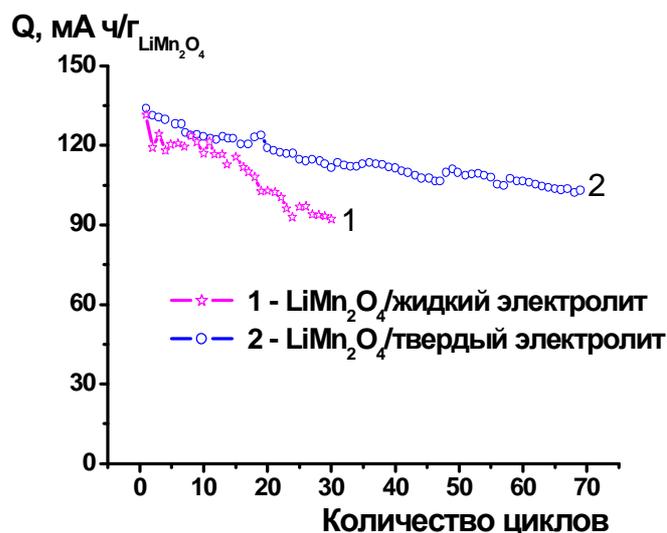


Рис. 2. Зависимость удельной разрядной емкости ХИТ Li/жидкий электролит (1M LiClO₄ ЭК ДМК) – твердый электролит (Li₂O-LiF-P₂O₅)/LiMn₂O₄ в габаритах 2325 от номера цикла. Плотность тока разряда 100 мкА·см⁻², заряда 25 мкА·см⁻².

Интервал циклирования 3,0...4,5 В.

Выводы. Таким образом, в ходе поведения научно-исследовательских работ по тематике твердых неорганических электролитов на основе системы Li₂O-LiF-P₂O₅ были получены следующие результаты:

1. Проведен комплекс исследований, в результате которых разработан твердый стекловидный неорганический электролит, перспективный для использования в перезаряжаемых литиевых и литий ионных источниках тока.

2. Предложен простой и эффективный технологический способ изготовления 2-х и 3-х слойных электрохимических ячеек с твердым электролитом. Разработанный способ обеспечивает получение пленок твердого электролита толщиной от 20 до 250 мкм на различных подложках.

3. Установлена возможность эффективного циклирования при комнатной температуре лабораторных образцов литиевых ХИТ с электродами на основе диоксида марганца, алюминия, графита, литий марганцевой шпинели и разработанного твердого стекловидного электролита на основе системы Li₂O-LiF-P₂O₅.

Работы продолжаются в направлении оптимизации характеристик перезаряжаемых литиевых и литий-ионных источников тока с твердыми неорганическими электролитами.

Список литературы: 1. *Кваша А.М.* Твердый стекловидный неорганический электролит для перезаряжаемых литиевых химических источников тока: Дис...канд. техн. наук: 05.17.03. – Днепро-

петровск, 2004. – 147 с. **2.** *А.В. Тронь, А.В. Носенко, Е.М. Шембель.* Полуэлемент MnO_2 /твердый электролит для перезаряжаемых литиевых источников тока. // Вопросы химии и химической технологии (в печати). **3.** *E. Shembel, A. Kvasha, A. Nosenko, Y. Pustovalov, P. Novak.* Half – cells based on solid vitreous electrolyte and thermo expanded graphite // 6-th Int. conf. АВА – 2005 “Advanced Batteries and accumulators”, Brno, Czech Republic. – 2005. – P. 115 – 117. **4.** *Багоцкий В.С., Скундин А.М.* Проблемы в области литиевых источников тока. // Электрохимия. – М.: МАИК “Наука”, 1995. – Т. 31, № 4. – 342 – 349 с. **5.** *И.А. Кедринский, В.Е. Дмитренко, Ю.М. Поваров, И.И. Грудянов.* Химические источники тока с литиевым электродом. // Красноярск: Издательство Красноярского университета, 1983. – 247 с. **6.** Стеклообразный неорганический твердый электролит и способ его получения. *Шембель Е.М., Носенко А.В., Кваша А.М., Новак П.Я.* Пат. Украина № 67973 Украина Пат. 67973 Solid Inorganic Glassy Electrolyte and Method of Production Thereof. *E. Shembel, A. Nosenko, A. Kvasha, P. Novak.* PCT Patent Application Filed 07/19/04. PCT No. 000054. WO 2005/011032) U.S. Patent Application Serial Number 10/897,134. **7.** Solid-state batteries: materials design and optimization / Под ред. *Julien C. и Nazri G.A.* – Kluwer Academic publishers, 1994. – 625 с. **8.** *Duklot M., Souquet J.L.* Glassy materials for lithium batteries: electrochemical properties and devices performances // J. Power Sources. – 2000. – V. 97 – 98. – P. 610 – 615. **9.** *Тронь А.В., Носенко А.В., Шембель Е.М.* Разработка перспективного твердого стекловидного электролита на базе системы $Li_2O-P_2O_5$ для литиевых источников тока. // Тезисы докладов 3-ей Международной научно-технической конференции студентов и аспирантов “Хімія і сучасні технології”. – Днепропетровск. – 2007. – С. 72.

Поступила в редколлегию 07.04.08