

УДК 544.635

ФОРМИРОВАНИЕ ПОЛОЖИТЕЛЬНЫХ И ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ ДЛЯ ЛИТИЙ ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВОДНОГО РАСТВОРИТЕЛЯ

Абдрахманова Ажар Бауыржановна

zzzk2014@mail.ru

Магистрант 2-го курса ЕНУ им. Л.Н. Гумилева, Астана, Казахстан
Научный руководитель – Омарова Н.М, Кривченко В.А

В настоящее время литий-ионные аккумуляторы являются одними из наиболее широко используемых источников питания в военных, медицинских, бытовых и промышленных электронных устройствах [1]. На сегодняшний день данный вид химических источников тока обладает наиболее высокой удельной энергией, но этого недостаточно даже для уже существующей техники. Для достижения наилучших удельных характеристик, не прекращаются исследования в этой области и по сей день ведется поиск новых, а также модифицирование уже используемых материалов.

При исследовании электрода, то известно, что каждый из его компонентов (активный материал, проводящий углеродный материал, токосъемник и связующее) имеет огромный вклад в производительность устройства в качестве удельной емкости, многократного циклирования, качественного процесса заряда/разряда и т.д. Массовая доля содержания полимер связующего в композитном электроде очень мала, однако данный компонент играет очень важную роль для электрохимических показателей устройств. На сегодняшний день наиболее распространенным полимер связующим для электрохимических накопителей энергии является поливинилиденфторид (PVDF), который, в свою очередь, растворяется в малых видах растворителей, и один из них используемый при изготовлении электродов является N-метил-2-пирролидон. Данный растворитель токсичен для организма, связи с этим, исследуются различные полимеры, растворяющиеся в более экологичных растворителях, и в качестве примера можно выделить водные полимеры, которые демонстрируют вполне неплохие результаты, тем не менее, они намного дешевле, экологичнее, а также делают процесс изготовления электродов более быстрым [2]. Целью данной работы являлась отработка технологии формирования электродов с использованием водного растворителя и различных углеродных проводящих добавок, а также изучение их влияния на удельные характеристики электродных материалов.

В данной работе была освоена технология формирования положительных (на основе LiFePO_4) и отрицательных электродов (на основе $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ и графита) с использованием водных растворителей (бутадиен-стирольный каучук (SBR) и карбоксиметилцеллюлоза (СМС)): найден оптимальный состав, получены однородные электродные покрытия. С целью понять поведения водных полимеров, точнее бутадиен-стирольный каучука и карбоксиметилцеллюлозы были получены электроды на их основе по отдельности. Полученные поверхности электродов после сушки с использованием данных полимеров получились не однородными, трескались и имели плохую адгезию к алюминиевой фольге, это образцы с толщиной нанесения 400 μm . Для решение этой проблемы было решено использовать эти полимеры вместе в соотношении 1:1. Так как, SBR имеет хорошую эластичность, вязкость, а СМС – прочность. Однако получить удовлетворительные результаты не получилось.

Гальваностатическое циклирование ячеек производилось на 8-и канальном анализаторе источников питания МТИ-BST8-МА в диапазоне напряжений 2-4 В. Ток заряда/разряда ячейки устанавливался из расчета 10 мА на грамм катодного покрытия. На рисунке 1 представлены разрядные кривые ячеек с положительным электродом на основе LiFePO_4 и различными полимер связующими (4% масс.): SBR, СМС и SBR:СМС. Ток разряда – 10 мА/г.

По данному графику (рисунок 1) видно, что образец с использованием в качестве полимерного связующего SBR показал самую низкую емкость. Образец с СМС показал самую высокую емкость.

Несмотря на то, что образец с использованием СМС имеет более высокую емкость, использовать только его при создании композитного электрода нельзя, т.к. электроды при больших толщинах будут сильно трескаться и иметь плохую адгезию к алюминиевой фольге. Наилучший вариант — это использование двух этих полимеров вместе, несмотря на небольшую потерю емкости.

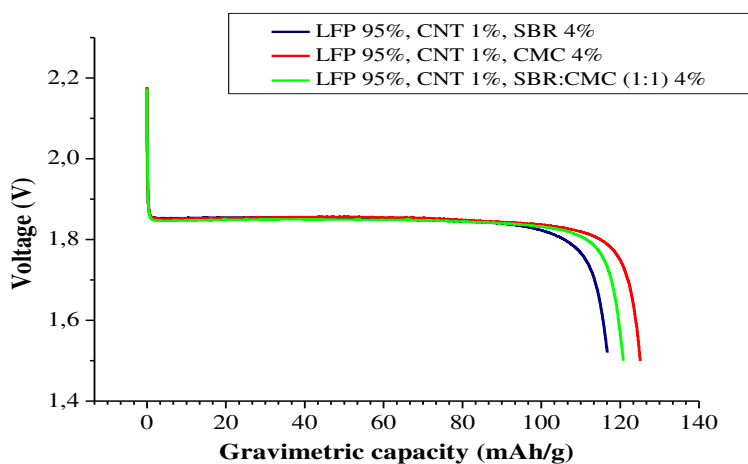


Рисунок 1. Гальваностатические разрядные кривые ячеек с положительным электродом на основе LiFePO_4 и различными полимер связующими (4% масс.): SBR, СМС и SBR:СМС. Ток – 10 мА/г

Путем подбора состава электродной пасты были получены электроды с толщинами 200, 400 и 600 мкм, которые не трескались после сушки (рисунок 2). Причем после нескольких проведенных экспериментов, было выяснено, что SBR в составе электродной пасты должно быть чуть больше, чем СМС.



Рисунок 2. Фотографии поверхности электрода с наиболее оптимальным составом, после сушки, с разной толщиной нанесения 200, 400, 600 мкм по ракелю:
А) 200 мкм; Б) 400 мкм; В) 600 мкм

Наиболее оптимальный состав оказался: 90% активного материала; 4,5% сажи С45; 0,5% CNT; 3% SBR; 2% СМС.

Сравнение наилучшего полученного результата тестирования электрохимической ячейки, с катодом, замешанным на воде, с результатами тестирования электрохимической ячейки с катодом того же состава, но уже с полимерным связующим PVDF представлено рисунке 3, показало, что замена на водорастворимый полимер не повлияло на емкость электрохимической ячейки.

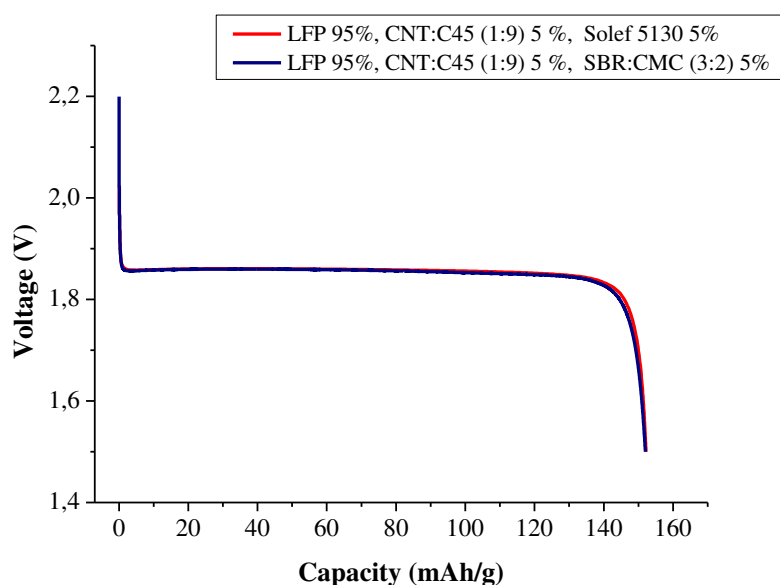


Рисунок 3. Гальваностатические разрядные кривые ячеек с положительным электродом на основе LiFePO_4 и различными полимер связующими (4% масс.): Solef5130 и SBR:CMC. Ток – 10 мА/г

Также были получены данные тестирования электрохимической ячейки с анодом из графита с водорастворимым полимерным связующим и катодом из LiFePO_4 со связующим PVDF (рисунок 4). В качестве полимера была использована смесь полимеров SBR и СМС в соотношении 3:2 по объему.

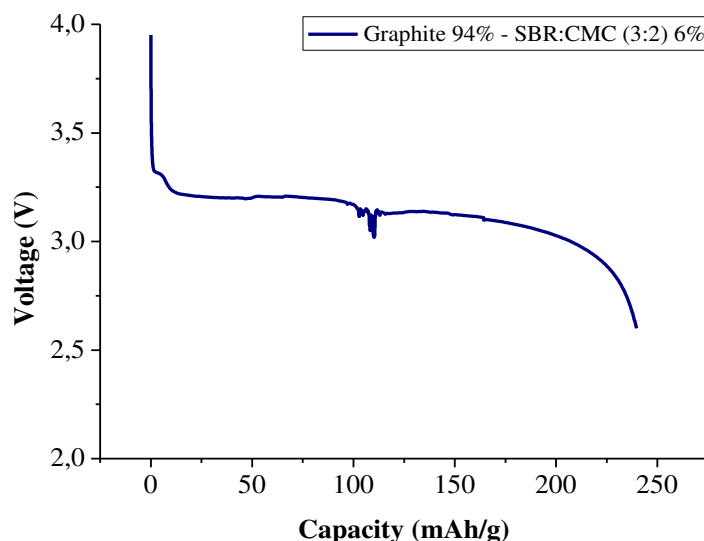


Рисунок 4. Разрядная кривая образца с использованием в качестве анода графит с водорастворимым полимером

Емкость на данном графике приведена на грамм активного материала анода – графита. В данной электрохимической ячейки не уравновешенны анод и катод, что сильно сказывается на величине емкости. Данным экспериментом была проверена работоспособность электрохимической ячейки с данным составом.

Проведенные электрохимические исследования ячеек в ходе работы показали, что использование водорастворимых полимеров не повлияло на емкость электрохимической ячейки. Из этого можно сделать вывод, что замена традиционных полимеров на водорастворимые осуществляется без потери емкости.

Список использованных источников

1. J.M. Tarascon, M. Armand, Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries // Nature 2001 №414 P. 359.
2. S. Pacala, R. Socolow, Stabilization Wedges: Solving the Climate Problem for the Next 50 Years with Current Technologies // Science 2004 №305 P. 968.