

УДК 544.635

МЕТОД ЭЛЕКТРОФОРМОВАНИЯ КАК ОДИН ИЗ МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОПОРИСТЫХ ЭЛЕКТРОДОВ ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Капарова Балкен Талгатбековна¹, Сагындык Баглан Маргуланулы²

balkenkaparova@mail.ru, best-mosaic@mail.ru

¹Докторант третьего курса специальности 6D060600 – Химия ЕНУ имени Л.Н.Гумилева,
Астана, Казахстан

²Магистрант второго курса специальности 6M060600 -Химия ЕНУ имени Л.Н.Гумилева,
Астана, Казахстан

Научные руководители – А.К. Ташенов, Н.М. Омарова

В настоящее время применяются разные способы нанесения электродных покрытий на подложки. В частности, такие методы нанесения электродных покрытий как метод щелевой экструзии, спин-коутинг, распыления суспензии с помощью дозатора, а также электрораспыление, возможно применять не только в производственном масштабе, но и в лаборатории. Однако только метод электростатического распыления позволяет создавать тонкие слои на подложке при помощи контролируемого по скорости распыления жидкого вещества под действием электростатических сил. Данный метод может быть использован для создания нановолокон, тонких слоев на подложке, покрытия частиц, микроструктурирования поверхности и так далее.

В последнее десятилетие преимущества нановолокон позволяют их применять в разных сферах жизнедеятельности, таких как медицина, литиевые аккумуляторы, сепараторы батарей [1]. Материалы, состоящие из нановолокон, обладают большой пористостью [2]. Данное свойство этих материалов успешно применяется в электродных покрытиях для литий-ионных аккумуляторов, так как оно обеспечивает наилучший контакт электролита с активным материалом [3].

Получение нановолокон возможно с помощью метода электроформования как один из типов электростатического спреевого осаждения. Электроформование – это процесс, который приводит к формированию нановолокон в результате действия электростатических сил на электрически заряженную струю полимерного раствора или расплава [4].

На рисунке 1 показана схема нанесения тонких слоев методом электроформования.

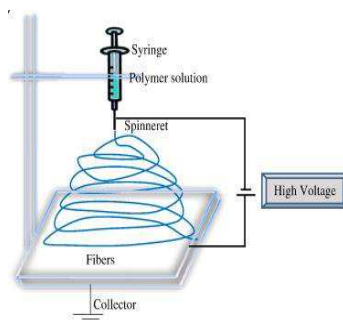


Рисунок 1. Процесс электроформования [5]

Вариабельные параметры во время процесса - модуль высокого напряжения от 10кВ до 30 кВ, величина потока от 0,1 мкл/мин до 1000 мкл/мин, расстояние от шприца подложки до форсунки – от 70 мм до 150 мм, относительная влажность воздуха не более 50% для предотвращения застывания полимера, температура подложки от 30 до 60⁰С. Именно подбор всех параметров позволяет создавать желаемую микроструктуру нанесения.

В текущей работе представлены результаты получения положительного электрода на основе фосфата лития-железа (LiFePO₄) с помощью метода электроформования. Фосфат лития-железа (LiFePO₄) является широко используемым катодным материалом из-за его термической стабильности, хороших электрохимических характеристик и экологичности [6]. Однако его недостатками являются низкая электронная проводимость ($\sim 10^{-9} \text{С см}^{-1}$) и слабая диффузия ионов лития ($\sim 1.8 \cdot 10^{-14} \text{см}^2 \text{с}^{-1}$) [7]. Поэтому важно увеличение площади поверхности и пористости катодного материала для оптимизации работы литий-ионных аккумуляторов. Другим важным аспектом для формирования нановолокон является выбор подходящего полимерсвязующего вещества, так как именно процентное содержание полимерсвязующего вещества определяет получение вязкого раствора. В нашей работе использовался поливинилиденфторид (ПВДФ) как полимерсвязующее вещество с 10 % содержанием в растворителе (N,N-диметилформамид).

На рисунке 1 представлено полимерное покрытие на основе поливинилиденфторида, полученное методом электроформования.

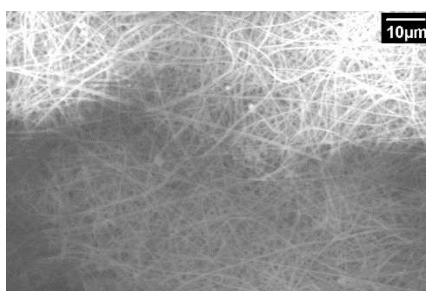


Рисунок 1. ПВДФ покрытие, полученное методом электроформования

Таким образом, из суспензии на основе поливинилиденфторида с 10% содержанием в растворителе возможно получить волокнистые слои.

Далее руководствуясь полученным результатом, были нанесены волокнистые слои на основе фосфата лития-железа и поливинилиденфторида с 10% содержанием в растворителе (N,N-диметилформамид) (Рисунок 2).

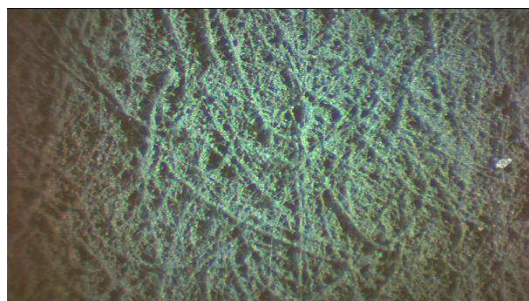


Рисунок 2. Изображение катодного покрытия

Катодное покрытие на основе фосфата лития-железа и поливинилиденфторида также имеет волокнистую морфологию: четко выделяются отдельные полимерные фибриллы с включенными в них частицами фосфата лития-железа. Дополнительно к этому изображению на рисунке 3 показана микроструктура катодного покрытия, полученного с помощью сканирующего электронного микроскопа.

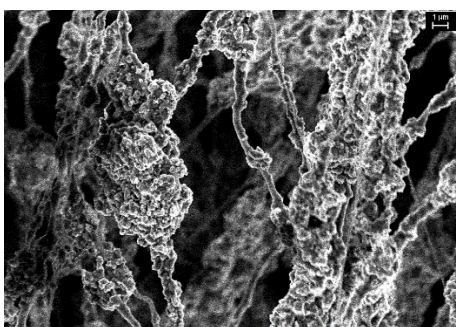


Рисунок 3. Микроструктура катодного покрытия

На рисунке 3 четко видно, как частицы активного материала (LiFePO_4) внедряются в полимерную нить. Большие промежутки между волокнами свидетельствуют о высокой пористости покрытия.

Другим важным компонентом катодного материала является проводящая добавка, которая обеспечивает транспорт электронов к частицам активного материала. Проводящая добавка С45 была использована для формирования электродного покрытия. На рисунке 4 показано покрытие на основе LiFePO_4 с проводящей добавкой С45, полученное методом электроформования.

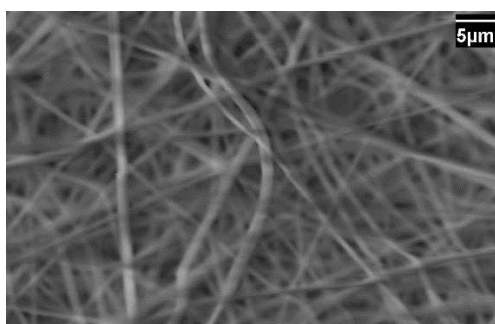


Рисунок 4. Микроструктура LiFePO_4 покрытия с С45

Таким образом, метод электроформования позволяет получать высокопористые волокнистые слои для электродов в литий-ионных аккумуляторах.

Список использованных источников

1. Zong H., Xia X., Liang Y., et al. Designing function-oriented artificial nanomaterials and membranes via electrospinning and electrospraying techniques, *Materials Science and Engineering*:

C. (92). 1075-1091 (2018)doi:10.1016/j.msec.2017.11.007.

2. E. C. Self, S, E.C. McRen, R. Wycisk, P.N. Pintauro. LiCoO₂-Based Fiber Cathodes for Electrospun Full Cell Li-ion Batteries, *ElectrochimicaActa*. (214). 139–146 (2016) doi:10.1016/j.electacta.2016.08.033

3. Liu J., Liu W., Ji Sh., et. al. Electrospun Spinel LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ Hierarchical Nanofibers as 5V Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries, *Chempluschem communications*. 7 (78). 636-641 (2013)doi: 10.1002/cplu.201300180

4. Матвеев А.Т., Афанасов И.М. Получение нановолокон методом электроформования. Учебное пособие для студентов по специальности «Композиционные материалы», Москва 2010, с.11 <http://nano.msu.ru/files/master/I/materials/electromolding.pdf>

5. Bhardwaj N., C. Kundu S. (2010). Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique. *Biotechnology Advances*. 28(3), 325-347. Doi: 10.1016/j.biotechadv.2010.01.004

6. O. Toprakci, Ji L., Zh. Lin, H. Toprakci at al. Fabrication and electrochemical characteristics of electrospun LiFePO₄/carbon composite fibers for lithium-ion batteries, *Journal of Power Sources*. 18 (196), 7692– 7699 (2011). <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.04.031>

7. Zhang Ch., Liang Y., Yao L., Qiu Y. (2015). Effect of thermal treatment on the properties of electrospun LiFePO₄-carbon nanofiber composite cathode materials for lithium-ion batteries. *Journal of Alloys and Compounds*. 627, 91-100. doi: 0.1016/j.jallcom.2014.12.067