

УДК 541

ОТРИЦАТЕЛЬНЫЙ ЭЛЕКТРОД ЛИТИЙ-ИОННОГО АККУМУЛЯТОРА

Чудинов Е.А., Ткачук С.А., Шишко В.С., Кокорин А.Н.

*Сибирский государственный технологический университет,
Красноярск, e-mail: five_project@mail.ru*

В работе представлены результаты исследования состава и свойств синтетического графитового порошка. Показана возможность его использования в качестве материала отрицательного электрода литий-ионного аккумулятора. Для определения вида фазы и структуры графитового порошка образцы были исследованы методом рентгенофазового анализа. Методом микрорентгено-спектрального анализа определены размеры частиц катодного порошка и показана возможность использования их в промышленных образцах литий-ионного аккумулятора. С использованием циклической вольтамперометрии получены разрядные-зарядные кривые. Показана возможность электродов к циклированию с емкостью порядка 320–350 мАч/г в качестве анода литий-ионного аккумулятора. Электрохимическое тестирование аккумуляторов показало, что графитовые порошки марки HRG-130801, 518, AGP-8 могут быть использованы в качестве анодных материалов. Опытные образцы литий-ионных аккумуляторов, изготовленные с применением в качестве анода порошков HRG-130801, 518, AGP-8, способны к длительному циклированию со скоростью до 2С и емкостью более 250 Ач.

Ключевые слова: отрицательный электрод литий-ионного аккумулятора

NEGATIVE ELECTRODE OF LITHIUM-ION BATTERY

Chudinov E.A., Tkachuk S.A., Shishko V.S., Kokorin A.N.

Siberian State Technological University, Krasnoyarsk, e-mail: five_project@mail.ru

The results of studies of the composition and properties of the synthetic graphite powder. The possibility of its use as the negative electrode of lithium-ion battery. To determine the type of phase and structure of graphite powder samples were studied by X-ray diffraction method of roentgen – spectral analysis identified the cathode powder particle sizes and the possibility of using them in promshlennyh samples of lithium-ion battery. Using cyclic voltammetry obtained discharge-charging curves. The possibility of electrodes to cycling with a capacity of about 320–350 mAh/g as the anode lithium-ion battery. Electrochemical battery test showed that graphite powders mark HRG-130801, 518, AGP-8 can be used as anode materials. Prototypes of lithium-ion batteries manufactured with an anode powders HRG-130801, 518, AGP-8 capable of prolonged cycling at up to 2C and larger than 250A hrs.

Keywords: negative electrode of lithium-ion battery

Синтетический графит нашел широкое применение в качестве материала отрицательного электрода литий-ионного аккумулятора [1–5]. При этом применение углеграфитовых электродов осложнено побочными процессами, связанными с образованием на их поверхности твердого слоя, состоящего из продуктов восстановления компонентов электролита.

Цель исследования. Исследование синтетического порошка графита для установления структуры и фазы анодного материала. Возможность к многократному циклированию и применимость в качестве электрода для промышленно выпускаемого литий-ионного аккумулятора.

Материалы и методы исследования

В качестве методов использовали микрорентгено-спектральный анализ, рентгенофазный анализ, потенциодинамическое и вольтамперометрическое циклирование.

Исследованию были подвергнуты 6 опытных образцов анодного порошка с серийными номерами 518, AGP-8, HRG-130801, SSG11-130401, № 6, № 4.

Для приготовления анодной массы использовалось следующее соотношение компонентов: анодный порошок – 78,1%, связующее – 21,9% масс.

Замес анодной массы проводили с помощью вакуумного миксера MSK-SFM-7 в стандартной емкости объемом 150 мл.

У свежеприготовленной анодной смеси измеряли вязкость, плотность и сухой остаток, полученные параметры приведены в табл. 1.

Таблица 1

Параметры анодной массы

| Образец | Вязкость, мПа·с | Плотность, г/см ³ | Сухой остаток, % масс. | ВВП, г/дм ² |
|--------------|-----------------|------------------------------|------------------------|------------------------|
| 518 | 1319 | 1,37 | 52,13 | 1,719 |
| AGP-8 | 1740 | 1,38 | 52,34 | 1,726 |
| HRG-130801 | более 10 000 | 1,39 | 52,24 | 1,850 |
| SSG11-130401 | 870 | 1,38 | 51,87 | 1,761 |
| № 6 | 8798 | 1,19 | 33,66 | 1,538 |
| № 4 | 3619 | 1,39 | 52,58 | 1,770 |

Полученную анодную массу наносили на медную фольгу размером 190×330 мм на установке нанесения MSK-AFA-III при следующих параметрах: толщина слоя – 100 мкм, скорость нанесения – 6 м/мин. После нанесения аноды сушили в установке нанесения при температуре 55 °С в течение 15 мин.

Затем все образцы дополнительно просушивались при температуре 80 °С в течение 2,5 ч. У высушенных электродов измеряли ВЭП.

Для определения активной массы анодов производили вырезание квадратов с размерами 100×100 мм (по шаблону) из всех приготовленных образцов анодов и чистой фольги (рис. 1 Приложения). Квадраты взвешивали на аналитических весах и рассчитывали ВЭП (от 1,538 до 1,850 г/дм³). Результаты приведены в табл. 1.

Для изготовления электродов макетов аккумуляторов из листов фольги с активной массой вырезали электроды в виде «флажков» размером 10×20 мм с токовыводом длиной 50 мм вдоль короткой стороны.

В качестве корпуса использовалась полиэтиленовая пленка. Из нее с помощью запаивателя пакетов типа «Молния» были изготовлены пакеты размером 50×60 мм.

В качестве сепаратора использовались пакеты размером 20×30 мм с двумя внутренними перегородками, полученные путем спаивания краев с трех сторон с помощью запаивателя пакетов типа «Молния».

Сборку макетов аккумулятора производили в полиэтиленовых корпусах, в которые заливался электролит 1 см³. Затем корпус герметично запаивался с помощью запаивателя пакетов «Молния».

Электрохимические испытания макетов аккумуляторов проводились в гальваностатическом режиме в области потенциалов от 2,5 до 3,9 В на анализаторе батарей BST8-МА.

Ток заряда/разряда изготовленных макетов аккумуляторов составил 0,2 Сн.

Результаты исследования и их обсуждение

Рентгенофазовый анализ образцов выполнен на порошковом дифрактометре ДРОН-4. Метод РФА образцов анодных материалов показал, что присутствует одна фаза – графит с гексагональной решеткой (рис. 1).

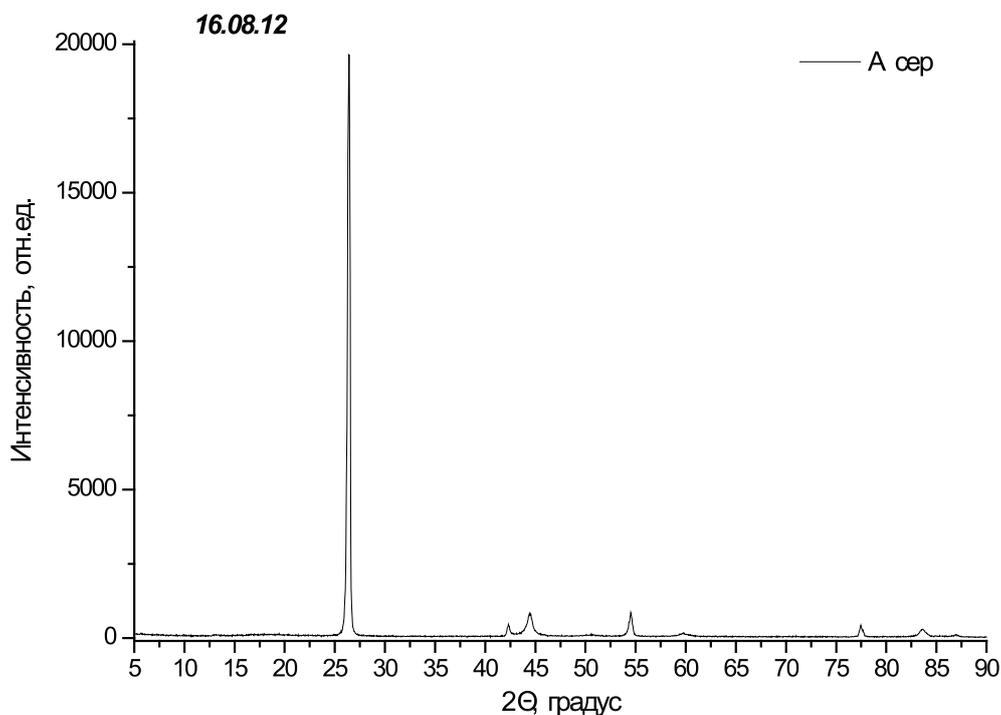


Рис. 1. Рентгенограмма анодного порошка марки HRG-130801

Электрохимические тестирования макетов аккумулятора показали, что электроды на основе исследуемого анодного порошка способны к циклированию с емкостью порядка 320–350 мАч/г.

На рис. 3 приведена зарядно-разрядная кривая 10-го цикла аккумулятора с анодами из исследуемого углеродного материала. Из данного рисунка видно, что аккумуляторы с анодом на основе графита марки HRG-130801 способны к многократному циклированию.

Процесс интеркаляции/деинтеркаляции ионов лития из материала отрицательного электрода обратим, что видно из формы потенциодинамических кривых, представленных на рис. 2.

Гальваностатические испытания катода на основе LiFePO₄ показали, что зарядно-разрядные кривые для 2 и 20 цикла по своей форме практически идентичны, а величины разрядной и зарядной емкости совпадают и составляют около 150 мАч/г.

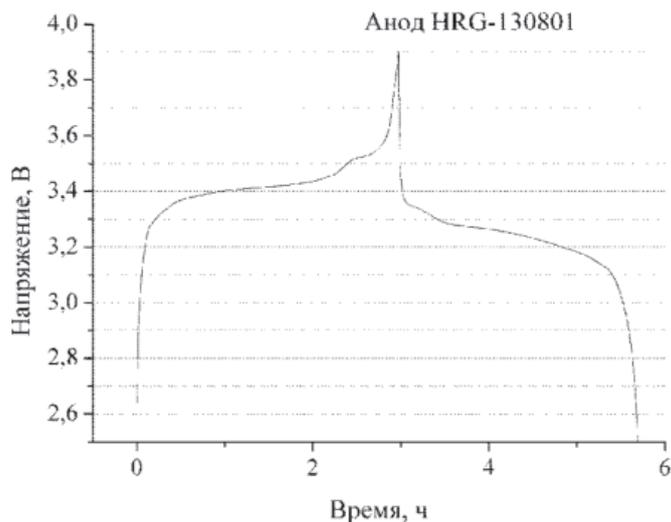


Рис. 2. Зарядно-разрядная кривая 10-го цикла аккумулятора

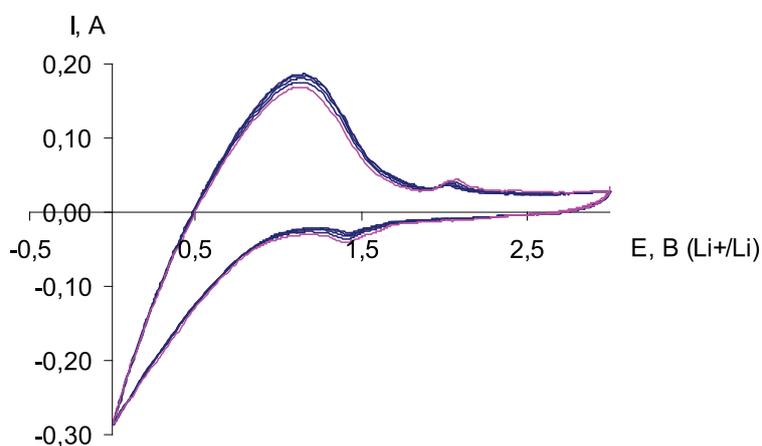


Рис. 3. Потенциодинамические кривые 2-5 цикла анодного материала марки HRG-130801

Полученные в результате тестирования макеты аккумуляторов с анодом на основе различных углеродных материалов приведены в табл. 2.

Микрорентгено-спектральный анализ элементного состава катодного и анодного материалов на сканирующем элек-

тронном микроскопе TM-3000 (Hitachi) с энергодисперсионным спектрометром (Bruker) показал, что они представляют собой частицы 1 и 1–10 мкм соответственно, что делает их пригодными для использования в промышленном производстве аккумуляторов.

Таблица 2

Электрохимические характеристики анодных материалов

| Образец | Эффективность по 1-му циклу, % | Разрядная емкость 5-го цикла, мАч/г | Эффективность по 5-му циклу, % |
|--------------|--------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------|
| 518 | 70,8 | 363,7 | 84,7 |
| AGP-8 | 72,8 | 282,8 | 80,9 |
| HRG-130801 | 48,2 | 209,6 | 91,3 |
| SSG11-130401 | 17,2 | 5,4 | 64,3 |
| № 6 | 68,8 | 390,3 | 83,4 |
| № 4 | 40,2 | 202,5 | 75,2 |

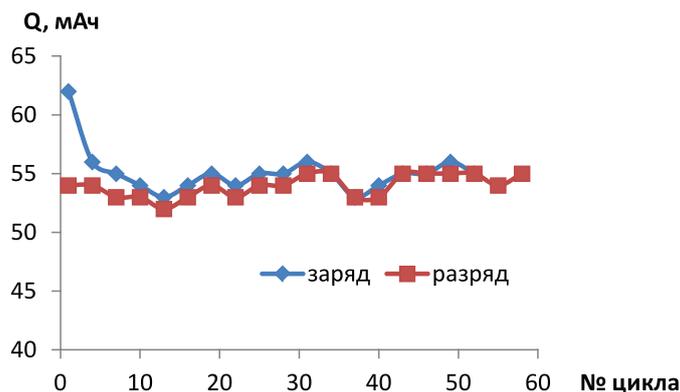


Рис. 4. Зависимость зарядной и разрядной емкости ЛИА от цикла (анод HRG-130801)/LiFePO₄(3% C)

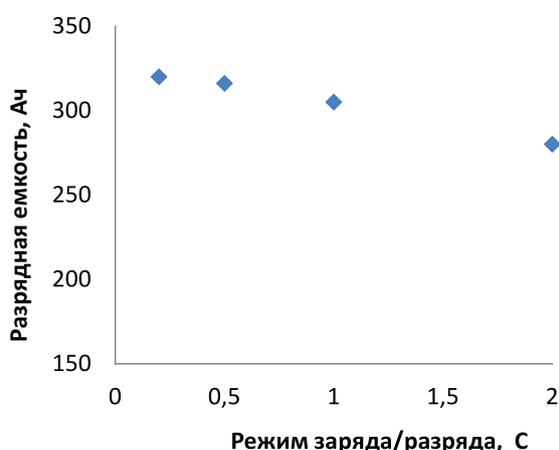


Рис. 5. Зависимость разрядной емкости аккумуляторов с ОУНТ и без них в зависимости от плотности тока заряда/разряда

Испытания опытных образцов литий-ионных аккумуляторов показали, что они способны работать в интервале плотностей тока до 2 С, как это показано на рис. 5.

Заключение

1. Исследуемые графитовые порошки марки HRG-130801, 518, AGP-8 могут быть использованы при промышленном производстве литий-ионного аккумулятора.

2. Опытные образцы литий-ионных аккумуляторов, изготовленные с применением в качестве анода порошков HRG-130801, 518, AGP-8 способны к длительному циклированию со скоростью до 2 С.

Список литературы

1. Кедринский И.А., Яковлев В.Г. Li-ионные аккумуляторы. – Красноярск: ИПК Platina, 2002. – 266 с.
2. Фиалков А.С. Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе. – М.: Аспект-пресс, 1997. – 720 с.
3. Aurbach D., Eni-Eli Y., Chusid O., Carmel Y., Babai M., Yamin H. The Correlation Between the Surface Chemistry and the Performance of Li-Carbon Intercalation Anodes for

rechargeable «Roking-Chair» Type Batteries // J. Electrochem. Soc. – 1994. – Vol. 141. – № 3. – P. 603–611.

4. Shu Z.X., McMillan R.S., Murray J.J. Electrochemical Intercalation of Lithium into Graphite // J. Electrochem. Soc. – 1993. – Vol. 140. – № 4. – P. 922–927.

5. Suzuki K., Suzuki K., Hamada T., Sugiura T. Effect of Graphite Surface Structure on Initial Irreversible Reaction in Graphite Anodes. J. Electrochem. Soc. – 1999. – Vol. 146. – № 3. – P. 890–897.

6. Han Y.S., Jung J. H., Lee J.Y. Investigation on the First-Cycle Charge Loss of Graphite Anodes by Coating of the Pyrolytic Carbon Using Tumbling CVD // J. Electrochem. Soc. – 2004. – Vol. 151. – № 2. – P. 291–295.

References

1. Kedrinskiy I.A., Yakovlev V.G. Li-ionnye akkumulyatory. Krasnoyarsk.: IPK Platina. 2002. 266 p.
2. Fialkov A.S. Uglерod, mezhsloevye soedineniya i kompozity na ego osnove. M.: Aspekt-press. 1997. 720 p.
3. Aurbach D., Eni-Eli Y., Chusid O., Carmel Y., Babai M., Yamin H. // The Correlation Between the Surface Chemistry and the Performance of Li-Carbon Intercalation Anodes for rechargeable «Roking-Chair» Type Batteries J. Electrochem. Soc. 1994. Vol. 141. no. 3 pp. 603–611.
4. Shu Z.X., McMillan R.S., Murray J.J. Electrochemical Intercalation of Lithium into Graphite J. Electrochem. Soc. 1993. Vol. 140. no. 4. pp. 922–927.
5. Suzuki K., Suzuki K., Hamada T., Sugiura T. Effect of Graphite Surface Structure on Initial Irreversible Reaction in Graphite Anodes. J. Electrochem. Soc. 1999. Vol. 146. no. 3 pp. 890–897.
6. Han Y.S., Jung J.H., Lee J.Y. Investigation on the First-Cycle Charge Loss of Graphite Anodes by Coating of the Pyrolytic Carbon Using Tumbling CVD. J. Electrochem. Soc. 2004. Vol. 151. no. 2. pp. 291–295.

Рецензенты:

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

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

Работа поступила в редакцию 07.05.2014