

Энергосберегающая технология получения анодных нанокompозитов для литий-ионных (полимерных) аккумуляторов

Д. В. Онищенко

Рассмотрена разработанная автором энергосберегающая технология формирования анодных нанокompозитных материалов на основе возобновляемого растительного сырья и наноразмерных элементов.

Ключевые слова: нанокompозитные материалы, возобновляемое растительное сырье, механосинтез, механоактивация, наноразмерные элементы.

The power saving up technology of formation developed by author functional nanocomposite materials on the basis of renewed vegetative raw materials and nanodisperse elements is considered.

Key words: nanocomposite materials, renewable raw materials, mechanical synthesis, mechanical activation, nanodisperse elements

Введение

В последнее время в качестве энергоёмких анодных матриц литий-ионных (полимерных) аккумуляторов многие исследователи позиционируют и интенсивно изучают различные нанокompозитные системы.

Применение нанокompозитных систем в качестве анодных электродов позволяет эффективно увеличить удельную ёмкость и циклируемость литий-ионных (полимерных) аккумуляторов.

Например, перспективны нанокompозитные системы: “углерод – наноразмерные металлы”, “углерод – наноразмерные неметаллы”, в которых при наполнении углеродных матриц твердыми частицами наноразмерных элементов появляется возможность формировать принципиально новые композитные системы, направленно регулировать их свойства, придавать особые характеристики, которые обусловлены макро- и микрогетерогенностью системы и фазовыми взаимодействиями на границе раздела: матрица – наполнитель [1 – 6]. Эффективность данных систем была практически обоснована в работах [4, 6].

Цель настоящей работы — разработка энергосберегающей технологии формирования, анодных

нанокompозитных систем и функциональных материалов на основе углерода из возобновляемого растительного сырья и наноразмерных элементов.

Экспериментальная часть

В Дальневосточном государственном техническом университете (ДВПИ имени В.В. Куйбышева), в лабораториях: “Синтез неорганических материалов” и “Материаловедение и функциональные наноматериалы”, с помощью разработанной и запатентованной энергосберегающей технологии получены углеродные модификации (сдерживающих матриц) и наноразмерные наполнители [6 – 13].

Для получения модификаций углерода (сдерживающих матриц) (рис. 1), использовали различные виды возобновляемого растительного сырья: тростниковый сахар, побеги бамбука тернистого, отходы с/х культур [7 – 10, 13]. Из наполнителей, полученных механохимическим методом: Mo, W, Ni, Cu, Al, Fe, Si, по методикам, описанным в работах [3 – 13] формировали четыре нанокompозитные системы (в масс.%):

- 1) 60 C + 16 W + 16 Ni + 4 Cu + 1 Al + 1 Fe + 3 Si;
- 2) 80 C + 9 Al + 10 Fe;

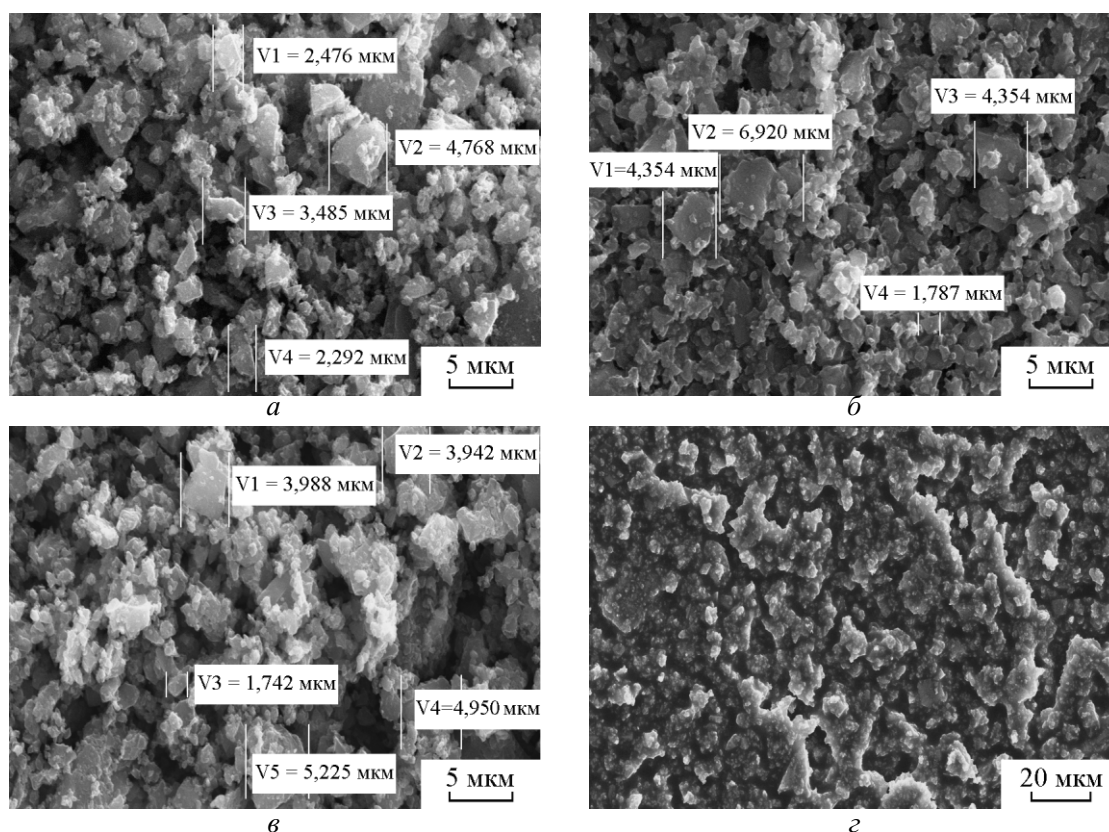


Рис. 1. Морфология частиц углерода, полученного из возобновляемого растительного сырья: а — свекольного сахара, б — отходов пшеницы, в — бобов кофе, г — отходов овса.

3) 90 C + 10 Mo;

4) 95 C + 5 Si.

Эксперименты по восстановлению оксидов: WO_3 , MoO_3 , NiO , CuO , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2 магнием, осуществляли на энергонапряженной вибромельнице конструкции ДВГТУ [2, 17]. Использовали магний марки МГ-90 в виде мелкой стружки. Размалывающие тела в энергонапряженной вибромельнице — шары из твердого сплава ВК8 диаметром 14 мм. Механореактор энергонапряженной вибромельницы представлял собой герметический стальной контейнер, внутренний диаметр которого равен 50 мм, высота 125 мм, с отверстием для подвода газов.

Весовое количество компонентов рассчитывали в соответствии со стехиометрией химических реакций восстановления оксидов магнием.

При выполнении экспериментов по восстановлению оксидов на энергонапряженной вибромельнице применяли следующий режим: частота колебаний механореактора — 12 Гц, амплитуда — 90 мм, атмосфера — аргон, интенсивность (отношение массы исходных материалов к массе размалывающих шаров) — 1:20; степень заполнения механореактора

шарами 30 % от его объема, масса шаров — 480 г. Длительность синтеза по восстановлению оксидов составляла от 20 до 27 минут, в зависимости от восстанавливаемого оксида.

Полученные порошки во избежание окисления извлекали из реакторов в боксе биологической безопасности третьего класса АСЗ и помещали в стеклянные колбы, затем небольшими порциями добавляли раствор HCl для удаления MgO и других примесей. Полученные смеси отстаивали до полного осаждения, после чего раствор удаляли с помощью специального откачивающего устройства. Далее несколько раз проводили промывку дистиллированной водой и ацетоном. Полученные продукты в виде густых паст сушили с помощью специальной вакуумной сушилки (которой оборудован бокс биологической безопасности) до полного удаления ацетона. Окончательно высушенные порошки помещали в резервуар ультразвуковой ванны (которой оборудован бокс биологической безопасности) и проводили ультразвуковую обработку для предотвращения агломерации частиц, далее полученные порошки расфасовывали и хранили в герметичных стеклянных боксах.

Методика исследований

Фазовый состав полученных модификаций углерода и наноразмерных наполнителей определяли методом рентгенофазового анализа на дифрактометре D8 ADVANCE (Германия) в CuK_α -излучении по стандартной методике. Идентификация соединений, входящих в состав исследуемых образцов, выполнена в автоматическом режиме поиска EVA с использованием банка порошковых данных PDF-2.

Структуру поверхности, форму и размер частиц исследовали с помощью электронно-сканирующего микроскопа EVO-50XVP фирмы “Carl Zeiss” (Германия).

Строение наноразмерных элементов (наполнителей) исследовали с помощью атомно-силового микроскопа SOLVER-PRO (NT-MDT, Россия). Распределение размера частиц, гранулометрический и элементный состав устанавливали с помощью лазерного анализатора частиц “Анализетте 22” NanoTec/MikroTec/XT фирмы “Fritsch” (Германия).

Исследование удельной поверхности выполняли на анализаторе удельной поверхности серии Сорбтометр-М, ЗАО “КАТАКОН” (Россия, г. Новосибирск), значение удельной поверхности устанавливали по термодесорбции азота.

Содержание и распределение химических элементов в полученных композитных материалах определяли методом полуколичественного эмиссионного спектрального анализа на спектрографе PGS-2 (Германия) и рентгеновским энергодисперсионным микроанализом с помощью электронно-сканирующего микроскопа EVO-50XVP фирмы “Carl Zeiss,” совмещенного с рентгеновским энергодисперсионным спектрометром INCA Energy-350 (Англия).

Содержание примесей определяли плазменным атомно-абсорбционным анализом с помощью прибора AA-780 Nippon Jharrell Ash (Япония).

Электрохимическое исследование композитных материалов проводили на установке Cell Test System 1470 (“Solartron Mobrey Ltd”, Англия).

Извлечение из механореактора, отмывку, сушку и расфасовку полученных нанодисперсных элементов проводили в боксе биологической безопасности третьего класса AC3 сингапурской фирмы “Esco”, оборудованном вакуумной сушкой и ультразвуковой ванной.

Результаты исследований и их обсуждение

Методом электронно-сканирующей, атомно-силовой микроскопии и лазерного анализа частиц

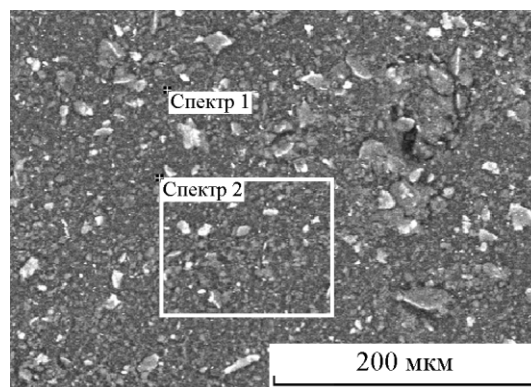


Рис. 2. Микроструктура поверхности анодного накопозита системы (в масс.%): 60 C + 16 W + 16 Ni + 4 Cu + 1 Al + 1 Fe + 3 Si.

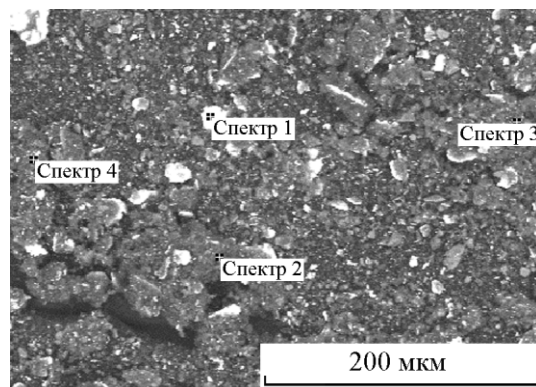


Рис. 3. Микроструктура поверхности анодного накопозита системы (в масс. %): 80 C + 9 Al + 10 Fe.

было установлено, что полученные композитные системы состоят из углеродной (сдерживающей) ультра-размерной матрицы, с распределением в ней наноразмерных частиц. Углеродные матрицы четырех композитных систем представлены преимущественно частицами сферических и осколочных форм с размером частиц от 0,2 до 15 мкм, а также отдельными агломератами размером до 32 мкм (рис. 2, 3). Агломераты состоят из частиц различных форм: гладких, сферических, осколочных — это связано, вероятней всего, с процессами формирования композитов, а также с особенностью механохимических режимов, которые применяли при получении данных композитных составляющих (рис. 2, 3).

Гранулометрическим анализом установлено, что преобладающий размер частиц (около 90%), углеродных (сдерживающих) матриц композитных материалов находится в пределах от 0,2 до 7 мкм, также наблюдаются частицы осколочной формы с размером 10 – 30 мкм в виде отдельных агломератов (около 10 %).

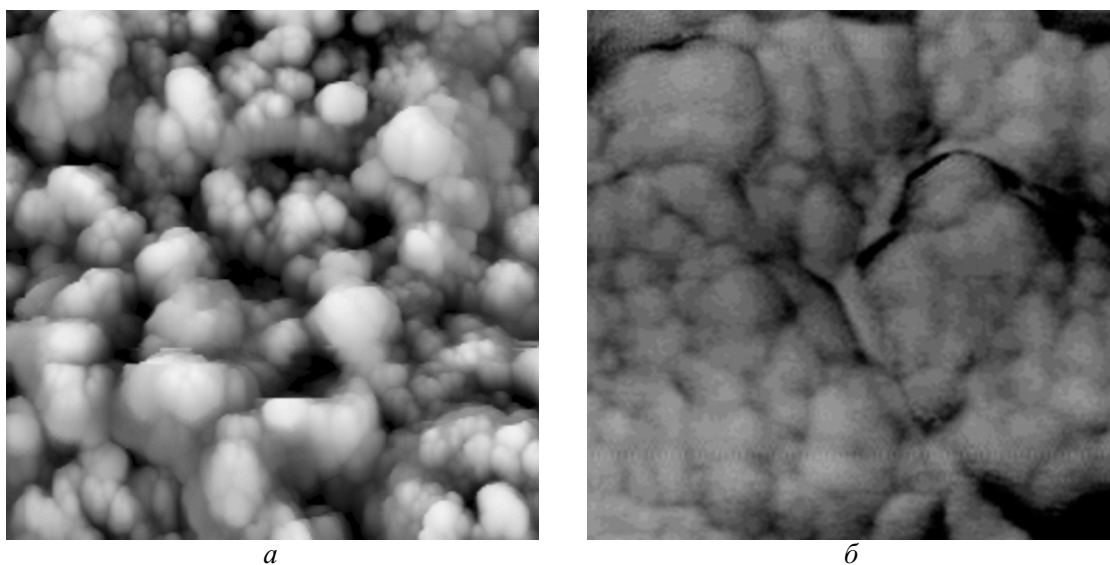


Рис. 4. Изображение наноразмерного кремния, полученного методом механосинтеза: *а* — амплитудное представление, *б* — фазовое представление; атомно-силовой микроскоп SOLVER-PRO, размер изображения: *а* — 2×2 мкм, *б* — $0,4 \times 0,4$ мкм.

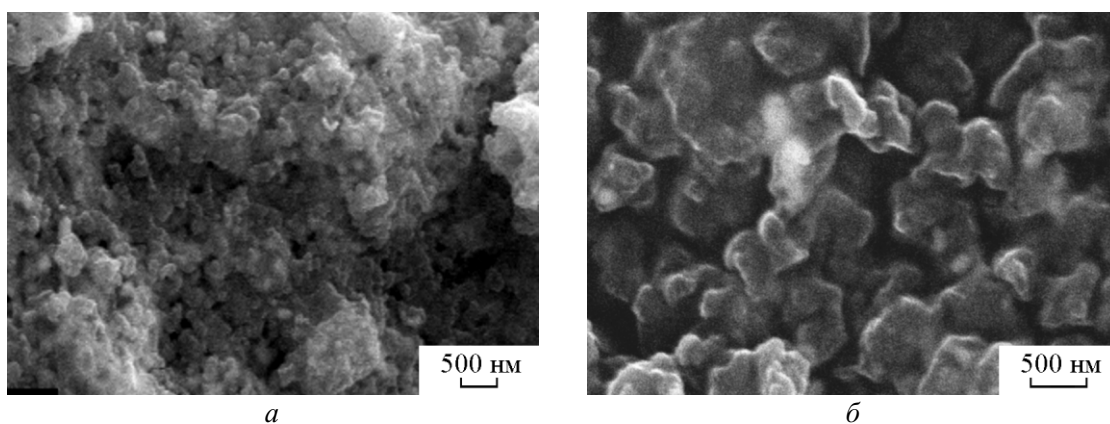


Рис. 5. Изображение наноразмерного вольфрама, полученного методом механосинтеза, снимки сделаны на электронно-сканирующем микроскопе. Образец частиц, размером 10 – 300 нм, напылен золотом.

Методом атомно-силовой и электронно-сканирующей микроскопии, лазерного анализа было установлено, что синтезированные и введенные в сдерживающую матрицу наполнители являются наноразмерными с размером частиц от 30 – 300 нм и находятся преимущественно в кристаллической форме. Частицы кремния и вольфрама (рис. 4, 5) имеют преимущественно глобулярную, округлую форму, хотя на некоторых участках наблюдаются частицы хлопьевидной, осколочной формы, а также в виде куба с размерами частиц 50 – 150 нм. Форма частиц связана, по-видимому, с их получением в момент восстановления в расплавленном состоянии и последующим быстрым охлаждением. Частицы молибдена (рис. 6) представлены преимущественно пластинчатой и чешуйчатой формой с размером

частиц 70 – 300 нм, также наблюдаются отдельные агломераты округлой формы с размером частиц от 1 мкм и выше. Из-за высокой прочности и технологической пластичности молибдена возникают трудности при получении наноразмерных частиц, поэтому для получения наноразмерного молибдена были разработаны особые механохимические режимы [6].

Частицы других химических элементов представлены как округлой формой, так и в виде отдельных сфер с размерами частиц 50 – 200 нм.

Широкий диапазон синтезированных частиц (наполнителей) от 30 – 300 нм (а также отдельные агломераты с размером частиц от 1 мкм и выше) обусловлен особенностью механизма диспергирования в энергонапряженной вибромельнице.

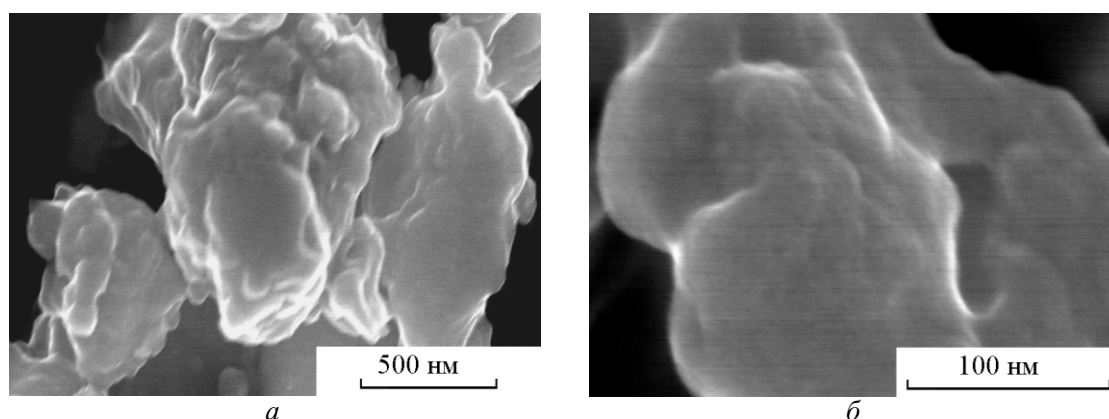


Рис. 6. Изображение наноразмерного молибдена, полученного методом механосинтеза, снимки сделаны на электронно-сканирующем микроскопе. Частицы размером 70 – 300 нм.

Следует отметить, что полученные композитные системы имеют довольно высокую развитую поверхность ($S_{уд} \sim 400 - 700 \text{ м}^2/\text{г}$) и обладают повышенной химической и структурной активностью, которая связана вероятней всего с наличием на поверхности частиц большого количества некомпенсированных связей различной природы. Все это приводит к резкому изменению физико-химических свойств частиц в наноразмерном состоянии по сравнению с грубодисперсными порошками. Также следует отметить, что высокоразвитая поверхность частиц, и, как следствие этого, избыточная поверхностная энергия, приводит к активному насыщению композитов газами из окружающей атмосферы на стадии синтеза и, особенно, при взаимодействии с воздухом. Это насыщение происходит даже при соблюдении специальных мер (работа в сухом боксе и использование герметичной упаковки). Для подавления поверхностной активности и создания своего рода пассиваторной защиты был разработан специальный режим механоактивации в атмосфере аргона, чтобы в дальнейшем предотвратить окисление композита.

По данным рентгенофазового, плазменного атомно-абсорбционного, полуколичественного эмиссионного спектрального анализов все наполнители композитных систем имеют нанокристаллическую структуру с включением примесей: Fe, Zn, Na, Cl, K, P. Хотя следует отметить, что наноразмерные порошки кремния и вольфрама имеют нанокристаллическую структуру с незначительным содержанием аморфных фаз. Предположительно, что рентгеноаморфность может быть связана с особенностью процесса получения данных элементов. Данные лазерного анализа частиц свидетельствуют о высокой чистоте наполнителей, такие элементы как кремний и вольфрам, превосходят технические

марки кремния и вольфрама по содержанию примесей железа, алюминия и кальция.

Наличие металлов в композитных системах обусловлено технологией их формирования, такие металлы как железо и хром могли попасть в шихту в результате износа материала реактора и размольных шаров. Было экспериментально установлено, что размольные шары из стали ШХ15 оказывают дополнительное (благоприятное) модифицирование композитного материала микрочастицами железа и хрома. Кроме этого, следует отметить, что каждый вид возобновляемого растительного сырья обладает специфичным химическим составом, и уже в процессе получения углеродной матрицы формируется природный композиционный материал, содержащий ценный комплекс допантов [13].

Рентгеновским энергодисперсионным микроанализом было установлено, что наноразмерные наполнители относительно равномерно распределены по всему объему сдерживающей углеродной матрицы, причем каждый из наполнителей представлен в виде сгруппированных ансамблей наночастиц различных форм: сферических, глобулярных, осколочных, пластинчатых и так далее, что в большей степени подтверждает композитный характер полученных систем. Кроме того, было установлено, что в данных системах распределены по отдельным участкам такие химические элементы, как железо, натрий, калий, хлор, титан, которые в свою очередь также являются наполнителями и могут оказывать положительное влияние на электрохимические и технологические свойства композитных систем.

По результатам электрохимических испытаний четырех вышеприведенных композитных систем следует отметить, что механизм электропроводности зависит от многих факторов, по мнению одних

исследователей [14], перенос заряда осуществляется по цепочкам, состоящим из частиц наполнителя, между которыми имеется непосредственный контакт. Другие считают [14 – 16], что проводимость реализуется главным образом за счет переноса электронов через зазоры между частицами. Вероятней всего, в наших композитных системах механизм переноса заряда осуществляется по цепочкам (ансамблям), состоящим из наноразмерных частиц наполнителя, между которыми имеется контакт, как описывают авторы в работе [14]. Электрохимические испытания четырех сформированных композитных систем и изучение их IU- и RU-характеристик позволили установить, что нанокompозитные системы могут применяться в качестве анодных материалов для литий-ионных (полимерных) аккумуляторов различных типоразмеров, так как приборное тестирование показывает полноценные электрохимические характеристики, приближенные к коммерческим анодным материалам. Все из четырех композитных систем способны выдерживать до 400 циклов “зарядки-разрядки” до начала процесса необратимой емкости, что приводит в свою очередь к снижению удельных емкостных характеристик литий-ионного (полимерного) аккумулятора.

Для более детализированного установления эффективного применения сформированных композитных систем в качестве анодных материалов планируется создание опытной партии литий-ионных (полимерных) аккумуляторов на заводе по выпуску литий-ионной (полимерной) продукции компании “TSE” в Южном Китае.

Следует отметить, что у полученных композитных систем были выявлены высокие технологические свойства: хорошая совместимость с рядом органических растворителей и более быстрое растворение при создании анодной суспензии, чем у коммерческих анодных материалов.

Также можно прогнозировать, что полученные наноразмерные элементы (вольфрам, молибден, кремний) и модификации углерода из возобновляемого растительного сырья смогут служить основой для создания тугоплавких соединений с высокими эксплуатационными характеристиками и применяться в качестве сорбентов и катализаторов. В данной области в настоящее время ведется интенсивная исследовательская работа.

Выводы

1. Разработана энергосберегающая технология формирования анодных нанокompозитных мате-

риалов на основе возобновляемого растительного сырья и наноразмерных элементов.

2. Электрохимические испытания четырех сформированных композитных систем и изучение их IU- и RU-характеристик установило, что нанокompозитные системы могут применяться в качестве анодных материалов для литий-ионных (полимерных) аккумуляторов различных типоразмеров, так как приборное тестирование показывает полноценные электрохимические характеристики, приближенные к коммерческим анодным материалам.

3. Полученные композитные порошки обладают более высокими технологическими свойствами, чем коммерческие анодные материалы: хорошей совместимостью с органическими растворителями и более быстрым растворением при создании анодной суспензии.

4. Можно прогнозировать, что полученные наноразмерные элементы (вольфрам, молибден, кремний) и модификации углерода из возобновляемого растительного сырья могут служить основой для создания тугоплавких соединений с высокими эксплуатационными характеристиками и применяться в качестве сорбентов и катализаторов.

Работа выполнена в рамках программы “Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009 – 2013 годы”

Литература

1. Жуков М.Ф., Черский И.Н., Черепанов А.Н. и др. Упрочнение металлических, полимерных и эластомерных материалов ультрадисперсными порошками плазмохимического синтеза. Низкотемпературная плазма. Т. 14. Новосибирск: Наука. Сибирская издательская фирма РАН, 1999, 312 с.
2. Попович А.А. Механохимический синтез тугоплавких соединений: Монография. Владивосток: Изд-во ДВГТУ, 2003, 201 с.
3. Кедринский И.А., Яковлев В.Г. Литий-ионные аккумуляторы. Красноярск. Платина, 2002, с. 150 – 278.
4. Попович А.А., Никифоров П.А., Онищенко Д.В., Цветников А.К., Курявый В.Г. Получение нанодисперсного кремния для создания анодных композиционных матриц системы: углерод – кремний. Химическая технология, 2007, № 11, т. 8, с. 481 – 484.
5. Плесков Ю.В., Кротова М.Д., Шупегин М.Л., Божко А.Д., Ральченко В.Г. Электроды из нанокompозита “кремний-углеродная матрица-нанофаза титан”. Электрохимия, 2006, № 8, т. 42, с. 1002 – 1006.
6. Онищенко Д.В., Бойко Ю.Н., Попович А.А. Технология формирования анодных нанокompозитных систем из возобновляемого растительного сырья и нанодисперс-

- ных элементов для циклируемых источников тока. Вопросы материаловедения, 2010, № 3 (63), с. 86 – 95.
7. Патент РФ на полезную модель № 67777. Попович А. А., Онищенко Д.В. Устройство для изготовления анодного материала. от 27.10.2007.
8. Патент РФ на полезную модель № 72358. Попович А. А., Онищенко Д.В. Устройство для изготовления анодного материала. от 10.04.2008.
8. Патент РФ на изобретение № 2327255. Попович А. А., Онищенко Д. В. Способ получения анодного материала. от 20.06.2008.
10. Патент РФ на изобретение № 2340042 Попович А. А., Онищенко Д. В. Способ получения анодного материала. от 27.11.2008.
11. Онищенко Д. В., Попович А. А. Технология получения углеродных порошков для создания анодных материалов литий-ионных (полимерных) аккумуляторов. Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия, 2008, № 2, с. 9 – 11.
12. Бок Р. Методы разложения в аналитической химии. М.: Химия, 1984, с. 131 – 133.
13. Онищенко Д.В., Цветников А.К., Попович А.А., Курявый В.Г. Получение анодных матриц из возобновляемого растительного сырья -отходов с/х культур. Журнал прикладной химии, 2008, т. 81, № 5, с. 1050 – 1052.
14. Онищенко Д.В. Получение функциональных составляющих для формирования анодных нанокompозитных материалов литий-ионных (полимерных) аккумуляторов. Материаловедение, 2011, № 1, с. 28 – 33.
15. Онищенко Д.В., Попович А.А., Wang Qingsheng. Синтез наноразмерного порошка карбида вольфрама для создания функциональных нанокompозиционных материалов. Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия, 2011, № 2, с. 9 – 15.
16. Онищенко Д.В., Попович А.А., Wang Qingsheng. Технология получения нанопорошков тугоплавких соединений для создания анодных и катодных материалов литий-ионных (полимерных) аккумуляторов. Вопросы материаловедения, 2011, № 2 (66), с. 88 – 97.
17. Авторское свидетельство 1573612. СССР. “Вибрационная мельница”.

Онищенко Дмитрий Владимирович — Дальневосточный государственный технический университет (г. Владивосток), кандидат технических наук, заведующий лабораторией, преподаватель. Специалист в области материаловедения и порошковой металлургии. E-mail: Ondivl@mail.ru.