

УДК 621.793:621.14:620.18

А.И. Денисенко

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА МЕТАЛЛОКОМПОЗИТНЫХ МИКРОЧАСТИЦ ДЛЯ ИНЖЕКЦИОННОГО МЕТОДА ФОРМИРОВАНИЯ ЭЛЕКТРОДА

Введение и анализ публикаций

Применение нанотехнологий и использование наноматериалов рассматриваются как прогрессивный подход в теории и практике литиевых химических источников тока. К наноструктурам традиционно относят структуры с характерным размером от десяти до нескольких сотен нанометров, хотя последние – это, скорее, субмикронные структуры. Механизм разряда и заряда литиевых источников тока в большинстве случаев определяется твердофазной диффузией. Основным преимуществом наноструктурных материалов традиционно считается малая диффузионная длина, что позволяет провести заряд или разряд на всю глубину за достаточно короткое время [1].

На основании результатов электрохимического тестирования и электронной микроскопии металлокомпозита, формируемого инъекцией частиц из литированных оксидов металлов в приповерхностный слой проводника, в [2] рекомендована оптимальная мезаструктура электрода с характерными размерами пор 10-20 мкм между агломератами (гранулами) из металлокомпозита в форме нитей или комков с характерными размерами того же порядка величины. Одним из практических направлений применения этой рекомендации стало предварительное формирование гранул инъекцией микрочастиц оксида в микрочастицы алюминия методом встречных двухфазных струй с последующей заменой инъекции в приповерхностный слой металла электрода оксидных микрочастиц на инъекцию предварительно сформированных металлокомпозитных микрочастиц [3,4].

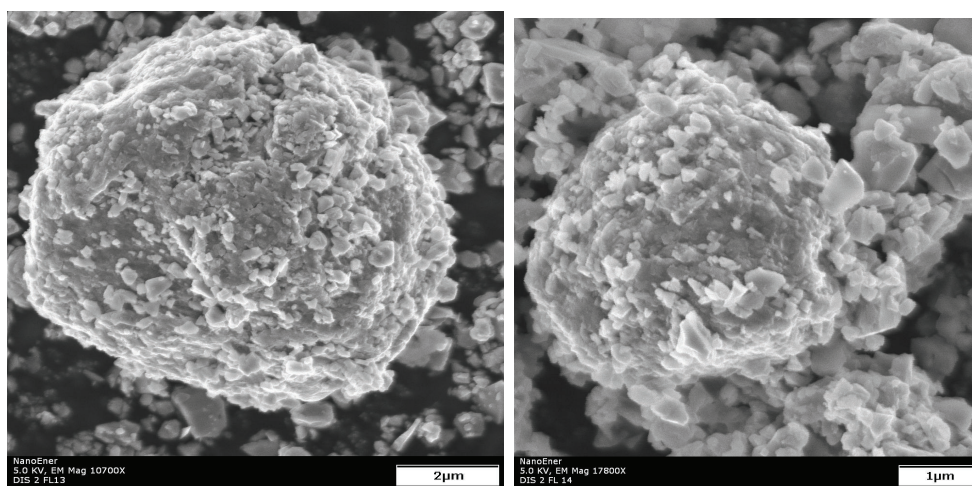
Постановка задачи

Представляется актуальным исследование и оптимизация структуры и свойств предварительно формируемых металлоком-

позитных микрочастиц для использования в технологии синтеза электродных структур, основанной на инъекции микрочастиц в приповерхностный слой проводника.

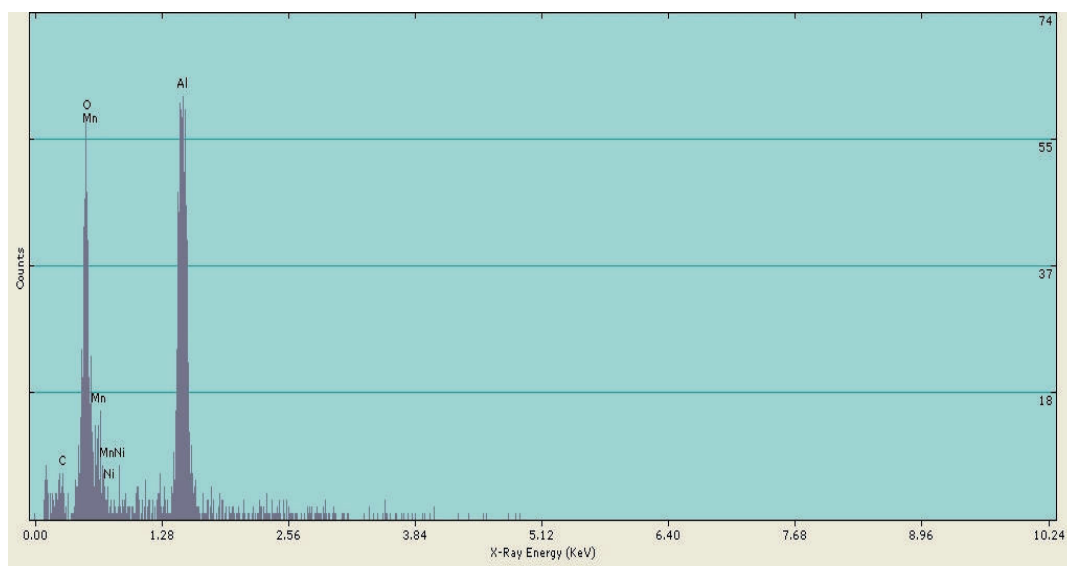
Основная часть

На рис. 1 приведены типичные электронномикроскопические изображения металлокомпозитных микрочастиц, сформированных инъекцией микрочастиц литиево-марганцевой шпинели (LiMn_2O_4) в микрочастицы алюминия с диаметрами в диапазоне 4-20 мкм на глубины 1-3 мкм методом встречных двухфазных струй [3,4].



а

б



в

Рисунок 1 - Металлокомпозитные микрочастицы (а и б) из алюминия и литиево-марганцевой шпинели и типичный результат (в) локального микроанализа их поверхности

По данным локального микроанализа (электронный микроскоп AMRAY, США), материал металлокомпозитных микрочастиц содержал марганец, алюминий и кислород (литий не определяли).

На поверхности алюминиевых частиц формировался активный слой состоящий из трех компонент - внедряемых частиц шпинели, алюминия и пор, заполненных воздухом, прилегающих к шпинели и алюминию. Все три компонента структурно необходимы для электрохимического применения металлокомпозита в качестве электродного материала (поры заполняются электролитом.) Учитывая, что упомянутые компоненты имеют существенно различающиеся плотности, в качестве индикативной интегральной характеристики активного слоя была выбрана плотность [5].

Таблица 1

Пористость приповерхностного слоя частицы-носителя в зависимости от сочетаний объемных долей шпинели и алюминия

	шпинель														
0,00	0,18	0,21	0,24	0,27	0,30	0,33	0,36	0,39	0,42	0,45	0,48	0,51	0,54	0,57	0,60
0,03	79%	76%	73%	70%	67%	64%	61%	58%	55%	52%	49%	46%	43%	40%	37%
0,06	76%	73%	70%	67%	64%	61%	58%	55%	52%	49%	46%	43%	40%	37%	34%
0,09	73%	70%	67%	64%	61%	58%	55%	52%	49%	46%	43%	40%	37%	34%	31%
0,12	70%	67%	64%	61%	58%	55%	52%	49%	46%	43%	40%	37%	34%	31%	28%
0,15	67%	64%	61%	58%	55%	52%	49%	46%	43%	40%	37%	34%	31%	28%	25%
0,18	64%	61%	58%	55%	52%	49%	46%	43%	40%	37%	34%	31%	28%	25%	22%
0,21	61%	58%	55%	52%	49%	46%	43%	40%	37%	34%	31%	28%	25%	22%	19%
0,24	58%	55%	52%	49%	46%	43%	40%	37%	34%	31%	28%	25%	22%	19%	16%
0,27	55%	52%	49%	46%	43%	40%	37%	34%	31%	28%	25%	22%	19%	16%	13%
0,30	52%	49%	46%	43%	40%	37%	34%	31%	28%	25%	22%	19%	16%	13%	10%
0,33	49%	46%	43%	40%	37%	34%	31%	28%	25%	22%	19%	16%	13%	10%	7%
0,36	46%	43%	40%	37%	34%	31%	28%	25%	22%	19%	16%	13%	10%	7%	4%
0,39	43%	40%	37%	34%	31%	28%	25%	22%	19%	16%	13%	10%	7%	4%	1%
0,42	40%	37%	34%	31%	28%	25%	22%	19%	16%	13%	10%	7%	4%	1%	
0,45	37%	34%	31%	28%	25%	22%	19%	16%	13%	10%	7%	4%	1%		
0,48	34%	31%	28%	25%	22%	19%	16%	13%	10%	7%	4%	1%			
0,51	31%	28%	25%	22%	19%	16%	13%	10%	7%	4%	1%				
0,54	28%	25%	22%	19%	16%	13%	10%	7%	4%	1%					
0,57	25%	22%	19%	16%	13%	10%	7%	4%	1%						
0,60	22%	19%	16%	13%	10%	7%	4%	1%							
0,63	19%	16%	13%	10%	7%	4%	1%								
0,66	16%	13%	10%	7%	4%	1%									
0,69	13%	10%	7%	4%	1%										

алюминий

Полученная с применением численных методов зависимость плотности от долевого объемного соотношения шпинели и алюминия использовалась для оценок пористости приповерхностного металлокомпозитного слоя микрочастиц-носителей. Пористость

металлокомпозита, определяемая объемной долей, дополняющей до единицы сумму объемных долей алюминия и шпинели при разных их сочетаниях [5], представлена в таблице 1. В центральной части таблицы замкнутой линией выделена область наиболее перспективных для электрохимических применений значений плотностей металлокомпозитного слоя.

На рис. 2 представлена зависимость суммарной поверхности одного грамма монодисперсных металлокомпозитных частиц от их диаметра, определенная в пределах диапазона размеров исходных частиц алюминия. Из графика рис. 2 следует, что для металлокомпозитных микрочастиц диаметром до 8 мкм достигается более эффективное соотношение суммарной площади поверхности к массе, чем для частиц больших размеров.

Металлокомпозитный слой ограничен глубинами проникновения шпинели в частицу-носитель (на 1-3 мкм), под этим слоем в частице-носителе располагается цельнометаллическое (алюминиевое) ядро.

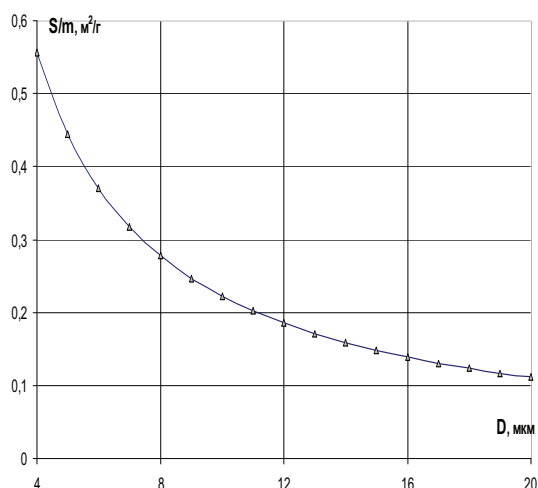


Рисунок 2 - Поверхность порошков из монодисперсных металлокомпозитных частиц в зависимости от их диаметра

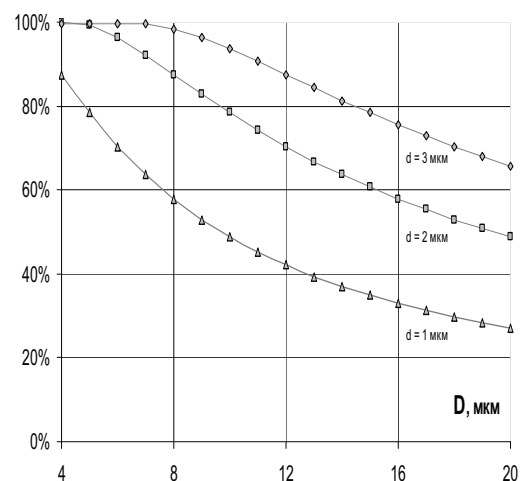


Рисунок 3 - Объемная доля активного слоя (толщиной d) в частице-носителе в зависимости от ее диаметра D

Ядро микрочастицы-носителя металлокомпозитного слоя, занимая часть объема микрочастицы, является нежелательным балластом по сравнению с металлокомпозитным слоем [5]. Из графиков, представленных на рис. 3, следует, что для металлокомпозитных частиц диаметром до 8 мкм достигается значительно более эффективная с точки зрения доли активного слоя структура, чем для частиц больших размеров.

Выводы

Для металлокомпозита приповерхностного слоя микрочастиц, соответствующих рекомендованным [2] гранулам оптимальных размеров, сформированных инъекцией микрочастиц литиево-марганцевой шпинели в микрочастицы алюминия диаметром 4-20 мкм методом встречных двухфазных струй, с применением численных методов получена оценка пористости в зависимости от сочетаний объемных долей шпинели и алюминия.

К применению в технологии синтеза электродных структур, основанной на инъекции предварительно сформированных металлокомпозитных микрочастиц в приповерхностный слой проводника, наиболее перспективны металлокомпозитные микрочастицы диаметром до 8 мкм, для которых достигаются большая доля металлокомпозита в микрочастице и более эффективное отношение суммарной площади поверхности к массе, чем для частиц больших размеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Скундин А.М. Нанотехнологии в литиевых источниках тока // Материалы VI Междунар. конф. “Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики” (+ЭХЭ). – Саратов: Изд-во Сарат. Унта. – 2005. – С. 344–345.
2. Денисенко А.И. Мезоскопический аспект структурной инженерии металлокомпозитного катода // Зб. праць I Міжнародної науково-практичної конференції “Новости научной мысли – ‘2006”. – Т.5. – С. 3-5.
3. Пат. 20070218366 США, МКИ H01M4/62. Electrode for energy storage device and method of forming the same: Пат. 20070218366 США, H01M4/62, Kalynushkin Y. (США); Novak P. (США); Inc. – № 11/560922; Заявл. 17.11.2006; Оpubл. 20.09.2007, НКИ 29/623.500. – 23 с.
4. Пат. 20070224513 США, МКИ H01M4/80. Electrode for cell of energy storage device and method of forming the same: Пат. 20070224513 США, H01M4/80, Kalynushkin Y. (США); Novak P. (США); Inc. – № 11/561077; Заявл. 17.11.2006; Оpubл. 27.09.2007, НКИ 429/238. – 13 с.
5. Денисенко А.И. К оценке эффективности металлокомпозитного катодного материала по плотности // Зб. праць I Міжнародної науково-практичної конференції “Наука: Теорія та практика – “2006”. – Т.3. – 2006. – С. 3-5.

Получено 14.03.2008 г.