

На правах рукописи



Никонов Алексей Викторович

ПРИМЕНЕНИЕ РАДИАЛЬНОГО МАГНИТНО-ИМПУЛЬСНОГО СЖАТИЯ
ПРОВОДЯЩИХ ОБОЛОЧЕК ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ КОМПОНЕНТОВ
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ УСТРОЙСТВ

Специальность:

01.04.13 – “Электрофизика, электрофизические установки”

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Екатеринбург

2010

Работа выполнена в Институте электрофизики УрО РАН

Научный руководитель: член - корреспондент РАН,
доктор физико-математических наук,
Иванов Виктор Владимирович

Официальные оппоненты: доктор химических наук
Бушкова Ольга Викторовна

кандидат физико-математических наук
Ромашев Лазарь Николаевич

Ведущая организация: Объединенный институт высоких
температур РАН

Защита состоится 16 ноября 2010 г. в 13 - 00 на заседании диссертационного совета Д 004.024.01 в Учреждении Российской академии наук Институте электрофизики УрО РАН по адресу: 620016, Екатеринбург, ул. Амундсена, 106.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке института.

Ваши отзывы в двух экземплярах, подписанные и заверенные гербовой печатью, с указанием даты подписания просим высылать по адресу: 620016, Екатеринбург, ул. Амундсена, 106, Учреждение Российской академии наук Институт электрофизики УрО РАН. Диссертационный совет Д 004.024.01

Автореферат разослан «__» октября 2010 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета Д 004.024.01

доктор физико-математических наук



Н.Н. Сюткин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

АКТУАЛЬНОСТЬ РАБОТЫ

Все возрастающее потребление человечеством электроэнергии ставит задачу разработки более эффективных и совершенствования уже существующих источников энергии, как для стационарных, так и для мобильных применений. Перспективными устройствами для стационарных применений являются твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) ввиду их высокого КПД (до 60 %) преобразования электрохимической энергии топлива в электрическую, экологичности и возможности использования практически любого углеводородного топлива. Для мобильных применений одними из наиболее интенсивно развиваемых источников энергии являются Li-ионные батареи, которые характеризуются высокой энергоемкостью, малым весом и низкой скоростью саморазряда.

Одним из путей достижения высоких удельных характеристик ТОТЭ является снижение сопротивления твердого керамического электролита. Величина этого сопротивления определяется многими факторами, из которых ключевыми являются природа материала и толщина слоя электролита. Перспективными материалами на роль твердого электролита, в частности, рассматриваются керамики на основе оксидов циркония и церия. Уменьшение толщины слоя электролита приводит к сокращению внутренних потерь и, следовательно, к увеличению эффективности энергоустановок на ТОТЭ в целом. Использование в качестве исходного материала наноразмерного порошка может позволить уменьшить толщину слоя электролита и снизить температуру его спекания. Кроме того, использование нанопорошков позволит создавать электролиты с субмикронной структурой, что положительно скажется на их механических характеристиках и, возможно, на ионной проводимости.

Для получения керамик с тонкой структурой из нанопорошков экономически привлекательным остается использование традиционной технологической схемы, включающей получение порошка, формование порошковой заготовки и спекание компакта до требуемой плотности. Трудности компактирования наноразмерных порошков, в том числе оксидов циркония и церия, стимулировали разработку новых нетрадиционных высокоэнергетических методов формования, в частности, динамических способов уплотнения. Так в работах коллег автора получил развитие метод одноосного магнитно-импульсного прессования (МИП) для формования нанопорошков. Автором настоящей работы, для прессования заготовок из наноразмерных порошков в форме труб, разрабатывается метод радиального магнитно-импульсного прессования (РМИП).

Интенсивно развивающиеся технологии Li-ионных батарей ориентируются на повышение их функциональных характеристик (скоростей заряда и разряда, ресурса работы, удельной энергоемкости, внутренней добротности и др.) и

надежности, что позволит значительно расширить сферу применения таких источников. В ряду перспективных технологических методов для увеличения функциональности Li-ионной батареи стоят методы обработки давлением, в том числе импульсным. Обработка импульсным давлением электродных материалов может привести к улучшению их функциональных характеристик, что положительно скажется на работе батареи в целом. Сжатие батареи позволит улучшить контакты между различными компонентами батареи, что приведет к уменьшению ее внутреннего сопротивления и некоторому увеличению удельной емкости. Разработка новых методов обработки особенно актуальна для продвижения перспективных электродных материалов.

В настоящее время в коммерчески выпускаемых Li-ионных батареях в качестве электродов используются литированный оксид кобальта (катод) и графит (анод). Однако эти материалы имеют недостатки: графит характеризуется низким значением удельной емкости, а LiCoO₂ помимо того, что имеет высокую стоимость, является токсичным и термически неустойчивым материалом, что создает опасность взрыва батареи при отсутствии специальных схем защиты. Поэтому идет поиск новых материалов электродов, а также исследования влияния различных методов обработки на их характеристики.

Перспективным материалом катода Li-ионных батарей считается LiMn₂O₄ ввиду его высокого рабочего напряжения, низкой цены и малой токсичности. В качестве альтернативы графиту рассматривается Li₄Ti₅O₁₂, что связано со стабильным рабочим напряжением, хорошей обратимостью и структурной стабильностью во время процесса заряд-разряд.

В этой связи представляет интерес исследовать влияние импульсного давления на функциональность данных электродных материалов.

Исходя из актуальности обозначенных проблем, была выбрана

ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Разработка применения метода радиального магнитно-импульсного прессования для получения компонентов твердооксидных топливных элементов и Li-ионных батарей с улучшенными функциональными характеристиками.

Для достижения цели решались следующие задачи:

1. Выбор условий и экспериментальная реализация магнитно-импульсного прессования наноразмерных порошков в схеме Z-пинч.
2. Отработка метода получения тонкостенных керамических труб из наноразмерных порошков ZrO₂, стабилизированного 9,8 мол.% Y₂O₃ (9,8YSZ), и CeO₂, допированного 20 мол.% Gd₂O₃ (20GDC), посредством радиального магнитно-импульсного прессования и последующего спекания.
3. Исследование проводимостей синтезированных керамик твердооксидных электролитов 9,8YSZ и 20GDC.

4. Изучение влияния обработки магнитно-импульсным давлением на структуру и функциональные свойства электродов Li-ионных батарей на основе порошков шпинелей LiMn_2O_4 и $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.

5. Исследование характеристик цилиндрических Li-ионных батарей, формируемых с применением радиального магнитно-импульсного прессования.

ПОЛОЖЕНИЯ, ВЫНОСИМЫЕ НА ЗАЩИТУ

1. Установлено, что из нанопорошков 9,8YSZ и 20GDC методом радиального магнитно-импульсного прессования при давлениях прессования в диапазоне 0,4-0,5 ГПа с последующим спеканием при температурах до 1360°C формируются тонкостенные керамические трубы плотностью выше 97 % с размером кристаллитов 100-300 нм.

2. Показано, что материалы синтезированных труб, характеризующиеся размерами зерен в субмикронном диапазоне, имеют высокую ионную проводимость на уровне $0,01 (\text{Ом}\cdot\text{см})^{-1}$ и $0,04 (\text{Ом}\cdot\text{см})^{-1}$ при 700°C для 9,8YSZ и 20GDC, соответственно, что позволило в 1,5 раза улучшить характеристики твердооксидного топливного элемента при использовании труб из 9,8YSZ по сравнению с топливным элементом на основе электролита, изготовленного промышленными технологиями.

3. Обработка импульсным давлением с амплитудой 0,45 ГПа приводит к улучшению функциональности электрода на основе $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, что выражается в снижении внутренних потерь модельных ячеек, собранных на его основе, на 15 % и уменьшении скорости деградации их емкости при циклировании. На электрохимические характеристики электрода на основе LiMn_2O_4 обработка импульсным давлением не повлияла.

4. Радиальное магнитно-импульсное обжигание с давлением амплитудой ~0,4 ГПа цилиндрической Li-ионной батареи с электродами на основе $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ и LiMn_2O_4 привело к улучшению ее рабочих характеристик: снижению внутренних потерь и уменьшению скорости деградации при циклировании в 6 раз.

ПУБЛИКАЦИИ И АПРОБАЦИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ

По теме диссертационной работы опубликовано 10 статей в рецензируемых российских и иностранных журналах, в трудах одной Всероссийской и пяти международных конференций. Получено два патента.

Представленные в диссертации научные результаты докладывались на: семинарах ИЭФ УрО РАН, на IX международном семинаре “Структура дислокаций и механические свойства металлов и сплавов” (2002), III всероссийском семинаре “Топливные элементы и энергоустановки на их основе” (2006), международных и российских конференциях: “10-th International Conference On Modern Materials & Technologies – CIMTEC” (2002), “Megagauss. Magnetic Field Generation and Related Topics” (2002, 2004), “Fuel Cell Technologies: State and Perspectives” (2004), “Nanoparticles, Nanostructures and Nanocomposites” (2004), “NATO Advanced Research Workshop on Fuel Cell

Technologies: State and Perspectives” (2005), “Solid State Ionics” (2006), “Физикохимия ультрадисперсных систем” (2003), XIII Российской конференции по физической химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов (2004), 2-ой всероссийской конференции по наноматериалам “НАНО-2007” (2007), международном форуме по нанотехнологиям “Rusnanotech” (2008).

ЛИЧНЫЙ ВКЛАД СОИСКАТЕЛЯ

Автор принимал активное участие в изготовлении и отладке генератора импульсных токов на основе емкостного накопителя энергии (130 кДж). Разработка оборудования и методики для РМИП в схеме Z-пинч, оценка оптимальных режимов прессования путем расчета по известной теоретической модели, планирование и проведение экспериментов по получению керамических труб, измерение проводимости твердого электролита 9,8YSZ, изготовление модельных Li-ионных ячеек и Li-ионных батарей, планирование и проведение экспериментов по исследованию характеристик модельных Li-ионных ячеек и Li-ионных батарей, обработка, оформление и интерпретация полученных результатов выполнены лично автором.

НАУЧНАЯ НОВИЗНА

1. Впервые метод радиального магнитно-импульсного прессования в схеме Z-пинч применен для компактирования наноразмерных оксидных порошков. Получены высокоплотные тонкостенные трубы керамик 9,8YSZ и 20GDC с размером кристаллитов 100-300 нм и показано, что материалы синтезированных труб имеют высокую ионную проводимость на уровне $0,01 \text{ (Ом*см)}^{-1}$ и $0,04 \text{ (Ом*см)}^{-1}$ при 700°C для 9,8YSZ и 20GDC, соответственно.

2. Впервые метод радиального магнитно-импульсного прессования был применен для формирования цилиндрической Li-ионной батареи с жидким электролитом и электродами на основе $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) и LiMn_2O_4 (LMO), что позволило снизить ее внутренние потери и значительно уменьшить скорость деградации при циклировании за счет улучшения контактов частиц LTO электрода между собой и металлическим коллектором. Снижение емкости спрессованной батареи за 10 циклов составило 1,5 % против 9 % для батареи, не обработанной давлением.

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЗНАЧИМОСТЬ

Результаты диссертационной работы свидетельствуют о том, что метод радиального магнитно-импульсного прессования может быть использован для получения компонентов электрохимических устройств, таких как твердооксидные топливные элементы и Li-ионные батареи с повышенными функциональными характеристиками.

Полученные тонкостенные керамические трубы из 9,8YSZ с субмикронной структурой были использованы для создания твердооксидного топливного элемента (РФЯЦ-ВНИИТФ, Снежинск). Характеристики этого элемента в 1,5

раза превосходили характеристики элементов на основе аналогичного электролита, изготовленного промышленными технологиями.

Исследование влияния импульсного давления на характеристики Li-ионных батарей было выполнено в рамках совместного проекта с Техническим Университетом Делфта (Нидерланды). Разработанная методика формования цилиндрических батарей успешно применяется для создания исследовательских образцов и рассматривается как новый метод получения Li-ионных батарей с высокой удельной емкостью.

СТРУКТУРА И ОБЪЕМ ДИССЕРТАЦИИ

Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения и двух приложений. Работа содержит 99 страниц машинописного текста, включает 42 рисунка, 6 таблиц, 20 формул и список литературы из 112 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

ВВЕДЕНИЕ содержит обоснование актуальности темы диссертационной работы, формулировку цели работы, защищаемых положений и практической ценности полученных результатов.

ПЕРВАЯ ГЛАВА посвящена анализу литературных данных по вопросам получения компактов из порошков в виде длинномерных труб и особенностям формования наноразмерных порошков. Кратко изложены физические основы метода радиального магнитно-импульсного прессования (РМИП) и рассмотрены его различные схемы для получения порошковых компактов в виде труб. Обсуждаются особенности метода РМИП и технологические проблемы, возникающие при его реализации. Также представлен обзор численных методов моделирования процесса РМИП.

В работе [1] было показано, что одноосное магнитно-импульсное прессование является эффективным методом уплотнения нанопорошков. Однако геометрия одноосного прессования накладывает ограничение на форму и габариты прессовок, поэтому интересно было исследовать возможности радиального варианта магнитно-импульсного прессования для формирования труб из нанопорошка.

Известны два варианта радиального магнитно-импульсного прессования: электродинамический или Z-пинч и индукционный или Θ -пинч [2]. Прессование в Z-пинче предполагает прямое включение оболочки в цепь генератора импульсного тока (ГИТ). В Θ -пинче импульсный ток наводится в оболочке под действием импульсного магнитного поля индуктора, включенного в цепь ГИТ; оболочка же не имеет электрических контактов с ГИТом.

Прессование в схеме Z-пинч выгодно использовать для компактирования длинномерных и тонких порошковых засыпок. Однако при его реализации имеется ряд трудностей: (1) проблема сильноточных контактов деформируемой оболочки с электродами; (2) разогрев оболочки при протекании тока и (3)

низкая индуктивность последней, что требует применения специальных малоиндуктивных генераторов тока. Схема прессования Θ -пинч более подходит для компактирования относительно коротких изделий, т.к. их длина ограничивается габаритами индуктора. Создание же неразрушающегося индуктора является сложной технологической задачей.

При компактировании порошков методом радиального магнитно-импульсного прессования возможна реализация режима, в котором действующее на порошок давление значительно превосходит магнитное давление, так называемый инерционный эффект [3]. При низкой исходной плотности порошка и, следовательно, низком начальном сопротивлении сжатию магнитное давление разгоняет стенку оболочки до высоких скоростей, преобразуя магнитную энергию в кинетическую энергию сжимаемой оболочки. Во время торможения оболочки силой сопротивления порошка генерируется инерционное давление, которое может в разы превышать магнитное.

Математическое описание схлопывания цилиндрической оболочки под действием импульсного магнитного поля известно [4]. Однако не существует математической модели, которая полностью бы описывала поведение порошковой среды при динамическом уплотнении с учетом ее дисперсности, гранулометрического состава, плотности укладки и т.п. факторов. В связи с этим авторами работы [5] был разработан полуэмпирический подход, в рамках которого физические характеристики порошка определялись по экспериментальным данным об импульсном одноосном сжатии порошковой среды – адиабатам сжатия. Данный подход позволил рассчитывать давление прессования, проследить эволюцию плотности порошковой среды во время процесса сжатия оболочки, предсказать образование ударных волн и удельную работу прессования.

Для реализации РМИП тонкостенных труб из нанопорошков твердых электролитов в схеме Z-пинч требуется генератор импульсных токов с собственной индуктивностью порядка десятков нГн. Другой важной проблемой порошковой технологии является получение бездефектных прессовок. С одной стороны, формование наноразмерных порошков должно проводиться при высоких давлениях для получения высокоплотных компактов, что позволит снизить температуру спекания и сохранить тонкую структуру керамики. С другой стороны, при динамическом прессовании импульсом давления большой амплитуды и малой длительности возможно образование ударных волн в порошковом слое, что неизбежно вызовет растрескивание прессовок. Следовательно, необходимо найти оптимальные безударные режимы радиального магнитно-импульсного прессования с реализацией максимального давления.

Материал тонкостенных труб полученных РМИП с последующим спеканием должен удовлетворять требованиям, предъявляемым к твердым электролитам в ТОТЭ, основными из которых являются газоплотность и

высокая ионно-кислородная проводимость. Для контроля этих характеристик необходимо исследовать структуру полученных труб и электропроводность синтезированного материала.

Ранее в работе [6] на твердотельных Li-ионных батареях было показано, что РМИП в схеме Θ -пинч улучшает контакты между различными компонентами батареи, что приводит к значительному уменьшению ее внутреннего сопротивления. Поэтому представлялось целесообразным исследовать влияние обработки импульсным давлением на характеристики Li-ионных батарей с жидким электролитом. При этом в акте сжатия одновременно будет формироваться готовое изделие и происходить обработка электродов давлением, что, как было показано в [7, 8], способно улучшить функциональные характеристики батарей. Однако сравнение характеристик спрессованной и неспрессованной батарей может лишь качественно показать влияние обработки импульсным давлением на характеристики Li-ионных батарей, но не определить причину этого влияния. Следовательно, для достижения более полного понимания необходимо провести исследование влияния импульсного давления на каждый электрод в отдельности. При этом необходимо выяснить влияние добавок, входящих в состав электродов, на их уплотняемость, изучить изменение фазового, химического составов и микроструктуры под воздействием импульсного давления, а также определить, как влияет магнитно-импульсное прессование на функциональность электродных материалов.

ВТОРАЯ ГЛАВА посвящена исследованию получения тонкостенных керамических труб из наноразмерных порошков с применением радиального магнитно-импульсного прессования в схеме Z-пинч. Представлены характеристики исходных нанопорошков, описание установки радиального магнитно-импульсного прессования в схеме Z-пинч и разработанная методика получения тонкостенных керамических труб методом РМИП, приведены оценки режимов прессования и характеристики полученных труб (геометрия, плотность, микроструктура и температурные зависимости электропроводности синтезированных материалов).

В работе применяли два типа слабо агрегированных нанопорошков: диоксид циркония, стабилизированный 9,8 мол.% Y_2O_3 (9,8YSZ) и диоксид церия, допированный 20 мол.% Gd_2O_3 (20GDC), полученные методом лазерного испарения [9, 10]. Порошок 9,8YSZ характеризовался удельной поверхностью $83 \text{ м}^2/\text{г}$ и средним размером частиц 15 нм, а порошок 20GDC имел удельную поверхность $56 \text{ м}^2/\text{г}$ и средний размер частиц 20 нм. Рентгенофазовый анализ показал, что оба порошка однофазны и имеют кубическую кристаллическую решетку.

Для реализации РМИП в лаборатории прикладной электродинамики Института электрофизики УрО РАН был разработан и создан малоиндуктивный генератор импульсных токов (ГИТ) на основе емкостного

накопителя энергии. Характеристики генератора представлены в таблице 1. Необходимым условием эффективной передачи энергии от генератора к нагрузке является малая собственная индуктивность генератора, которая была достигнута благодаря использованию малоиндуктивных импульсных конденсаторов ИК-25-12, параллельной коммутации 12-ю вакуумными

Таблица 1. Характеристики ГИТ.

Параметр	Значение
Емкость конденсаторной батареи	420 мкФ
Максимальное зарядное напряжение	25 кВ
Энергоемкость	130 кДж
Собственная индуктивность	15 нГн
Собственное сопротивление	1,5 МОм

разрядниками и плоской ошиновке конденсаторной батареи. Собственная индуктивность генератора – 15 нГн, что позволило получать импульсы тока с амплитудой в первом максимуме до 1,8 МА.

Отработана методика получения тонкостенных керамических труб методом РМИП. Между медной отожженной оболочкой 2 (рис. 1), которой предварительно придавали конусность $\sim 0,5^\circ$, и стальным формообразующим стержнем 3, имеющим ту же конусность, укладывали порошок 1. Стержень 3 фиксировался внутри оболочки 2 центрирующими вставками 5. Затем производилась дегазация пресс-формы и капсулирование с помощью полиэтиленовых прокладок 4 и стальных пробок 6. Подготовленная пресс-форма помещалась в узел нагрузки ГИТ, где производилось прессование.

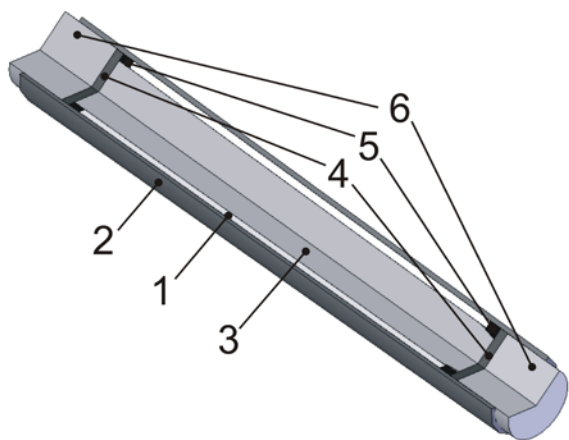


Рис. 1. Пресс-форма для получения тонкостенных труб. 1 – порошок, 2 – медная оболочка, 3 – стальной стержень, 4 – прокладка, 5 – центрирующая вставка, 6 – пробка.

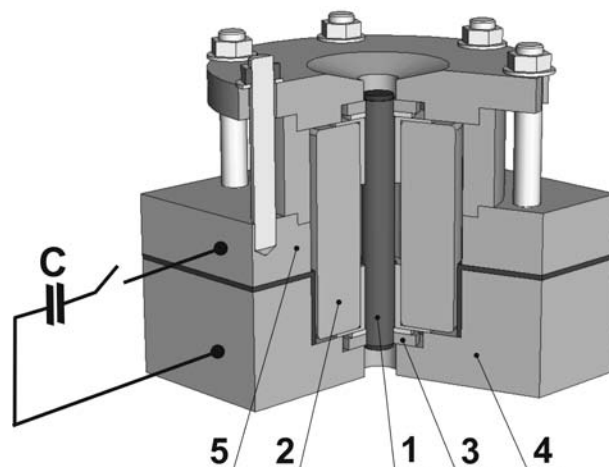


Рис. 2. Узел нагрузки в схеме Z-пинч. 1 – пресс-форма, 2 – вставка, 3 – электроды, 4 и 5 – токоподводы.

Вид узла нагрузки представлен на рис. 2. Подготовленная пресс-форма 1 помещалась внутрь вставки 2, которая служила упором для электродов 3. Электроды 3 представляют собой стальные кольца, плотно надеваемые на концы пресс-формы и обеспечивающие электрический контакт пресс-формы с

токоподводами 4 и 5. На рис. 3 представлены импульсы тока, проходящие по нагрузке, при различных напряжениях заряда конденсаторной батареи. После прессования порошковую заготовку извлекали из оболочки и спекали.

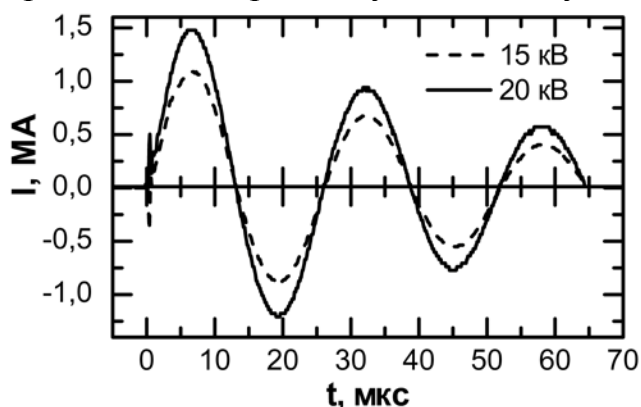


Рис. 3. Импульсы тока, протекающие по нагрузке в схеме Z-пинч.

импульса тока с амплитудой первого максимума $I_M = 1$ МА и периодом $T = 26$ мкс. На рис. 4 представлены результаты расчета. Видно, что реальное прессующее давление P для тонкого прессуемого слоя порошка значительно выше магнитного давления P_M , что объясняется инерционным эффектом.

Оценка безударных режимов прессования проводилась на основании математической модели [5]. На рис. 5 представлены результаты расчета изменения полей плотности компактируемой среды во время импульсного сжатия для порошкового слоя с исходной толщиной 2 мм и импульсов тока с различными амплитудами первого максимума (период разряда 26 мкс). Результаты расчетов показали, что при амплитуде тока 0,8 МА генерируемое давление не достаточно для получения плотной прессовки, а при амплитудах тока выше 1,5 МА образуются ударные волны. Таким образом, был сделан вывод, что оптимальный режим прессования будет реализоваться при амплитудах тока в диапазоне 1-1,5 МА.

Экспериментально полученные образцы труб прессовались импульсами тока амплитудой около 1 МА.

Действующие давления и скорости оболочки во время радиального магнитно-импульсного прессования в приближении постоянной плотности порошкового слоя были рассчитаны в [14А]. Расчет производили для следующих условий: медной оболочки внешним диаметром $D = 22$ мм и толщиной стенки $\sigma = 1$ мм; порошкового слоя толщиной δ с относительной плотностью укладки $\rho_i = 0,26$;

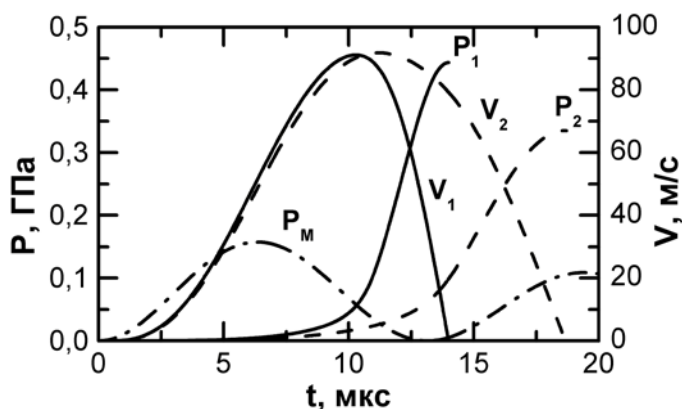


Рис. 4. Временные зависимости магнитного давления P_M , прессующего давления P и скорости оболочки V при разной исходной толщине порошкового слоя:

1 – $\delta = 1,25$ мм, 2 – $\delta = 2,0$ мм. Расчет произведен при $I_M = 1$ МА, $T = 26$ мкс, $D = 22$ мм, $\sigma = 1,0$ мм, $\rho_i = 0,26$.

Таблица 2. Характеристики прессовок и спеченных тонкостенных труб.

Материал	Состояние	Толщина стенки, мм	Длина, мм	Диаметр наружный, мм	Относительная плотность, %
9,8YSZ	Прессовка	0,9	105	18,7	42-51
	Керамика	0,65	83	14,3	97-99
20GDC	Прессовка	0,8	72	17,1	40-55
	Керамика	0,7	60	13,7	97-99

В таблице 2 суммированы характеристики прессовок и спеченных керамических труб (рис. 6). Плотность прессовок в диапазоне 40-50 % оказалась достаточной для достижения практически предельной плотности керамик при термическом спекании. При этом образцы спекались при температурах до 1360°C, что на 200-300°C ниже температуры спекания аналогичной керамики с микронным размером зерна.

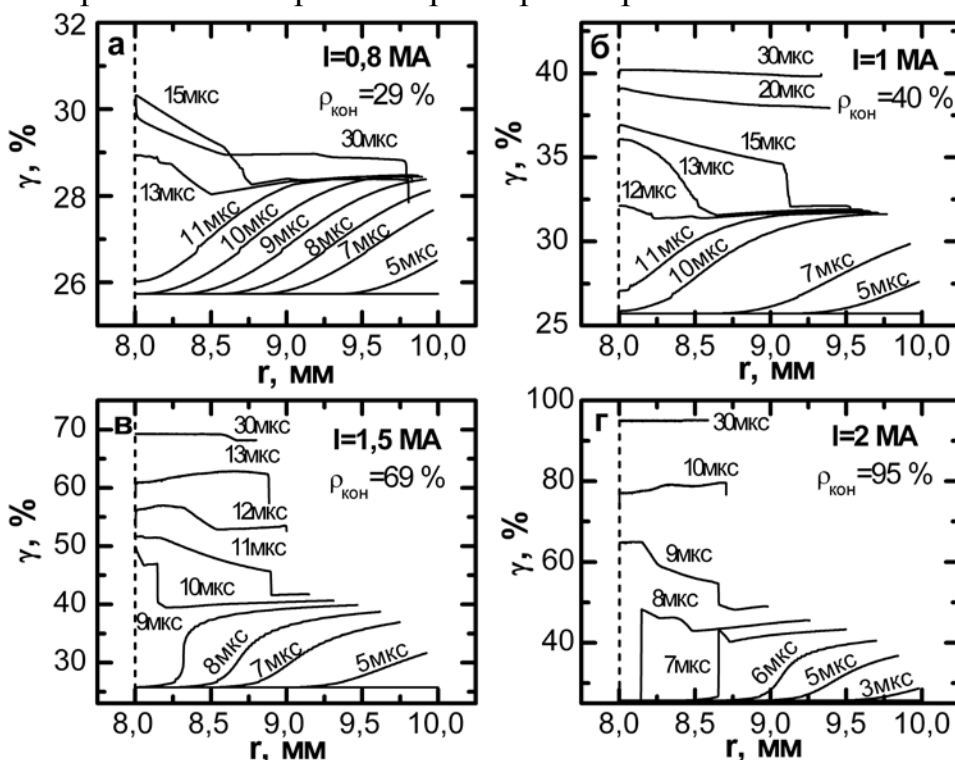


Рис. 5. Поля плотности в различные моменты времени для различных амплитуд тока в первом максимуме: а – 0,8 МА, б – 1 МА, в – 1,5 МА, г – 2 МА ($T=26$ мкс, $\delta=2$ мм).

Рентгенофазовые исследования показали, что импульсное прессование не повлияло на фазовый состав и параметры кристаллических решеток исследуемых материалов. Исследование микроструктуры синтезированных керамик свидетельствует о формировании плотных однородных структур, не имеющих пор. Средний размер кристаллитов в керамике 9,8YSZ составил порядка 200-300 нм, а в керамике 20GDC – 100-200 нм.

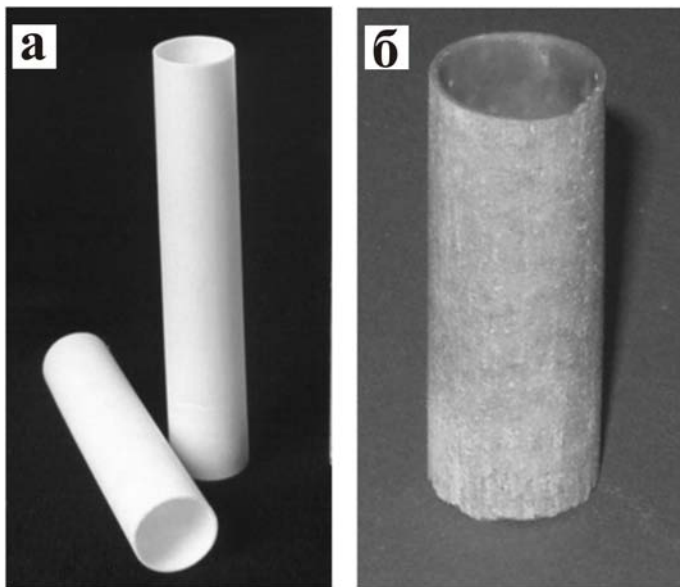


Рис. 6. Фотографии тонкостенных труб из керамик: а – 9,8YSZ и б – 20GDC.

при плотности тока $0,91 \text{ A/cm}^2$ и температуре испытания 950°C . Эти характеристики в 1,5 раза выше характеристик, достигнутых на топливных элементах из электролита, изготовленного промышленными технологиями.

Температурные зависимости электропроводности керамик исследовались 4-х зондовым методом на постоянном токе. Результаты исследований представлены на рис. 7-8. Видно, что по электропроводности синтезированная керамика соответствует лучшим образцам, полученным в мировой практике.

На основе полученных труб из электролита 9,8YSZ был собран твердооксидный топливный элемент [9], при испытании удельная мощность 470 мВт/см^2

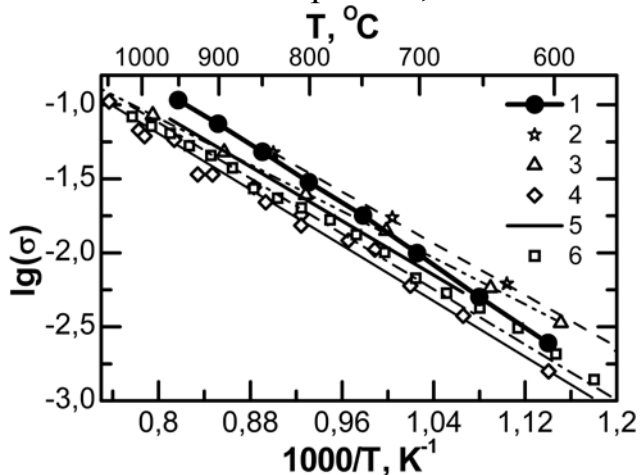


Рис. 7. Температурная зависимость удельной проводимости электролита YSZ по данным разных авторов:
1 – результат данной работы, 9,8YSZ;
2 – Rizea, монокристалл 9,5YSZ;
3 – Перфильев, 9YSZ; **4** – Dixon, 10YSZ; **5** – Sammes, 9YSZ; **6** – Badwal, 12YSZ.

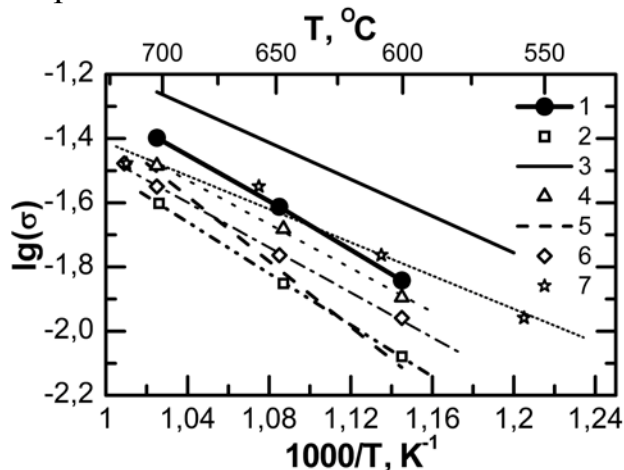


Рис. 8. Температурная зависимость удельной проводимости электролита GDC по данным разных авторов:
1 – результаты настоящей работы, 20GDC; **2** – Milliken, 20SmDC;
3 – Steele, 10GDC; **4** – Горелов, 10SmDC; **5** – Zhan, 20SmDC;
6,7 – Горелов, 20GDC.

ТРЕТЬЯ ГЛАВА посвящена исследованию влияния радиального магнитно-импульсного прессования на характеристики цилиндрической батареи, собранной на основе перспективных электродных материалов –

LiMn_2O_4 (катод) и $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (анод). В связи с тем, что цилиндрическая геометрия затрудняет изучение отдельных факторов, которые могут оказать влияние на работу Li-ионной батареи, был проведен ряд модельных экспериментов в наиболее удобной плоской геометрии. Была исследована прессуемость электродных материалов, изменение их структуры и сил адгезии с металлической подложкой. А также изучено влияние метода обработки электродных материалов на характеристики модельных ячеек собранных на их основе.

В исследовании использовались коммерческие порошки шпинелей $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ и LiMn_2O_4 (Honeywell), получаемые золь-гель методом. Оба материала характеризовались средним размером частиц порядка 0,5-1 мкм. Согласно рентгенофазовому анализу порошки были однофазны со шпинельной структурой решетки.

На основе коммерческих порошков были приготовлены два типа электродных материалов LTO (на основе $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) и LMO (на основе LiMn_2O_4). Для этого порошки шпинелей смешивались с графитом, сажей и поливинилиденфторидом (PVDF) в весовом отношении 80:10:3:7, после чего в эту смесь добавлялся растворитель NMP (1-метил-2-пирролидон) до образования густой массы. Полученный шликер наносили тонким равномерным слоем на алюминиевую фольгу. Сушка производилась в вакууме при температуре 140 °C в течение одного часа. Толщина электродного слоя после сушки составляла около 70 мкм.

Исследование прессуемости активных порошков ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ и LiMn_2O_4) и электродных слоев (LTO и LMO) производили на одноосном магнитно-импульсном прессе. Импульс прессующего давления имел длительность порядка 300 мкс, амплитуда достигала 1,6 ГПа. Порошок однородно укладывали в матрицу с использованием вибростенда, затем производили его дегазацию путем вакуумной откачки в течение 1,5 часов. Спрессованные образцы имели вид дисков диаметром равным 15 мм и высотой 0,5-2 мм. Прессование электродных слоев в форме дисков диаметром 32 мм производили в виде пакета между полированными стальными прокладками.

Плотность порошковых прессовок и электродных слоев определяли из соотношения массы и геометрических размеров образца.

Результаты исследования прессуемости материалов на основе $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ и LiMn_2O_4 представлены на рис. 9. Импульсное прессование порошков шпинелей без добавок привело к примерно равным относительным плотностям образцов до 83 %. Добавка PVDF не оказывает влияния на пористость полученных компактов. Предварительный нагрев порошка с добавкой полимера до температуры 200 °C также не улучшил прессуемость. Комбинированная добавка, введенная для получения электродных слоев, оказала положительное влияние на прессуемость, что можно объяснить снижением внутреннего трения в порошках за счет введения графита и сажи.

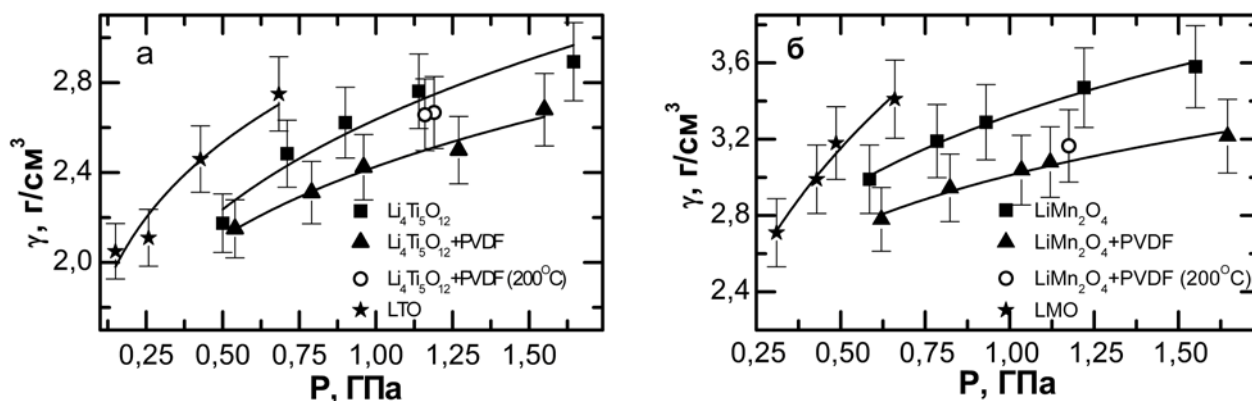


Рис. 9. Зависимости плотности (а) $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ и (б) LiMn_2O_4 содержащих составов от давления прессования.

Рентгенофазовые исследования показали, что в обоих электродных материалах не происходит значительных изменений структуры кристаллической решетки при обработке давлением. В то же время микроструктурными исследованиями поверхности электродных материалов установлено уменьшение среднего размера зерна активных электродных материалов до ~ 100 нм в результате обработки импульсным давлением.

Для исследования влияния импульсного давления на электрохимические свойства электродных материалов было проведено сравнение характеристик модельных ячеек, собранных на основе обработанных различными методами электродов. Исследуемый электрод, отделялся от электрода сравнения (чистый литий) сепаратором (Solupor), который пропитывался электролитом LP-31 (LiPF_6 , разведенный в смеси этиленкарбонат : диметилкарбонат 2:1). Исследование характеристик модельных ячеек проводили в гальваностатическом режиме. Измерения выполнялись на автоматическом приборе MACCOR S4000. Диапазоны напряжений циклирования ячеек составляли 1,1-2 В и 3,6-4,3 В для LTO и LMO электродов, соответственно.

На рис. 10 представлены экспериментальные данные изменения емкости разряда ячеек при циклировании. Хорошо видно, что магнитно-импульсное прессование LTO электродов, значительно снижает скорость деградации емкости ячеек (наклон кривой). В то время как, в случае LMO электродов обработка импульсным давлением не приводит к значительным изменениям в характеристиках ячеек.

На рис. 11 представлены типичные кривые, описывающие поведение ячеек в цикле заряд-разряд. Видно, что ячейки, собранные на основе прессованных LTO электродов, показали более стабильную работу в сравнении с ячейками на основе электродов, не обработанных давлением. Разность между

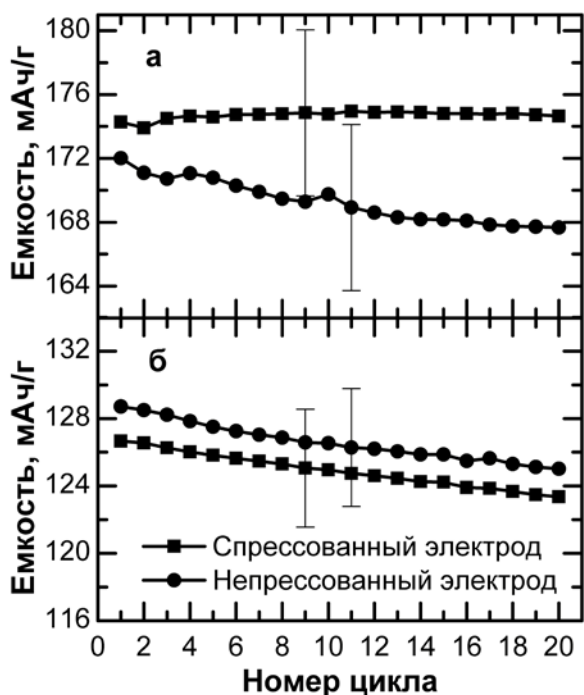


Рис. 10. Изменение емкости разряда ячеек с непрессованными и спрессованными LTO (а) и LMO (б) электродами при циклировании.

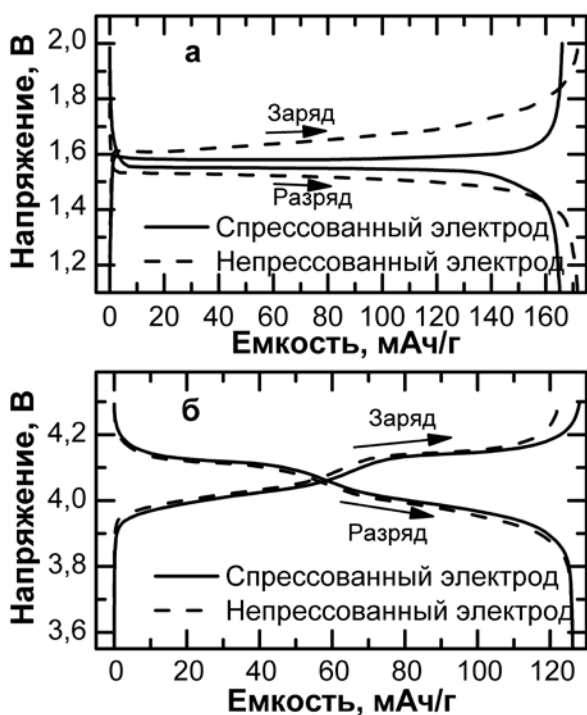


Рис. 11. Цикл заряд-разряд ячеек собранных на основе непрессованных и спрессованных (0,45 ГПа) LTO (а) и LMO (б) электродов.

плечами “заряд” и “разряд” резко уменьшается после прессования электродов (рис. 11а), что свидетельствует о значительном снижении внутренних потерь энергии в ячейках. Обработка импульсным давлением не оказала значительного влияния на работу ячеек с LMO электродами.

Положительное влияние прессования на характеристики LTO электрода, по всей видимости, объясняется улучшением контактов между частицами активного материала в объеме электрода и частиц активного материала с металлической подложкой.

В случае LMO электрода не наблюдается подобной зависимости, вероятно, потому что во время деинтеркаляции ионов лития из шпинельной структуры происходит изменение объема элементарной ячейки, а, следовательно, и частиц активного материала на ~13% [10]. Такое значительное изменение объема должно нарушать контакты между частицам, сформированные при магнитно-импульсном прессовании, уже во время первого цикла заряд-разряд. Объем элементарной ячейки LTO электрода меняется лишь на 0,2 % [11].

Схема сборки цилиндрической Li-ионной батареи представлена на рис. 12. На центральный алюминиевый стержень 1, играющий роль анода ячейки, наматывалась многослойная спираль, состоящая из анодного электрода LTO 2, сепаратора 3 (Solupor), катодного электрода LMO 4 и изолятора 5 (kapton). Плотной свитая

спираль помещалась в алюминиевую трубу 7. Полученную таким образом сборку пропитывали электролитом LP-31. Затем торцы батареи запечатывали фторопластовыми втулками 6.

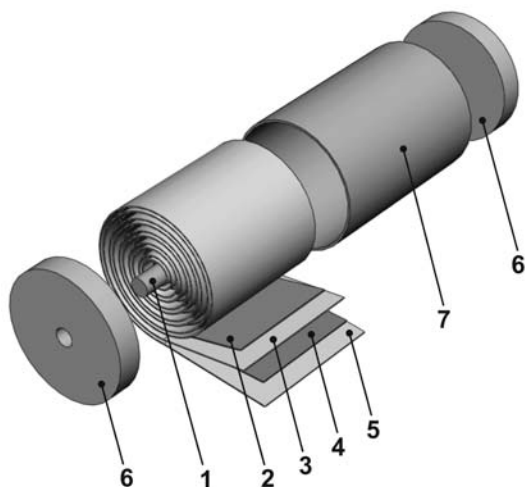


Рис. 12. Схема сборки Li-ионной батареи. 1 – стержень, 2 – анод, 3 – сепаратор, 4 – катод, 5 – изолятор, 6 – втулки, 7 – труба.

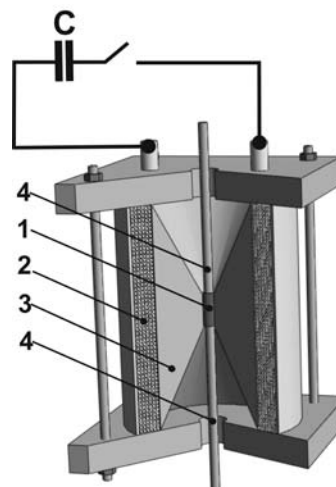


Рис. 13. Схема магнитно-импульсного пресса IAP Magnepress. 1 – Li-ионная батарея; 2 – соленоид; 3 – концентратор магнитного потока; 4 – упор.

Собранная таким образом батарея радиально сжималась на магнитно-импульсном прессе IAP Magnepress (рис. 13). Пресс представлял собой многовитковый соленоид, на который разряжалась конденсаторная батарея емкостью 90 кДж, генерируя давление прессования – 0,4 ГПа.

Исследование характеристик батарей, спрессованной и неспрессованной, проводили в гальваностатическом режиме. Измерения выполнялись на автоматическом приборе MACCOR S4000. Диапазон напряжений циклирования ячеек составлял 1,8-2,8 В. Скорость цикла заряд-разряд – C/5.

На рис. 14 представлены кривые первого цикла заряд-разряд спрессованной и неспрессованной батарей. Видно, что спрессованная батарея характеризуется меньшими внутренними потерями (разница между плечами “заряд” и “разряд”). Кроме того, результаты циклирования (рис. 15) свидетельствуют о положительном влиянии обработки давлением на характеристики батарей: батарея, обработанная давлением, имеет большую начальную емкость, и скорость деградации емкости у нее значительно ниже, чем у батареи, не обработанной давлением. Так за первые 10 циклов емкость неспрессованной батареи уменьшилась на 9%, а обработанной импульсным давлением лишь на 1,5 %.

Улучшение характеристик спрессованной батареи можно объяснить двумя причинами. Во-первых, при сжатии были уменьшены зазоры между электродами. Во-вторых, ЛТО электрод был подвергнут обработке импульсным давлением, что, как было показано ранее, улучшает электрические характеристики ячеек.

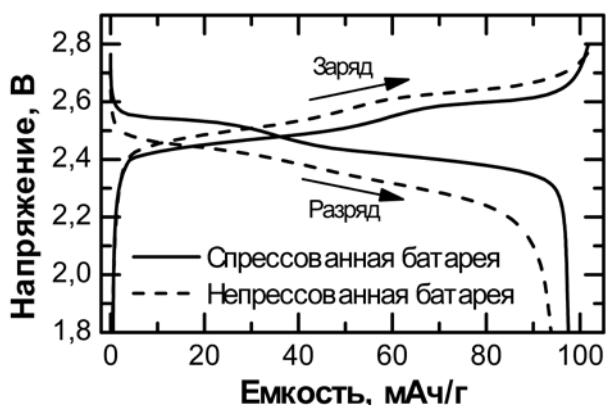


Рис. 14. Первый цикл заряд-разряд Li-ионных батарей обработанных и не обработанных импульсным давлением.

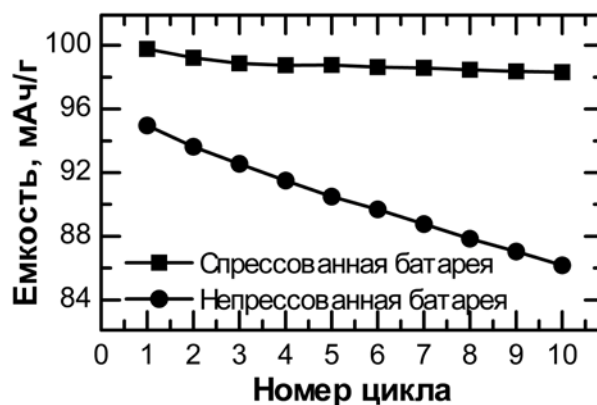


Рис. 15. Изменение емкостей Li-ионных батарей обработанных и не обработанных радиальным импульсным давлением.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Методом радиального магнитно-импульсного прессования с последующим спеканием получены тонкостенные бездефектные трубы из нанопорошков 9,8YSZ и 20GDC. Режимы прессования без образования ударных волн были рассчитаны на основании численной модели динамического радиального сжатия порошка и характеризовались давлениями прессования 0,4-0,5 ГПа. Плотность полученных прессовок, 40-50 %, была достаточной для синтеза керамик с плотностями 99 % и размерами кристаллитов в диапазоне 100–300 нм при температурах спекания до 1360°C. Полученные трубы имели следующие характерные размеры: длину 60-80 мм, диаметр ~14 мм и толщину стенки ~0,7 мм.
2. Показано, что материалы полученных труб, имеющие размер зерен в субмикронном диапазоне, характеризуются высокой ионной проводимостью на уровне $0,01 \text{ (Ом}\cdot\text{см)}^{-1}$ и $0,04 \text{ (Ом}\cdot\text{см)}^{-1}$ при 700°C для 9,8YSZ и 20GDC, соответственно.
3. Установлено, что обработка импульсным давлением амплитудой до 0,7 ГПа электродных материалов Li-ионных батарей на основе $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ и LiMn_2O_4 не приводит к ощутимым изменениям фазовых и химических составов, однако значительно изменяет их микроструктуру. В частности исходные агломераты при прессовании разрушаются на частицы размером не превышающие 100 нм. Кроме того, обработка импульсным давлением с амплитудой 0,45 ГПа приводит к улучшению функциональности электрода на основе $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, что выражается в снижении внутренних потерь модельных ячеек собранных на его основе на 15 % и уменьшении скорости деградации их емкости во время циклирования. На электрохимические характеристики электрода на основе LiMn_2O_4 обработка импульсным давлением не влияет.
4. Показано, что обработка радиальным импульсным давлением амплитудой 0,4 ГПа цилиндрической Li-ионной батареи с электродами на основе $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ и

LiMn_2O_4 привела к улучшению ее рабочих характеристик: снижению внутренних потерь и уменьшению скорости деградации во время циклирования в 6 раз.

Таким образом, радиальное магнитно-импульсное прессование является перспективным методом для формирования компонентов ряда электрохимических устройств.

Полученные тонкостенные керамические трубы из 9,8YSZ с субмикронной структурой были использованы для создания твердооксидного топливного элемента (РФЯЦ-ВНИИТФ, Снежинск). Характеристики этого элемента в 1,5 раз превосходили характеристики элементов на основе аналогичного электролита, изготовленного промышленными технологиями.

Радиальное магнитно-импульсное прессование может рассматриваться как новый метод формирования Li-ионных батарей, позволяющий в едином акте прессования объединить механическую обработку электродов и сборку батареи в целом. Обработка давлением электродных материалов способна повысить их функциональность, а радиальное сжатие батареи в целом увеличить емкость, заключенную в единице объема.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

- 1А. Кайгородов А.С., Kelder E.M., Schoonman J., Иванов В.В., Никонов А.В., Медведев А.И., Ремпель Ал.А., Ноздрин А.А., Иванова О.Ф. Магнитно-импульсное прессование наноразмерных порошков на основе Li-содержащих шпинелей // Физика и химия стекла, 2005, Т. 31, №4, с. 676-683.
- 2А. Иванов В.В., Шкерин С.Н., Ремпель Ал.А., Хрустов В.Р., Липилин А.С., Никонов А.В. Электропроводность твердого электролита на основе диоксида циркония с размером зерна керамики в субмикронном диапазоне // Доклады академии наук, 2010, Т. 433, № 2, с. 206–208.
- 3А. Ivanov V.V., Shkerin S.N., Rempel Al.A., Khrustov V.R., Lipilin A.S., Nikonov A.V. Electrical Conductivity of Zirconia-Based Solid Electrolyte with Submicron Grain Size // Doklady Physical Chemistry, 2010, V. 433, Part 1, p. 125–127.
- 4А. Ivanov V.V., Kelder E.M., Schoonman J., Pivkin N.M., Kaigorodov A.S., Nikonov A.V., Ivanova O.F., Medvedev A.I. Influence of Dynamic Compaction on Structure and Mechanical Strength of Composite Spinel-based (LiMn_2O_4 , $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) Foil Electrodes // Materials Science Forum, 2005, V. 492 – 493, p. 129-134.
- 5А. Kaigorodov A.S., Kelder E.M., Schoonman J., Ivanov V.V., Nikonov A.V., Medvedev A.I., Rempel Al.A., Nozdrin A.A., Ivanova O.F. Magnetic pulsed compaction of nanopowders based on lithium-containing spinels // Glass physics and chemistry, 2005, V. 31, №4, p. 499-504.
- 6А. Ivanov V.V., Ivin S.Y., Khrustov V.R., Kotov Y.A., Murzakaev A.M., Nikonov A.V., Paranin S.N., Spirin A.V. Fabrication of Nanoceramic Thin Wall

Tubes by Magnetic Pulsed Compaction and Thermal Sintering // Science of Sintering, 2005, V. 37, p. 55-60.

7A. Kelder E.M., Schoonman J., Ivanov V.V., Pivkin N.M., Nikonov A.V. Characteristic Changes under Pulsed Pressure Actions in Electrode Materials based on LiMn_2O_4 and $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Spinel // Solid State Ionics, 2006, V. 177, p. 2779-2785.

8A. Pararin S., Ivanov V., Nikonov A., Spirin A., Khrustov V., Ivin S., Kaygorodov A., Korolev P. Densification of Nano-Sized Alumina Powders under Radial Magnetic Pulsed Compaction // Advances in Science and Technology, 2006, V. 45, p. 899-904.

9A. Spirin A., Ivanov V., Lipilin A., Pararin S., Khrustov V., Nikonov A., Rempel Al., Ivin S. Fabrication of Components for Solid Oxide Fuel Cells by Tape Casting and Magnetic Pulsed Compaction // Advances in Science and Technology, 2006, V. 45, p. 1879-1884.

10A. Ivanov V.V., Khrustov V.R., Kotov Yu.A., Medvedev A.I., Murzakaev A.M., Shkerin S.N., Nikonov A.V. Conductivity and structure features of $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$ solid electrolytes fabricated by compaction and sintering of weakly agglomerated nanopowders // Journal of the European Ceramic Society, 2007, V. 27, p. 1041-1046.

11A. Иванов В.В., Паранин С.Н., Хрустов В.Р., Никонов А.В., Добров С.В. Принципы магнитно-импульсного прессования длинномерных изделий из наноразмерных порошков керамик // Сб. докл VI Всерос. конф. «Физикохимия ультрадисперсных систем», Москва, 2003, с. 194 – 200.

12A. Иванов В.В., Паранин С.Н., Хрустов В.Р., Никонов А.В., Ивин С.Ю., Котов Ю.А., Саматов О.М., Добров С.В. Медведев А.И. Получение труб из керамик на основе Al_2O_3 и ZrO_2 посредством электродинамического прессования и обычного спекания // Сб. докл. IX межд. сем. «Структура дислокаций и механические свойства металлов и сплавов», Екатеринбург, УрО РАН, 2002, с. 536 – 546.

13A. Ivanov V., Pararin S., Khrustov V., Kotov Y., Nikonov A., Ivin S., Medvedev A., Shtol'ts A. Application of magnetic pulsed compaction for sintering of nanostructured oxide ceramics // Proceeding of 10-th International Ceramics Congress «CIMTEC 2002» – Part B, 2003, p. 417-424.

14A. Ivanov V., Dobrov S., Pararin S., Khrustov V., Nikonov A. Compression of Shells by Pulsed Power Current for Compaction of Thin-Wall Tubes from Nanosized Ceramic Powders // Proceedings. of 9-th Int. Conf. «Megagauss Magnetic Field Generation and Related Topics», Moscow – St.-Petersburg, July 7-14, 2002, p. 132-136.

15A. Pararin S., Ivanov V., Dobrov S., Spirin A., Khrustov V., Nikonov A., Ivin S. Radial magnetic pulsed compaction of nanosized ceramic powders // Proceedings of the 10-th Intern. Conf. «Megagauss Magnetic Field Generation and Related Topics», Berlin, July 18-23, 2004, p. 384-387.

16A. Lipilin A.S., Ivanov V.V., Shkerin S.N., Khrustov V.R., Nikonov A.V. Electroconductivity of the bulk and grain boundaries in the $0.8\text{CeO}_2-0.2\text{Gd}_2\text{O}_3$

electrolyte prepared from nanopowders // Proceedings of the NATO Advanced Research Workshop on Fuel Cell Technologies: State and Perspectives, 2005, p. 265-270.

17А. Иванов В.В., Липилин А.С., Паранин С.Н., Спириин А.В., Хрустов В.Р., Никонов А.В., Трубчатый элемент (его варианты), батарея трубчатых элементов с токопроводом по образующей и способы её изготовления, Патент России, № RU2310952С2, бюл. № 32, 2007.

18А. Липилин А.С., Спириин А.В., Ремпель Ал.А., Никонов А.В., Чухарев В.Ф., Паранин С.Н. Модифицированный планарный элемент (варианты), батарея электрохимических устройств и способ его изготовления, Патент России, № RU2367065С1, бюл. № 25, 2008.

ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА:

1. Иванов В.В., Паранин С.Н., Вихрев А.Н., Ноздрин А.А., Эффективность динамического метода уплотнения наноразмерных порошков // Материаловедение, 1997, Т. 5, с. 49-55.

2. Миронов В.А. Магнитно-импульсное прессование порошков // Рига: Зинатне, 1980, 196 с.

3. Regis Vaccino, Rene David and Claude Parayre Procédé et dispositif de compactage d'une poudre par impulsion électromagnétique et matériau composite obtenu // Patent, № 2597016, 1986 - ВОПИ "Brevets" No 42 (France 1987).

4. Кнопфель Г. Сверхсильные импульсные магнитные поля // М.: «Мир», 1972, 392 с.

5. Добров С.В., Иванов В.В. Моделирование магнитно-импульсного прессования длинномерных изделий из порошков // Журнал технической физики, 2004, Т. 74, Вып. 4, с. 35 – 41.

6. Jak M.J.G., Dynamic compaction of Li-ion battery components and batteries // Ph.D. thesis, Delft University of Technology, Veenendaal (The Netherlands): Universal Press Science, 1999, 215 p.

7. Gnanraj J.S., Cohen Y.S., Levi M.D., Aurbach D. The effect of pressure on the electroanalytical response of graphite anodes and LiCoO₂ cathodes for Li-ion batteries // Journal of Electroanalytical Chemistry, 2001, V. 516, p. 89-102.

8. Shim J., Striebel K.A. Effect of electrode density on cycle performance and irreversible capacity loss for natural graphite anode in lithium-ion batteries // Journal of Power Sources, 2003, V. 119–121, p. 934–937.

9. Chuharev V.F., Ustjugov A.V., Ivanov V.V., Kotov Y.A., Paraniin S.N. Development of construction technology for solid oxide fuel cell by using tube-like electrolyte of YSZ nanopowder // Fifth ISTC Scientific Advisory Committee Seminar «Nanotechnologies in the Area of Physics, Chemistry and Biotechnology», St Petersburg, Russia, 27-29 May, 2002, p. 72-76.

10. Ohzuku T., Kitagawa M., Hirai T. Electrochemistry of Manganese Dioxide in Lithium Nonaqueous Cell // Journal of the Electrochemical Society, 1990, V. 137, p. 769-775.

11. Ohzuku T., Ueda A., Yamamoto N. Zero-Strain Insertion Material of $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$ for Rechargeable Lithium Cells // Journal of the Electrochemical Society, 1995, V. 142, p. 1431-1435.

Подписано в печать __. __.10. Формат 60X90. Усл.печ. л. 1,25.

Заказ № __. Тираж 120 экз.

Отпечатано с готового оригинал-макета в типографии

«_____»