

ИННОВАЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ В КОНСТРУКЦИИ СОВРЕМЕННЫХ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники
Минск, Республика Беларусь

Крукович Г. А., Шихмурадов Э. А.

Ясюкевич Л. В. – канд. техн. наук, доцент

На сегодняшний день самым распространенным типом аккумуляторов, применяемых в мобильных устройствах, являются литий-ионные (Li-ion). Связано это с целым рядом преимуществ по сравнению с аккумуляторами на основе никеля (никель-металлогидридные, никель-кадмиевые). Однако емкость таких аккумуляторов ограничивает время непрерывного действия применяемых приборов. Причина кроется, в том числе, в используемых материалах электродов. На практике специфические требования к электродным материалам ограничивают круг используемых веществ. В работе представлен краткий обзор последних разработок в области инновационных материалов для электродов литий-ионных аккумуляторов.

С начала 90-х годов прошлого века центр тяжести большинства исследовательских работ в области литиевых химических источников тока переместился в сторону разработки элементов многозарядного использования (аккумуляторов). С того времени исследователями в качестве электродных материалов опробован большой спектр веществ. Однако удовлетворительно решить проблему циклирования (многократного растворения – осаждения) металлического лития удалось только с созданием литий-ионных аккумуляторов. Li-ion аккумуляторы можно назвать одним из наиболее успешных открытий в области электрохимии материалов.

Li-ion аккумулятор состоит из отрицательного электрода, способного обратимо внедрять ионы лития (обычно это графит) и положительного электрода, также способного к обратимому внедрению ионов лития (обычно это сложный оксид лития, например, LiCoO_2). Эти два электрода разделены электролитом, проводящим по ионам лития (например, раствор LiPF_6 в смеси этиленкарбоната и диэтилкарбоната) [1]. Несмотря на то, что такие аккумуляторы достаточно успешно зарекомендовали себя на современном рынке, при использовании вышеупомянутых материалов электродов и электролита их производительность ограничена. При разработке перезаряжаемых литиевых аккумуляторов нового поколения необходимо учитывать требование возможности их использования не только в электронных товарах широкого потребления, но также в гибридных электромобилях и для хранения экологически чистых видов энергии. Одним из направлений, которое может привести к созданию таких источников тока, является разработка новых материалов, в том числе и наноматериалов, для использования в литий-ионных аккумуляторах.

Материалы для отрицательного электрода (анода) в литий-ионных аккумуляторах. Многие металлы и полупроводники, например, алюминий, олово и кремний, при взаимодействии с литием в процессе электрохимических реакций образуют сплавы (сплавами называют соединения внедрения лития в матрицу исходного металла или полупроводника), которые характеризуются удельной емкостью, величина которой потенциально гораздо выше по сравнению с графитом. Например, теоретическая удельная емкость сплава лития-кремния для его полностью литированного состава, $\text{Li}_{1.4}\text{Si}$, составляет $4200 \text{ mA}\cdot\text{ч}/\text{г}$, что значительно превышает значение этой же величины для металлического лития ($3600 \text{ mA}\cdot\text{ч}/\text{г}$) и тем более графита ($372 \text{ mA}\cdot\text{ч}/\text{г}$). К сожалению, внедрение такого большого количества лития сопровождается огромным изменением объема в материале-хозяине и в ряде случаев – фазовыми превращениями. Механические деформации, возникающие в процессе внедрения/экстракции лития, приводят к растрескиванию и дроблению материала анода, что является причиной заметной потери емкости после всего лишь нескольких циклов экстракции/внедрения лития. Среди подходов, ограничивающих побочные эффекты, вызванные структурными изменениями и приводящие к нарушению целостности материалов, выделяют идею образования нанокомпозитного материала, состоящего из активной и неактивной фаз. Идея состоит в непосредственном смешивании двух материалов, один из которых взаимодействует с литием, в то время как другой выступает в роли неактивного ограничивающего каркаса. В таком композитном материале использование наноразмерных металлических кластеров, служащих матрицей для внедрения лития, значительно подавляет возникновение деформаций и, таким образом, улучшает обратимость реакции образования сплава. Применение этой идеи к различным системам, например, стеклам на основе Sn-O или к композитным материалам в системах Sn-Fe-C, Sn-Mn-C и Si-C, продемонстрировало, что такие электроды показывают значительное улучшение электрохимических характеристик при циклировании в литиевых элементах. Так, емкость электродного материала на основе нанокомпозитов Si-C составляет порядка $1000 \text{ mA}\cdot\text{ч}/\text{г}$ на протяжении более чем 100 циклов экстракции/внедрения лития [2].

Описана группа наноструктурированных материалов для отрицательного электрода на основе оксидов переходных металлов. Полное электрохимическое восстановление таких оксидов как CoO, CuO, NiO, Co_3O_4 и MnO относительно лития с переносом двух или более электронов на ион 3d-металла приводит к образованию композитного материала, состоящего из металлических нанокластеров, распределенных в аморфной матрице Li_2O . Благодаря нанокомпозитной структуре таких электродов, реакция, называемая реакцией превращения, является высоко обратимой, что приводит к высоким емкостям, сохраняющимся на протяжении сотен циклов. Оказалось, что эти новые результаты характерны не только для оксидов, а также могут быть распространены на сульфиды, нитриды и фториды [3].

Материалы для положительного электрода (катода) в литий-ионных аккумуляторах. На сегодняшний день эта область менее исследована по сравнению с наноматериалами для отрицательных электродов. Использование первичных наночастиц классических катодных материалов, таких как LiCoO_2 или LiNiO_2 , а также их твердых растворов, может привести к более сильному взаимодействию с электролитом, и, в конечном счете, к серьезным проблемам, связанным с безопасностью, особенно при высокой температу-

ре, по сравнению с материалами, размер частиц которых находится на микроуровне. В случае катодных материалов, образующихся в системе Li-Mn-O, например, LiMn_2O_4 , использование частиц малого размера приводит к более сильному нежелательному растворению марганца в процессе циклирования. Покрытие частиц стабилизирующим поверхностным слоем может помочь смягчить такие проблемы. С другой стороны, такой подход может также привести к уменьшению скорости интеркаляции, аннулируя, таким образом, преимущества использования частиц малого размера. Для катодных материалов применили подход, схожий с образованием одномерных наноструктур кремния. С использованием темплата, например, пористого оксида алюминия или пористого полимера, на металлической подложке были выращены одномерные наноструктуры V_2O_5 и LiMn_2O_4 . Такие электродные структуры обладают теми же преимуществами, что и в случае кремния, – они более устойчивы к изменению объема и не препятствуют высокой скорости циклирования [2].

Учёные из Института белка РАН в Пущино и Института физической химии и электрохимии РАН в Москве создали литий-ионные аккумуляторы с электродами, материалом для которых послужили жгутики одной из галофильных (живущих в пересолённых водах) архей [4]. В основе разработки – недавние микробиологические открытия в производстве наноструктурированных электродных материалов. Группа микроорганизмов – археобактерии, или археи, – была открыта ещё в 70-е годы XX века: американский микробиолог Карл Везе на основании молекулярных данных пришёл к выводу, что архей нельзя отнести ни к прокариотам, ни к эукариотам (рисунок 1). Это третья эволюционная ветвь, самостоятельная и очень древняя. Долгое время это открытие оставалось «чисто академическим» – обогащающим наши знания о природе, но никак не связанным с практикой. Археи довольно малочисленны, не вызывают болезней человека, но и не производят полезных для нас продуктов. Однако развитие науки непредсказуемо. Область, где знания об археях пригодились, всё-таки нашлась, – речь идет об электронной технике. Особенно широкий размах приобрели эти работы с началом, так называемого нанотехнологического бума. В 2006 году биотехнологи из Массачусетского технологического института нашли способ использовать в производстве аккумуляторов генномодифицированные вирусные частицы. На эти частицы хорошо осаждался оксид кобальта, образуя таким образом нанопроволоку, служащую основой электрода. Такой состав электрода повышает ёмкость литий-ионного аккумулятора более, чем в два раза по сравнению с графитовыми электродами, которые, как правило, используются в настоящее время. Однако первые аккумуляторы с кобальтовыми электродами, сделанные ещё без применения нанотехнологии, оказались недолговечны. Применение в качестве основы электродов нанопроволок из вирусных частиц позволило сильно замедлить их деградацию. В других работах подобные нанопроволоки были сделаны из бактериальных жгутиков [5].

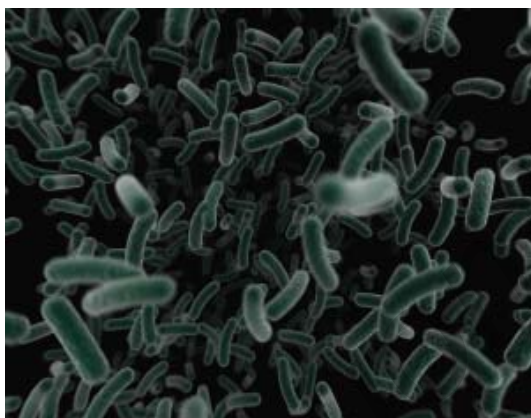


Рис. 1 – Археобактерии или археи



Рис. 2 – Демонстрационное устойчивое устройство аккумулятора с использованием архей

Исследователи Института белка РАН в Пущино и Института физической химии и электрохимии РАН в Москве доказали, что жгутики архей подходят для этой задачи гораздо лучше, чем жгутики обычных бактерий. Дело в том, что многие из архей в природе являются экстремофилами – населяют фактически непригодные для жизни места обитания. Обычно это воды или с очень большой концентрацией растворённых солей, или с огромной кислотностью, или с очень высокой (более 80 °C) температурой. Внутри аккумуляторов, где физические условия далеки от привычных для живых организмов и близки к экстремальным, именно архейные белки могут уцелеть и послужить надёжными элементами конструкции. Российские учёные генетически модифицировали жгутики таким образом, что в них появилось по четыре дополнительных остатка аспарагиновой кислоты. Эти остатки в белках имеют отрицательный электрический заряд, поэтому к ним хорошо присоединяются положительно заряженные ионы кобальта, что необходимо для правильного протекания в аккумуляторе электрохимических процессов (рисунок 2). Полученные таким образом аккумуляторы оказались более ёмкими и долговечными, так что можно надеяться на дальнейшее развитие этого направления техники [4].

Список использованных источников:

1. Львов А.Л. Литиевые химические источники тока // Соросовский Образовательный Журнал. – 2001. – Т. 7, №3. – С. 45–51.
2. Наноструктурированные материалы для современных литиевых источников тока. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://podelise.ru/docs/43535/index-6821.html?page=3>. – Дата доступа: 10.02.2014.
3. Мобильное питание. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://old.computerra.ru/terralab/platform/428707/>. – Дата доступа: 12.02.2014.
4. С.Н. Безносков, М.Г. Пятибратов, О.В. Фёдоров, Т.Л. Кулова, А.М. Скундин. «Электрохимические характеристики наноструктурированного материала на основе модифицированных жгутиков галофильной археи *Halobacterium salinarum* для отрицательного электрода литий-ионного аккумулятора» // Российские нанотехнологии. – 2011. – Т. 6, № 11–12.

Bioengineered Flagella Scaffolds. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cm062178b>. – Дата доступа: 13.02.2014.