УДК 621.7:532.529.5

Дисперсність системи $LiMn_2O_4$ металокомпозитних структур при синтезі інжекційним методом

О.І. Денисенко, кандидат технічних наук
К.Д. Підгорна

Національна металургійна академія України, Дніпропетровськ

Із застосуванням методів растрової електронної мікроскопії досліджено трансформацію дисперсності літій-марганцевої шпінелі при інжекційному синтезі в зустрічних високошвидкісних двофазних струменях металокомпозитних мікрочастинок. Отримані результати дозволяють оптимізувати структуру поверхневого шару позитивних електродів з метою збільшення потужності і підвищення ємності хімічних джерел струму.

Створення нових типів літієвих джерел струму зумовлено необхідністю вирішення ряду складних матеріалознавських проблем [1], серед яких одне з перших місць посідає прагнення до структурної досконалості активного матеріалу позитивного електроду [2].

Суттєвий прогрес щодо підвищення електрохімічних характеристик та зниження ряду недоліків в літієвих джерелах струму може бути досягнутий за рахунок використання принципово нової технології отримання катодних матеріалів, а саме методом інжекції в приповерхневий шар металу електроду оксидних мікрочастинок [3]. Порівняно з традиційними методами нанесення покриттів метод забезпечує:

- високоефективне нанесення широкого спектру матеріалів на різні види підкладок;
- отримання широкого діапазону товщини покриттів з мінімальним відхиленням від заданих значень;
- створення наноструктурних тонких покриттів високого ступеня гомогенності з мінімальною кількістю поверхневих дефектів;
- низьку вартість виробництва.

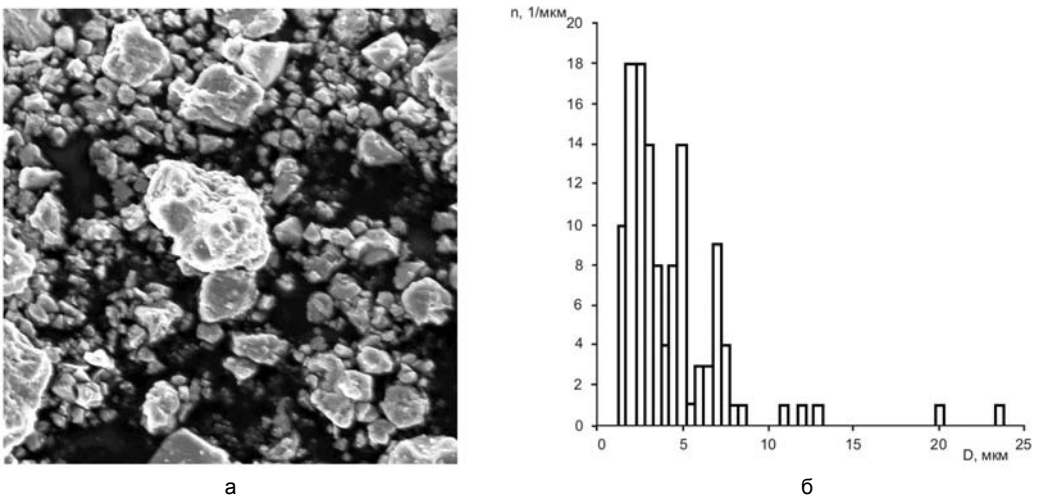
Виходячи з цього метою роботи було дослідження дисперсності літій-марганцевої шпінелі при інжекційному синтезі в зустрічних високошвидкісних двофазних струменях металокомпозитних мікрочастинок, що призначені для формування структури приповерхневого шару катоду, яка забезпечує збільшення потужності і підвищення ємності хімічних джерел струму.

Синтез металокомпозитних електродних структур інжекційним методом здійснювали на спеціалізованому програмно-апаратному комплексі [4, 5], призначеному для експериментальних досліджень ударної взаємодії порошкових матеріалів у високошвидкісних двофазних струменях.

Програмно-апаратний комплекс для інжекційного формування металокомпозитних електродних структур включає реакційну камеру із змонтованими

в ній надзвуковими соплами, що формують зустрічні високошвидкісні двофазні струмені; нагрівачі газу, що транспортує мікрочастинки; дозатори витрати вихідних порошкових матеріалів, що регулюють інтенсивність подачі матеріалів до надзвукових сопел; клапани вмикання та вимикання подачі газу до надзвукових сопел і дозаторів [5].

В якості вихідних матеріалів для синтезу металокомпозитних електродних структур у зустрічних двофазних струменях були обрані порошок алюмінію (мікрочастинки сферичної морфології діаметром 2 – 10 мкм) і порошок літій-марганцевої шпінелі. Вихідний порошок літій-марганцевої шпінелі та гістограма розподілу його мікрочастинок за середніми розмірами представлені на рис. 1. Дослідження вихідних порошкових матеріалів і металокомпозитних електродних структур здійснювали із застосуванням растрових електронних мікроскопів фірм JEOL (Японія) і AMRAY (США).



а б

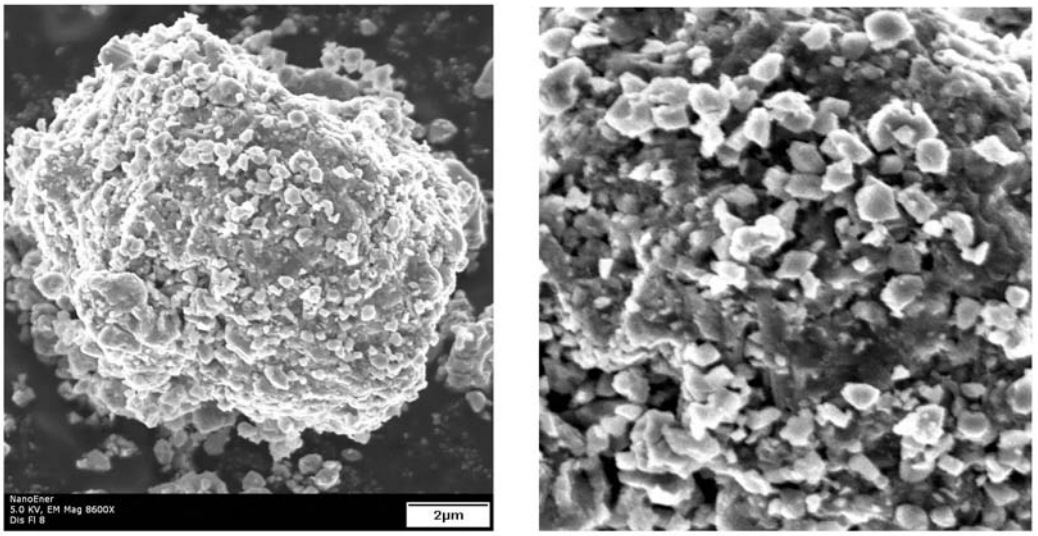
Рис. 1. Морфологія вихідного порошку (а) літій-марганцевої шпінелі і розподіл мікрочастинок за розмірами (б). а – х 10 000.

Серед порошкових продуктів синтезу, отриманих в зустрічних двофазних струменях, особливу увагу було приділено металокомпозитним структурам (рис. 2 а), які за результатами локального мікроаналізу містять марганець, алюміній та кисень (вміст літію не визначали). На поверхні таких мікрочастинок сформувався металокомпозитний шар, що складається з трьох компонентів – мікровключень шпінелі, алюмінію та пор, які заповнені повітрям і прилягають до шпінелі й алюмінію. Всі три компоненти є структурно необхідними для електрохімічного застосування металокомпозиту в якості електродного матеріалу. Товщина металокомпозитного шару обмежується глибиною інжекції шпінелі в алюмінієву мікрочастинку.

Для застосування в технології синтезу електродних структур, що базується на інжекції попередньо сформованих металокомпозитних мікрочастинок у приповерхневий шар провідника, найбільш перспективними є металокомпозитні мікрочастинки діаметром до 8 мкм, які мають більшу частку металокомпозиту в мікрочастинці та ефективніше відношення сумарної площі поверхні до маси порівняно з частками більших розмірів.

На поверхні металокерамічних мікрочастинок (рис. 2 а) мікровключення мають характерні для літій-марганцевої шпінелі форму та близький до рівномірного розподіл.

Для кількісної оцінки розподілу мікровключень шпінелі за розмірами на поверхні синтезованих у зустрічних двофазних струменях металокомпозитних мікрочастинок з їхніх електронно-мікроскопічних зображень відбирали центральні області (рис. 2 б), для яких характерні мінімальні викривлення зображення.



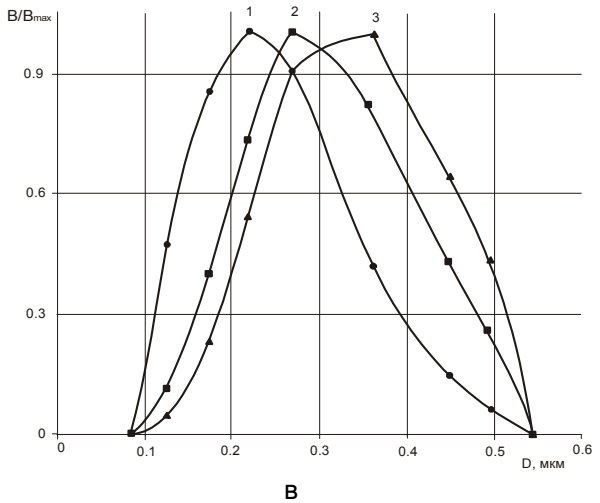


Рис. 2. Структура поверхні металокомпозитної мікрочастинки з алюмінію та літій-марганцевої шпінелі (а), її центральна частина (б) і типові нормовані на відповідні максимуми (B/B_{max}) розподіли кількості (1), площі поверхні (2) та об'єму (3) дисперсних поверхневих включень літій-марганцевої шпінелі за розмірами (в). б – х10 000.

Символьне відношення B/B_{max}, яким на рис. 2 в позначена вертикальна вісь, для розподілу за розмірами кількості дисперсних поверхневих включень літій-марганцевої шпінелі (рис. 2 в, 1) відповідає відношенню N/N_{max} його поточної величини N, зіставленої кожному фіксованому розміру включень, до максимально досяжної N_{max} на наведеному діапазоні їхніх розмірів. Аналогічно для розподілу за розмірами мікрочастинок відповідних часток від всієї площі поверхні мікрочастинок порошку (рис. 2 в, 2) – відношення B/B_{max} відповідає відношенню S/S_{max} поточної величини S сумарної площі поверхні мікрочастинок кожного розміру до максимально досяжної

S_{max} в межах діапазону розмірів мікрочастинок. Для розподілу за об'ємами мікрочастинок (рис. 2 в, 3) B/B_{max} відповідає відношенню V/V_{max} поточної величини V сумарного об'єму мікрочастинок кожного розміру до максимально досяжного її значення V_{max} в межах діапазону розмірів мікрочастинок.

З функцій розподілів кількості, поверхні й об'єму за розмірами мікровключень шпінелі на поверхні металокомпозитних мікрочастинок (рис. 2 в), виходить, що основна їхня маса зосереджена у відносно невеликій кількості «великих» мікровключень (рис. 2 в, 3), максимум поверхні літій-марганцевої шпінелі випадає на «середні» (рис. 2 в, 2), а кількісно помітно переважають «дрібні» мікровключення (рис. 2 в, 1).

В результаті порівняння розподілів кількості мікрочастинок за розмірами для вихідного порошку $LiMn_2O_4$ (рис. 3, а) і для мікровключень $LiMn_2O_4$ (рис. 3, б), спостережуваних на поверхні досліджених металокомпозитних мікрочастинок, встановлено, що закріплюються в структурі металокомпозитного шару винятково уламки вихідних шпінельних мікрочастинок, зформовані в результаті їхнього крихкого руйнування під час ударних взаємодій.

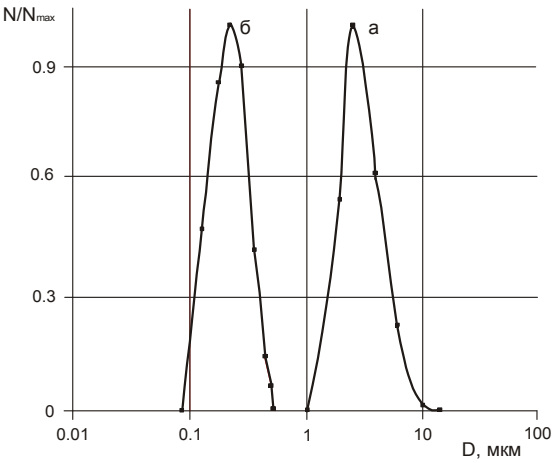


Рис. 3. Розподіли кількості мікрочастинок за розмірами для вихідного порошку $LiMn_2O_4$ (а) і для мікровключень із цього матеріалу на поверхні синтезованих металокомпозитних структур (б), нормовані на відповідні максимуми.

Таким чином отримано металокомпозитні мікрочастинки з алюмінію та літій-марганцевої шпінелі за допомогою унікального інжекційного методу, що призначені для оптимізації структури приповерхневого шару позитивних електродів хімічних джерел струму.

Експериментально встановлено:

– спектр розмірів мікровключень шпінелі на поверхні металокомпозитної мікрочастинки не перетинається зі спектром розмірів мікрочасток вихідного порошку літій-марганцевої шпінелі;

– виявлено трансформацію дисперсності вихідного порошку літій-марганцевої шпінелі в напрямку подрібнення до характерних розмірів мікровключень шпінелі 100 – 400 нм;

– розподіл мікровключень шпінелі поверхнею синтезованих металокомпозитних мікрочастинок є близьким до рівномірного.

Практичне значення отриманих результатів полягає в оптимізації структури поверхневого шару позитивних електродів для збільшення потужності і підвищення ємності хімічних джерел струму.

Література

1. Колосницын В.С., Карасева Е.В. Литиевая энергетика – перспективы развития // Материалы VI Междунар. конф. " Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики " (+ЭХЭ). – Саратов: Саратовский ун-т, 2005. – С. 445.
2. Тернопольский В.А. Некоторые тенденции усовершенствования катодных материалов для литий-ионных аккумуляторов // Материалы X Междунар. конф. "Фундаментальные

проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах" / Под ред. И.А. Казаринова. – Саратов: Саратовский ун-т, 2008. – С. 196.
3. Заявка на патент 20070277370, США, МКИ В23Р 19/00. Apparatus for forming structured material for energy storage device and method / Ye. Kalynushkin. HOWARD & HOWARD ATTORNEYS, Р.С.–№ 561531. Заявл. 20.11.2006. Опубл. 6.12.2007, НКИ 29/730. – 33с.
4. Денисенко А.И., Калинушкин Е.П. Система автоматизации установки инжекционного формирования металлокомпозита // Матеріали XIV Міжнародної конференції з автоматичного управління (Автоматика – 2007). Ч.1. – Севастополь, 2007.– С. 136 – 138.
5. Денисенко А.И., Калинушкин Е.П. Автоматическое управление программно-аппаратным комплексом для синтеза наноструктур // Матеріали XIII Міжнародної науково-технічної конференції з автоматичного управління (Автоматика – 2006). –Вінниця: Універсіум, 2007. – С. 186 – 189.

Одержано 13.11.08

А.И. Денисенко, Е.Д. Подгорная

Дисперсность системы $LiMn_2O_4$ металлокомпозитных структур при синтезе инжекционным методом

Резюме

С применением методов растровой электронной микроскопии исследована трансформация дисперсности литий-марганцевой шпинели при инжекционном синтезе во встречных высокоскоростных двухфазных потоках металлокомпозитных микрочастиц. Полученные результаты позволяют оптимизировать структуру поверхностного слоя положительных электродов с целью увеличения мощности и повышения емкости химических источников тока.

O.I. Denysenko, K.D. Pidgorna

Dispersity of $LiMn_2O_4$ structure of metal composite obtained by injection synthesis method

Summary

This article provides the results of study of dispersity transformation obtained in Li-Mn spinel in the process of injection synthesis by two-phase high-speed metal composite microparticle colliding beams. Metal composite microparticles are intended to optimize the structure of near-surface layer of positive electrodes for chemical current sources.