

УДК 621.355.9

ПРОБЛЕМЫ КОНСТРУКЦИИ ТОНКОПЛЁНОЧНЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Т. Л. Кулова, А. М. Скундин

Учреждение Российской академии наук
Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина РАН
E-mail: askundin@mail.ru

Поступила в редакцию 23.06.11 г.

Проведен оценочный расчёт удельных характеристик аккумуляторов с тонкоплёночными электродами. Показано, что увеличение удельной ёмкости возможно только при замене обоих электродов на электроды с более высокой удельной ёмкостью.

Ключевые слова: аккумулятор, удельная ёмкость, тонкоплёночные электроды.

Specific capacity of secondary batteries with thin-film electrodes have been estimated. Notable gain in specific capacity is shown to be possible only at substitution of the both electrodes with higher capacity for traditional ones.

Key words: secondary battery, specific capacity, thin-film electrodes.

Как известно, в последнее время все больший интерес проявляется к тонкоплёночным (тонкослойным) литий-ионным аккумуляторам (см., напр., [1, 2]). Отчасти этот интерес связан с успехами в создании практически работающих тонкоплёночных электродов из кремния или композитов кремний-углерод. Активный материал этих электродов обладает на порядок более высокой ёмкостью по внедрению лития, чем традиционный графит и чем обычные материалы положительных электродов. Поэтому толщина активного слоя отрицательных электродов у таких литий-ионных аккумуляторов должна быть в несколько раз меньше, чем толщина активного слоя положительного электрода. Кроме того, известно, что стабильность при циклировании тонкоплёночных кремниевых электродов заметно снижается при увеличении толщины их активного слоя. В то же время слишком тонкие слои активного вещества на достаточно толстых подложках представляют очень нерациональную конструкцию. В этой связи возникает задача оптимизации конструкции тонкоплёночных аккумуляторов и количественной оценки их преимуществ перед традиционными аккумуляторами.

На рис. 1 приведена схема конструкции аккумулятора с двухсторонними электродами. Применение именно таких электродов особенно оправдано при малых толщинах активных слоев. Показанный «сэндвич» может быть свёрнут в цилиндрический рулон или использован в стопке для призматической конструкции аккумулятора. На схеме d_+ и d_- – толщины подложек положительного и отрицательного электродов, d_+^a и d_-^a – толщины активных слоев положительного и отрицательного электродов.

рицательного электродов d_e – толщина сепаратора, пропитанного электролитом (или толщина полимерного электролита).

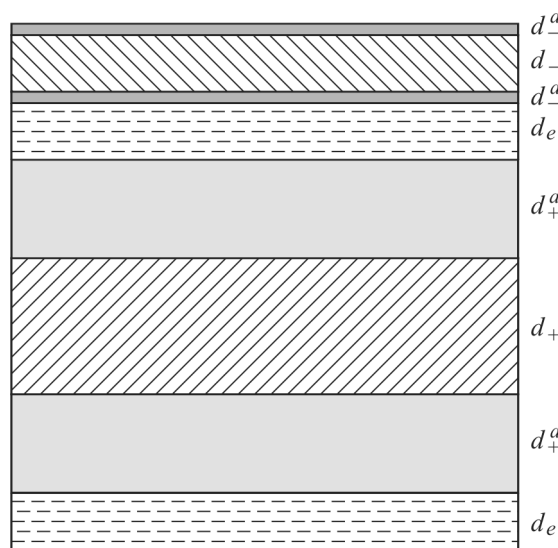


Рис. 1. Схема компоновки активной части аккумулятора. Показаны два слоя сепаратора, пропитанного электролитом, с толщиной d_e (горизонтальная штриховка) и двухсторонние электроды; активные слои отрицательного электрода толщиной d_-^a (тёмно-серые полосы) на подложке толщиной d_- (наклонная штриховка) и активные слои положительного электрода толщиной d_+^a (серые полосы) на подложке толщиной d_+ (наклонная штриховка)

Примем для простоты, что аккумулятор сбалансирован, т.е. ёмкость активной массы положительного электрода равна ёмкости активной массы отрицательного электрода. (Реально ёмкость электрода одного знака бывает несколько меньше ёмкости электрода другого знака; тогда ёмкость всего

аккумулятора определяется именно этим первым электродом). В таком случае, очевидно,

$$d_+^a q_+ = d_-^a q_-, \quad (1)$$

где q_+ и q_- средняя ёмкость по литию в расчёте на весь активный материал, соответственно, положительного и отрицательного электродов (с учётом электропроводной добавки и связующего). С учётом соотношения (1) удельная волюметрическая ёмкость рабочей части литий-ионного аккумулятора (два электрода и два слоя сепаратора) определяется простым соотношением

$$Q_{уд} = \frac{2q_+ d_+^a}{2d_e + d_- + d_+ + 2d_-^a (1 + q_+ / q_-)}. \quad (2)$$

На рис. 2 приведены примеры расчётных значений $Q_{уд}$ для практически важных значений $q_+ = 450 \text{ мА}\cdot\text{ч}/\text{см}^3$ и $q_- = 4000 \text{ мА}\cdot\text{ч}/\text{см}^3$ (рис. 2, а) и $q_+ = 450 \text{ мА}\cdot\text{ч}/\text{см}^3$ и $q_- = 6000 \text{ мА}\cdot\text{ч}/\text{см}^3$ (рис. 2, б). Значение $q_+ = 450 \text{ мА}\cdot\text{ч}/\text{см}^3$ типично для электродов из LiFePO_4 (активная масса которых может содержать 10% электропроводной добавки и 5% связующего). Значение $4000 \text{ мА}\cdot\text{ч}/\text{см}^3$ типично для композитов кремний-углерод, значение $6000 \text{ мА}\cdot\text{ч}/\text{см}^3$ типично для чисто кремниевых тонкоплёночных электродов. Значения $Q_{уд}$ рассчитаны в зависимости от толщины активного слоя положительного электрода при выбранном параметре $\Delta \equiv (2d_e + d_- + d_+)$, т.е. сумме толщин электродных подложек и сепаратора. Реалистичными можно считать значения d_e от 15 до 25 мкм и значения d_- и d_+ от 10 до 40 мкм (естественно, что d_- может отличаться от d_+). Таким образом, суммарный параметр Δ может находиться в пределах от 50 до 130 мкм. На рис. 2 приведены также гипотетические кривые для фантастически малого значения Δ , равного 10 мкм. Пунктирные линии на рис. 2, а и 2, б соответствуют предельным теоретическим значениям $Q_{уд}$, рассчитанным только из удельных ёмкостей положительного и отрицательного электродов:

$$Q_{уд, пред.} = q_- q_+ / (q_- + q_+). \quad (3)$$

Анализ рис. 2 показывает, что толщина активного слоя положительного электрода не должна быть меньше 50 мкм, т.е. толщина активного слоя отрицательного электрода должна составлять единицы микрон (более 3.75 мкм при $q_- = 6000 \text{ мА}\cdot\text{ч}/\text{см}^3$ и более 5.6 мкм при $q_- = 4000 \text{ мА}\cdot\text{ч}/\text{см}^3$). При толщине активного слоя положительного электрода 50 мкм волюметрическая удельная ёмкость рабочей части литий-ионного аккумулятора будет

составлять 190–200 $\text{мА}\cdot\text{ч}/\text{см}^3$ для случая $\Delta = 120 \text{ мкм}$ и 280–290 $\text{мА}\cdot\text{ч}/\text{см}^3$ для случая $\Delta = 50 \text{ мкм}$, причем переход от $q_- = 4000 \text{ мА}\cdot\text{ч}/\text{см}^3$ к $q_- = 6000 \text{ мА}\cdot\text{ч}/\text{см}^3$ приводит к незначительному увеличению удельной ёмкости. В обоих рассматриваемых примерах реальная удельная ёмкость значительно уступает предельным значениям, вычисленным по уравнению (3).

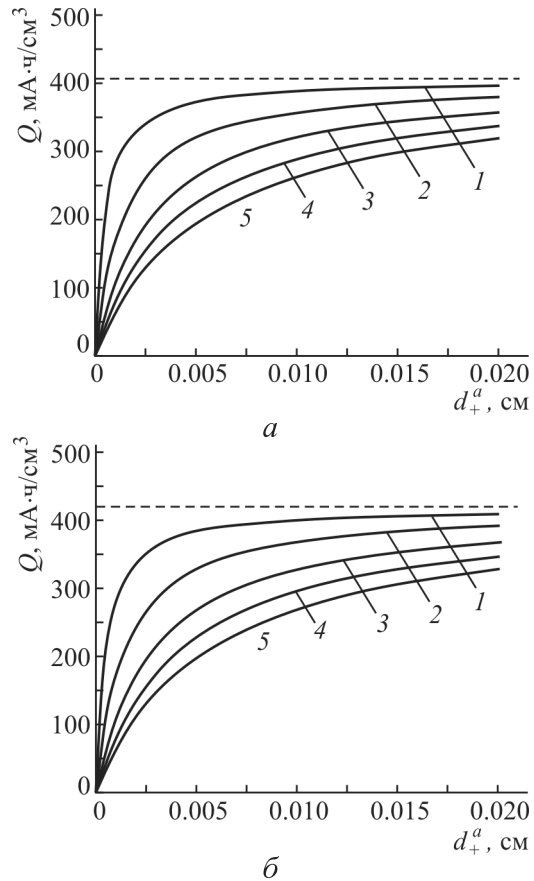


Рис. 2. Зависимость удельной волюметрической ёмкости рабочей части литий-ионного аккумулятора при удельной ёмкости активного слоя положительного электрода 450 $\text{мА}\cdot\text{ч}/\text{см}^3$ и удельной ёмкости активного слоя отрицательного электрода 4000 $\text{мА}\cdot\text{ч}/\text{см}^3$ (а) и 6000 $\text{мА}\cdot\text{ч}/\text{см}^3$ (б) и значениях параметра Δ : 10 мкм (1), 30 мкм (2), 60 мкм (3), 90 мкм (4) и 120 мкм (5)

Представляет интерес сопоставить характеристики аккумулятора с тонкоплёночным отрицательным электродом с характеристиками традиционного аккумулятора с графитовым отрицательным электродом, для которого можно принять $q_- = 700 \text{ мА}\cdot\text{ч}/\text{см}^3$. Это сравнение показано на рис. 3, где показаны зависимости от d_+^a для аккумуляторов с тонкоплёночным отрицательным электродом, имеющем $q_- = 4000$ и $6000 \text{ мА}\cdot\text{ч}/\text{см}^3$ (в этом случае принято $\Delta = 90 \text{ мкм}$) и для аккумуляторов с графитовым отрицательным электродом для случаев $\Delta = 90$ и 110 мкм .

Как следует из данных рис. 3, увеличение удельной ёмкости активного материала отрицательного электрода в полтора раза (с одновременным таким же уменьшением толщины активного слоя) незначительно отражается на величине удельной ёмкости всего аккумулятора. Этот факт объясняется большой разницей в удельных ёмкостях активного материала положительного и отрицательного электродов, а также большим вкладом объема подложек и сепаратора (т.е. параметра Δ) в объем рабочей части аккумулятора. Таким образом, выбор, например, между электродами с чистым кремнием и композитом «кремний-углерод» должен определяться чисто технологическими соображениями.

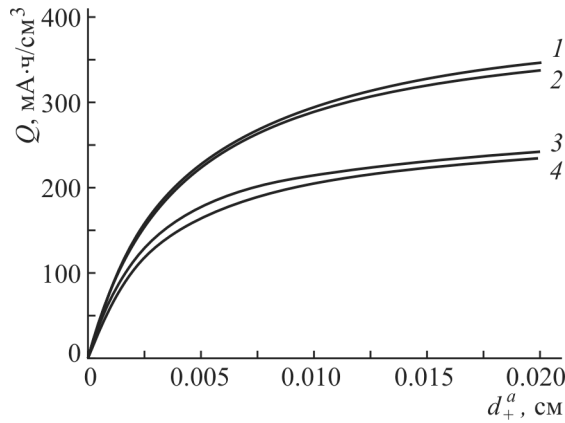


Рис. 3. Зависимость удельной волюмометрической ёмкости (Q) аккумуляторов с тонкоплёночными отрицательными электродами, имеющими $q_- = 6000 \text{ mA}\cdot\text{ч}/\text{см}^3$ (кривая 1) и $4000 \text{ mA}\cdot\text{ч}/\text{см}^3$ (кривая 2), и с традиционными электродами, имеющими $q_- = 700 \text{ mA}\cdot\text{ч}/\text{см}^3$ (кривые 3 и 4). Параметр $\Delta = 90 \text{ мкм}$ (кривые 1–3) и 110 мкм (кривая 4)

Рис. 3 показывает также, что интегрально преимущества аккумулятора с одним тонкоплёночным электродом перед традиционным аккумулятором проявляются при толщинах активного слоя положительного электрода более 30 мкм . Удельная ёмкость аккумулятора с тонкоплёночным отрицательным электродом в сравнимых условиях всегда превышает удельную ёмкость традиционного аккумулятора. Однако количественная зависимость этого превышения от толщины активного слоя положительного электрода зависит от выбора параметров Δ . Более наглядно сравнение аккумулятора с тонкоплёночным отрицательным электродом и традиционного аккумулятора видно на рис. 4, где приведено отношение удельных ёмкостей этих аккумуляторов ($Q_{\text{уд.}}/Q_{\text{уд.традиц}}$) в зависимости от толщины активного слоя положительного электрода при разных наборах параметра Δ .

Из уравнения (2) следует, что при $q_+^a \rightarrow 0$ $Q_{\text{уд.}}/Q_{\text{уд.традиц}} \rightarrow \Delta_{\text{традиц}}/\Delta$, а при $d_+^a \rightarrow \infty$ $Q_{\text{уд.}}/Q_{\text{уд.традиц}} \rightarrow Q_{\text{уд.пред.}}/Q_{\text{уд.пред.традиц}}$

Эти предельные случаи хорошо видны на рис. 4.

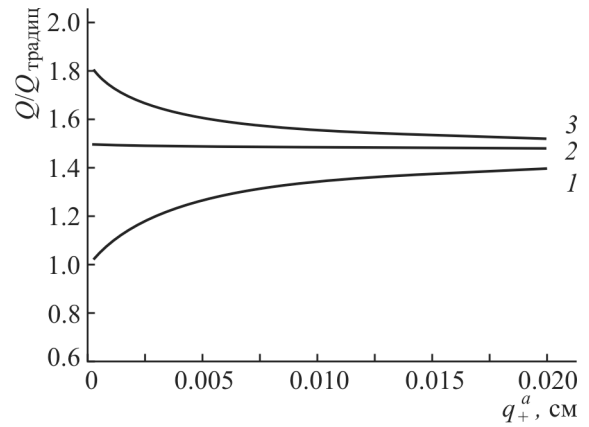


Рис. 4. Относительный выигрыш в удельной ёмкости при переходе от традиционного аккумулятора к аккумулятору с тонкоплёночным отрицательным электродом. Значения параметра Δ для традиционного аккумулятора 90 мкм (кривые 1 и 2) и 110 мкм (кривая 3); значения Δ для аккумулятора с тонкоплёночным электродом 90 мкм (кривая 1) и 60 мкм (кривые 2 и 3)

Итак, замена одного электрода на электрод с активным материалом, имеющим многократно более высокую удельную ёмкость (например, замена графитового электрода на электрод на основе кремния или композита кремний-углерод) приводит к не слишком большому увеличению удельной ёмкости аккумулятора в целом. Иное дело — одновременное использование другого электрода с существенно более высокой удельной ёмкостью. В качестве такого примера можно рассмотреть положительный электрод с наноструктурированным оксидом ванадия, для которого можно принять $q_+ = 1300 \text{ mA}\cdot\text{ч}/\text{см}^3$.

На рис. 5 приведены примеры расчётных значений $Q_{\text{уд}}$ для значений $q_+ = 450 \text{ mA}\cdot\text{ч}/\text{см}^3$ и $q_- = 700 \text{ mA}\cdot\text{ч}/\text{см}^3$ (что соответствует традиционному аккумулятору с отрицательным электродом из графита и положительным электродом из LiFePO_4), $q_+ = 450 \text{ mA}\cdot\text{ч}/\text{см}^3$ и $q_- = 4000 \text{ mA}\cdot\text{ч}/\text{см}^3$ (что соответствует аккумулятору с таким же положительным электродом и отрицательным электродом из композита кремний-углерод), $q_+ = 1300 \text{ mA}\cdot\text{ч}/\text{см}^3$ и $q_- = 4000 \text{ mA}\cdot\text{ч}/\text{см}^3$ (что соответствует аккумулятору с положительным электродом из наноструктурированного оксида ванадия и отрицательным электродом из композита кремний-углерод) и $q_+ = 1300 \text{ mA}\cdot\text{ч}/\text{см}^3$ и $q_- = 6000 \text{ mA}\cdot\text{ч}/\text{см}^3$ (что соответствует аккумулятору с таким же положительным

электродом и отрицательным электродом на основе аморфного кремния).

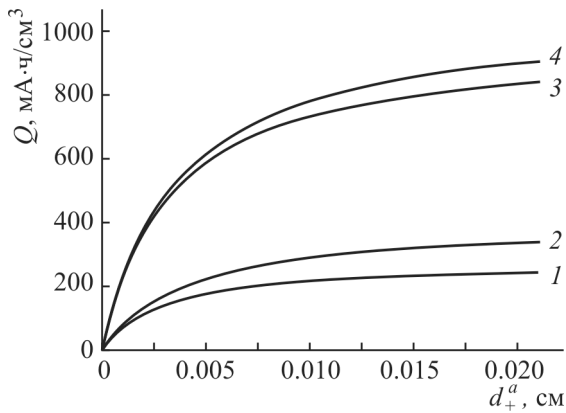


Рис. 5. Удельная волюмометрическая емкость рабочей части аккумулятора с электродами из графита и феррофосфата лития (1), из композита кремний-углерод и феррофосфата лития (2), из композита кремний-углерод и оксидов ванадия (3), из кремния и оксидов ванадия (4)

Как видно, аккумулятор с положительным электродом на основе оксидов ванадия и тонкоплёночным отрицательным электродом на основе кремния имеет заметные преимущества не только

перед аккумулятором традиционной электрохимической системы, но и перед аккумулятором с таким же отрицательным электродом и положительным электродом на основе фосфата железа-лития. Наиболее сильно эти преимущества проявляются при толщине активного слоя положительного электрода более 30 мкм (т.е. при толщине активного слоя отрицательного электрода 8 мкм в случае композита кремний-углерод и 5 мкм в случае аморфного кремния). Следует учитывать, однако, что рабочее напряжение аккумуляторов с положительным электродом на основе оксидов ванадия примерно на 25% меньше, чем у аккумуляторов с положительным электродом из феррофосфата лития, что отражается на удельной энергии. Но и в этом случае аккумуляторы с положительным электродом на основе оксидов ванадия имеют примерно двукратное преимущество перед аккумуляторами с феррофосфатом лития.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Dudney N. J.* // Interface. 2008. Vol. 17, №. 3. P. 44.
2. *Кулова Т. Л., Скундин А. М.* // Электрохим. энергетика. 2009. Т. 9. С. 57–66.