

УДК 621.763:621.792.4

А.И.Денисенко, А.А. Балакин, Р.Ю. Чигиринский

## ДИСПЕРСНОСТЬ СИСТЕМЫ MN-O МЕТАЛЛОКОМПЗИТНОГО СЛОЯ ЭЛЕКТРОДА ПРИ ИНЖЕКЦИОННОМ МЕТОДЕ ЕГО ФОРМИРОВАНИЯ

*В работе приведены результаты сравнительного исследования трансформации дисперсности оксидного материала относительно дисперсности исходного оксидного порошка  $MnO_2$  при инъекционном методе формирования металлокомпозитного слоя электрода, полученные с применением электронной микроскопии.*

*У роботі наведено результати порівняльного дослідження трансформації дисперсності оксидного матеріалу щодо дисперсності вихідного оксидного порошку  $MnO_2$  при інжекційному методі формування металокомпозитного шару електрода, отримані із застосуванням електронної мікроскопії.*

*Comparative research of oxide material dispersion transformation was performed.  $MnO_2$  initial powder material and the final electrode structure were studied using electron-microscope investigation methods.*

**Введение.** Развитие микроминиатюрной техники, как на Украине, так и за ее пределами требует разработки небольших, но высокочастотных и стабильных химических источников тока [1]. Наиболее широко применяемыми и перспективными переносными источниками питания, которые используются в различных областях науки и техники, являются литий-ионные аккумуляторы [2] и, вероятно, по этой причине из всех перезаряжаемых источников тока наиболее интенсивно исследуются именно они, причем максимальное количество работ посвящено усовершенствованию активного материала положительного электрода [3]. Гальванические элементы [4, 5] на основе электрохимической системы Li-MnO<sub>2</sub> [1,6] занимают значительный сегмент среди коммерческих литий-ионных аккумуляторов.

**Анализ публикаций.** В современных литий-ионных аккумуляторах в качестве катодных материалов чаще всего используют оксидные материалы, которые получают путем высокотемпературного твердофазного синтеза [2]. Размеры частиц получаемых порошковых материалов велики (~10-20 мкм), вследствие чего они имеют невысокие мощностные характеристики [2]. Наноразмерные оксидные материалы с высокой удельной поверхностью, например, кобальт лития, литий-марганцевая шпинель, замещенная литий-марганцевая шпинель, полученные с применением золь-гель метода [2], показали себя как перспективные электрохимические материалы, которые могут составить альтернативу современным катодным материалам при создании мощных переносных источников тока.

Одним из способов нанесения покрытий, основанном на принципе импульсной обработки поверхности изделия частицами порошкового материала, является способ газодинамического напыления. Основное его отличие от

традиционных способов газотермического напыления заключается в том, что образование прочного сцепления на контакте с основой возможно только за счет пластической деформации и разогрева частиц при ударе [7]. На кафедре материаловедения НМетАУ под руководством академика Тарана Ю.Н и проф. Калинушкина Е.П. разработан принципиально новый подход к проблеме формирования слоев композитных функциональных материалов на основе литированных оксидов металлов, связанный с инъекцией сверхзвуковой струей дисперсной фазы электрохимически активного вещества в приповерхностный слой проводника.

Синтез металлокомпозитного слоя электрода с применением инъекционного метода [8, 9] включает этап транспортировки порции электрохимически активного (преимущественно оксидного) порошка потоком газа к сверхзвуковому соплу, этап разгона в сопле двухфазной струи, состоящей из газа и микрочастиц порошка, а также этап ударного торможения дисперсной фазы на подложке. Микрочастицы, разогнанные до сверхзвуковых скоростей, при соударении с подложкой внедряются в нее, формируя приповерхностную металлокомпозитную структуру [8].

Массовые соударения оксидных микрочастиц, налетающих на экранирующий слой, формируемый над поверхностью мишени отскакивающими от нее микрочастицами, с большой долей вероятности сопровождаются дроблением микрочастиц [10]. Трансформация дисперсности микрочастиц полидисперсной двухфазной струи вследствие взаимодействия с микрочастицами экранирующего приповерхностного слоя анализировалась численными методами в работе [11] без учета дробления микрочастиц.

**Постановка задачи.** Целью настоящей работы являются сравнительные исследования трансформации дисперсности оксидного материала металлокомпозитного слоя электрода при инъекционном методе его формирования относительно дисперсности исходного оксидного порошка  $MnO_2$  методами электронной микроскопии и структурной металлографии.

**Основная часть.** Синтез металлокомпозитного слоя электрода с применением инъекционного метода проводился на специализированном программно-аппаратном комплексе [8, 9], предназначенном для экспериментальных исследований высокоэнергетического воздействия оксидных микрочастиц в твердом состоянии с приповерхностным слоем металла.

С целью последующей инъекции в подложку (подложка из алюминиевой фольги, см. рис. 2а) приготавливалась порошковая смесь, включающая по массе 3% алюминиевого порошка (ПА-4) и 97% порошка  $MnO_2$ . Электронные микрофотографии, представленные на рис. 1а и рис. 2а, получены на растровом электронном микроскопе JSM-35 фирмы JEOL (Япония), а представленные на рис. 2б и рис. 4а – на растровом электронном микроскопе 106И отечественного производства.

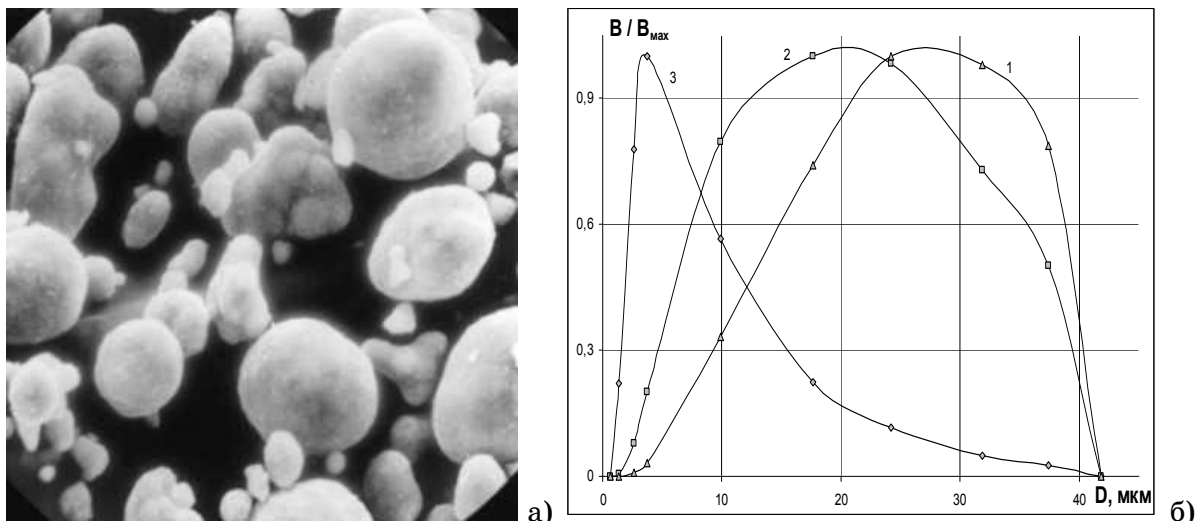


Рисунок 1 - а – электронная микрофотография (x1000) типичного образца исходного порошка MnO<sub>2</sub>; б – нормированные на соответствующие максимумы  $V/V_{max}$  распределения объемной концентрации (1), площади поверхности (2) и объема (3) микрочастиц этого порошка по их размерам ( $D$  – диаметр микрочастиц)

Символьное отношение  $V/V_{max}$ , которым на рис. 1б помечена вертикальная ось графика, для распределения по размерам микрочастиц объемной концентрации (линия 3) соответствует отношению ее текущей величины, сопоставленной каждому фиксированному размеру микрочастиц, к максимально достижимой. Аналогично для распределения по размерам микрочастиц приходящихся на них долей площади поверхности от всей площади поверхности микрочастиц порошка (линия 2) – отношение  $V/V_{max}$  соответствует отношению текущей величины суммарной площади поверхности микрочастиц некоторого размера к максимально достижимой в пределах рассмотренного диапазона размеров микрочастиц. Аналогично для распределения по объемам микрочастиц (линия 2) отношение  $V/V_{max}$  означает отношение текущей величины суммарного объема микрочастиц некоторого размера к максимально достижимому ее значению в пределах рассмотренного диапазона размеров микрочастиц.

Из функций распределения количеств микрочастиц исходного порошка MnO<sub>2</sub> по параметрам (см. рис. 1б), полученных в результате анализа электронных микрофотографий образцов его проб (см., например, рис.1а), следует, что основная масса исходного порошка сосредоточена в относительно небольшом количестве «крупных» (20-35 мкм) микрочастиц (рис. 1б линия 3), максимум поверхности оксида приходится на «средние» (вблизи 20 мкм) микрочастицы (рис. 1б линия 2), а количественно заметно преобладают «мелкие» (максимум вблизи 4 мкм) микрочастицы (рис.1б линия 1).

На рис. 2 приведены электронные микрофотографии исходной поверхности подложки из алюминия (рис. 2а) и ее поверхности (рис. 2б) после торможения на ней дисперсной фазы двухфазной струи с относительно низкой объемной концентрацией оксидных микрочастиц, разогнанных до

скоростей, близких к нижней границе закрепления инжестируемого оксида на поверхности подложки в процессе ударного взаимодействия.

На поверхности подложки (см. рис. 2б) как по размеру, так и по характеру распределения по поверхности качественно различимы два вида (две моды) дисперсных включений: более мелкие дисперсные включения приблизительно равномерно распределены по всей поверхности подложки, а более крупные преимущественно компактно сгруппированы в локальных областях. На подложке также наблюдаются лунки и вмятины, сформированные ударами микрочастиц, которые не закрепились на поверхности в процессе ударного взаимодействия.

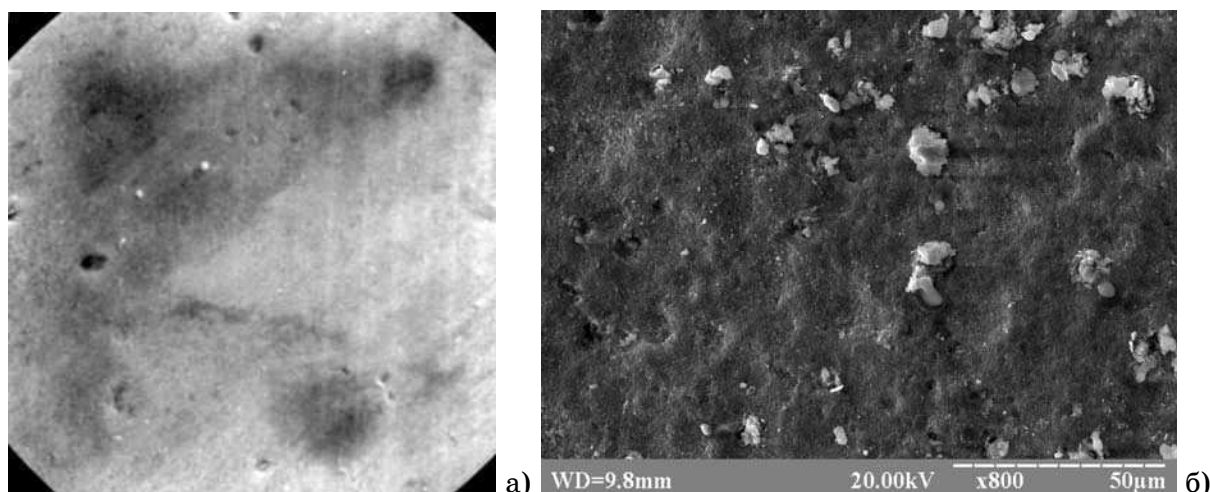


Рисунок 2 - Электронные микрофотографии а – исходной поверхности подложки из алюминиевой фольги (x1000); б – образца поверхности подложки, подвергшейся ударам микрочастиц  $MnO_2$ .

Известно [7], что в случае соударения с жесткой основой пластичной частицы сферической формы деформирование ее может быть представлено как совокупность двух параллельно протекающих процессов: опускание на поверхность основы боков частицы и локализация деформации в приконтактной области (так называемое бочкообразование). Первый процесс является следствием особенностей геометрии. Второй обусловлен влиянием трения на контакте и внешних зон и широко освещен в работах по обработке металлов давлением [7].

Сопоставлением формы деформаций реальных пластичных частиц и конечно-разностной модели деформирования установлено [7], что характеристики напряженно-деформированного состояния распределены по сечению частицы неравномерно. Интенсивность касательных напряжений на начальных этапах имеет наибольшие значения в конусообразной приконтактной зоне, где интенсивность скорости сдвиговой деформации максимальна, на более поздних этапах – в тыльной части [7].

Отметим, что микрочастицы используемого нами порошка  $MnO_2$  существенно уступают в пластичности металлическим микрочастицам, исследованным в работе [7]. Кроме того, подложка из алюминия более пластична,

чем материал микрочастиц, о чем свидетельствуют многочисленные деформационные лунки в местах ударов микрочастиц, впоследствии не закрепившихся на поверхности (см., например, центральную область левой половины электронной микрофотографии на рис. 2б).

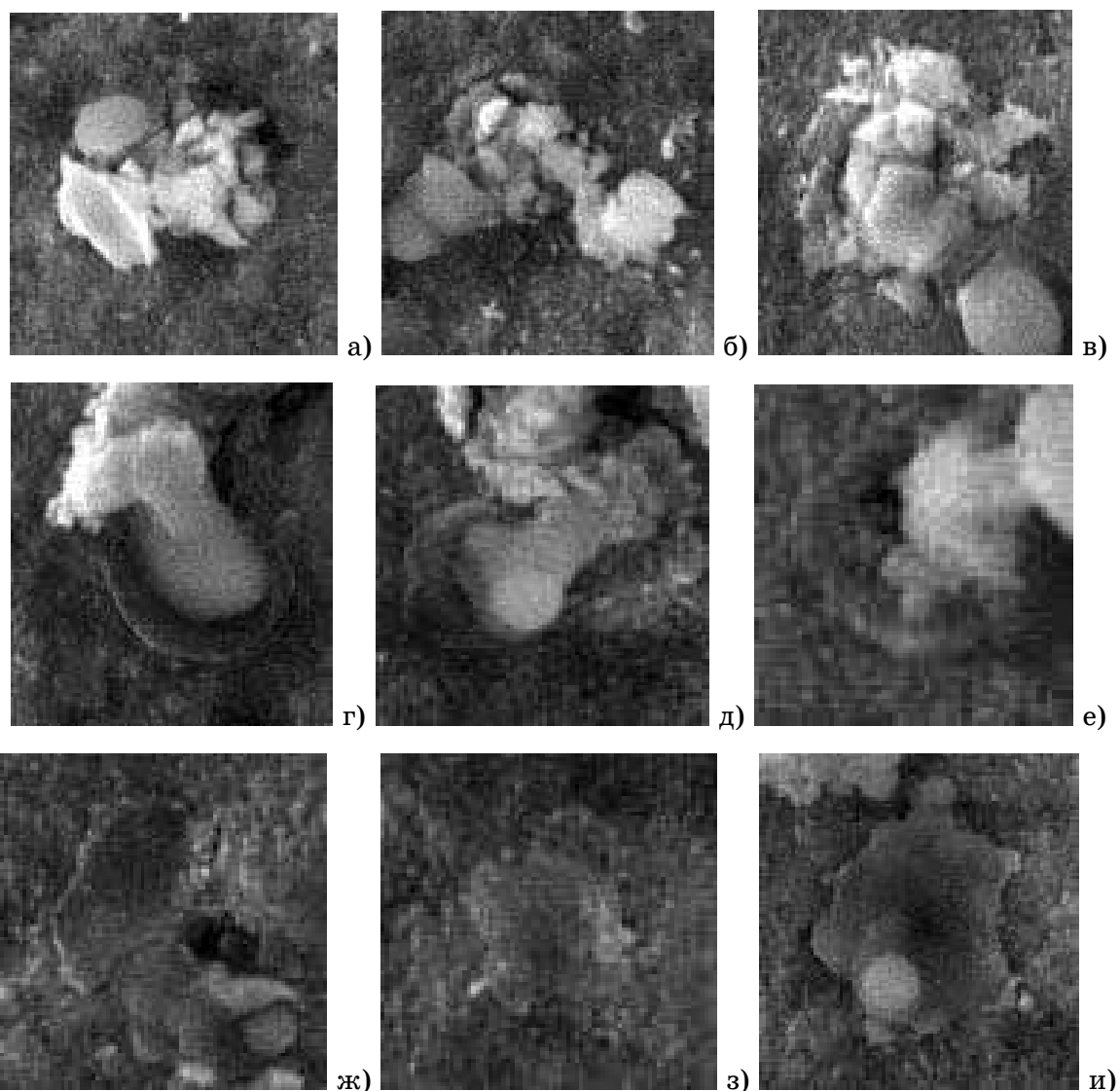


Рисунок 3 - а, б, в – группы осколочных микрочастиц, локализованных в местах соударений в приконтактной зоне; г, д, е – оплавления вблизи осколков микрочастиц; ж, з, и – оплавления в местах соударений, не зафиксировавших микрочастицы (увеличенные фрагменты микрофотографии, представленной на рис. 2б).

С учетом описанных в [7] закономерностей деформирования микрочастиц сферической формы и специфических особенностей исследуемого нами взаимодействия деформация микрочастиц порошка  $MnO_2$  при соударении с более пластичным веществом подложки из алюминия имеет признаки хрупкого разрушения, инициируемого в процессе удара из зон максимальной интенсивности касательных напряжений и скоростей сдвиговых деформаций в микрочастицах.

Иллюстрацией хрупкого характера ударного разрушения оксидных микрочастиц наблюдаемой на электронной микрофотографии поверхности подложки (см. рис. 2б) являются примеры фиксации на подложке групп осколков от исходной ударяющей микрочастицы, локализованных в местах соударений в приконтактной зоне (примеры соответствующих участков поверхности подложки с микрофотографии на рис. 2б в увеличенном виде представлены на рис. 3а, 3б, 3в).

Из примеров «гнезд» осколков, представленных на рис. 3, следует:

первое - преимущественная осесимметричность расположения осколков;

второе – в краевых зонах наблюдаются более крупные относительно остальных пластинчатые осколки с наиболее вероятной первичной ориентацией плоскости скола вдоль направления импульса ударяющей сферической частицы;

третье – хрупкое разрушение микрочастиц  $MnO_2$  трансформирует дисперсность оксидного материала на подложке относительно дисперсности исходного оксидного порошка в направлении существенно меньших (на один-два порядка величины) размеров.

На рис. 3г, 3д и 3е – представлены осколки микрочастиц, структура подложки вокруг которых напоминает застывший расплав. Наличие следов оплавления поверхности подложки из алюминия вблизи некоторых, преимущественно плоских и сориентированных параллельно поверхности подложки, осколков микрочастиц, наблюдаемое на электронных микрофотографиях, свидетельствует о том, что при ударах инжектируемых оксидных микрочастиц в местах соударений с подложкой происходят локальные разогревы, приводящие как к импульсному во времени оплавлению части алюминия, так и к более медленному разогреву толщи образца за счет теплоотвода от мест соударений.

Применение законов сохранения энергии и импульса к задачам о соударениях позволяет в первом приближении получить количественную оценку энергетической компоненты пластической деформации, нагрева и оплавления, определяемой преобразованием за счет сил инерции, возникающих при ударе (в адиабатическом приближении) кинетической энергии налетающих на поверхность из алюминия оксидных микрочастиц при инжекционном методе формирования металлокомпозитного катода в зависимости от размеров и скоростей микрочастиц дисперсной фазы а также времен ударного взаимодействия в пределах диапазонов реализуемых экспериментально кинетических параметров микрочастиц [12]. Оценки верхнего предела количества образующегося алюминиевого расплава, особенно определяемые индивидуально для каждого размера и материала оксидных микрочастиц разных плотностей и составов, представляют интерес для выявления закономерностей, определяющих эффективность закрепления микрочастиц в металлокомпозите.

На рис. 3 третий ряд электронных микрофотографий (рис. 3ж, 3з и 3и) иллюстрирует локальные оплавленности подложки, сформированные ударами микрочастиц, не закрепившихся на поверхности в процессе ударного взаимодействия. Моделирование аналитическими и численными методами энергетических условий формирования на поверхности и динамики движения в толщу подложки фронта расплава, способных привести к образованию наблюдаемых оплавленностей, представляет значительный интерес для оптимизации инжекционной технологии синтеза металлокомпозита.

Из электронно-микроскопических изображений, представленных на рис. 3, следует вывод, что если налетающие микрочастицы ударяют по поверхности алюминия, то контакт с подложкой такой микрочастицы, ударившейся в поверхность и прикрепившейся к алюминию, с достаточно высокой вероятностью сплошной по периметру [13].

Для второго вида дисперсных включений, наблюдаемых на поверхности подложки (см. рис. 2б), – более мелких микрочастиц, приблизительно равномерно распределенных по всей поверхности подложки, визуальна наблюдается (см. рис. 4), значительное количественное преобладание микрочастиц с размером 100-500 нм.

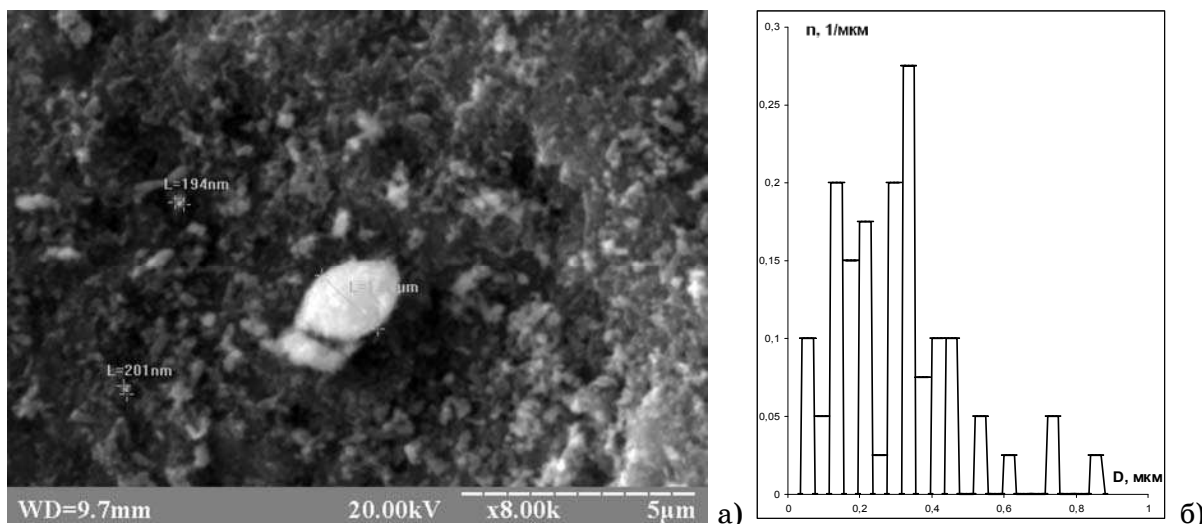


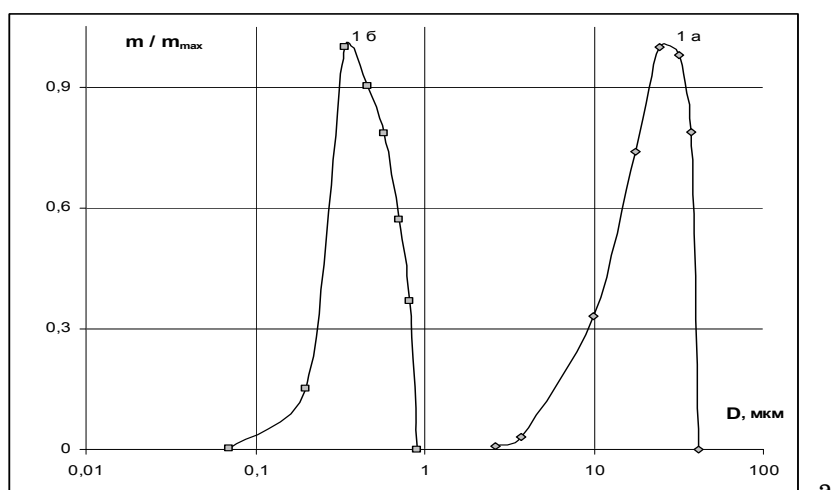
Рисунок 4 - А – электронная микрофотография фрагмента подложки с равномерно рассеянными по поверхности осколочными микрочастицами размером 100-500 нм, б – пример гистограммы распределения по размерам этих микрочастиц

Характер рассеяния по поверхности подложки осколочных микрочастиц с размерами из диапазона 100-500 мкм не может быть исключительно следствием только дробления микрочастиц оксидного порошка в процессе ударного торможения непосредственно подложкой. Более вероятно, что основной причиной отмеченной выше равномерности поверхностного рассеяния этих осколочных микрочастиц является упомянутое ранее [11] также ударное взаимодействие динамической структуры в виде приповерхностного слоя микрочастиц и их осколков, еще не покинувших после ударов о подложку зону действия высокоскоростной двухфазной струи на ее поверх-

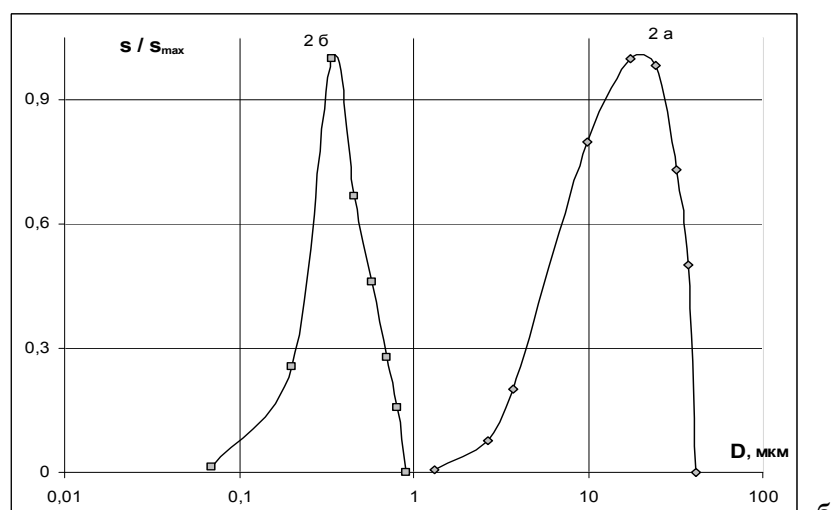
ность, с разогнанными и транспортируемыми этой струей к подложке оксидными микрочастицами исходного порошка.

Из сопоставления функций распределений масс, площадей поверхности и концентраций микрочастиц по их размерам для исходного порошка  $MnO_2$  (см. рис. 5) и наблюдаемых на поверхности подложки осколочных микрочастиц диапазона 100-500 нм следует, что преимущественно закрепляются на поверхности подложки не устремляемые к ней микрочастицы исходных порошковых материалов, а образуемые при ударных взаимодействиях вблизи поверхности осколки этих микрочастиц.

Соавторы выражают благодарность к.т.н. Ю.П. Синицыной, старшему научному сотруднику научно-исследовательской лаборатории НИЛМ и ТТП им. Е.П. Калинушкина кафедры материаловедения им. Ю.Н. Тарана, за предоставленные им электронно-микроскопические микрофотографии.



а



б



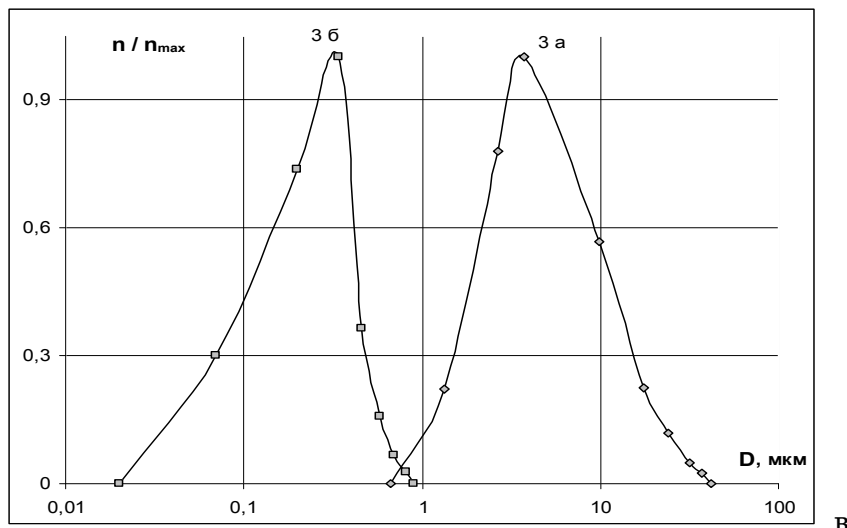


Рисунок 5 - Распределения массы (5а, линия 1а), площади поверхности (5б, линия 2а) и концентрации (5в, линия 3а) микрочастиц исходного порошка MnO<sub>2</sub> и наблюдаемых на поверхности подложки осколочных микрочастиц диапазона 100-500 нм, (соответственно линии 1б, 2б, 3б) по их размерам, нормированные на соответствующие максимумы

### Выводы

В результате сравнительных исследований дисперсности системы Mn-O металлокомпозитного слоя при инъекционном методе формирования электрода относительно дисперсности исходного оксидного порошка установлено, что процесс инъекции порошковой смеси в подложку сопровождается значительной трансформацией дисперсности в направлении измельчения микрочастиц. На поверхности металлокомпозита наблюдаются дисперсные включения системы Mn-O осколочной морфологии (в отличие от квазисферической морфологии микрочастиц исходного оксидного порошка), причем более крупные осколочные микрочастицы преимущественно компактно сгруппированы в локальных областях, а более мелкие – квазиравномерно распределены по поверхности.

Компактные группы осколочных микрочастиц локализованы в местах соударений в приконтактной зоне и образуются вследствие фиксации на подложке части осколков от исходной ударяющей микрочастицы в процессе ее хрупкого разрушения в процессе удара.

Наблюдаемые на электронных микрофотографиях оплавления поверхности подложки из алюминия вблизи некоторых осколков микрочастиц, а также локальные оплавленности в местах ударов не закрепившихся в них микрочастиц свидетельствует о локальных разогревах подложки в местах соударений, приводящих как к импульсному во времени оплавлению части алюминия, так и к более медленному разогреву толщи образца за счет теплоотвода от мест соударений. В связи с вышеизложенным и с целью последующего применения для оптимизации инъекционной технологии синтеза металлокомпозита представляет значительный интерес задача моделирования аналитическими и численными методами энергетических условий

формирования на поверхности и динамики движения в толщу подложки фронта расплава, способных привести к образованию наблюдаемых оплавленностей.

Наблюдаемая на подложке квазиравномерность рассеяния по её поверхности осколочных микрочастиц из диапазона 100-500 нм достигается, вероятно, как дроблением микрочастиц оксидного порошка в процессе ударного торможения непосредственно подложкой так и ударным взаимодействием динамической структуры в виде приповерхностного слоя микрочастиц и их осколков, еще не покинувших после столкновения с подложкой зону действия высокоскоростной двухфазной струи на ее поверхность, с разогнанными и транспортируемыми этой струей к подложке оксидными микрочастицами исходного порошка.

Управление соотношением мод дисперсности системы Mn-O металлокомпозитного слоя при инъекционном методе формирования электрода возможно через концентрационные и энергетические параметры инжектируемой дисперсной фазы.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Пуцылов И.А., Смирнов С.Е., Васильева А.О., Уварова Е.С. Твердофазный литий- диоксид-марганцевый источник тока // Материалы X Междунар. конф. “Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах” / Под ред. проф. И.А. Казаринова. – Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 2008. – С. 165-167.
2. Сидоров Д.А., Кириллов С.А., Чернухин С.И., Третьяков Д.О., Романова И.В. Электрохимические свойства оксидных катодных материалов литий-ионных аккумуляторов, полученные золь-гель методом // Материалы X Междунар. конф. “Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах” / Под ред. проф. И.А. Казаринова. – Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 2008. – С. 183.
3. Тарнопольский 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. проф. И.А. Казаринова. – Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 2008. – С. 196.
4. Бубнов Ю.И., Таганова А.А. Изменения в литий-ионных аккумуляторах компании SAFT // Материалы X Междунар. конф. “Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах” / Под ред. проф. И.А. Казаринова. -Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 2008. -С.27.
5. Виноградов А.А., Галеева А.В., Киреев В.В., Груздев А.И. Особенности работы полимерных литий-ионных аккумуляторов в составе батареи // Материалы X Междунар. конф. “Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах” / Под ред. проф. И.А. Казаринова. – Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 2008. – С. 37-39.
6. Sugantha M., Ramakrishnana P.A., Hermann A.M., Warmingshb C.P., Ginleyb D.S. Nanostructured MnO<sub>2</sub> for Li batteries // International Journal of Hydrogen Energy, Volume 28, Issue 6, June 2003 - Pages 597-600.
7. Данченко В.Н., Головкин А.Н. Газодинамическое напыление металлических порошков // Физика импульсной обработки материалов / Под ред. проф. В.В.Соболева. – Днепропетровск: АРТ-ПРЕСС, 2003. – С. 83 – 112.

8. 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.
9. Денисенко А.И., Калинушкин Е.П. Автоматическое управление программноаппаратным комплексом для синтеза наноструктур // Матеріали XIII Міжнародної науково-технічної конференції з автоматичного управління (Автоматика-2006). – УНІВЕРСУМ-Вінниця, 2007. – С.186-189.
10. Денисенко А.И. К оптимизации инжекционного метода формирования металлокомпозитного электрода // Материалы I Международной научно-практической конференции "Научное пространство Европы – 2007". – Т.10. Технические науки. – Днепропетровск: Наука и образование, 2007. – С. 22-25.
11. Денисенко А.И. О приповерхностном слое частиц в инжекционной технологии синтеза / Сучасні проблеми металургії. Наукові праці. Том 9. – Дніпропетровськ: «Системні технології», 2006. – С. 71–81.
12. Денисенко А.И. К инжекционному методу формирования металлокомпозитного катода // Физика и техника высокоэнергетической обработки материалов. – Днепропетровск: АРТ-ПРЕСС, 2007. – С. 108-118.
13. Денисенко А.И. К механизму стабилизации слоя металлокомпозита при инжекционном методе формирования // Материалы I Международной научно-практической конференции "Ключевые аспекты научной деятельности – 2007" – Т.8. Технические науки. – Днепропетровск: Наука и образование, 2007. – С. 11-13.