



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **113443** (13) **C2**
(51) МПК

H01M 4/04 (2006.01)
H01M 4/139 (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01)
H01M 4/505 (2010.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

(21) Номер заявки: **а 2015 00834**
(22) Дата подання заявки: **02.02.2015**
(24) Дата, з якої є чинними права на винахід: **25.01.2017**
(41) Публікація відомостей про заявку: **10.06.2015, Бюл.№ 11**
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: **25.01.2017, Бюл.№ 2**

(72) Винахідник(и):
**Максюта Ірина Мечеславівна (UA),
Маркевич Олександр Васильович (UA),
Недужко Людмила Іванівна (UA),
Задерей Неля Дмитрівна (UA),
Шембель Олена Мойсіївна (UA)**
(73) Власник(и):
**ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ
ЗАКЛАД "УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ
ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ",
пр. Гагаріна, 8, м. Дніпропетровськ, 49005
(UA)**
(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою:
UA 72404 U, 27.08.2012
RU 2307430 C1, 27.09.2007
RU 2307431 C2, 27.09.2007
RU 2333574 C1, 10.09.2008
US 2005130042 A1, 16.06.2005
KR 100346581 B1, 16.07.2002
CN 101764223 A, 30.06.2010
CN 101847715 A, 29.09.2010
CN 102148404 A, 10.08.2011
CN 102117931 A, 06.07.2011

(54) СПОСІБ ОТРИМАННЯ МОДИФІКОВАНОГО АКТИВНОГО КАТОДНОГО МАТЕРІАЛУ ДЛЯ ЛІТІЙ-ІОННИХ АКУМУЛЯТОРІВ

(57) Реферат:

Винахід належить до електротехнічної промисловості і може бути використаний в галузі літєвих хімічних джерел струму, а саме при виготовленні позитивних електродів літій-іонних акумуляторів. В запропонованому способі як активний матеріал використовують літій-марганцеву шпінель LiMn_2O_4 , синтезовану хімічним способом за твердофазною реакцією між хімічним діоксидом марганцю і гідроксидом літію, а її модифікацію проводять з використанням порошку гідроксиду алюмінію $\text{Al}(\text{OH})_3$, який додають до порошку літій-марганцевої шпінелі в кількості 0,9-2,23 %, що відповідає 0,58-1,45 мас. % Al_2O_3 , після чого в отриману суміш додають водно-спиртовий розчин, що містить 30 \pm 1,0 % води і 70 \pm 1,0 % спирту, при безперервному перемішуванні до утворення пастоподібної маси з подальшою ступінчатою термообробкою, при температурі 120-150 \pm 0,5 °C 3-4 години на першому ступені і 2,0-2,5 години при температурі 600-650 \pm 0,5 °C на другому ступені. Використання даного винаходу веде до підвищення розрядної ємності і стабільності циклування позитивного електрода в літій-іонних акумуляторах. Запропонований спосіб є технологічним, легко управляється, не потребує використання дефіцитних матеріалів та суттєвих витрат виробництва для впровадження.

UA 113443 C2

Винахід належить до хімічної технології неорганічних матеріалів і може бути використаний для отримання модифікованої літій-марганцевої шпінелі. З точки зору практичного застосування винахід належить до електротехнічної промисловості, і може бути використаний в області літійових хімічних джерел струму, а саме при виготовленні позитивних електродів в літій-іонних акумуляторах, в яких літій-марганцева шпінель LiMn_2O_4 використовується як активний матеріал позитивного електрода - катода.

Одним з перших активних матеріалів для позитивного електрода літій-іонних акумуляторів був розроблений літій-кобальт-діоксид (LiCoO_2). Та, враховуючи високу вартість і токсичність сполук кобальту, останнім часом як альтернативний активний матеріал для позитивного електрода літій-іонного акумулятора велика увага приділяється використанню літій-діоксид марганцевої шпінелі (LiMn_2O_4). Підвищений інтерес до використання LiMn_2O_4 як активного матеріалу для виготовлення позитивного електрода літій-іонних акумуляторів визначається наступними її властивостями:

- літійові акумулятори з катодом на основі LiMn_2O_4 мають більш високі енергетичні характеристики. Величина потенціалу розряду позитивного електрода на основі LiMn_2O_4 вища, ніж у позитивного електрода на основі LiCoO_2 , в результаті і розрядна напруга літій-іонного акумулятора з позитивним електродом на основі LiMn_2O_4 вища, ніж з електродом на основі LiCoO_2 ;

- вартість LiMn_2O_4 в кілька разів нижче, вартості LiCoO_2 . Згідно з оцінками компаній-виробників, вартість активних матеріалів катодів літій-іонних акумуляторів становить від 30 до 50 % вартості всіх матеріалів, які використовуються в літій-іонних акумуляторах. Зниження вартості активного матеріалу катода за рахунок використання LiMn_2O_4 дозволить значно знизити вартість літій-іонного акумулятора;

- LiMn_2O_4 належить до нетоксичних матеріалів, на відміну від LiCoO_2 . Це забезпечує екологічну безпеку як виробництва літій-іонних акумуляторів, так і екологічну безпеку самих літійових акумуляторів;

- LiMn_2O_4 відрізняється термічною стабільністю, що особливо важливо при заряді літій-іонного акумулятора високими струмами.

У той же час, проблемою позитивного електрода на основі літій-марганцевих шпінелей є їх необоротна деградація як при циклуванні, так і при зберіганні джерела струму. Причиною втрати ємності LiMn_2O_4 шпінелі є, в першу чергу, її структурна деградація, пов'язана зі зміною об'єму твердої фази (Endres P., Ott A., Kemmler-Sack S. et al. Extraction of lithium from spinel phases of the system $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_{4-\delta}$ // J. Power Sources. 1997. V. 69. P. 145), спотворенням кубічної решітки через ефект Яна-Теллера (Ozhuku T., Kitagawa M., Hirai T. Electrochemistry of manganese dioxide in lithium nonaqueous cell // J. Electrochem. Soc. 1990. V. 137. P. 769), а також часткове розчинення шпінельної фази внаслідок реакції диспропорціонування з переходом Mn^{+2} в розчин (Amatucci G., Pasquier A., Blyr A., Zhengand T., Tarascon J. M. The elevated temperature performance of the LiMn_2O_4 / C system: failure and solutions // J. Electrochem. Akta. 1999. V. 45. P. 255). Це, в свою чергу, приводить до порушення електричного контакту частинок з електродом і поступового виведення їх з участі в електрохімічному процесі.

Пошук шляхів, що забезпечують високу ефективність циклування LiMn_2O_4 шпінелі є актуальною проблемою, вирішення якої дозволить успішно використовувати її в промисловому масштабі для виробництва літій-іонних акумуляторів. Перспективним напрямком в цьому питанні є модифікація шпінелі, що дозволяє отримати матеріал з поліпшеними характеристиками. Літературні відомості про основні способи модифікації шпінельної матриці демонструють принципову можливість подолання основного недоліку розглянутих катодних матеріалів - нестабільності при циклуванні, а також перспектив використання допійованих шпінельних систем.

Однак, в області модифікації літій марганцевої шпінелі для позитивних електродів літій-іонних акумуляторів залишаються ряд питань, серед яких:

- існуючі методи і технології модифікації літій-марганцевої шпінелі складні і, як результат, дорогі;

- представлені в літературі результати досліджень не підтверджують ефект підвищення характеристик літій-іонного акумулятора, який очікується від запропонованих методів модифікації шпінелі.

У науково-технічних публікаціях розглядаються різні способи модифікації LiMn_2O_4 , наприклад, поверхнева модифікація, структурне допійовання шпінельної матриці та/або створення поверхневого покриття на частинках шпінелі.

Відомий спосіб поверхневої модифікації шпінелі LiMn_2O_4 наноструктурним LiFePO_4 за методом золь-гелеутворення привела до оборотної ємності 146 мА·г / г та збереженні

зарядження 91 % (Sadegni B., Sarraf-Mamoory R., Shahverdi H.R., Hosseinabadi N. // Proc. 4th Int. Conf. on nanostructures. 12-14 March, 2012, Kish Island, I.R. Iran). Покриття поверхні шпінелі шаром AlF_3 хімічним способом покращує електрохімічну поведінку шпінелі LiMn_2O_4 , знижуючи втрату ємності на 50-му циклі при 55 °C до 3,4 %, в той час як втрата ємності не допійованої шпінелі LiMn_2O_4 в аналогічних умовах складає 17,8 % (Лиу Х., Тан Д. Влияние нанослойного покрытия из AlF_3 на циклируемость LiMn_2O_4 - электрода литий-ионного аккумулятора при повышенных температурах // Электрохимия. 2009. Т. 45, №7. - С. 817-819).

Для поверхневого модифікування композиту гідроксидом алюмінію використовують реакцію гідролізу ізопропілату алюмінію, яку проводять як з додаванням стехіометричної кількості води в розчині ізопропілового спирту, так і при її надлишку в водно-спиртових розчинах в діапазоні концентрацій 0,5-1,5 % відносно маси зразка (Махонина Е.В., Дубасова В.С. и др. Поверхностно-модифицированные катодные материалы на основе LiCoO_2 и LiMn_2O_4 // Неорганические материалы, 2009, Т. 45, № 8. - С. 1006-1012). Всі ці способи складні у виконанні, вимагають наявності складного обладнання, при їх реалізації часто використовуються токсичні матеріали.

Найбільш близьким за технічною суттю технічне рішення, прийняте за прототип, в якому поставлена задача вирішується за рахунок того, що вихідні компоненти для синтезу катодного матеріалу змішують в кульовому млині або механохімічному активаторі, після чого отриману суміш піддають термічній обробці при 700-1100 °C, охолоджують до кімнатної температури і диспергують в кульовому млині або механохімічному активаторі, а поверхневе модифікування проводять з використанням водних або спиртових розчинів гідроксидів, оксигідроксидів або солей металів, які розкладаються з утворенням оксидів металів при температурі не вище 600 °C, при вмісті покриваючого оксиду 0,5-5,0 мольних відсотків (Пат. 2307429 Росія, МПК⁷ H01M 4/04, 10/40. Способ получения поверхностно-модифицированного катодного материала со слоистой структурой для литиевых и литий-ионных аккумуляторов /Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской Академии наук (ИХТТМ СО РАН) (RU).) - № 12/45873, заявл. 20. 04. 2006; опубл. 27.09.2007, БИ № 27).

Метод, запропонований в прототипі має наступні важливі недоліки:

- подвійна механохімічна активація катодного матеріалу вимагає великих витрат енергії, що істотно знижує техніко-економічний ефект від застосування методу модифікації, запропонованого в прототипі;

В основу винаходу поставлена задача удосконалити спосіб отримання модифікованого активного катодного матеріалу для літій-іонних акумуляторів, знизити витрати енергії.

Поставлена задача вирішується тим, що в запропонованому способі як активний катодний матеріал використовується шпінель LiMn_2O_4 , отриману твердофазним багатоступеневим синтезом, її синтез проводиться без застосування кульових млинів і механохімічних активаторів, що істотно спрощує і здешевлює процес синтезу; процес поверхневої модифікації проводиться в два етапи, при температурі (120-150 °C на першому етапі і 600-650 °C на другому).

Відповідно до заявленого винаходу модифікація літій марганцевої шпінелі проводилася наступним чином. Суміш сухих вихідних компонентів (шпінель + гідроксид алюмінію) перемішується з додаванням спиртового розчину до утворення пастоподібної маси. Підготовлена маса піддається термообробці при температурі 120-150 °C протягом 3-4 годин до повного видалення рідини.

Отриману суміш переносять у корундовий тигель і поміщають в холодний муфель. Час розігріву муфеля до температури 650 °C становить 1 годину, після чого при цій температурі суміш витримують протягом 2 годин, після чого муфель вимикають, а суміш охолоджується разом з піччю не менше 6 годин.

За такою технологією склад покриття електродного матеріалу відповідає безводному Al_2O_3 . Це пов'язано з тим, що при нагріванні гідроксиду алюмінію

вище 300 °C $\text{Al}(\text{OH})_3$ повністю втрачає воду, перетворюючись в Al_2O_3 по реакції:



На основі вихідної немодифікованої шпінелі, і на основі модифікованої шпінелі виготовлялися електроди для проведення випробувань і визначення ефективності технології модифікування шпінелі, яка представлена в даному винаході. Електродна маса для виготовлення позитивного електрода містила модифіковану LiMn_2O_4 шпінель (85 %), ацетиленову сажу (10 %) і фторопластове сполучне марки 4ФД (5 %). Як струмознімач використовувалася сітка з нержавіючої сталі.

Електрохімічні випробування проводили методом зняття зарядно-розрядних кривих в гальваностатичному режимі на автоматичному стенді з комп'ютерною реєстрацією та обробкою експериментальних даних. Складання макетів літійових акумуляторів і приготування електролітів

проводилися в сухому герметичному рукавичному боксі в атмосфері аргону. Макети літєвих акумуляторів виготовлялись в призматичних конструкціях. Допоміжним електродом і електродом порівняння був металевий літій. Як сепаратор використовувався сепаратор Celgard (США) марки 2325 товщиною 30 мкн. Як неводний електроліт використовувався 1 М розчин LiClO_4 (Йодобром, м. Саки), в суміші ЕК і ДМК фірми Мерк (Німеччина), у співвідношенні 1:1.

Циклування позитивного електрода проводилося в діапазоні потенціалів 3,0÷4,3 і 3,0-4,5 В відносного літєвого електрода. Величина зарядного струму становила 0,5 С. Величина розрядного струму змінювалася в межах 0,5÷5 С для визначення залежності розрядної ємності від величини розрядного струму.

Морфологічні дослідження модифікованих порошків шпінелі виконані на растровому електронному мікроскопі марки РЕМ-106И. Контроль фазового складу проводився методом рентгенофазового аналізу з використанням дифрактометра ДРОН-3 в монохроматизованому $\text{Cu-K}\alpha$ -випромінюванні

Згідно з технологією, запропонованою в даному винаході, проявляються неочевидні позитивні ефекти, які мають новизну і практичну цінність: розрядна ємність позитивного електрода на основі модифікованої шпінелі значно вище, ніж розрядна ємність позитивного електрода на основі базової, немодифікованої шпінелі; суттєво зростає стабільність циклування позитивного електрода на основі модифікованої шпінелі. Це підтверджує перевагу запропонованого винаходу.

Електрохімічні властивості зразків базової і модифікованих шпінелей оцінювалися за такими параметрами: середня величина розрядної напруги, питома оборотна ємність, кулонівська ефективність електрохімічного процесу деінтеркаляції/інтеркаляції іонів літію, швидкість зниження оборотної розрядної ємності за цикл в ході заряд/розрядного тестування.

Для дослідження впливу поверхневої модифікації на зарядно-розрядні характеристики позитивного електрода використовувалася базова шпінель з невисокими електрохімічними характеристиками, яка отримана твердофазним багатоступеневим синтезом. Це зроблено з метою більш наглядно продемонструвати вплив модифікації шпінелі добавками оксидів на можливості в поліпшенні електрохімічних властивостей базової шпінелі.

Згідно з електронною мікроскопією порошок базової шпінелі переважно складається з частинок сферичної форми від 5 до 20 мкн. Частинок менше 5 мкн складаються з більш дрібних наночастинок, які об'єднуються в агломерати (фіг. 1, А). Модифікація змінює сферичну форму частинок на неправильну, поверхня частинок покрита оксидною плівкою (фіг. 1, Б). Розмір частинок від 1 до 8 мкн. Розмір утворень на поверхні частинок 200-400 нм.

XRD порошку базової шпінелі свідчать про те, що основні рефлекси відповідають структурі шпінелі просторової групи $\text{Fd}3\text{m}$. У складі базової шпінелі, крім LiMn_2O_4 , присутня фаза $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$ в кількості 3-5 %.

На фіг. 2 порівнюються XRD порошків LiMn_2O_4 , модифікованої з використанням Al_2O_3 (А) і ZrO_2 (Б). Крім основних рефлексів, характерних для шпінелі, спостерігаються невеликі піки, відповідні фазам Al_2O_3 і ZrO_2 . Істотні відмінності в XRD базової і модифікованої зразків відсутні. Це вказує на те, що при модифікації шпінелі оксиди Al_2O_3 і ZrO_2 не впроваджуються в її структуру, а залишаються на поверхні шпінелі.

Характер зарядно-розрядних кривих електродів на основі модифікованих зразків шпінелі аналогічний зарядно-розрядних кривим електродів на основі базової шпінелі. Відмінність спостерігається тільки для розрядної кривої першого циклу. На розрядній кривій першого циклу для електрода на основі модифікованої шпінелі з'являється чітко виражена площадка при напрузі 3,65-3,74 В. На наступних розрядних кривих вона нівелюється (фіг. 3). На фіг. 3 наведені зарядно-розрядні криві композитного LiMn_2O_4 електрода на основі А - базової шпінелі; Б - шпінелі модифікованої Al_2O_3 . Струм заряду 0,5С; Струм розряду 1С. Електроліт ДМК, ЕК 1М LiClO_4 .

Поява цієї площадки для всіх модифікованих шпінелей, обумовлена наявністю на поверхні частинок шпінелі частинок оксидної плівки.

Властивості поверхневих плівок на активному матеріалі позитивного електрода, їх іонна і електронна провідність залежать від природи модифікуючої добавки і впливають на поляризацію позитивного електрода, величину і стабільність зарядної і розрядної напруг. Наявність двох площадок на зарядній кривій при потенціалах 4,01В і 4,15В і розрядних кривих при 4,1 і 3,95В свідчить про протікання двоступеневого процесу деінтеркаляції/інтеркаляції іонів літію в структуру модифікованої шпінельної матриці.

Аналіз отриманих результатів показав, що електрохімічні властивості LiMn_2O_4 шпінелі залежать від способу модифікації і природи добавки. На фіг. 4 показано вплив природи модифікуючої добавки на оборотну ємність LiMn_2O_4 електрода від номера циклу. Наведені

порівняльні дані зміни розрядної ємності в процесі циклування електродів на основі літій-марганцевої шпінелі, модифікованої різними оксидами: Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 , ZrO_2 . Цифри на кривих - тип модифікуючої добавки: 1 - Al_2O_3 ; 2 - ZrO_2 ; 3 - SiO_2 ; 4 - TiO_2 ; 5 - LiMn_2O_4 - базова.

Представлені результати показують, що залежно від природи добавки оборотна ємність електродів, модифікованих при 650°C , збільшується, а ступінь її деградації в процесі тривалого циклування зменшується в наступній послідовності: $\text{TiO}_2 < \text{SiO}_2, < \text{ZrO}_2 < \text{Al}_2\text{O}_3$.

Кращі показники за величиною оборотної ємності і тривалості циклування має електрод на основі літій марганцевої шпінелі, модифікованої Al_2O_3 . Його питома розрядна ємність протягом 750 циклів змінилася від 110 до $85,5 \text{ mA} \cdot \text{год.} / \text{г}$ шпінелі, ступінь деградації склав $0,03 \text{ mA}$ годин / г за цикл. В порівнянні з базовою шпінеллю, питома розрядна ємність модифікованої шпінелі збільшилася на 25-30 %, а стабільність циклування підвищилася в 3,5 рази (фіг. 4, крива 1).

Досліджено працездатність електродів на основі модифікованої шпінелі в залежності від величини розрядного струму. У діапазоні розрядних струмів 1-5 С LiMn_2O_4 електрод, модифікований Al_2O_3 , показує високі значення розрядної ємності. При швидкості розряду 5С позитивний електрод в макеті літій іонного акумулятора після тривалого циклування віддає ємність $90 \text{ mA} \cdot \text{год.} / \text{г}$, що становить 82 % від ємності на 1 циклі при струмі 1С (Фіг. 5). На фіг. 5 наведені заряд-розрядні криві позитивного електрода на основі базової LiMn_2O_4 , модифікованої Al_2O_3 , від величини розрядного струму. Елемент № 54. Маса активної речовини $0,0127 \text{ г}$; $I_3=0,5\text{C}$; $I_p=1\text{C}$ ($1,27 \text{ mA}$). Струм розряду: 1 - 1С, 1 цикл; 2 - 1С, 30 цикл; 3 - 2С, 80 цикл; 4-3С, 120 цикл; 5-5С, 150 цикл. Електроліт: ДМК, ЕК, 1M LiClO_4 . Вміст Al_2O_3 - 1,45 %.

Приклади конкретного використання пропонованого винаходу

Приклад 1

Базовим матеріалом для модифікації служила шпінель, синтезована хімічно на основі української сировини. Поверхнєве модифікування полягало в додаванні до порошку шпінелі порошку $\text{Al}(\text{OH})_3$. У суміш цих сухих компонентів при безперервному перемішуванні вводили водно-спиртовий розчин до утворення пастоподібної маси, з наступною термообробкою в дві стадії при температурах $120-150^\circ\text{C}$ і 650°C . Кількість Al_2O_3 становила 0,58 мас. %.

На фіг. 6 представлені результати випробувань електродів, отриманих на основі модифікованої шпінелі, в порівнянні з результатами випробувань електродів, виготовлених на основі базової, немодифікованої шпінелі. Модифікація шпінелі Al_2O_3 з термообробкою; Вміст Al_2O_3 в елементах № 67-№ 69; - 0,58 мас. %; № 7 - базовий зразок; $I_{\text{зар.}}=0,5\text{C}$; $I_{\text{роз.}}=1\text{C}$; електроліт: ДМК, ЕК, 1M LiClO_4 .

Приклад 2

В умовах прикладу 2 для модифікації було взято 1,45 мас. % Al_2O_3 . На фіг. 3 і 4 представлені порівняльні характеристики позитивних електродів на основі базової немодифікованої шпінелі, і на основі шпінелі, модифікованої оксидом алюмінію.

На фіг. 5 представлені дані по впливу струму розряду на характеристики позитивного електрода на основі шпінелі, модифікованої оксидом алюмінію.

На фіг. 7 представлені порівняльні дані при циклуванні зміни розрядної ємності позитивного електрода на основі немодифікованої шпінелі і шпінелі, модифікованої оксидом алюмінію. Представлені дані показують, що електрод на основі модифікованої шпінелі стабільно циклується до 400 циклів, з незначним зниженням ємності до 700 циклів, в той час, як електрод на основі немодифікованої шпінелі має не стабільні характеристики при циклуванні. Вміст оксиду алюмінію в модифікованій шпінелі 1,45 мас. %, зразок акумулятора № 37.

Дані, що показують динаміку зміни питомої розрядної ємності для різних макетів літєвих акумуляторів з катодом на основі шпінелі, модифікованої Al_2O_3 , та з катодом на основі базової немодифікованої шпінелі показані на фіг. 8. Представлені результати випробування показують хорошу відтворюваність характеристик електродів на основі модифікованої шпінелі. (1, 2, 3, 4, 5) - катоди з модифікованою LiMn_2O_4 ; 6 - катоди на основі базової LiMn_2O_4 ; 1 - елемент № 37; 2 - № 38; 3 - № 46; 4 - № 47; 5 - № 48; 6 - № 7; вміст оксиду алюмінію в модифікованій шпінелі 1,45 масових %.

Приклад 3

В умовах прикладу 3 для модифікації було взято 2,86 масових % Al_2O_3 . На фіг. 9 порівнюються дані зміни розрядної ємності позитивних електродів на основі шпінелі, модифікованої оксидом алюмінію з вмістом оксиду 2,86 масових % (зразки макетів літій іонних акумуляторів № 50, № 51, № 52), і позитивного електрода, немодифікованого (зразок макета літій іонного акумулятора № 7). Для акумуляторів № 50, № 51 і № 7 $I_{\text{зар.}}=0,5\text{C}$; $I_{\text{роз.}}=1,0\text{C}$; для акумулятора № 52 - $I_{\text{зар.}}=I_{\text{роз.}}=0,5\text{C}$.

Приклад 4

В умовах прикладу 4 для модифікації було взято 4,22 масових % Al_2O_3 . На фіг. 10 і 11 представлені результати випробувань позитивних електродів на основі шпінелі, модифікованої оксидом алюмінію. Вміст оксиду алюмінію в модифікованій шпінелі 4,22 масових %.

Динаміка зміни розрядної ємності позитивного електрода на основі шпінелі, модифікованої оксидом алюмінію (зразок макета літій іонного акумулятора № 53 і № 54), і позитивного електрода основи немодифікованої шпінелі (зразок макета літій іонного акумулятора № 7) (фіг. 10) і заряд-розрядні криві позитивного електрода на основі шпінелі, модифікованої оксидом алюмінію (фіг. 11). Вміст оксиду алюмінію в модифікованій шпінелі 4,22 мас. %. Величина струму заряду 0,5 С. Величина струму розряду 1С.

Проведені дослідження та випробування електродів на основі модифікованої шпінелі показали, що шпінель, модифікована оксидом алюмінію з вмістом Al_2O_3 1,45 мас. % має найбільш високі і стабільні характеристики при циклуванні.

На фіг. 12 наведені порівняльні характеристики динаміки зміни розрядної ємності в процесі циклування позитивних електродів на основі шпінелі, модифікованої Al_2O_3 (криві 2-5) з різним вмістом оксиду алюмінію в модифікованій шпінелі і позитивного електрода на основі немодифікованої шпінелі (крива 1). Вміст Al_2O_3 в складі модифікованої шпінелі для кривих: 2 - 0,58 %; 3 - 2,86 %; 4 - 1,45 %; 4,22 %; 1 - базова шпінель (без модифікації).

Винахід може бути використаний при виготовленні позитивних електродів літій-іонних акумуляторів, в яких LiMn_2O_4 є активним матеріалом позитивного електрода - катода.

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

Спосіб отримання модифікованого активного матеріалу позитивного електрода для літій-іонних акумуляторів, що включає поверхневу модифікацію активного матеріалу та ступінчасту термообробку, який **відрізняється** тим, що як активний матеріал використовують літій-марганцеву шпінель, синтезовану хімічним способом за твердофазною реакцією між хімічним діоксидом марганцю і гідроксидом літію, а модифікацію проводять з використанням порошку гідроксиду алюмінію $\text{Al}(\text{OH})_3$, який додають до порошку літій-марганцевої шпінелі в кількості 0,9-2,23 %, що відповідає 0,58-1,45 мас. % Al_2O_3 , після чого в отриману суміш додають водно-спиртовий розчин, що містить $30 \pm 1,0$ % води і $70 \pm 1,0$ % спирту, при безперервному перемішуванні до утворення пастоподібної маси з подальшою ступінчастою термообробкою, при температурі $120-150 \pm 0,5$ °C 3-4 години на першому ступені і 2,0-2,5 години при температурі $600-650 \pm 0,5$ °C на другому ступені.

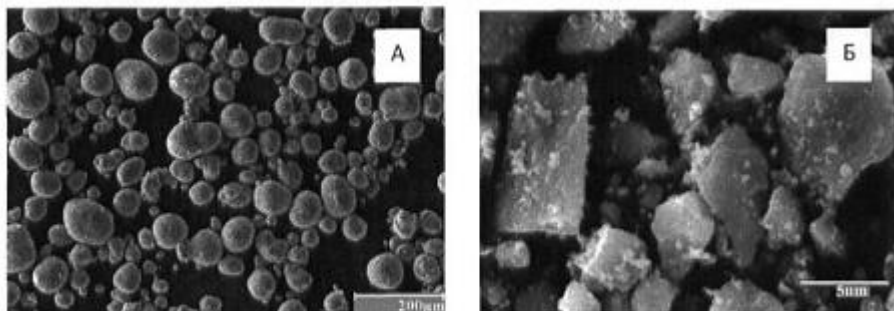
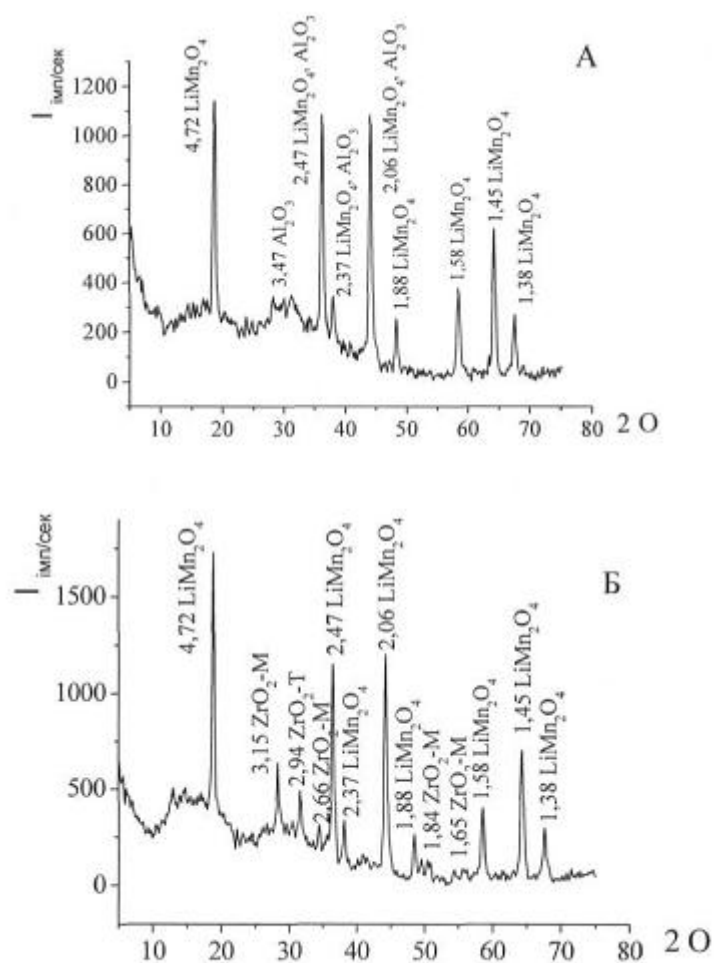
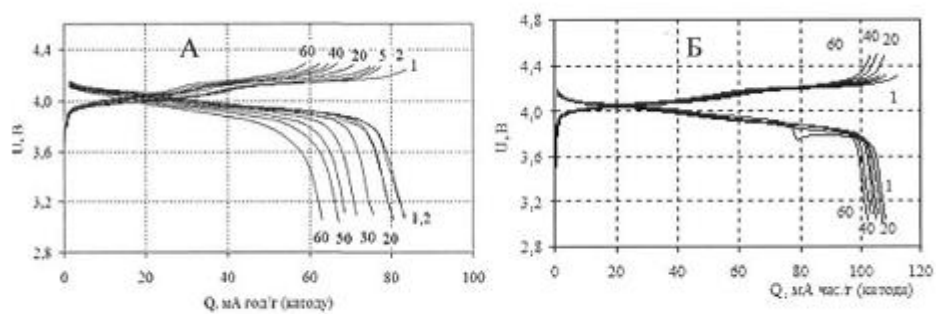


Fig. 1



Фиг. 2



Фиг. 3

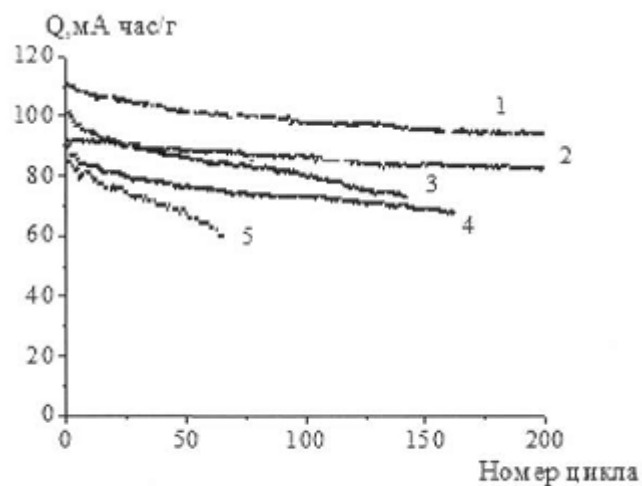


Fig. 4

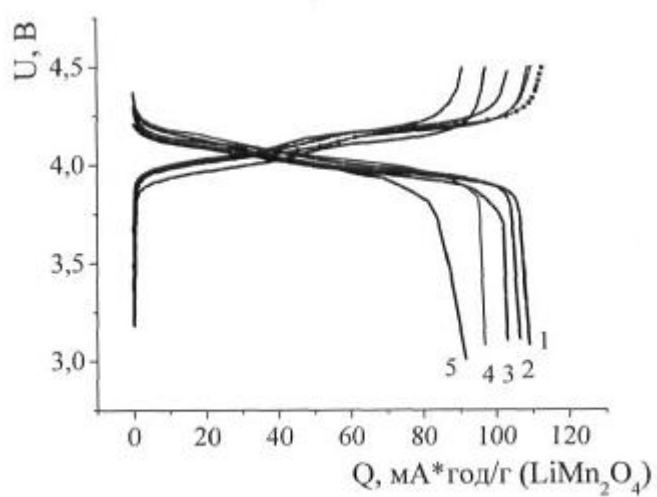


Fig. 5

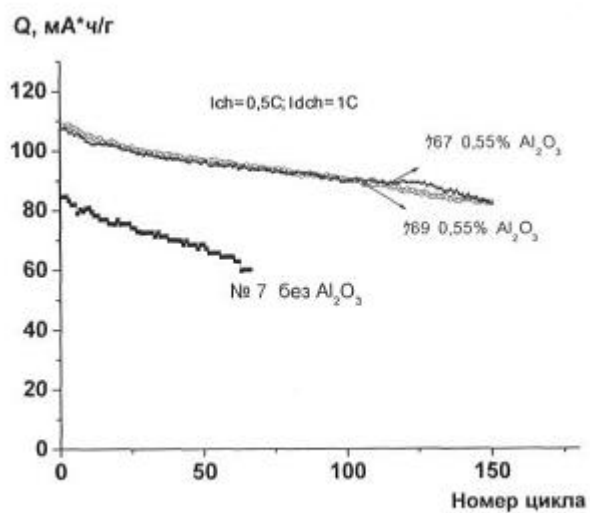


Fig. 6

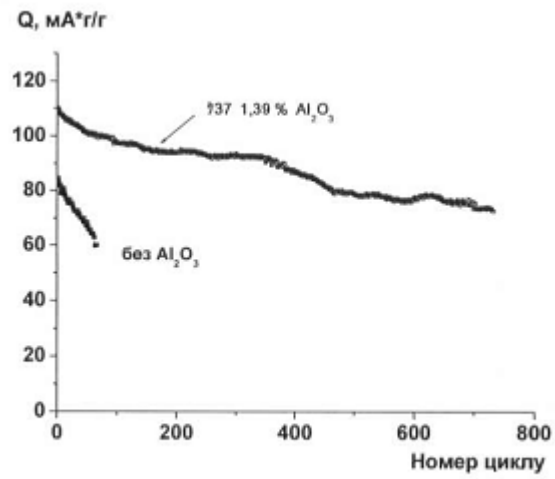


Fig. 7

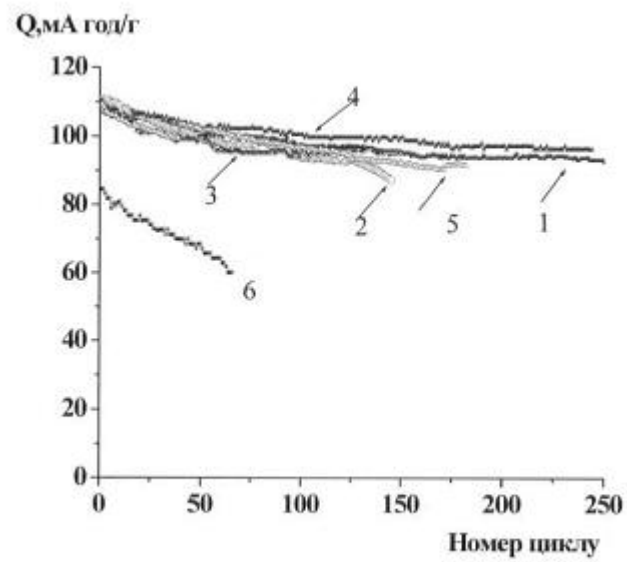


Fig. 8

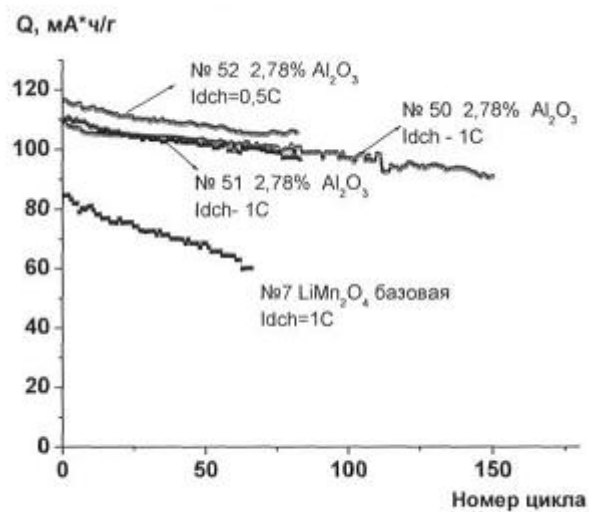


Fig. 9

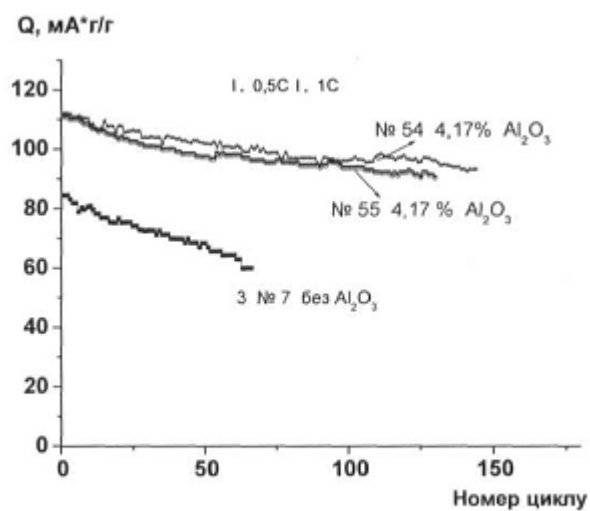


Fig. 10

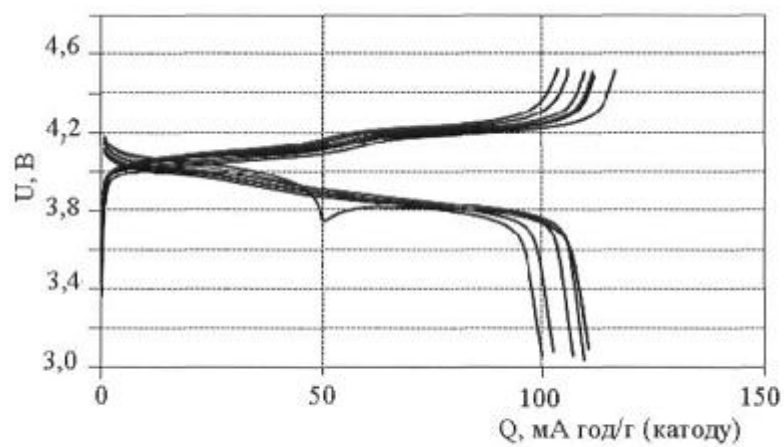


Fig.11

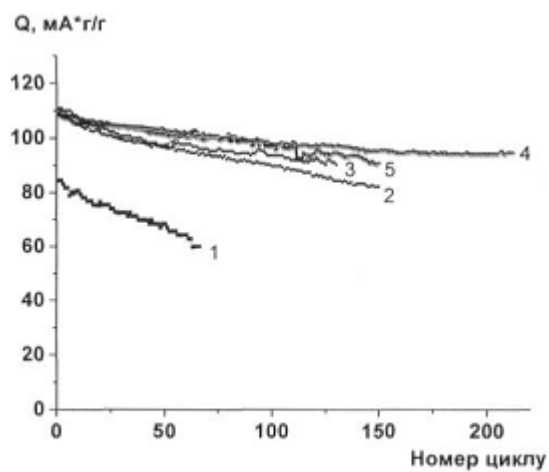


Fig. 12

Комп'ютерна верстка Д. Шеверун

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Василя Липківського, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601