

Корисна модель належить до катодних речовин для хімічних джерел струму, зокрема до джерел струму з літєвим анодом і неводним розчином електроліту.

Він може бути використаний для автоматичного живлення різноманітних електрохімічних пристроїв і систем електроніки, що вимагають стабільного значення напруги протягом тривалого часу і є визначальним кроком в напрямку розвитку технологій в галузі тривольових електрохімічних елементів.

Найбільш поширеними гальванічними елементами даного класу є елементи на основі Li/MnO_2 та $\text{Li/V}_2\text{O}_5$, що володіють питомою енергією порядку 200Вт·год/кг, і елементи типу Li/SOCl_2 [1], що володіють питомою енергією 650 - 800Вт·год/кг. Основними недоліками таких елементів є їх висока вартість, шкідливість для навколишнього середовища, значна енергозатратність при їх виготовленні та проблеми при утилізації відходів. Можливості покращенні їх параметрів практично вичерпані із-за відносно невеликих значень максимального «гостьового» навантаження матеріалів - «господарів», які використовуються при їх формуванні. Як варіанти вирішення цих проблем є застосування природних і штучних мінералів, що володіють шаруватою, каналною чи шпінельною структурою, такої як LiMn_2O_4 [2], $\text{LiNd}_{0.01}\text{Mn}_{1.99}\text{O}_4$ [3] та $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ [4], внутрішні порожнини якої дозволяють літію переміщуватись в різних напрямках.

Найближчим до запропонованого матеріалу катоду є система $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$, отримана твердофазним синтезом при температурі спікання 1200°C на протязі 6год [5]. Однак розрядні криві літій-іонних елементів живлення на основі $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ мають двохступінчасту розрядну криву, а сам матеріал низьку електропровідність, що робить його мало придатним до використання у якості катодного матеріалу, незважаючи на високі значення електрохімічних характеристик.

Таким чином, задача зводиться до знаходження такого катодного матеріалу, який володів би високим значенням питомої електропровідності при збереженні зазначених питомих ємнісних і енергетичних характеристик.

Поставлена задача досягається шляхом використання в якості активного матеріалу катоду джерела електричного струму нестехіометричної титан-заміщеної літій-залізної шпінелі складу $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{1.7}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_4$, підданої синтезній термообробці. Анодом в такому джерелі служить металічний літій, електролітом - одно молярний (1М) розчин тетрафторборату літію (LiBF_4) в γ -бутиролактоні.

Гальванічний елемент, створений на основі вищеописаних ключових засад, характеризується:

- а) стабільними значеннями розрядної ємності, починаючи з першого циклу зарядки-розрядки;
- б) горизонтальною ділянкою розрядних кривих із постійним значенням напруги ~2,2В у широкому інтервалі залишкової розрядної ємності. На кресленні приведено розрядну криву запропонованого елемента.
- в) високим ступенем «гостьового» навантаження $x = 8,89$;
- г) високим значенням питомої ємності (~1190 А·год/кг) та енергії (~2400 Вт·год/кг), що суттєво перевищує відповідні значення для відомих, широко застосовуваних у літєвих елементах, катодних матеріалів.

Зазначений матеріал (нестехіометрична шпінель $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{1.7}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_4$) отримують твердофазним синтезом із шихти, що містить 34,22% мас Fe_2O_3 ; 5,43% мас LiOH , і 16,99% мас TiO_2 . Попереднє спікання розмеленої, гомогенізованої у кульовому млині і збрикетованої при допомозі 10% розчину полівінілового спирту суміші проводилось у муфельній печі на повітрі при температурі 900°C протягом 5год. Охолоджені разом з пічкою брикети розмелювались в агатовій ступці, отриманий порошок піддавався гомогенізації із полівініловим спиртом шляхом перетирання через калібровану металічну сітку. Із отриманого порошку пресувалися таблетки діаметром 20мм і висотою 1,5-2мм пресуванням у прес-формі при тиску 50МПа. Завершальний синтез проводиться при температурі 1200°C протягом 8год. Охолодження повільне, разом з пічкою.

Повільне охолодження разом із пічкою забезпечувало протікання рекристалізаційних процесів, що проявляються, згідно структурних досліджень, у впорядкуванні структури та забезпеченні однорідної мікроструктури. Це дало змогу отримати аномально високі значення ступеня "гостьового" навантаження літію розрядженого елемента за рахунок утворення каналної структури. Отриманий таким чином матеріал використовувався для формування катоду. Катодна суміш складалася з 88мас.% активного матеріалу $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{1.7}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_4$, ацетиленової сажі як струмопровідної добавки -10мас.%, і тефлонової суспензії - 2мас.%. Гомогенізація суміші здійснювалась шляхом перетирання в агатовій ступці протягом 5-7хв, після чого для досягнення пастоподібної консистенції добавлявся ацетон. Одержану пульпу наносили тонким шаром (з розрахунку 3-4мг/см²) на нікелеву сітку. Після висушування катоди просочувалися розчином електроліту (LiBF_4 у γ -бутиролактоні) при пониженому тиску і осушеній атмосфері. Елементи конструкції акумулятора струму після обезжирення в ацетоні промивалися дистильованою водою. Висушування деталей корпусу проводилося в муфельній печі протягом 1,5год при температурі 100-120°C. Літєвий анод напресовували на таку ж стрічку, після чого катод і анод поміщались в корпус з 1М розчином LiBF_4 у γ -бутиролактоні і проводилася його герметизація. Операції проводились у рукавичному осушеному боксі з аргонною атмосферою. Після герметизації гальванічний елемент витримувався при кімнатній температурі протягом 24год.

Техніко-економічна ефективність запропонованого рішення у вузькому розумінні полягає в досягненні вищих за відомі на сьогоднішній день значень питомої розрядної енергії активного матеріалу катоду, підвищенні потужності літєвих елементів, одночасно знижуючи вартість одиниці ємності та енергії. В широкому аспекті - це очевидне розширення класу трьохвольтових хімічних джерел струму з широкими можливостями їх подальшого вдосконалення.

“Електрохімічне джерело струму”

