



УКРАЇНА

(19) UA (11) 41704 (13) U  
(51) МПК (2009)  
H01M 6/14МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІОПИС  
ДО ПАТЕНТУ  
НА КОРИСНУ МОДЕЛЬвидається під  
відповідальність  
власника  
патенту

## (54) ЕЛЕКТРОХІМІЧНЕ ДЖЕРЕЛО СТРУМУ

1

2

(21) u200809360

(22) 17.07.2008

(24) 10.06.2009

(46) 10.06.2009, Бюл.№ 11, 2009 р.

(72) ГАСЮК ІВАН МИХАЙЛОВИЧ, UA, ГРАБКО  
ТЕТЯНА ВАСИЛІВНА, UA, ЯКУБОВСЬКИЙ ПЕТРО  
ПЕТРОВИЧ, UA(73) ПРИКАРПАТСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІ-  
ВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ВАСИЛЯ СТЕФАНИКА, UA(57) Електрохімічне джерело струму із літєвим  
анодом, катодом на основі шпінельної структури і  
неводним розчином електроліту, яке **відрізняєть-  
ся** тим, що як катодно-активний матеріал викорис-  
тано стехіометричну титанзаміщену літій-залізну  
шпінель складу  $\text{Li}_{0.8}\text{Fe}_{1.6}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_4$ .

Корисна модель належить до електрохімічних джерел струму, зокрема до джерел струму з літєвим анодом і неводним розчином електроліту.

Винахід може бути використаний для автоматичного живлення різноманітних електричних пристроїв і систем електроніки, що вимагають стабільної робочої напруги протягом тривалого часу. Розробка моделі є визначальним кроком в напрямку розвитку технологій в галузі тривольтових електрохімічних елементів.

Найбільш поширеними гальванічними елементами даного класу є елементи на основі  $\text{Li}/\text{MnO}_2$  та  $\text{Li}/\text{V}_2\text{O}_5$ , що володіють питомою енергією порядку 200Вт-год/кг, і елементи типу  $\text{Li}/\text{SOCl}_2$  [1], (питома енергія 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 покращення їх параметрів практично вичерпані через відносно невисокі значення максимального «гостьового» навантаження матеріалів - «господарів», які використовуються при їх формуванні.

Як варіанти вирішення цих проблем є застосування в якості катодно-активної речовини природних і штучних мінералів, що володіють шаруватою, каналною чи шпінельною структурою, такою як  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  [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 яких дозволяють рухатись літію в різних кристалографічних напрямках.

Найближчим до запропонованого матеріалу є система  $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ , отримана твердофазним синтезом за температури спікання 1200°C протягом 6год. [5]. Однак розрядні криві літій-іонних елементів живлення на основі  $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$  мають нестабі-

льний, двохступінчатий характер, а сам матеріал низьку електропровідність, що робить його мало-придатним до використання як катодний матеріал, незважаючи на достатньо високі значення електрохімічних характеристик [5].

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

Поставлена мета досягається шляхом використання в якості катодно-активного матеріалу електрохімічного джерела струму стехіометричної титан-заміщеної літій-залізної шпінелі складу  $\text{Li}_{0.8}\text{Fe}_{1.6}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_4$ , піддану синтезній термообробці. Анодом в такому джерелі служить металічний літій, електролітом - одномолярний (1М) розчин тетрафторборату літію ( $\text{LiBF}_4$ ) в  $\gamma$ -бутиролактоні.

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

а) високим ступенем «гостьового» навантаження  $\text{Li}^+$  (на формульну одиницю шпінелі)  $x=7,27$ ;

б) горизонтальною ділянкою розрядної кривої із постійним значенням напруги  $\sim 2,88$ . В у широкому інтервалі залишкової розрядної ємності. На Фіг. приведено розрядну криву запропонованого елемента.

г) високим значенням питомої ємності ( $\sim 1039\text{А}\cdot\text{год}/\text{кг}$ ) та енергії ( $\sim 2992\text{Вт}\cdot\text{год}/\text{кг}$ ), що суттєво перевищує відповідні значення для відомих, широко застосовуваних у літєвих елементах, катодних матеріалів.

Приклад конкретного виконання

В якості катодно-активного матеріалу використано стехіометричну титан-заміщену літій-залізну

(19) UA (11) 41704 (13) U

шпінель загального складу  $\text{Li}_{0.8}\text{Fe}_{1.6}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_4$  отриману твердофазним синтезом із шихти, що містить 54,65% мас  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; 25,03% мас  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , і 20,27% мас  $\text{TiO}_3$ . Попереднє спікання розмеленої, гомогенізованої у кульовому млині і збрикетованої при допомозі 10% розчину полівінілового спирту суміші проводилось у муфельній печі на повітрі при температурі  $900^\circ\text{C}$  протягом 5 год. 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 пресувались таблетки діаметром 17,25 мм і висотою 2-3,5 мм пресуванням у прес-формі при тиску 50 МПа. Завершальний синтез проводиться при температурі  $1200^\circ\text{C}$  протягом 5 год. Охолодження проводилось шляхом гартування у воді від температури синтезу.

На основі отриманого матеріалу формувалася катод для зазначеної електрохімічної комірки. Намазаний електрод на нікелевій сітці (катод) формували із суміші одержаного матеріалу з додаванням струмопровідної добавки сажі і зв'язуючої речовини - розчином в ацетоні тefлоновим порошком у співвідношенні 88:10:2% мас. Після висушування катоди просочувалися розчином електроліту ( $\text{LiBF}_4$  у  $\gamma$ -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 1,5 год. при температурі  $100-120^\circ\text{C}$ . Літійовий анод напресовували на таку ж стрічку, після чого катод і анод поміщалися в корпус з 1М розчином  $\text{LiBF}_4$  у  $\gamma$ -бутиролактоні і проводилася його

герметизація. Операції проводилися у рукавичному осушеному боксі з аргонною атмосферою. Після герметизації гальванічний елемент витримувалася при кімнатній температурі протягом 24 год.

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 одиниць ємності та енергії. В широкому аспекті - це очевидне розширення класу тривольтових електрохімічних джерел струму з широкими можливостями їх подальшого вдосконалення.

Джерела інформації:

1. А.Л.Пльов. Литиевые химические источники тока// Соросовский образовательный журнал.- 2001.-Т.7.-вып.3.- с.45-51.
2. Скундин А.М., Ефимов О.Н., Ярмоленко О.В. Современное состояние и перспективы развития исследований литиевых аккумуляторов. Успехи химии, 71 (4)2002.
3. S.T. Yang, J.H. Jia, L. Ding, M.C. Zhang. Studies of structure and cycleability of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  and  $\text{LiNd}_{0.01}\text{Mn}_{1.99}\text{O}_4$  as cathode for Li-ion batteries. Electrochimica Acta 48 (2003) 569-573.
4. Анурова А.И., Леонова М.В., Подалинский Ю.А. Основные тенденции разработки химических источников тока в ОАО «НИИ «ИСТОЧНИК»»// Электрохимическая энергетика.- 2005.-т.5, №4.- с.274-276.
5. Патент №а200511903 "Літій-іонний електричний акумулятор". Остафійчук Б.К., Гасюк І.М., Угорчук В.В., Галігузова С.А., Кайкан Л.С. 27.01.2006.

