



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 61296

(13) A

(51) 7 H01M6/16

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІОПИС  
ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ  
НА ВИНАХІДвидається під  
відповідальність  
власника  
патенту

## (54) СПОСІБ ОТРИМАННЯ ЕЛЕКТРОЛІТУ ДЛЯ ЛІТІЄВИХ ДЖЕРЕЛ СТРУМУ

1

2

(21) 20021210507

(22) 24 12 2002

(24) 17 11 2003

(46) 17 11 2003, Бюл. № 11, 2003 р.

(72) Плахотник Володимир Миколайович, Євтух  
Анатолій Анатолійович, Товмаш Наталія  
Федорівна(73) ДНІПРОПЕТРОВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ  
УНІВЕРСИТЕТ ЗАЛІЗНИЧНОГО ТРАНСПОРТУ

(57) Спосіб отримання електроліту для літєвих джерел струму шляхом взаємодії фториду літію з фторовмісними кислотами Льюїса безпосередньо в апротонному органічному розчиннику, який відрізняється тим, що як вихідну сировину використовують відпрацьовані катодні пластини фторовуглецевих літєвих джерел струму

Винахід відноситься до способів отримання електролітів для літєвих джерел струму і може бути використаний в технологіях отримання апротонних електролітів, в процесах отримання фторкомплексних солей літію, в технологіях переробки твердих відходів, що містять фторид літію.

Літєві джерела струму, завдяки своїм технічним характеристикам, займають провідне місце в багатьох галузях сучасної техніки: космічній, військовій, медичній та інших. На даний час, собівартість виробництва літєвих джерел струму значно вища ніж собівартість виробництва інших традиційних батарей, що зумовлено як високою вартістю компонентів для виготовлення літєвих батарей так і потребою особливих умов виготовлення та зборки батарей. Для значної частини літєвих джерел струму електроліт складається з фторкомплексної солі літію, розчиненої в апротонному органічному розчиннику. В якості фторкомплексних солей часто використовують тетрафтороборат, гексафторофосфат та гексафтороарсенат літію. Висока гігроскопічність цих солей значно ускладнює виготовлення електролітів на їх основі. Крім того висока вартість багатьох із зазначених солей літію значно впливає на вартість літєвих джерел струму.

Відомий спосіб отримання електроліту для літєвих джерел струму (Демахин А. Г., Овсянников В. М., Пономаренко С. М. Электролитные системы литиевых ХИТ - Саратов. Изд-во Саратовского университета, 1983 - 220 с.) полягає в окремому синтезу фторкомплексної солі літію з наступним розчиненням її в органічному апротонному розчиннику. Синтез солей проводять як у водному середовищі, так і в рідкому фтористому водні. Розчинення отриманих солей проводять в

спеціальних умовах, що мінімізують можливість попадання вологи.

Проте цей метод має деякі вади: окрім високої вартості солей, зберігання та транспортування їх до місць застосування з врахування їх гігроскопічності та термічної нестабільності досить ускладнено. Крім того розчинення солі літію в апротонному розчиннику потребує використання спеціального обладнання, що попереджає попадання вологи в електроліт.

Відомий також спосіб отримання електроліту (Заявка № 19816691, Германия МПК<sup>6</sup> C01 B25/455 Verfahren zur Herstellung von LiPF<sub>6</sub> und dieses enthaltende Electrolytösungen / Scholten T., Fookken M., Meusler M., Schafer S. Riedel-de Haen GmbH - № 19816691, 5, Заявл. 15.04.1998, опубл. 21.10.1999), що полягає в проведенні реакції подвійного обміну в органічному апротонному розчиннику. При цьому в органічному розчиннику розчиняють солі літію та солі іншого лужного металу з різними фторкомплексними аніонами. Відбувається реакція обміну з утворенням твердої фази та розчину фторкомплексної солі літію в органічному розчиннику, що може бути використаний після спеціального коректування як готовий електроліт.

Способу властиві такі недоліки: висока витрата реагентів, неможливість отримання солей літію з кількісним виходом, висока вартість вихідних солей та необхідність використання лише певного кола органічних розчинників.

Найбільш близьким до способу, що заявляється, є спосіб отримання фторкомплексних солей та їх розчинів в апротонних розчинниках, що можуть бути використані в якості електролітів для літєвих джерел струму (Заявка Японії 59-53216 Спосіб

(13) A

(11) 61296

(19) UA

получення безводного борфторида литія / Йосимицу Кадзуми, Кадзита Кодзо, Симидзу Акио, Хитати Макусеру, Заявл. 09.04.80, №58-4809, опубл. 24.12.84 МКИ C01 B35/08) Спосіб полягає в насиченні суспензії фториду літію в апротонному органічному розчиннику газоподібними фторвмісними кислотами. Льюїсу Фторид літію погано розчинний в апротонних органічних розчинниках, проте при взаємодії з кислотами Льюїсу утворює в розчині доброзрозчинні фторкомплексні сполуки літію, наприклад тетрафтороборат. Розчин цих солей після фільтрації являє собою готовий електроліт, що може бути використаний у літєвих джерелах струму. При отриманні електроліту за цим способом фторид літію беруть реактивної якості, з вмістом основної сполуки не менш 97%. Кислоту Льюїса вводять при кімнатній чи підвищеній температурі. Отриманий розчин може бути використаний як електроліт чи може, з метою виділення твердої фторкомплексної солі літію, пройти подальшу обробку, наприклад вакуумним випарюванням. В якості апротонних розчинників запропоновано використання диметоксигетану, пропиленкарбонату, тетрагідрофурану та інших.

Недоліком цього способу є значна собівартість отримання солі чи електроліту, що зумовлена необхідністю використання чистого фториду літію реактивної якості.

Технічна задача, розв'язувана винаходом, складається в зниженні собівартості отримання електроліту для літєвих джерел струму шляхом використання замість чистого фториду літію, фторида літію інтеркальованого в вуглець, що є відходом відпрацьованих літєвих джерел струму з поліфторвуглецевим катодом та потребує знешкодження та утилізації.

Суть винаходу складається в тому, що отримання електроліту для літєвих джерел струму шляхом взаємодії фторида літію з фторвмісними кислотами Льюїсу безпосередньо в апротонному органічному розчиннику здійснюється шляхом використання у якості вихідної сировини відпрацьованих катодних пластин фторвуглецевих літєвих джерел струму. Приклади конкретного виконання способу.

В якості апротонного розчинника було взято диметоксигетан, проте можливо використання і інших розчинників. В якості фторвмісних кислот Льюїсу було обрано трифторид бору, пентафторид фосфору та пентафторид арсену. Вибір зумовлено найбільш поширеним використанням у компонентах електролітів продуктів одержаних на основі саме цих кислот.

#### Приклад 1

В очищений від вологи диметоксигетан кваліфікації "ч д а", об'ємом 100 мл, вводять 5,2 грама

відпрацьованного катодного матеріалу, що містить фторид літію, інтеркальований в вуглець. Катодний матеріал взято з відпрацьованої батареї системи ФУЛ  $\text{Li/LiBF}_4\text{-GBL/}(\text{CF}_3)_n$ .

При постійному перемішуванні в суміш вводять газообразний трьохфтористий бор у кількості 8,17 грам протягом 45 хвилин. Реакцію проводять обов'язково в сухій герметичній апаратурі, реактор з'єднано для поглинання вологи з хлоркальцієвою трубкою. Після насичення суміші розчин у сухому боксі фільтрується від вуглецю. Отриманий таким чином електроліт не містить гідро- та гідроксодомішок та містить приблизно 1 моль тетрафтороборату літію на 1 літр розчинника, що дає змогу використання його у якості електроліту для літєвих джерел струму.

#### Приклад 2

В очищений від вологи диметоксигетан кваліфікації "ч д а", об'ємом 100 мл, вводять 5,2 грама відпрацьованного катодного матеріалу, що містить фторид літію, інтеркальований в вуглець. Катодний матеріал взято з відпрацьованої батареї системи ФУЛ  $\text{Li/LiBF}_4\text{-GBL/}(\text{CF}_3)_n$ .

При постійному перемішуванні в суміш вводять газообразний п'ятифтористий фосфор у кількості 15,12 грам протягом 45 хвилин. Реакцію проводять обов'язково в сухій герметичній апаратурі, реактор з'єднано для поглинання вологи з хлоркальцієвою трубкою. Після насичення суміші розчин у сухому боксі фільтрується від вуглецю. Отриманий таким чином електроліт містить приблизно 1 моль гексафторфосфату літію на 1 літр розчинника.

#### Приклад 3

В очищений від вологи диметоксигетан кваліфікації "ч д а", об'ємом 100 мл, вводять 5,2 грама відпрацьованного катодного матеріалу, що містить фторид літію, інтеркальований в вуглець. Катодний матеріал взято з відпрацьованої батареї системи ФУЛ  $\text{Li/LiBF}_4\text{-GBL/}(\text{CF}_3)_n$ .

При постійному перемішуванні в суміш вводять газообразний пентафторид арсену у кількості 20,40 грам протягом 45 хвилин. Реакцію проводять обов'язково в сухій герметичній апаратурі. Після насичення суміші розчин у сухому боксі фільтрується від вуглецю.

#### Приклад 4

В очищений від вологи диметоксигетан кваліфікації "ч д а", об'ємом 100 мл вводять газоподібний п'ятифтористий фосфор у кількості 15,12 грам. До отриманого розчину додають катодний матеріал в кількості 5 г. Реакцію проводять протягом 30 хвилин при постійному перемішуванні. Потім розчин у сухому боксі фільтрується від вуглецю. Отриманий таким чином електроліт містить приблизно 1 моль гексафторфосфату літію на 1 літр розчинника.