



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 81673

(13) C2

(51) МПК (2006)

H01M 4/24

H01M 4/36

H01M 4/52

C01G 49/02

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІОПИС  
ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

(54) ЛІТІЙ-ІОННЕ ДЖЕРЕЛО ЕЛЕКТРИЧНОГО СТРУМУ

(21) а200511903  
(22) 12.12.2005  
(24) 25.01.2008  
(72) ОСТАФІЙЧУК БОГДАН КОСТЯНТИНОВИЧ,  
UA, ГАСЮК ІВАН МИХАЙЛОВИЧ, UA, УГОРЧУК  
ВОЛОДИМИР ВАСИЛЬОВИЧ, UA, ГАЛІГУЗОВА  
СВІТЛАНА АНАТОЛІЙВНА, UA, КАЙКАН ЛАРИСА  
СТЕПАНІВНА, UA  
(73) ПРИКАРПАТСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ  
УНІВЕРСИТЕТ ІМ. ВАСИЛЯ СТЕФАНИКА, UA  
(56) UA 46973, A, 16.06.2002  
UA 53527, A, 15.01.2003  
RU 2183368, C2, 10.06.2002  
FR 2736043, 03.01.1997  
EP 1136446, A2, 26.09.2001  
WO 0107368, A2, 01.02.2001  
US 20040202933, A, 14.10.2004  
RU 2152355, C1, 10.07.2000

2  
US 6558844, B2, 06.05.2003  
WO 02061865, A2, 08.08.2002  
US 2005106460, A, 19.05.2005  
Скундин А.М., Ефимов О.Н., Ярмоленко О.В.  
Современное состояние и перспективы развития  
исследований литиевых аккумуляторов. - М:  
Успехи химии, 2002. - т.71. - вып.4. - С.379-387.  
(57) Літій-іонне джерело електричного струму, що  
містить літєвий анод і катод з твердофазного  
активного матеріалу з розміщеним між ними  
сепаратором з електролітом із електропровідної  
солі в органічному розчиннику, яке **відрізняється**  
тим, що як активний матеріал використовують  
високодисперсний порошок літій-залізної шпінелі  
 $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$ , одержаний твердофазовим синтезом із  
шихти, що містить 90,259 мас. %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  і 9,7410  
мас. %  $\text{LiOH}$ .

Винахід стосується хімічних джерел струму циклічного типу роботи, зокрема до джерел струму з літєвим анодом та неводним розчином електроліту. Він може бути використаний для автономного живлення різноманітних електрохімічних пристроїв і систем електроніки, а також в напрямку розвитку інтеркаляційних підходів у галузі генерування, накопичення та передачі електричної енергії.

Однією з основних задач технології літєвих акумуляторів струму є пошук нових, економічно дешевих та екологічно безпечних катодних матеріалів, що володіють стабільною структурою і електрохімічними характеристиками протягом значного числа циклів зарядки-розрядки пристрою. Як варіант вирішення такої проблеми є застосування природних і штучних мінералів, зокрема  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SOCl}_2$ ,  $\text{MoS}_2$  [1,2], а також  $\text{LiNiO}_2$  і літій-марганцевої шпінелі  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  [3,4]. Останнє рішення за технічною суттю і є найближчим до запропонованого.

Згідно [5], складовими компонентами електрохімічної системи є металічний літій, розчин літєвої солі в органічних карбонатах та високодисперсний  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , отриманий твердофазним методом або золь-гель технологією. За такими характеристиками як питома ємність та потужність, собівартість, вплив на навколишнє середовище, значні запаси сировини (особливо в Україні) елементи зазначеної системи практично не мають конкурентоспроможних пристроїв. До їхніх недоліків можна віднести, головним чином, незадовільну цикльованість, відтворюваність складів і структурних характеристик, які визначаються електронними властивостями компонентних елементів. Ці фактори зумовлені, в основному, проблемою відтворення валентного стану марганцю і вмісту кисню у структурі. Крім того, фазовий перехід у процесі зарядки зумовлює ступінчастий характер кривої циклювання [6].

Метою даного винаходу є розробка катодного матеріалу літєвого акумулятора для забезпечення

(13) C2

(11) 81673

(19) UA

задовільної відтворюваності його параметрів при великому числі циклів зарядки-розрядки.

Таким чином, задача зводиться до знаходження такого катодного матеріалу, який володів би високою отупінню "гостьового" навантаження і одночасно характеризувався стабільними значеннями зарядних характеристик при достатньо високих струмах обміну і великому числі циклів роботи.

Поставлена задача досягається використанням катодно-активного матеріалу, в якості якого використаний високодисперсний порошок літій - залізної шпінелі  $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$  з розмірами частинок 1-10 мкм. Зазначений матеріал отримують твердофазовим синтезом із шихти, що містить 90,259% мас  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; і 9,7410% мас%  $\text{LiOH}$ . Електролітною системою, яка забезпечує високі струми обміну і мінімізує побічні електрохімічні реакції, є 1-молярний розчин тетрафторборату у  $\gamma$ -бутиролактоні. Гальванічний елемент, створений на описаній вище основі, у порівнянні із прототипом характеризувався:

- більш ніж у 5 разів вищим значенням питомої зворотної ємності;
- у 3 рази вищою питомою потужністю;
- стабільними значеннями розрядної ємності, починаючи з першого циклу зарядки-розрядки;
- горизонтальною ділянкою розрядних кривих із постійним значенням напруги  $\sim 2,2$  В (фіг.1) у широкому інтервалі залишкової розрядної ємності.

Приклад конкретного використання

Як катодно-активного матеріалу використаний високодисперсний порошок літій-залізної шпінелі  $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$  з розмірами частинок 1-10 мкм. Зазначений матеріал отримують твердофазовим синтезом із шихти, що містить 90,259% мас%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  і 9,7410% мас.%  $\text{LiOH}$ . 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 пічю брикети розмелювались в агатовій ступці, одержаний порошок піддавався гомогенізації із полівініловим спиртом шляхом перетирання через калібровану металічну сітку. Із отриманого прес-порошку пресувалися таблетки діаметром 16,6 мм і висотою 4,0 мм. Завершальний твердофазовий синтез здійснювався на повітрі при температурі  $1200^\circ\text{C}$  протягом 6-ти годин. 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 ( $\sim 7$  при розряді до 1,5В) за рахунок утворення каналної структури, сформованої вакансіями октаедричних положень літію, що утворює із іонами  $\text{Fe}^{3+}$  у октапозиціях надвпорядкування у певному кристалографічному напрямку. Отриманий таким чином матеріал використовувався для формування катоду. Катодна суміш складалася з 88 мас.% активного

матеріалу  $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$ , ацетиленової сажі як струмопровідної добавки - 11 мас.%, і тефлонової суспензії - 1 мас.%. Гомогенізація суміші здійснювалась шляхом перетирання в агатовій ступці протягом 5-7 хв, після чого для досягнення пастоподібної консистенції добавлявся ацетон. Одержану пульпу наносили тонким шаром (з розрахунку  $3-4 \text{ мг/см}^2$ ) на нікелеву сітку. Після висушування катоди просочувалися розчином електроліту ( $\text{LiBF}_4$  у  $\gamma$ -бутиролактоні) при пониженому тиску і осушеній атмосфері. Сепаратором служив нетканый поліпропілен  $\sim 0,1$  мм. Елементи конструкції джерела струму після знежирення в ацетоні промивалися дистильованою водою. Висушування деталей корпусу проводилося в муфельній печі протягом 1,5 год при температурі  $100-120^\circ\text{C}$ . Літєвий анод нап्रेसовували на таку ж нікелеву сітку, після чого катод і анод (розділені сепаратором) поміщались в корпус з 1 М розчином  $\text{LiBF}_4$  у  $\gamma$ -бутиролактоні. Операції проводились у рукавичному осушеному боксі. Після герметизації джерела струму витримувалися при кімнатній температурі протягом 24 год.

Техніко-економічна ефективність запропонованого рішення у вузькому розумінні полягає в досягненні вищих за відомі на нинішній день значень питомої розрядно-зарядної енергії активного матеріалу катоду, підвищенні стабільності роботи та потужності літєвих елементів із одночасним зниженням вартості одиниці ємності енергії. В широкому аспекті - це очевидне розширення класу хімічних акумуляторів струму з обґрунтуванням нового напрямку технології літєвих джерел струму з широкими можливостями їх подальшого вдосконалення.

Література:

1. Кедринский И.А., Дмитренко В.Е., Поваров Ю.М., Грудянов И.И. Химические источники тока с литиевым электродом // Изд. Красноярского ун-та. 1983. 247 с.
2. Modern Batteri Technology/ editor dive J.S. Tech., Ellis Horwood Limited, 1991, New York.
3. Скундина А.М., Ефимов О.Н., Ярмоленко О.В. Современное состояние и перспективы развития исследований литиевых аккумуляторов. Успехи химии, 71 (4) 2002р.
4. Багоцкий В.С., Скудин А.М. Основные научные проблемы создания перезаряжаемых литиевых источников тока // Электрохимия. - 1998. - Т. 34.-№7.-С. 732-740.
5. Ольшанская Л.Н. Положительные электроды для литиевых аккумуляторов: проблемы, направления выбора // Электрохимическая энергетика. - 2002. - Т. 2. - №2. - С. 66-78.
6. Григорчак И.И., Козьми И.Д., Ковалюк З.Д., Криган Э.Г., Бахматюк Б.П. Литиевые источники тока на основе низкоразмерных кристаллических соединений // Тезисы докл. I Всесоюз. совещания "Литиевые источники тока". - Новочеркасск. - 1990. - С. 124-125.
7. Кедринский И.А., Дмитриенко В.Е., Грудянов И.И.. Литиевые источники тока, М.: Энергоатомиздат, 241 с. (1992).

