



УКРАЇНА

(19) UA (11) 95398 (13) C2

(51) МПК

H01M 10/052 (2010.01)

H01M 10/0562 (2010.01)

H01M 10/058 (2010.01)

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

## (54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ТВЕРДОТІЛЬНИХ ЛІТІЄВИХ ХІМІЧНИХ ДЖЕРЕЛ СТРУМУ

1

(21) а201006368

(22) 25.05.2010

(24) 25.07.2011

(46) 25.07.2011, Бюл. № 14, 2011 р.

(72) НОСЕНКО ОЛЕКСАНДР ВАСИЛЬОВИЧ, ГО-  
ЛЕУС ВІКТОР ІВАНОВИЧ, АМЕЛІНА ОЛЕКСАНД-  
РА АНДРІЇВНА(73) ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД  
"УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ХІМІКО-  
ТЕХНОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ"

(56) RU2136083 C1 27.08.1999.

Kuwata, Naoaki. Thin-film lithium-ion battery with  
amorphous solid electrolyte fabricated by pulsed laser  
deposition / Kuwata Naoaki, Kawamura Junichi,  
Toribami Keisuke, Hattori Takeshi, Sata Norico //  
Electrochem. Commun. - 2004. - V.6, № 4, p. 417-421  
Lee, See-Hee. Lithium thin-film battery with a  
reversed structural configuration SS/Li/Lipon/Li<sub>x</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/  
Cu / See-Hee Lee, Ping Liu, C. Edwin Tracy //  
Electrochem. and Solid-State Lett. - 2003. - V. 6. - p.  
A275-A277, реферат

RU 2295177 C2 10.03.2007.

US 20080145751 A1 19.06.2008.

JP 08138724 A 31.05.1996.

2

US 20050019666 A1 27.01.2005.

US 20090117264 A1 07.05.2009.

US 20090142669 A1 04.06.2009.

JP 2005063958 A 10.03.2005.

(57) Спосіб одержання твердотілих літєвих хімі-  
чних джерел струму шляхом нанесення на обидві  
сторони твердого електроліту анодного і катодного  
матеріалу з наступним випалом, який **відрізня-**  
**ється** тим, що електродну масу отримують, змі-  
шуючи електродний матеріал з гелем літєвого  
фосфатного скла у співвідношенні 90-95:10-  
5 мас. ч., яку потім наносять на поверхню метале-  
вої сітки-струмовідводу, отримані поверхні з елек-  
тродною масою витримують на повітрі до вида-  
лення вологи з наступною термообробкою при  
температурі 300-350 °С протягом 1-2 годин та на-  
носять на обидві сторони електроліту за допомо-  
гою гелю літєвого фосфатного скла, отриману  
конструкцію витримують на повітрі протягом 10-12  
годин з наступною термообробкою при температу-  
рі 300-350 °С протягом 1-2 годин, яку потім зава-  
льцюють в металевий корпус необхідних розмі-  
рів.

Запропонований винахід належить до електротехнічної галузі і може бути використаний при виготовленні вторинних літєвих хімічних джерел (ХДС) струму з твердим електролітом.

Літєві ХДС мають ряд суттєвих переваг і вигідно відрізняються від традиційних джерел струму, серед яких і підвищені значення розрядної напруги (від 1,5 до 4,5 В), питомих енергетичних характеристик, терміну служби і широким температурним інтервалом роботи. Питомі характеристики літєвих ХДС, розраховані термодинамічним методом, досягають більш 1000 (Вт·год.)·кг<sup>-1</sup>.

Літєві вторинні джерела струму з твердим електролітом мають істотні переваги в порівнянні з літєвими вторинними джерелами струму з рідким електролітом, серед яких:

- високі питомі характеристики внаслідок можливості використання металевого літію як аноду літій-металевих вторинних батарей;

- підвищена безпека при циклуванні літій-металевих вторинних батарей унаслідок відсутності дендритоутворення і коротких замикань між катодом і анодом;

- відсутність рідинної фази і, відповідно, можливість надійної герметизації джерела струму;

- можливість виготовлення цілком твердофазних мікробатарей з товщиною до одиниць мікронів.

Враховуючи те, що заміна рідкого електроліту на твердий приводить до різкого підвищення опору на межі розділу твердий електроліт/електрод, який істотно підвищує внутрішній опір ХДС, основною задачею при розробці технології одержання твер-

(13) C2

(11) 95398

(19) UA

дотільного ХДС є зниження опору на границі розділу фаз.

Відомий спосіб одержання твердотільних джерел струму [Пат № 2136083 Россия, МКИ<sup>6</sup> H01M6/18. Твердотельный химический источник тока [Текст] / А.А. Потанин, Н.И. Веденеев (Россия). - №97112603/09; заявл. 23.07.97; опубл. 27.08.99.], в якому для виготовлення твердотільних гальванічних елементів у вигляді багат шарових структур використовують спосіб пошарового пресування порошків анодного, електролітного та катодного матеріалів.

Недоліком даного способу є високий опір на межі розділу фаз в подібних полікристалічних шарах, що визначає високий внутрішній опір твердотільного ХДС, виготовленого за відомим способом, а також те, що застосування таких ХДС може бути ефективним лише при підвищених температурах (до 300 °C).

Істотне зниження опору границі розділу фаз може бути досягнуте, використовуючи метод пошарового напилення порошкових матеріалів, при цьому застосовуючи його різні методи (катодне, магнетронне, лазерне тощо). Наприклад, відомий спосіб одержання літій-іонних джерел струму [Kuwata, Naoaki. Thin-film lithium-ion battery with amorphous solid electrolyte fabricate by pulsed laser deposition [Text] / Kuwata Naoaki, Kawamura Junishi, Toribami Keisuk, Hattori Takeshi, Sata Norico // Electrochem. Commun.-2004. - V.6, №4, p.417-421], згідно з яким катод, анод та електроліт отримують шляхом пошарового імпульсного лазерного осадження відповідних матеріалів, або спосіб одержання хімічних джерел струму [Lee, See-Hee. Lithium thin-film battery with a reversed structural configuration SS/Li/Lipon/Li<sub>x</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Cu [Text] / See-Hee Lee, Ping Liu, C. Edwin Tracy // Electrochem. and Solid-State Lett. - 2003. - V.6. - P.A275-A277], сутність якого полягає в магнетронному напиленні компонентів на нержавіючу підкладку.

Суттєвим недоліком відомих способів напилення є складність технологічного виконання обладнання, високий відсоток втрати матеріалів, а також відсутність контролю за хімічним складом компонентів ХДС. При цьому необхідно зазначити, що більшість речовин, які використовуються в якості електродних матеріалів, а також деякі електроліти мають інконгруентний характер плавлення (з розкладанням), тому можливість їх отримання методом напилення є досить сумнівною.

Найбільш близькими за технічною сутністю до запропонованого винаходу є спосіб виготовлення вторинного твердотільного джерела струму [Пат. 2295177 Россия, МКИ C01F6/18. Способ изготовления вторичного твердотельного источника тока [Текст] / А.А. Потанин. - №200511172/09; заявл. 21.04.05; опубл. 10.03.07, Бюл. № 7] (прототип), який включає нанесення на обидві поверхні твердого електроліту анодного і катодного матеріалу з наступним випалом та термоелектричною дією при пропусканні електричного струму з поляризацією на електродах нижче напруження розкладання електроліту, причому анод і катод виконують з матеріалів, які відповідають за складом анодному і катодному матеріалу розрядженого джерела

струму, а термоелектричну дію проводять електричним струмом синусоїдальної форми промислової частоти.

До недоліків прототипу слід віднести недостатнє забезпечення контакту між електродами та струмовідводами, що приводить до збільшення опору на межі електрод/струмознімач, і, як наслідок, до збільшення внутрішнього опору ХДС. Також необхідно зазначити високі температури випалу (800 °C), які не всі матеріали компонентів ХДС здатні витримати без зміни хімічного стану і складу.

Задачею запропонованого винаходу є розробка способу виготовлення вторинного твердотільного джерела струму, який дозволить знизити внутрішній опір ХДС за рахунок зменшення опору границь розділу "електрод - твердий електроліт".

Поставлена задача вирішується тим, що у відомому способі виготовлення вторинного твердотільного джерела струму, який включає нанесення на обидві поверхні твердого електроліту анодного і катодного матеріалу з наступним випалом, відповідно до винаходу відрізняється тим, що електродну масу отримують, змішуючи електродний матеріал з гелем літєвого фосфатного скла у співвідношенні 90-95:10-5 мас. ч., яку потім наносять на поверхню металевої сітки-струмовідводу, отримані поверхні з електродним матеріалом витримують на повітрі до видалення вологи з наступною термообробкою при температурі 300-350 °C протягом 1-2 годин та наносять на обидві сторони електроліту за допомогою гелю літєвого фосфатного скла, отриману конструкцію витримують на повітрі протягом 10-12 годин з наступною термообробкою при температурі 300-350 °C протягом 1-2 годин, яку потім завальцюють в металевий корпус необхідних розмірів.

Особливістю винаходу є застосування водних гелів літєвих фосфатних стеклов, в які виконують функцію "клею", завдяки яким на електроліт приклеюють катод та анод, що значно знижує опір на межах розділу, а також їх введення до складу електродних мас забезпечує міцність зчеплення з поверхнею струмовідводів, причому для запобігання блокування електродів такий гель містить понад 50 мол. % оксиду літію. Застосування водного гелю стеклов як зв'язки при одержанні електродних мас дозволяє підвищити їх однорідність, технологічність, адже отримана маса не потребує напрусування, як в класичній технології виготовлення електродів, а наноситься тонким шаром на поверхні і має високі адгезійні властивості.

Проведеними ІЧС та ДТА дослідженнями показано, що повне видалення вологи відбувається при термообробленні матеріалів до 350 °C, тому запропонований винахід може бути успішно використаний в будь-яких електролітних системах з будь-якими електродами та електролітом, які використовуються для виготовлення літєвих (літій-іонних) хімічних джерел струму.

Використання як струмовідводів сітки з нержавіючої сталі дозволяє, по-перше, видалити вологу, яка вноситься водним гелем фосфатного скла при наклеюванні струмовідводів і входить до складу електродних мас, уникнувши розтріскування елек-

тродів при сушінні, а, по-друге, підвищує електропровідність електродів (особливо це стосується катодних матеріалів, таких як  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  або  $\text{LiCoO}_2$ , які не проводять електричний струм і до складу катодних мас додатково вводять до 5 мас. % графіту для збільшення електропровідності катодного матеріалу) і забезпечує більшу робочу поверхню електродів, які, як відомо, циклують лише поверхнею.

Отриманий за запропонованим способом твердотільний ХДС має значно нижчий внутрішній опір, а також значно дешевший завдяки спрощеній технології одержання та відсутності високовартісного обладнання.

Наводимо приклад конкретного виконання запропонованого винаходу.

Анодну масу отримують шляхом змішування тонкомеленого порошку графіту марки УЗМ з гелем фосфатного скла у співвідношенні 90:10 мас. ч., яку наносять на сітку з нержавіючої сталі з розміром вікна 100 мкм. Катодну масу готують аналогічно анодній, використовуючи суміш манганат літію: графіт: гель фосфатного скла у співвідно-

шенні 90:5:5 мас. част. Отримані поверхні витримують на повітрі протягом 10 годин та термообробляють при температурі 300 °С протягом 1 години. За допомогою гелів фосфатних стеклок поверхні з електродними матеріалами приклеюють на протилежні боки твердого електроліту. Отриману конструкцію витримують на повітрі протягом 10 годин і термообробляють для видалення вологи при температурі 300 °С протягом 1 години, а потім заваляцьовують в металевий корпус необхідних розмірів.

Таким чином, запропонований винахід у порівнянні з прототипом має значно спрощену технологію отримання ХДС, без залучення високовартісного обладнання, завдяки чому значно зменшується собівартість кінцевого продукту, та може бути успішно використаний для отримання літєвих ХДС.

Креслення:

Схема твердотільного хімічного джерела струму, виконаного згідно з запропонованим винаходом.

