



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 53527

(13) A

(51) 7 H01M4/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС

ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ
НА ВІНАХІДвидається під
відповідальність
власника
патенту

(54) ВИСОКОВОЛЬТНИЙ АКУМУЛЯТОР НА ОСНОВІ НІКЕЛЬ-ЛІТІЙ-ОКСИДНОГО МАТЕРІАЛУ ТА СПОСІБ ЙОГО ОТРИМАННЯ

1

2

(21) 2002075686

(22) 10 07 2002

(24) 15 01 2003

(46) 15 01 2003, Бюл. № 1, 2003 р.

(72) Григорчак Іван Іванович, Матвій Мирон Васильович, Середюк Богдан Олександрович, Товстюк Наталія Корніївна, Бужук Ярослава Михайлівна, Фоменко Вячеслав Леонтійович

(73) Григорчак Іван Іванович, Матвій Мирон Васильович, Середюк Богдан Олександрович, Товстюк Наталія Корніївна, Бужук Ярослава Михайлівна, Фоменко Вячеслав Леонтійович

(57) 1 Високовольтний акумулятор на основі нікель-літій-оксидного матеріалу, що містить літєвий анод, катод на основі LiNiO_2 і розміщений між ними сепаратор з розчином солі літію в апротонному розчиннику, який відрізняється тим, що як катодно-активний матеріал використаний нікель-літєвий оксид з дефектною нікелевою підграткою формули $\text{LiNi}_{1-x}\text{O}_2$ у виглядісубмікронних частинок порожнистої незамкнутої сфероїдальної форми, а як електроліт застосований 1-1,2 молярний розчин LiClO_4 у суміші пропіленкарбонату з диметоксиетаном, взятих у співвідношенні 80 : 20 об'ємних %2 Спосіб отримання нікель-літій-оксидного матеріалу, що включає твердофазний синтез з оксиду нікелю і Li_2O , який відрізняється тим, що отримують субмікронний нікелевий порошок з розмірами часток меншими або рівними 0,4 мкм відновленням $\text{Ni}(\text{C}_2\text{O}_4)$ у водневій атмосфері при температурі 280-320°C, після чого проводять твердофазну реакцію з Li_2O на повітрі при температурі 720±50°C з застосуванням механоактивації, яку проводять почерговим 20-24 годинним нагрівом від кімнатної до температури 720±50°C зі швидкістю 50±5°C/год та 1-1,5 годинним перетиранням, а тоді проводять відпал в кисневмісній атмосфері при температурі 400-500°C протягом 40-50 годин

Винахід відноситься до пристроїв автономної енергетики, а саме - до акумуляторів з літєвим анодом і твердим топохімічно оборотним катодом. Він може бути використаний для автономного живлення різноманітних пристроїв електротехніки і електроніки, особливо тих схемотехнічних рішень, де передбачається багаторазове перезарядження.

Відомий клас електрохімічних систем, які працюють в основі високовольтних літєвих акумуляторів. Вони включають в себе різноманітні види неорганічних розчинів електролітів з депасивуючими чи редокс добавками або без них і катодно-активні матеріали на базі сполук, таких як

1 LiMn_2O_4 [Заявка ФРН 4101533 МКІ H01M 4/58 Secondary lithium battery / Herr Rudolf, Varta Batterie A G — № 41015339, Опубл. 23 07 92]

2 LiCoC_2 [Redly T B, Hossain S, Russell P G Yardneys lithium - ion technology // Proc 12-th International seminar on primary and secondary battery technology and application — Deerfield Beach (USA) — 1995 — 32 p]

Серед них найбільш перспективним для практичного застосування є високовольтні літєві акумулятори з матеріалами базової формули з

LiMeO_2 (Me = Co, Ni), так як теоретичне значення їхньої питомої ємності майже у два рази вище, ніж для LiMn_2O_4 .

Найближчим за технічною суттю - прототипом є високовольтний літєвий акумулятор, складовими компонентами електрохімічної системи якого є оборотний літєвий електрод, розчин гексафторарсенату літію в пропіленкарбонаті та LiNiO_2 [Di Pietro B, Patvanca M, Scrosan B On the use of rocking chair configuration for cyclable lithium organic electrolyte batteries // Power Sources — 1987 — Vol 8 — P 284 - 291]

Спосіб його виготовлення передбачає отримання катодного матеріалу твердофазною реакцією оксиду нікелю з Li_2O .

Незважаючи на високе значення напруги (~3,9В), елементи цієї системи мають невелике значення густини ємності (114 - 120 мА/см³), зумовлене об'ємною крупнозернистою структурою зарядонакопичувальних часток (що визначається способом синтезу), яка лімітує коефіцієнти дифузії катіонів літію та величину оберненої похідної зміни вільної енергії Гіббса, як функції степені заповненості літєвих структурних позицій. Недостатньо

(13) A

(11) 53527

(19) UA

висока номінальна густина розрядного струму ($< 2 \text{ mA/cm}^2$) та істотна ($0,3 \div 0,4 \text{ В}$) різниця між теоретичним значенням електрорушійної сили і номінальною розрядною напругою викликані, в основному, суттєвим бар'єрним опором переносу катіонів через міжфазну границю електрод // електроліт, притаманним застосуванням бездефектним катодно-активним матеріалам та електролітним системам.

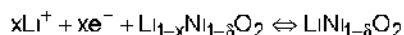
В основу винаходу поставлено задачу удосконалити високовольтовий акумулятор на основі нікель-літій-оксидного матеріалу шляхом застосування модифікованого катодного матеріалу та нового способу його виконання, а також підбору електролітної системи, що дозволить забезпечити підвищення електрорушійної сили, питомої ємності і потужності.

Поставлена задача вирішується так, що у високовольтовому акумуляторі на основі нікель-літій-оксидного матеріалу, що містить літійовий анод, катод на основі $\text{LiNi}_{1-\delta}\text{O}_2$ і розміщений між ними сепаратор з розчином солі літію в апротонному розчиннику, як катодно-активний матеріал використаний нікель-літійовий оксид з дефектною нікелевою підграткою формули $\text{LiNi}_{1-\delta}\text{O}_2$ у вигляді субмікронних частинок порожнистої незамкнутої сфероїдальної форми, а як електроліт застосований 1 - 1,2 молярний розчин LiClO_4 у суміші пропіленкарбонату з диметоксиетаном, взятих у співвідношенні 80/20 об'ємних %.

Спосіб отримання нікель-літій-оксидного матеріалу, що включає твердофазний синтез з оксиду нікелю і Li_2O полягає в тому, що отримують субмікронний нікелевий порошок з розмірами часток меншими або рівними $0,4 \text{ мкм}$ відновленням $\text{Ni}(\text{C}_2\text{O}_4)$ у водневій атмосфері при температурі $280 - 320^\circ\text{C}$, після чого проводять твердофазну реакцію з Li_2O на повітрі при температурі $720 \pm 50^\circ\text{C}$ з застосуванням механоактивації, яку проводять почерговим 20 - 24 годинним нагрівом від кімнатної до температури $720 \pm 50^\circ\text{C}$ зі швидкістю $50 \pm 5^\circ\text{C/год}$ та 1 - 1,5 годинним перетиранням, а тоді проводять відпал в кисневовмісній атмосфері при температурі $400 \div 500^\circ\text{C}$ протягом 40 - 50 годин.

На фігурі зображено зарядно-розрядні криві високовольтового акумулятора.

Як слідує з експериментів, наведені технологічні режими є найоптимальнішими щодо зміни кисневого індексу δ в $\text{LiNi}_{1-\delta}\text{O}_2$ для підвищення зміни ΔG (а отже і ЕРС) оборотної реакції



Відхилення від них погіршує властивості катодного матеріалу (табл 1 - табл 5).

Таблиця 1

Температура синтезу, $^\circ\text{C}$	Властивості катодного матеріалу
450 - 470	Не протікає твердофазний синтез
470 - 670	Багатофазний, неоднорідний склад
670 - 770	Добрі експлуатаційні характеристики
770 - 870	Помітна коагуляція і зменшення

	питомої ємності
870 - 900	Спикання агломератів, подальше зменшення ємності

Таблиця 2

Температура відпалу при оптимальній температурі синтезу, $^\circ\text{C}$	Властивості катодного матеріалу
150 - 200	Не виявлено підвищення ЕРС
200 - 400	Слабопомітне підвищення ЕРС та струмів обміну
400 - 500	Збільшення номінальної напруги, густини струму
500 - 700	Збільшується поляризаційний опір
700 - 900	Помітна нестабільність характеристик

Таблиця 3

Тривалість відпалу при оптимальній температурі, години	Властивості катодного матеріалу
25 - 30	Незначне покращення характеристик
30 - 40	Невисокі струми обміну
40 - 50	Найвища напруга, густина струму
50 - 70	Ріст поляризаційного опору
70 - 80	Зменшення коефіцієнта дифузії

Таблиця 4

Час нагріву між перетираннями, години	Властивості катодного матеріалу
8 - 10	Дуже погана гомогенність
10 - 20	Погана гомогенність
20 - 24	Найвища гомогенність
24 - 35	Найвища гомогенність
35 - 40	Найвища гомогенність

Таблиця 5

Швидкість нагріву до оптимальної температури синтезу, $^\circ\text{C/год}$	Властивості катодного матеріалу
30 - 35	Найвища гомогенність
35 - 45	Найвища гомогенність
45 - 55	Найвища гомогенність
55 - 65	Погана гомогенність
65 - 70	Дуже погана гомогенність

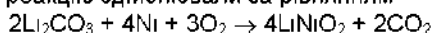
Крім цього, досягнення близького до теоретично можливого значення питомої ємності в багато чому зумовлене формою частинок нікелевого порошку, яка при відновленні оксалату нікелю застосовуваним способом є ніщо інше, як порожнистий сфероїд з отворами, що разом із субмікронними розмірами забезпечує практично повне викорис-

тання активної маси при високих швидкостях літєвого катодного обміну. Дослідження границі розділу катод // електроліт дали змогу вибрати зазначену електролітну систему, яка забезпечує максимальні струми обміну на міжфазній границі при мінімальних побічних електрохімічних процесах та мінімізує поляризаційний опір. Всі вищезазначені чинники якраз і склали основу для підвищення питомої ємності, номінальної розрядної напруги, потужності. При цьому, на відміну від прототипу

питома ємність підвищена більш як в 1,7 рази, електрорушійна сила збільшена майже на 10%

номінальна питома потужність зросла - 1,4 рази

Синтез катодно-активного матеріалу проводили так. Для отримання $\text{LiNi}_{1/3}\text{O}_2$ використовували субмікронний (з розмірами часток меншими, або рівними 0,4 мкм) порошок нікелю (отриманого виділенням оксалат-лігандів з $\text{Ni}(\text{C}_2\text{O}_4)$ у водневій атмосфері) і Li_2O (одержаний розкладом Li_2CO_3 на повітрі). Після наважування в стехіометричному співвідношенні і гомогенізації суміші, проводили завантаження її в нікелевий контейнер. Твердофазну реакцію здійснювали за рівнянням



При цьому, нагрів до температури твердофазної реакції ($\sim 700^\circ\text{C}$) проводили від кімнатної зі швидкістю $50 \pm 5^\circ\text{C}/\text{год}$. Синтез здійснювали протягом ~ 70 годин, під час якого через кожні 24 години здійснювали розтирання тривалістю ~ 1 година. Далі, піч охолоджували до температури $\sim 500^\circ\text{C}$, при якій продукт реакції витримували на протязі 46 - 48 годин, з метою забезпечення дефектності нікелевої підґратки. Після просіювання, синтезований активний матеріал використовували для формування катоду. Катодна суміш мала склад

активний матеріал $\text{LiNi}_{1/3}\text{O}_2$ - 76 мас. %, щавлева кислота (COOH-COOH) - 10 мас. %, фторопластовий порошок Ф3Б - 4 мас. %, струмопровідна добавка (ацетиленова сажа) - 10%. Для отримання гомогенності суміш за допомогою електричного міксера перемішували протягом 3 ÷ 5 хвилин. Дискіподібні електроди формували під тиском $\sim 10 \text{ кг}/\text{см}^2$.

Після цього, електроди поміщалися в пріксовий контейнер і після вакуумування до $1 \div 2 \cdot 10^{-2}$ мм рт.ст. включали нагрів трубчатого пічки з контейнером до температури $+220^\circ\text{C}$. Час витримки при цій температурі становив 2,5 - 3 години. Термічно оброблені катоди просмоктували розчином електроліту при пониженому тиску і зберігали в боксі з осушеною атмосферою. Сепаратором служив нетканий поліпропілен товщиною $\sim 0,1$ мм. Елементи конструкції джерела струму (поліпропіленова прокладка, кришка, корпус) після обезжирення в ацетоні 3 - 4 рази промивалися дистильованою водою. Висушування деталей корпусу проводилося в сушильній шафі протягом 2 годин при температурі $140 - 160^\circ\text{C}$ - для корпусу і кришки та 75°C - для прокладки. Далі, літєвий анод впресовували в кришку з попередньо привареною нікелевою сіткою, а катод, просмоктаний 1М розчином LiClO_4 в суміші пропіленкарбонату з диметоксисетаном, взятих у співвідношенні 80/20 об'ємних %, поміщали в корпус, що містив ізоляційне кільце, і добавляли $0,3 \div 0,4$ мл електроліту. Анод та катод розділялися сепаратором, змоченим електролітом. Герметизацію елементів проводили за допомогою механічного пресу зусиллям 2 Тони.

Для доказу отриманого передбачуваного технічного результату порівнюємо параметри запропонованого акумулятора з відомими

Таблиця 6

Параметри	Li - MoS_2 (Moli)	Li - TiS_2 (JPL)	Li - V_2O_5 (Panasonic)	Li - LiCoO_2 (Alliant Inc)	Запропонований
Густина ємності, mAh/cm^3	92	174	35	114	194
Початкова напруга, В	1,85	2,5	3,0	3,7	4,2

Техніко-економічна ефективність запропонованого рішення полягає не тільки в досягненні вищих значень параметрів у порівнянні з іншими літєвими акумуляторами, але і, в більш широкому аспекті, воно засвідчує перспективність застосування субмікронних і нано- часток для створення

літій-іонних акумуляторів нового покоління, а також способів формування зарядонакопичувальних часток з двосторонньою активною поверхнею для забезпечення високих експлуатаційних параметрів пристроїв електрохімічного генерування та накопичення енергії.

