



УКРАЇНА

(19) UA (11) 45294 (13) A

(51) 6 H01M4/08

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

(54) ВТОРИННЕ ЛІТІЄВЕ ХІМІЧНЕ ДЖЕРЕЛО СТРУМУ З НЕВОДНИМ ЕЛЕКТРОЛІТОМ

1

2

(21) 2001128504

(22) 11 12 2001

(24) 15 03 2002

(46) 15 03 2002, Бюл. № 3, 2002 р.

(72) Шембель Олена Мойсеївна, Напрний Віктор Михайлович, Апостолова Раїса Данилівна, Новак Петро Якович

(73) ДОЧІРНЄ ПІДПРИЄМСТВО З ІНОЗЕМНИМИ ІНВЕСТИЦІЯМИ "ЕНЕР-1" ТОВАРИСТВО З ОБМЕЖЕНОЮ ВІДПОВІДАЛЬНІСТЮ "ОН ПОВЕР БАТТЕРІ С Р Л"

(57) 1 Вторинне літєве хімічне джерело струму з неводним електролітом і катодом на основі катодного матеріалу, отриманого на катоді електролітичним способом із водного розчину нитрату нікелю (0,3-0,5М) при температурі 30-85°C, pH 3,0 і щільності струму 2,5-25 мА см² з наступною термообробкою на повітрі при температурі 250-300°C, яке відрізняється тим, що отриманий на катоді гідроксид нікелю піддають анодній обробці

2 Вторинне літєве джерело по п. 1, яке відрізняється тим, що в ньому використовують катодний матеріал, який після синтезу на катоді обробляють на аноді в тому ж водному розчині, в якому одержують його на катоді

3 Вторинне літєве джерело по п. 2, яке відрізняється тим, що в ньому використовують катодний матеріал, який після синтезу на катоді обробляють на аноді при щільності струму в 1,5 – 2,0 рази менше щільності струму, при якій одержують матеріал на катоді

4 Вторинне літєве джерело по п. 3, яке відрізняється тим, що тривалість анодної обробки катодного матеріалу, який в ньому використовується, відповідає такому відношенню анодного і катодного періодів, як 1 : 30

5 Вторинне літєве джерело по п. 4, яке відрізняється тим, що катодний матеріал, який в ньому використовується, після анодної обробки висушують на повітрі

6 Вторинне літєве джерело по п. 5, яке відрізняється тим, що температура сушіння ка-

тодного матеріалу після його анодної обробки складає 40-50°C

7 Вторинне літєве джерело по п. 6, яке відрізняється тим, що тривалість сушіння осаду катодного матеріалу, який в ньому використовується, складає 3,5-5,0 годин

8 Вторинне літєве джерело по п. 7, яке відрізняється тим, що катодний матеріал, який в ньому використовується, після сушіння на повітрі проходить термообробку осаду при підвищеній температурі

9 Вторинне літєве джерело по п. 8, яке відрізняється тим, що температура термообробки катодного матеріалу, який в ньому використовується, складає 250 - 300°C

10 Вторинне літєве джерело по п. 9, яке відрізняється тим, що тривалість термообробки катодного матеріалу, який в ньому використовується, складає 7,5 – 5,5 годин

11 Вторинне літєве джерело по п. 10, яке відрізняється тим, що в ньому використовується рідинний неводний електроліт на основі апротонних розчинників і солі літію

12 Вторинне літєве джерело по п. 11, яке відрізняється тим, що як апротонні розчинники використовують розчинники, вибрані із ряду акрилонітрил, диметилформамід, диметилацетамід, пропіленкарбонат, етиленкарбонат, диметилкарбонат, гамма-бутиролактон, 1,3-діоксолан, диметоксетан, сульфолан або їх суміш

13 Вторинне літєве джерело по п. 12, яке відрізняється тим, що як літєві солі використовуються солі, вибрані із групи LiClO₄, LiPF₆, LiAsF₆, LiBF₄, LiCF₃SO₃, LiN(CF₃SO₃)₂

14 Вторинне літєве джерело по п. 10, яке відрізняється тим, що в ньому використовується полімерний електроліт

15 Вторинне літєве джерело по п. 14, яке відрізняється тим, що як полімерні матриці використовуються полімери, що мають в своїй структурі галоген

(13) A

(11) 45294

(19) UA

Винахід відноситься до хімічних джерел струму і може бути використаний при виробництві літєвих акумуляторів

Відомий метод отримання активного катодного матеріалу для хімічних джерел струму на основі гідроксиду нікелю, який висаджується із водних розчинів нітрату і сульфату нікелю обробкою їх розчином гідроксиду натрію з наступним нанесенням його на порову підкладку і катодною поляризацією послідовно в розчині гідроксиду калію і азотнокислого кобальту (Пат RU №2022414, H01M 4/29 // H01 M12/08)

Недоліки відомого методу - в обмеженій галузі його використання для хімічних джерел струму, в тому числі і акумуляторів, що працюють тільки з водними електролітами і не можуть бути використані в хімічних джерелах струму з апротонними електролітами

Прототипом винаходу використано метод електролітичного отримання гідроксиду нікелю катодним висадженням із розчину азотнокислого нікелю (0,3 - 0,5М/л) при температурі 30 - 85°C, pH3,0 і катодній щільності струму 2,5 - 25мА см² (Yasushi Sasaki, Tsugito Yamashita//Thin Solid Films 1998 334 P 117 - 119)

За літературними даними електролітичне висаджений гідроксид нікелю можна перевести в монооксид термічною обробкою в атмосфері повітря при температурі 230 - 300°C (Краткая химическая энциклопедия ТЗ М Изд-во "Советская энциклопедия" 1964 С 467)

Недоліки прототипу вміщуються в тому, що отриманий відповідно продукт не задовольняє вимог катодних матеріалів, що використовуються в хімічних джерелах струму з неводним електролітом, зокрема в літєвих акумуляторах. Фактично і після термообробки при температурі 300°C, тобто після отримання за прототипом гідроксид нікелю в монооксид (NiO), отриманий відповідно матеріал характеризується низькими питомими характеристиками в складі літєвих хімічних джерел струму і відсутністю схильності до циклування

Задачею винаходу є зміна характеристик електролітичного гідроксиду нікелю з забезпеченням можливості його використання як ефективного катодного матеріалу в хімічних джерелах струму з неводним електролітом, в тому числі, і в літєвих акумуляторах

Вирішення цієї задачі досягається тим, що у відомому методі отримання активного катодного матеріалу, що включає електролітичне висадження гідроксиду нікелю із водного розчину нітрату нікелю (0,5 - 0,3М) при температурі 30 - 85°C, pH3,0 і щільності струму 2,5 - 25мАсм², відповідно винаходу, отриманий на катоді осад гідроксиду нікелю піддають обробці в тому ж розчині на аноді при щільності струму в 1,5 - 2,0 рази менше катодної і час обробки відповідає співвідношенню $t_a : t_k < 1 : 30$

Позитивний ефект винаходу досягається за рахунок перетворення виділеного на катоді гідроксиду нікелю при анодній поляризації в якісно нову оксидну систему, яка складається переважно із оксидної фази монооксиду нікелю (NiO) чорного кольору, структурно взаємозв'язаного з оксидними сполуками типу NiO·Ni₂O₃ і NiOOH. Нестехіометричність і хімічна ненасиченість утвореного відпо-

відно матеріалу зумовлює надання йому високої електрохімічної активності і властивостей, що забезпечують можливість використання цього матеріалу як активної маси катодів літєвих акумуляторів з апротонним розчинником

Спосіб здійснюють по наступній схемі стосовно до отримання активної маси катодів для літєвих акумуляторів у вигляді дисперсного осаду на гладкому катоді і ч технічного титану ВТ-1 і анодів із того ж матеріалу при співвідношенні $S_k : S_a = 1 : 5$

1 Підготовка поверхні катоду шліфуванням, обезжирюванням і активацією в розчині соляної кислоти(2-1)

2 Електролітичне осадження оксидного матеріалу із розчину (г/л)

азотнокислий нікель Ni(NO ₃) ₂	
6H ₂ O	30-35
pH	4,0-5,0
температура, °C	80,0 - 85,0
катодне осадження гідроксиду нікелю	
при i_k , мА см ²	2,5 - 3,5
час, хвилин	30,0 - 60,0
анодна обробка катодного осаду	
при i_a , мА см ²	1 25 - 1,755
час, хвилин	1,0 -2,0

3 Промивання дистильованою водою, сушка на повітрі при температурі 40 - 50°C - 3,5 - 5,0 годин

4 Механічне видалення осаду з поверхні електроду за допомогою сталевого скребка

5 Термообробка дисперсного осаду на повітрі при температурі 250 - 300°C - 7,5 - 5,5 годин

Приклади конкретного використання по запропонованому способу

по повній технологічній схемі,

те ж по п 1 при відсутності кінцевої термообробки,

те ж по п 2 при рівних катодній і анодній щільності струму,

те ж по п 2 при щільності струму анодної обробки в 1 5 рази вище катодної,

те ж по п 2 при тривалості анодної обробки в 2 рази більше оптимальної (див. схему)

те ж по п 2 при тривалості анодної обробки в 3 рази менше оптимальної

Критерієм оцінки ефективності способу, в тому числі за приведеними прикладами конкретного використання, служили

питомий вихід корисного продукту (мГ·см²·г⁻¹), котрий визначали по кінцевій масі осаду після електролізу, віднесеної до одиниці поверхні електроду за одиницю часу при даних параметрах,

характеристика зовнішнього вигляду і однорідності (по кольору) матеріалу за результатами візуальних спостережень, фазовий склад осадів за даними рентгеноструктурного аналізу,

питома розрядна ємність (мА·г·гр⁻¹) (при використанні синтезованого оксиду в якості катодного матеріалу літєвої вторинної батареї для прикладів 1 2, 1, 2, 3)

Випробування проводили в лабораторних умовах з приближенням до умов виробництва. Для електролізу використовували скляну ячейку об'ємом 0 25дм³ з катодом (S= 25см² з двох сторін) і

анодами із гладкого пластинчатого технічного титану BT-1 при $S_k S_a = 1-5$ Рентгеноструктурний аналіз проводили на установці Дрон-2 в СоКа-випромінювання

Вихід корисного продукту визначали по масі отриманого осаду після електролізу, віднесеному до одиниці поверхні за одиницю часу Розрядну ємність визначали при випробуванні отриманого відповідно матеріалу в складі композиційних ("намазних") катодів, що містять електропровідний і зв'язуючий додаток Катод складали в плоский дисковий елемент типорозміру 16 x 20 мм з літєвим анодом і неводним електролітом на основі поліпропіленкарбонатно-діметоксietанової суміші, що містить 1М LiClO₄ Вимірювання проводили за допомогою потенціостату ПИ-50-1.1 Щільності струму розряду 0,1 - 0,2 мА см²

Щільність струму заряду - 0,05 мА см²

Результати випробувань представлені в таблиці і в наведених прикладах

Приклад 1

Оксид нікелю отримували по повній технологічній схемі до термообробки при 300°C і проводили рентгеноструктурний аналіз зразка (фіг 1а,) Паралельно оксид нікелю отримували по повній технологічній схемі включаючи термообробку при 300°C протягом 7годин і проводили рентгеноструктурний аналіз зразка, (фіг 1б)

Термообробка електролітичного осаду оксиду нікелю приводить до якісно нового структурного і фазового стану До термообробки осад нікелю (складається, в основному, із NiO і Ni(OH)₂, а після термообробки в його складі з'являється суміш супутніх оксидних сполук Ni₂O₃, NiO, NiOOH Такий оксид в подальшому використовували при приготуванні катодів для літєвого джерела струму з неводним рідинним і полімерним електролітами

Приклад 2

В реальних габаритах дискових елементів 2325 було проведено випробування вторинного літєвого хімічного джерела струму з катодом на основі отриманого по повній технологічній схемі оксиду нікелю в якості активного катодного матеріалу і літєвим анодом Катод готували по такій технології до оксиду нікелю (80%) додавали електропровідну домішку (графіт - 5%), 5% сажи і 10% водного розчину фторопластового сполучного Суміш перемішували з додатком етилового спирту, наносили на струмознімач і сушили при температурі 250°C протягом 5 годин Складали елемент і проводили випробування з використанням рідинного електроліту ПК, ДМЕ, LiClO₄ Маса катоду - 0,017г Розряд елементу вели при величині струму 0,115мАсм², заряд - при 0,05мАсм² На фіг 2 представлені розрядно-зарядні характеристики такого елементу (1 - розряд джерела струму до кінцевої напруги 1.1В (перший цикл), 2 - розряд до кінцевої напруги 0,9В (2-ий цикл), 3 - розряд до кінцевої напруги 0,9В в ході циклування до 39 циклу, 4 - зміна зарядно-розрядної ємності катоду від номеру циклу) Отримана питома розрядна ємність

на першому циклі - 775,0 мАчг¹, на 100 циклі - 250,0 мАчг¹

Приклад 3

Отриманий по повній технологічній схемі оксид нікелю випробувався як активний катодний матеріал при циклуванні елементу в габаритах 2325 з літєвим анодом і полімерним електролітом Маса катоду - 0,0107г Електроліт на основі ХПВХ з сіллю LiClO₄ Розряд елементу вели при величині струму 0,115мАсм², заряд - при 0,05мАсм² На фіг 5,6 представлені зарядно-розрядні характеристики катоду (цифри на кривих - номери циклів) (й) і зміна питомої ємності катоду від номеру циклу (б) На першому циклі розрядна ємність катода складає 240,0мАч/г, на 6 циклі - 230,0мА ч/г

Аналіз результатів випробувань (таблиця і приклади) свідчить про те, що запропонований спосіб забезпечує отримання для літєвих джерел струму з неводним електролітом активного катодного матеріалу, який відрізняється значно більш високими електрохімічними характеристиками (приклад 1 і 1.2) Це обумовлено тим, що при анодній обробці осаду нікелю потерпає суттєві зміни з переходом в якісно новий структурний і фазовий стан, що визначається утворенням монооксиду нікелю (NiO) і супутніх оксидних сполук (NiO, Ni₂O₃ і інш) При цьому внаслідок часткового розчинення і загублення молекул води відбувається деяке зниження маси (7,0 - 8,0% мас) осаду на катоді гідроксиду нікелю Хімічна ненасиченість і нестехіометричність відповідних структурних утворень надають отриманим по даному способу матеріалам високу електрохімічну активність, що визначає відповідно цілеспрямованість їх використання як активної катодної основи в літєвих акумуляторах

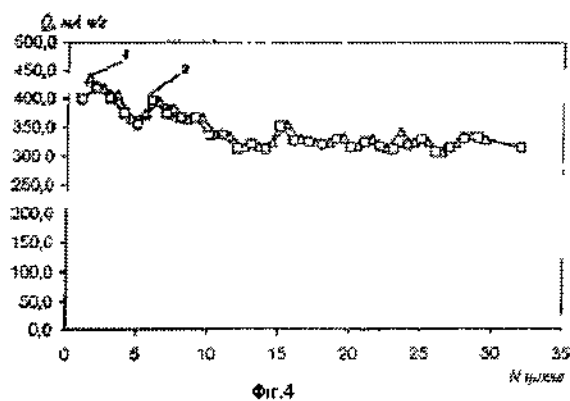
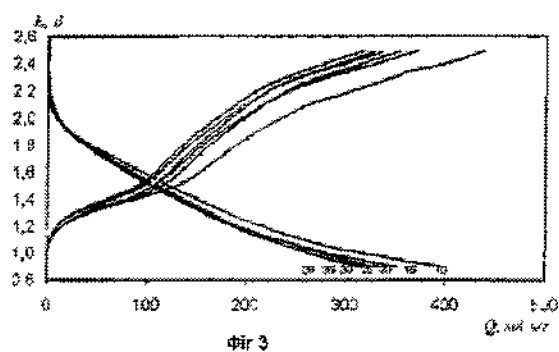
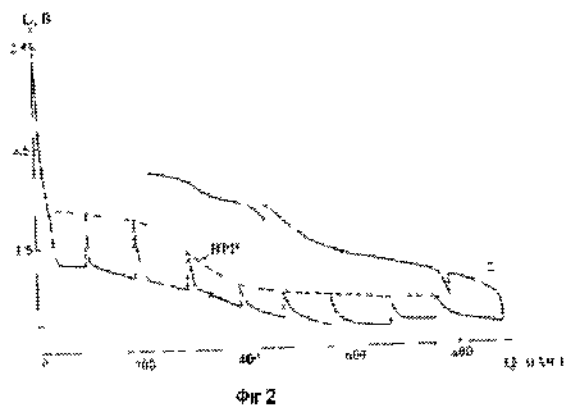
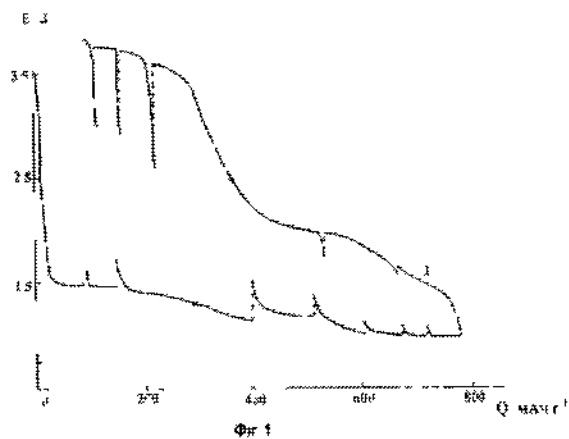
Механізм указаних фазових перетворень не повністю ясний, однак можна уявити, що при анодній поляризації отриманий на катоді гідроксид нікелю губить молекулу води за рахунок прямого розряду кисню із гідроксидної сполуки При цьому можуть мати місце і інші, більш складні паралельні реакції

Запропонований спосіб дуже простий в здійсненні, не потребує дефіцитних матеріалів і суттєвих витрат виробництва, легко керується і може бути реалізований в умовах діючих електрохімічних виробництв

Економічна ефективність способу визначається виходячи із порівняння експлуатаційних характеристик і виробничих витрат при виготовленні катодних матеріалів на основі оксиду нікелю по традиційній складній термохімічній технології з високотемпературним літєванням і по даному способу

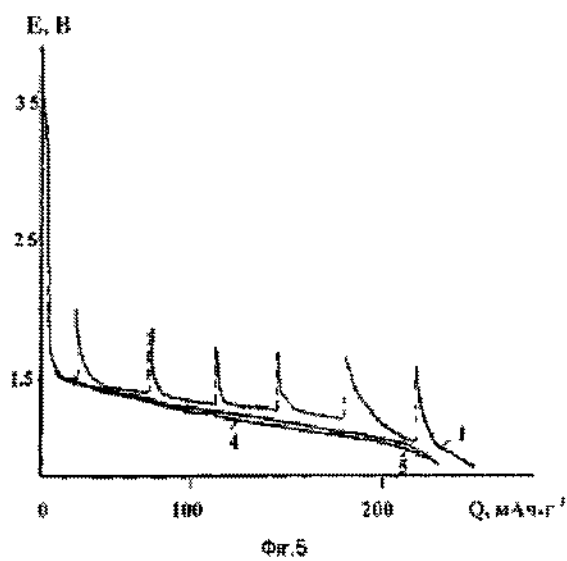
Спосіб пройшов успішні лабораторні і напівпромислові випробування при використанні отриманого відповідно матеріалу в дослідній партії товарних комплектів літєвих акумуляторів

Приклади	Питомий вихід матеріалу, мг/см ² ч	Зовнішній вигляд осаду	Фазовий склад	Розрядна ємність, мА·чт ¹	
				1-ий цикл	після n-циклів
1 1	0 38-0 40	Однорідний, синювато-салатовий, помітний розбіг частин за розмірами	Ni(OH) ₂	Не активний	Не активний
1 2	0 38-0 40	Чорний з голубуватими включеннями	NiO Ni(OH) ₂	380	2/140- далі не циклується
2 1	0 33-0 35	Однорідний, тонкодисперсний, чорного кольору	NiO Ni ₂ O ₃ NiOOH	775	100/250
2 2	0 33-0 35	Однорідний, чорний, розбіг частин за розмірами	NiO NiOOH NiO H ₂ O	460	10/230
2 3	0 25-0 20	Неоднорідний чорний, з підвищеним вмістом голубої фази	NiO Ni(OH) ₂	210	Не циклується
2 4	0 15-0 10	Суміш чорної і голубої фаз	Ni(OH) ₂	Не активний	Не активний
2 5	0 10-0 07	Чорний, достатньо однорідний	NiO Ni(OH) ₂	Не активний	Не активний
2 6	0 25-0 30	Неповний перехід в чорну фазу	Ni(OH) ₂	Не активний	Не активний

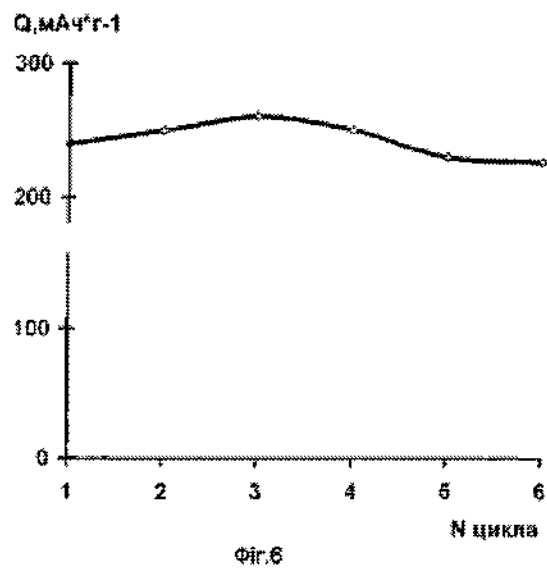


9

45294



10



ДП «Український інститут промислової власності» (Укрпатент)

вул. Сим'ї Хохлових, 15, м. Київ, 04119, Україна

(044) 456 – 20 – 90