



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2012122874/07, 04.06.2012

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
04.06.2012

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 04.06.2012

(45) Опубликовано: 20.07.2013 Бюл. № 20

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: RU 2329570 C2, 20.07.2008. RU 2230399 C2, 10.06.2004. RU 2168802 C2, 10.06.2001. CN 102447131 A, 09.05.2012. KR 20080095562 A, 29.10.2008. US 6242129 B1, 05.06.2001. US 6007935 A, 28.12.1999.

Адрес для переписки:

111250, Москва, ул. Красноказарменная, 14,
ФГБОУ ВПО "Национальный
исследовательский университет "МЭИ",
НИЧ, патентный отдел, Т.А. Лобзовой

(72) Автор(ы):

Смирнов Сергей Евгеньевич (RU),
Воробьев Иван Сергеевич (RU),
Егоров Алексей Михайлович (RU),
Пуцылов Иван Александрович (RU),
Смирнов Константин Сергеевич (RU)

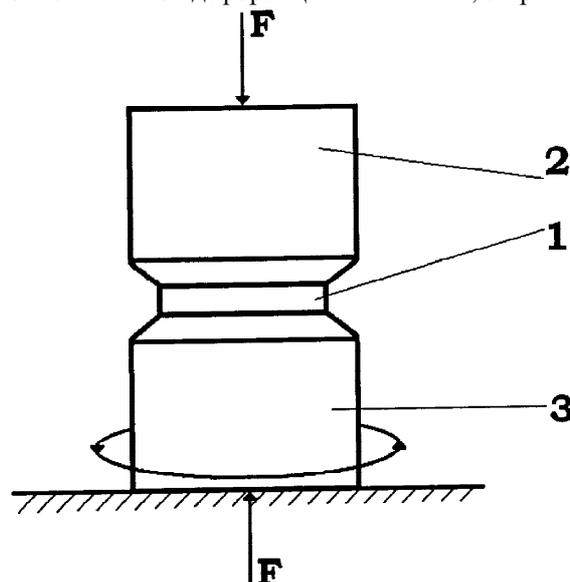
(73) Патентообладатель(и):

федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
профессионального образования
"Национальный исследовательский
университет "МЭИ" (ФГБОУ ВПО "НИУ
МЭИ") (RU)**(54) СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ КАТОДА ЛИТИЕВОГО ИСТОЧНИКА ТОКА**

(57) Реферат:

Изобретение относится к электротехнической промышленности и может быть использовано в производстве литиевых источников тока. Повышение технологичности процесса изготовления катода при увеличении его разрядной емкости является техническим результатом предложенного изобретения. Указанный результат достигается за счет увеличения гомогенности активной массы электрода и повышения коэффициента диффузии литии, для чего в предложенном способе проводят смешение активной массы с электропроводной добавкой, пропитку полученной массы раствором полимерного электролита, сушку катодной массы, размол в шаровой мельнице и напрессовку на токоотвод, при этом после сушки проводят дополнительную обработку катодной массы в процессе пластического течения, при кручении

под давлением не менее 1.7 ГПа и относительной деформации 22-24, 1 ил., 5 пр.





FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
H01M 4/04 (2006.01)
H01M 10/052 (2010.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: 2012122874/07, 04.06.2012

(24) Effective date for property rights:
04.06.2012

Priority:

(22) Date of filing: 04.06.2012

(45) Date of publication: 20.07.2013 Bull. 20

Mail address:

111250, Moskva, ul. Krasnokazarmennaja, 14,
FGBOU VPO "Natsional'nyj issledovatel'skij
universitet "MEhI", NICH, patentnyj otdel, T.A.
Lobzovoj

(72) Inventor(s):

Smirnov Sergej Evgen'evich (RU),
Vorob'ev Ivan Sergeevich (RU),
Egorov Aleksej Mikhajlovich (RU),
Putsylov Ivan Aleksandrovich (RU),
Smirnov Konstantin Sergeevich (RU)

(73) Proprietor(s):

federal'noe gosudarstvennoe bjudzhetnoe
obrazovatel'noe uchrezhdenie vysshego
professional'nogo obrazovanija "Natsional'nyj
issledovatel'skij universitet "MEhI" (FGBOU VPO
"NIU MEhI") (RU)

(54) **MANUFACTURING METHOD OF CATHODE OF LITHIUM CURRENT SOURCE**

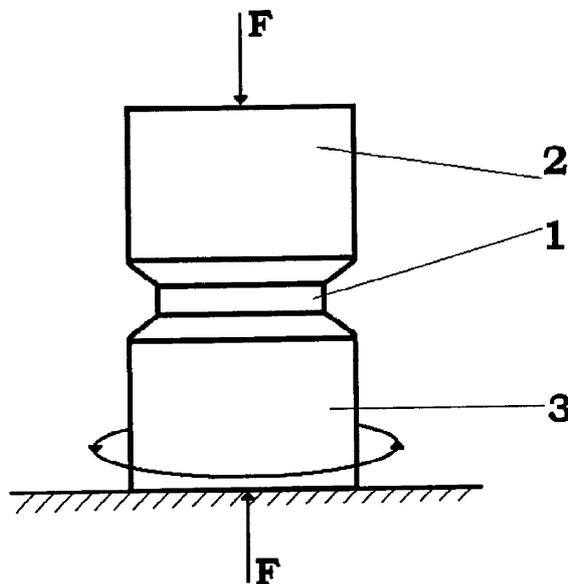
(57) Abstract:

FIELD: electrical engineering.

SUBSTANCE: result is achieved due to increase in homogeneity of electrode active mass and increase of lithium diffusion coefficient; for this purpose in the suggested method active mass is mixed with electroconductive additive, the received mass is saturated with solution of polymer electrolyte, cathode mass is dried and grinded in ball crusher and press-fitted to current tap; at that after drying cathode mass is treated additionally in plastic yield process at torsion under pressure of at least 1.7 GPa and relative strain of 22-24.

EFFECT: improvement of technological effectiveness in cathode manufacturing process with increase of its discharge capacity.

1 dwg, 5 ex



RU 2 488 196 C1

RU 2 488 196 C1

Изобретение относится к электротехнической промышленности и может быть использовано при производстве литиевых источников тока. Катоды литиевых источников тока являются композиционными материалами: они представляют собой смесь активной массы, электропроводной добавки и связующего. В качестве активной массы катода в настоящее время широко применяется оксиды металлов (MnO_2), фторированный углерод (CF_4), литий-металл фосфаты ($LiFePO_4$, $LiTi_2(PO_4)_3$), литий-ванадиевые бронзы (LiV_3O_8), а связующим служит фторопласт. Эти катоды являются пористыми материалами, а их поры при работе литиевых источников тока заполняются раствором жидкого электролита [1]. Его химическая агрессивность и деструкция во время хранения приводят к снижению энергетических параметров литиевых источников тока. Поэтому в последнее время предлагается использовать полимерный электролит в качестве связующего и одновременно, электролита в порах катода.

Известен способ изготовления катода, который заключается в смешении CF_4 и сажи с раствором полимерного электролита в ступке, нанесении катодной смеси на токоотвод и сушке в течение 2 часов при $80^\circ C$ [2]. К недостаткам данного способа можно отнести плохую технологичность, вызванную многоступенчатостью процесса и длительностью каждой операции и низкую разрядную емкость катодов.

Наиболее близким по технической сущности и достигаемым результатам является способ изготовления катодов на основе литий-ванадиевой бронзы, включающий в себя следующие операции: перемешивание в ступке порошкообразной LiV_3O_8 с электропроводной добавкой (типа пирографит марки PR-3), пропитку полученной массы раствором полимерного электролита (перхлорат лития и полисульфон при массовом соотношении компонентов 20:100) в диметилацетамиде, сушку катодной массы, размол в шаровой мельнице и напрессовку на токоотвод. Недостатками данного способа являются плохая воспроизводимость результатов и невысокие емкостные параметры при интенсивных разрядах.

Техническая задача, решаемая изобретением, состоит в повышении технологичности процесса изготовления катода и увеличении его емкости. Технический результат, заключающийся в увеличении гомогенности активной массы электрода и повышении коэффициента диффузии лития достигается тем, что в известном способе изготовления катода, заключающемся в том, что проводят смешение активной массы с электропроводной добавкой, пропитку полученной массы раствором полимерного электролита, сушку катодной массы, размол в шаровой мельнице и напрессовку на токоотвод, согласно изобретению, проводят дополнительную обработку катодной массы в процессе пластического течения при кручении по давлением не менее 1.7 ГПа и величинах относительной деформации 22-24.

На рисунке схематично представлено устройство для осуществления способа, включающее активную массу электрода 1, пуансон 2, наковальню Бриджмена.

Способ осуществляют следующим образом. Активную массу (MnO_2 , CF_4 , $LiFePO_4$, $LiTi_2(PO_4)_3$, LiV_3O_8) насыпают в керамическую чашку, куда добавляют электропроводную добавку (сажа, пирографит), пропитывают смесь раствором полимерного электролита, сушат в муфельной печи. Полученную массу 1 насыпают на наковальню 2, прижимают сверху пуансоном 3 и помещают под пресс. Затем массу подвергают относительной деформации величиной 22-24 при давлении не менее 1.7 ГПа. Схематически это представлено на чертеже. В результате получается плоский диск, толщиной от 1,0 до 1,5 мм, который размалывают в шаровой мельнице и полученную массу напрессовывают на токоотвод.

Аппаратура, на которой проводилось дополнительное перемешивание, позволяет

подвергать исследуемые вещества одновременному воздействию одноосного сжатия и сдвиговым напряжениям, величина которых не превышает предела текучести материала при данном давлении. Особенностью аппаратуры данного типа является то, что по мере увеличения давления напряжение, необходимое для поддержания постоянной скорости пластического деформирования, увеличивается. При постоянном давлении напряжение, необходимое для удержания постоянной скорости пластического деформирования, остается постоянным. Пластическое течение на аппаратуре данного типа реализуется в том случае, когда сила поверхностного трения больше или равна пределу текучести обрабатываемого материала. Такое соотношение для исследуемых смесей возникает при давлениях порядка 1.7 ГПа, при меньших давлениях сжимающие вещества наковальня и пуансон проскальзывают по поверхности вещества и исходные порошкообразные материалы так и остаются в виде порошка. При давлениях выше 1.7 ГПа порошкообразные материалы уплотняются, т.е. составляющие части подвергаются пластическому деформированию. При данной методике можно развивать в исследуемых материалах при давлении выше пороговых пластические деформации в большом диапазоне без нарушения сплошности образцов. В нашем случае пластическая деформация относится не к единичным частицам, из которых состоит смесь, а ко всему образцу, который представляет собой цилиндр. Для данной схемы воздействия и геометрии образцов необходимо применять представления о деформациях кручения при воздействии скручивающих напряжений на цилиндрическое тело: Указанные деформации можно охарактеризовать отношением длины винтовой линии, в которую при деформировании трансформируется образующая цилиндра, к начальной высоте цилиндра [4]. При относительной деформации менее 17 единиц получается недостаточное равномерное перемешивание компонентов, что приводит к ухудшению электрохимических характеристик катода. При относительной деформации менее 22 единиц получается недостаточно равномерное распределение компонентов катода, что приводит к снижению его электрохимических характеристик. При относительной деформации более 24 единиц MnO_2 , CF_4 , $LiFePO_4$, $LiTi_2(PO_4)_3$, LiV_3O_8 переходят в фазу высокой упорядоченности, т.е. характеризуется малым количеством структурных дефектов, что усложняет процесс диффузии иона лития по твердой фазе в процессе разряда источника тока и, соответственно, приводит к снижению разрядной емкости катода. Она отличается невысокими коэффициентами диффузии иона лития и, соответственно, повышенными поляризационными потерями. Таким образом, выход вышеописанных параметров за указанные пределы приводит к снижению эффективности способа.

Реализация указанного способа позволяет увеличить емкость катодов и их ресурс на 20-25%, а также значительно повысить воспроизводимость результатов при массовом производстве. Для осуществления способа необходимы пресс, пуансон, наковальня и муфельная печь.

Пример 1. 400 мг MnO_2 перемешивали с 50 мг сажи в сухом виде, пропитывали 10 мл 5% раствора полимерного электролита, сушили 1 час при температуре 100°C, проводили дополнительную обработку при кручении по давлением 1.7 ГПа и относительной деформации 22, размалывали и напрессовывали на токоотвод под давлением 10 МПа. После сборки элементы Li- MnO_2 в типоразмере CR-2025 отдавали емкость 140 мА*ч.

Пример 2. 200 мг CF_4 перемешивали с 25 мг сажи в сухом виде, пропитывали 5 мл 5% раствора полимерного электролита, сушили 1 час при температуре 100°C,

проводили дополнительную обработку при кручении по давлением 1.8 ГПа и относительной деформации 23, размалывали и напрессовывали на токоотвод под давлением 10 МПа. После сборки элементы Li-CF₄ в типоразмере BR-2016 отдавали емкость 80 мА*ч.

5 Пример 3. 4100 мг LiFePO₄ перемешивали с 520 мг сажи в сухом виде, пропитывали 104 мл 5% раствора полимерного электролита, сушили 1 час при температуре 100°C, проводили дополнительную обработку при кручении по давлением 1.7 ГПа и относительной деформации 23, размалывали и напрессовывали
10 на токоотвод под давлением 10 МПа. После сборки аккумулятора Li-LiFePO₄ в типоразмере AA его разрядная емкость составила 750 мА*ч.

15 Пример 4. 4100 мг LiTi₂(PO₄)₃ перемешивали с 520 мг сажи в сухом виде, пропитывали 104 мл 5% раствора полимерного электролита, сушили 1 час при температуре 100°C, проводили дополнительную обработку при кручении по давлением 1.8 ГПа и относительной деформации 24, размалывали и напрессовывали на токоотвод под давлением 10 МПа. После сборки аккумулятора Li-LiTi₂(PO₄)₃ в типоразмере AA его разрядная емкость составила 720 мА*ч.

20 Пример 5. 4100 мг LiV₃O₈ перемешивали с 520 мг пирографита PR-3 в сухом виде, пропитывали 104 мл 5% раствора полимерного электролита, сушили 1 час при температуре 100°C, проводили дополнительную обработку при кручении по давлением 1.7 ГПа и относительной деформации 22, размалывали и напрессовывали на токоотвод под давлением 10 МПа. После сборки аккумулятора Li-LiV₃O₈ в типоразмере AA его разрядная емкость составила 740 мА*ч.

25 Во всех случаях элементы и аккумуляторы удовлетворяли требованиям ГОСТ по емкости, разрядному напряжению и ресурсу.

ИСТОЧНИКИ ИНФОРМАЦИИ, ПРИНЯТЫЕ ВО ВНИМАНИЕ

1. Suzuki S., Miyayama M. // J.Power Sources. 2011. V.196. №4. P.2269-2273.
- 30 2. Тулибаева Г.З., Ярмоленко О.В., Ишмухаметова К.Г. // Материалы 18-го Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. 2007. М. С.225.
3. Смирнов С.С., Жорин В.А., Киселев М.Р. // Журнал прикладной химии. 2010. Т.83. №7. С.1109-1113.
- 35 4. Жорин В.А., Усиченко В.М., Епиколонян Н.С. // Высокомолекулярные соединения. 1982. Т.24. №9, С.1889-1893.

Формула изобретения

40 Способ изготовления катода литиевого источника тока, в котором проводят смешение активной массы с электропроводной добавкой, пропитку полученной массы раствором полимерного электролита, сушку катодной массы, размол и напрессовку на токоотвод, отличающийся тем, что проводят дополнительную обработку катодной массы в процессе пластического течения при кручении под давлением не менее 1,7 ГПа и величинах относительной деформации 22-24.