



УКРАЇНА

(19) UA (11) 81829 (13) C2

(51) МПК (2006)

H01M 4/24

H01M 4/28

H01M 4/36

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

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ АКТИВНОГО КАТОДНОГО МАТЕРІАЛУ ДЛЯ НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНИХ ЛІТІЄВИХ АКУМУЛЯТОРІВ

1

(21) а200602299

(22) 02.03.2006

(24) 11.02.2008

(72) ШЕМБЕЛЬ ОЛЕНА МОЙСЕЇВНА, UA,  
НАГІРНИЙ ВІКТОР МИХАЙЛОВИЧ, UA,  
АПСТОЛОВА РАЇСА ДАНИЛІВНА, UA,  
ПАСТУШКІН ТИМОФІЙ ВІКТОРОВИЧ, UA,  
(73) УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ХІМІКО-  
ТЕХНОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ, UA,  
ПАСТУШКІН ТИМОФІЙ ВІКТОРОВИЧ, UA(56) UA 60953, C2, 15.08.2005  
UA 67134, A, 15.06.2004  
UA 79038, C2, 15.05.2007 (по з. а200508052,  
опубл. 15.11.2005)  
US 3992222, 16.11.1976  
US 4579724, 01.04.1986  
JP 2295066, 05.12.1990  
WO 2005011029, A, 03.02.2005  
US 3907589, 23.09.1975  
US 4164069, 14.08.1979

2

(57) Спосіб одержання активного катодного матеріалу для низькотемпературних літєвих акумуляторів на основі електролітичних метало-сульфідних сполук шляхом катодного осадження на основі із нержавіючої сталі або алюмінію у вигляді безбаластового покриття з водного розчину, що містить сульфати заліза, нікелю, міді та тіосульфат натрію, при рН 4,3-4,7 і температурі 20-25 °С, який відрізняється тим, що активний катодний матеріал одержують у вигляді кобальт-сульфідного компактного осаду масою 1-15 мг/см<sup>2</sup> з розчину, в який додатково вводять сульфат кобальту та сульфід натрію при наступному співвідношенні компонентів у водному розчині, г/л:CoSO<sub>4</sub> 7-9  
FeSO<sub>4</sub> 1-1,5  
CuSO<sub>4</sub> 0,3-0,5  
Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3-3,5  
Na<sub>2</sub>S 1-1,5  
NiSO<sub>4</sub> 0,3-0,5.

Винахід належить до хімічних джерел струму і може знайти застосування у виробництві літєвих акумуляторів.

Відомий спосіб одержання сульфиду кобальту у вигляді нанокристалічних частинок розміром близько 22нм за методом термічної обробки природного та синтетичного піриту у розчині тіосульфату натрію з домішкою сірки. Одержаний таким чином сульфід кобальту рекомендують як активний катодний матеріал для високотемпературних літєвих акумуляторів. Однак допускають можливість його застосування у літєвих акумуляторах, що працюють при звичайних температурах [R.A. Guidotti, F.W. Reinhardt, J.Poi, et al. Procs. 2002, ABS, MRS Mtg. San Francisco C.A., April 1-5, 2002].

Недоліки відомого способу виявляються у складній та малокерованій технології, у відносно низьких електрохімічних характеристиках матеріалів, у тому числі нестабільній розрядній ємності в звичайному температурному режимі.

Слід враховувати переважне призначення синтезованого сульфиду кобальту як катодного матеріалу високотемпературних батарей.

Відомий також спосіб одержання активного катодного матеріалу для літєвих акумуляторів з сульфідом кобальту, що оснований на осадженні частинок сульфідного матеріалу у вигляді покриття на основу з нержавіючої сталі плазмовим напыленням в атмосфері аргону за допомогою плазмогенератора [R.A.Guidotti, F.W. Reinhard, et al. and P.E. Reisner //41<sup>st</sup> Power Source Symp., Philadelphia, P.A. June 14-18, 2004].

До недоліків слід віднести вузьку область застосування сульфиду кобальту для батарей, працездатних при 400°С та вище, а також складне апаратне оформлення способу синтезу матеріалу.

Найбільш близьким до запропонованого авторами технічного рішення є спосіб одержання активного матеріалу для низькотемпературних літєвих акумуляторів на основі електролітичних

(13) C2

(11) 81829

(19) UA

метало-сульфідних матеріалів катодним осадженням на основі із нержавіючої сталі та алюмінію у вигляді покриття з розчину, що містить сульфати заліза, нікелю, міді та тіосульфату натрію при рН4,3-4,7 та температурі 20-25°C [див. патент України №60953 АН01М10/24), який обраний авторами за прототип.

Недоліками даного методу є незадовільна стабільність розчину при тривалому електролізі (змутнення розчину, погіршення зовнішнього вигляду та якості осадів), а також наявність тенденції пониження розрядної ємності при циклуванні синтезованого матеріалу у літєвих хімічних джерелах струму (ХДС).

Задачею винаходу є розробка способу, що забезпечує підвищення стабільності процесу електролізу та поліпшення питомих розрядних характеристик одержаного метало-сульфідного матеріалу у літєвих ХДС.

Поставлена задача вирішується за рахунок того, що в способі одержання активного катодного матеріалу для низькотемпературних літєвих акумуляторів на основі електролітичних метало-сульфідних матеріалів катодним осадженням на основі із нержавіючої сталі та алюмінію у вигляді безбаластових покриттів з розчину, що містить сульфати заліза, нікелю, міді та тіосульфат натрію при рН4,3-4,7 та температурі 20-25°C, відповідно до винаходу, активний катодний матеріал одержують у вигляді кобальт-сульфідних компактних осадів масою 1-15мг/см<sup>2</sup> з розчину, в який додатково вводять сульфат кобальту та сульфід натрію при наступному співвідношенні компонентів, г·л<sup>-1</sup>:

CoSO<sub>4</sub> - 7,0-9,0  
FeSO<sub>4</sub> - 1,0-1,5  
CuSO<sub>4</sub> - 0,3-0,5  
Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 3,0-3,5  
Na<sub>2</sub>S - 1,0-1,5  
NiSO<sub>4</sub> - 0,3-0,5.

Ефективність способу досягається за рахунок відсутності схильності кобальту до утворення гідроксидів в обсягу розчину при робочих значеннях рН, а також складного окисульфідного утворення електролітичних осадів, що забезпечують підвищену електрохімічну активність матеріалу у літєвих ХДС.

Конкретний приклад виконання заявленого технічного рішення. Спосіб застосовано за такою технологічною схемою у разі використання катодного матеріалу у вигляді гладких пластин або днища корпусу ХДС 2325, виконаного із сталі 12Х18Н10Т:

1. Шліфування поверхні субстрату шкуркою, знежирення та активація в концентрованій соляній кислоті.

2. Електролітичне осадження активного матеріалу з розчину, г·л<sup>-1</sup>:

CoSO<sub>4</sub> - 7,0-9,0  
FeSO<sub>4</sub> - 1,0-1,5  
CuSO<sub>4</sub> - 0,3-0,5  
Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 3,0-3,5  
Na<sub>2</sub>S - 1,0-1,5  
NiSO<sub>4</sub> - 0,3-0,5  
рН4,0-5,0.

Катодна щільність струму - 1,5-5,0мА/см<sup>2</sup>.

Sk:Sa=1:5-1:10, T=20-25°C.

Для одержання дисперсних осадів з розміром частинок 0,1-15мкм застосовують гладкий катод-пластинку з технічного титану ВТ-1. Тривалість електролізу встановлюють з врахуванням швидкості осадження матеріалу, мг·см<sup>-2</sup>·год.<sup>-1</sup>: 2,5-5,0.

3. Промивання дистильованою водою та сушіння на повітрі при 20-30°C.

4. Віддалення у повітряній атмосфері при 180-250°C.

Приклади застосування способу надані в Таблиці 1.

Таблиця 1

##	Склад розчину (г/л) та параметри електролізу	Приклади				
		1	2	3	4	5
1	CoSO <sub>4</sub>	7,0	9,0	8,0	8,0	10,0
2	FeSO <sub>4</sub>	1,0	1,5	1,5	0,5	2,0
3	CuSO <sub>4</sub>	0,3	0,5	0,4	0,4	0,2
4	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,0	1,5	3,2	3,2	3,0
5	Na <sub>2</sub> S	1,0	1,5	-	1,0	1,2
6	NiSO <sub>4</sub>	0,3	0,5	0,3	0,4	0,3
7	рН	4,0	5,0	5,0	4,5	5,0
8	Катодна щільність струму, мА/см <sup>2</sup>	1,5	3,5	3,5	3,0	5,0

Випробування проводили у лабораторних умовах, наближених до виробничих. Критерієм оцінки ефективності способу були значення розрядної ємності одержаного активного матеріалу після 1-го та 25-30-го розрядно-зарядних циклів в мА·год./г, що віднесено до маси матеріалу, а також стабільність розчину при електролізі, якість за зовнішнім виглядом стану поверхні і компактності електролітичних осадів.

Для електролізу застосовують термостатовану скляну копірку ємністю 200см<sup>3</sup>. Параметри електролізу та склад розчинів відповідають наведеним прикладам з урахуванням конкретної технологічної схеми виконання. Осади одержують у вигляді компактного покриття на поверхні матеріалу основи. Встановлення питомих електрохімічних характеристик матеріалів здійснюють в макетах літєвих ХДС з полімерним та рідинним електролітами гальваностатичним розрядно-зарядним циклуванням на випробувальному стенді з комп'ютерним керуванням. Склад рідинного електроліту: ЕК (етиленкарбонат, Merck), ДМК (діметилкарбонат, Merck) в об'ємному співвідношенні 1:3, 1М LiClO<sub>4</sub> (Іодобром, Україна); склад полімерного електроліту: (PVdF-CTFE-31508 Solvay), 0,5М LiClO<sub>4</sub>, ПК (пропіленкарбонат, Ангарський завод хіміреактивів).

Фазовий аналіз осадів здійснюють на установці ДРОН-2 у Со К<sub>α</sub>-випромінюванні.

Результати випробувань наведено в таблиці 2 для усереднених параметрів електролізу та складу розчинів. Додатково вони ілюстровані на Фіг. 1-6.

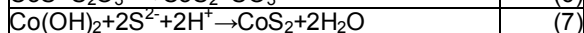
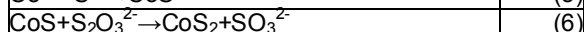
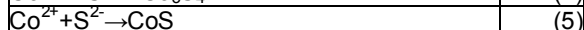
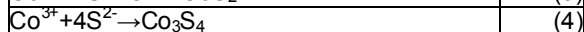
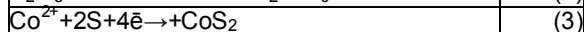
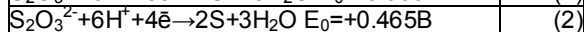
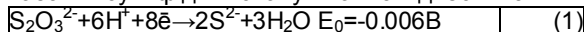
Таблиця 2

Приклад	Зовнішній вигляд осадів після електролізу	Стан розчину після 8 год електролізу	Розрядна ємність, (мА·год)/г	
			цикл	
			1-й	30-й
1	Однорідний, матово-гладкий, сріблястий з ділянками темно-сірого	Прозорий	500-550	300-350
2	«	«	480-550	250-300
3	Матовий з сріблястим та чорними включеннями	Слабке змутнення	500-550	200-220
4	Однорідний матовий, темnobрудний	Прозорий	480-500	180-220
5	Чорний сажоподібний	Слабке змутнення	550-650	180-200

Результати випробувань показують, що найбільш задовільні за якістю та електрохімічними характеристиками є осадки, наведені в прикладах 1,2. Приклади наведені для компактних безбаластових електродів. Але вони аналогічні при одержанні дисперсних сульфідних матеріалів, що застосовують в композитних катодах з домішками електропровідного та сполучного матеріалів. До переваг способу слід віднести порівняну простоту та технологічність запропонованої схеми одержання активного матеріалу, а також схильність синтезованих сульфідних сполук до багаторазового циклування в макеті літєвого ХДС в звичайному температурному режимі із збереженням стійкої та високої розрядної ємності.

Позитивний ефект, досягнутий у запропонованому способі, можна пояснити створенням електролітичного кобальт-сульфідного матеріалу, що являє собою багатофазову систему, компоненти якої з ненасиченими хімічними зв'язками взаємопов'язані. В її склад входять сульфід кобальту, включення халькогенідів міді, сульфід заліза, а також супутні домішки сірки,  $\text{Co}(\text{OH})_2$ . Їх сумісне електролітичне осадження сприяє створенню специфічного міжмолекулярного зв'язку між ними, що забезпечує підвищену електрохімічну активність одержаного матеріалу. Стимулюючим фактором створення на катоді вказаних сульфідних сполук кобальту є домішка  $\text{Na}_2\text{S}$ , яка сприяє підвищенню концентрації сульфід-іонів у прикатодному шарі розчину.

До можливих катодних реакцій створення кобальт-сульфідних сполук можна віднести такі:



Рентгенофазовий аналіз зразків осадів, одержаних за різних умов синтезу та термообробки (Фіг.1 - з термообробкою при 250°C на протязі 7 год.), (Фіг.2 - без термообробки) на алюмінії, показує, що електролітичні матеріали

являють собою багатофазову систему, у складі яких виявляються як означені компоненти, так і ряд інших.

На Фіг.3 подано зміну розряд-зарядного профілю макету ХДС з електролітичним сульфідним матеріалом, масою 5,8 мг/см<sup>2</sup> у катоді, одержаним за умов прикладу 3 (таблиця 1) та витриманим при 250°C на протязі 7 год. Макети з полімерним електролітом на основі сополімеру вініліденфториду циклюють при щільності струму:  $I_{\text{розр}} = 0.05 \text{ мА/см}^2$ ,  $I_{\text{заряд}} = 0.03 \text{ мА/см}^2$ .

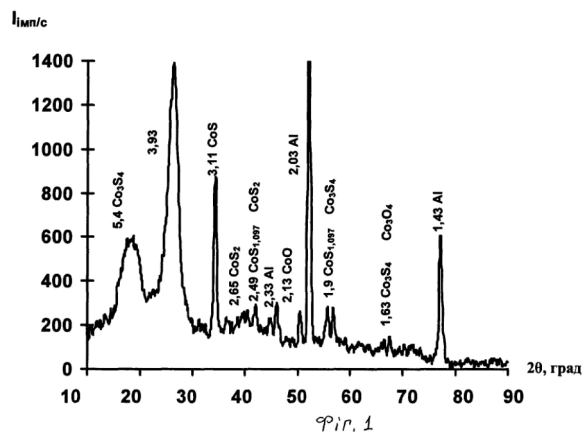
На Фіг.4 представлено залежність розрядної ємності від числа циклів для катодного матеріалу з розрядними характеристиками Фіг.3.

На Фіг.5 наведено розряд-зарядні характеристики макету з сульфідним матеріалом масою 2 мг/см<sup>2</sup>, синтезованим за прикладом 2 (Таблиця 1), для 10-го та 15-го циклів, що циклюють за умов Фіг.3.

На Фіг.6 подано розрядно-зарядні характеристики макету з рідинним електролітом, в катодах якого електролітична суміш сульфідів, яку одержано за прикладом 1 (Таблиця 1). Щільність струму, як на Фіг.3.

Запропонований спосіб простий у виконанні, легко керований, не потребує дефіцитних матеріалів та суттєвих виробничих витрат для реалізації. У практичному аспекті спосіб може бути реалізований в будь-яких електрохімічних виробництвах.

Спосіб пройшов лабораторні та напівпромислові випробування з позитивними результатами і може бути запропонований для практичного застосування у промисловому виробництві.



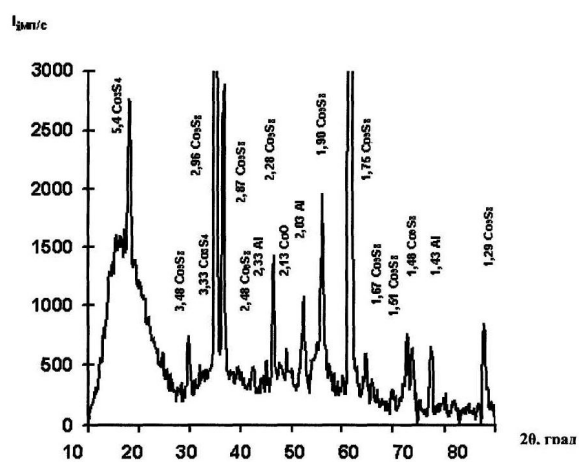


Fig. 2

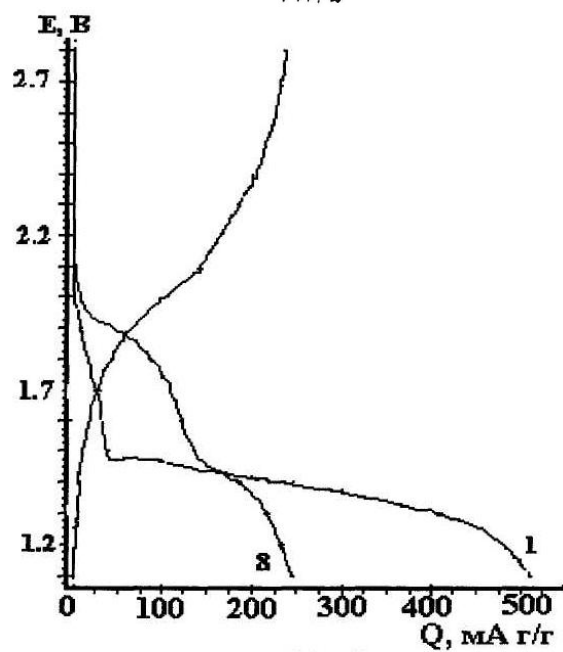


Fig. 3

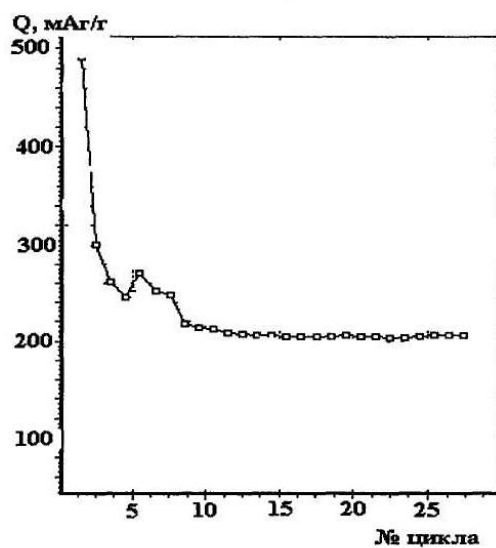


Fig. 4

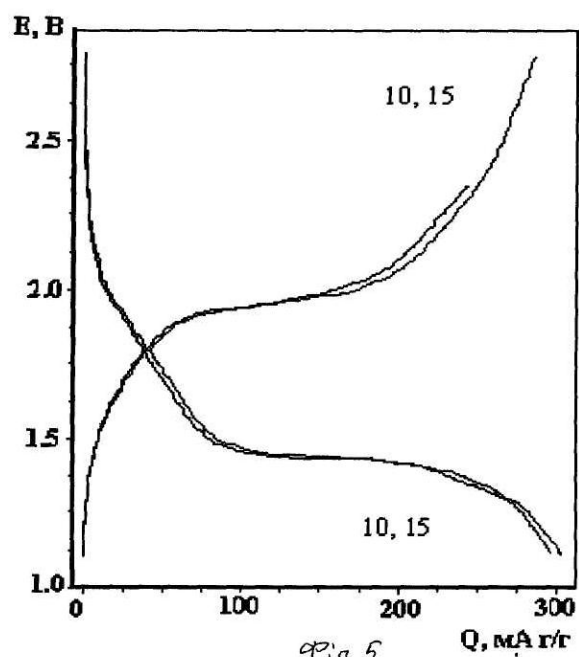


Fig. 5

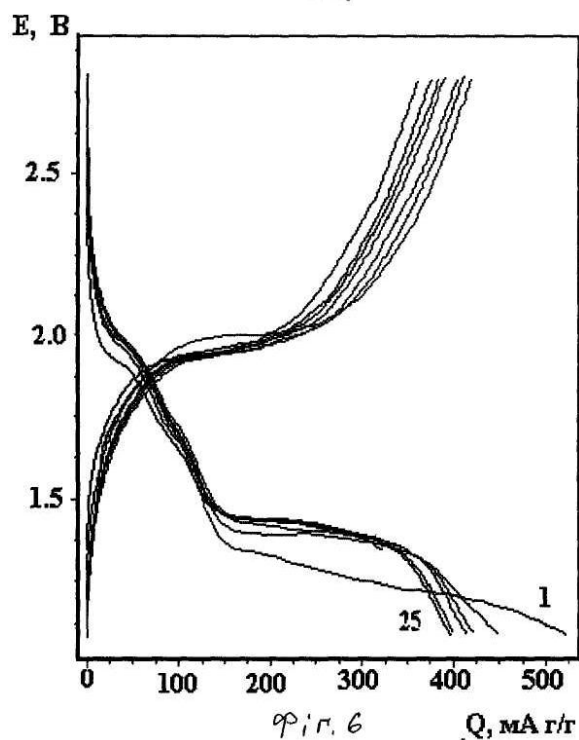


Fig. 6