



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2016 00434**

(22) Data de depozit: **15/06/2016**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/10/2020** BOPI nr. **10/2020**

(41) Data publicării cererii:
30/01/2017 BOPI nr. **1/2017**

(73) Titular:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
TEHNOLOGII CRIOGENICE ȘI IZOTOPICE,
STR.UZINEI NR.4, O.P.RĂURENI C.P.7,
RÂMNICU VÂLCEA, VL, RO**

(72) Inventatori:
• **BUGA MIHAELA RAMONA,
CALEA LUI TRAIAN NR. 56, BL. S33/2,
SC. A, AP. 5, RÂMNICU VÂLCEA, VL, RO;**
• **BĂLAN OVIDIU MIHAI, DR. HACMAN
NR. 32, BL. 80, SC. B, AP. 3,
RÂMNICU VÂLCEA, VL, RO;**
• **ENACHE STANICA, STR. FORJEI NR. 4,
BL. 26, AP. 2, BRAȘOV, BV, RO;**
• **BUBULINCA CONSTANTIN,
STR. LUCEAFĂRULUI NR. 6, BL. A2, SC. B,
AP. 18, RÂMNICU VÂLCEA, VL, RO;**
• **BADEA SILVIU LAURENȚIU,
STR. FUNDĂTURA CARPAȚI NR. 10,
ROȘIORI DE VEDE, TR, RO;**

• **CHITU ALIN-MUGUREL,
STR. OSTROVENI NR. 1, BL. A23, SC. D,
AP. 18, RÂMNICU VÂLCEA, VL, RO;**
• **VARLAM MIHAI, STR. VASILE
OLĂNESCU NR. 14, BL. C10, SC.B, ET.1,
AP.13, RÂMNICU VÂLCEA, VL, RO;**
• **STANCIU VASILE,
STR.CALEA LUI TRAIAN NR.135, BL.N2,
SC.A, ET.3, AP.9, RÂMNICU VÂLCEA, VL,
RO;**
• **ȘTEFĂNESCU IOAN,
BD.NICOLAE BĂLCESCU NR.4,
RÂMNICU VÂLCEA, VL, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
**DO KYUNG KIM, Ș.A., "SPINEL LiMnO
NANORODS AL LITHIUM ION BATTERY
CATHODES", NANO LETTERS, VOL. 8
(11), PP. 3948-3952, 2008; HYUN-WOOK
LEE, Ș.A., "ULTRATHIN SPINEL LiMn₂O₄
NANOWIRES AS HIGH POWER CATHODE
MATERIALS FOR LI-ION BATTERIES"
NANO LETTERS, VOL. 8 (10),
PP. 3852-3856, 2010; CN 102569729**

(54) **PROCEDEU DE OBȚINERE A ELECTROZILOR BATERIILOR
DE TIP LI-ION CU DENSITATE ENERGETICĂ RIDICATĂ**



RO 131664 B1

1 Ultimele decenii au adus o schimbare majoră în modul în care comunitatea științifică
și opinia publică privesc viitorul sectorului energetic, principala provocare fiind tranziția către
3 o structură energetică "curată". Pe plan mondial există o reală efervescentă referitoare la
revoluționarea sistemului energetic [Julien, C, Mauger, A., Vijh, A., Zaghbi, K., *Lithium*
5 *batteries: Science and technology*, Springer International Publishing Switzerland, 2016], iar pe măsură ce societatea devine din ce în ce mai dependentă de electricitate,
7 dezvoltarea unor sisteme capabile să stocheze în mod direct sau indirect, reprezintă o
problemă crucială pentru secolul al XXI-lea. În acest context, din ce în ce mai globalizat, ne
9 confruntăm cu necesitatea integrării în sistemele energetice a unei cantități foarte mari de
energie produsă din surse impredictibile și cu caracter variabil, reflectat în funcționarea
11 sistemului energetic prin perturbații și deteriorarea calității energiei. Astfel, stocarea energiei
produse în condițiile unei "amprente de carbon" scăzute, reprezintă o modalitate sigură de
13 integrare a energiei provenite din surse regenerabile la scară largă și, de asemenea, permite
acoperirea cererii de energie în orice moment, generând astfel un management energetic
15 eficient. În ceea ce privește tehnologiile de stocare a energiei, câteva dintre acestea sunt
cunoscute și dezvoltate sub diferite forme, de la scară de laborator până la maturitatea
17 comercială [Julien, C, Mauger, A., Vijh, A., Zaghbi, K., *Lithium batteries: Science and*
technology, Springer International Publishing Switzerland, 2016].

19 Dintre acestea, tehnologia dominantă pe piață este reprezentată de bateriile
reîncărcabile, de tip Li-ion. Concepute pentru prima dată în Japonia și introduse pe piață în
21 anul 1991, bateriile Li-ion au cunoscut o dezvoltare în ritm accelerat în ultimii ani, surclasând
celelalte tehnologii (Pb-Acid, Ni-Cd și Ni-MH). Tehnologia bateriilor Li-ion reîncărcabile a
23 cunoscut o creștere impresionantă în ultimii ani reprezentând obiectivul multor cercetări
importante cu scopul de a obține un dispozitiv capabil să răspundă cerințelor clienților.

25 Compromisul privind costul de producție și performanțele bateriilor de tip Li-ion,
cuantificate prin parametrii cum ar fi tensiune mare de funcționare (3,6...4,25 V), de
27 aproximativ trei ori mai mare decât în cazul Ni-Cd și Ni-MH; densitate mare de energie;
greutate mai mică pentru aceeași valoare a capacității stocate comparativ cu celelalte tipuri
29 de baterii; lipsa efectului de memorie; siguranța și fiabilitate pentru mii de cicluri rapide de
încărcare - descărcare și durata mare de viață, se dorește ca până în 2025 această
31 tehnologie să atingă o durată de viață de 15 ani; nu necesită mentenanță, celulele fiind
etanșe; domeniu de temperatură destul de larg (-30...+65°C), continuă a fi o provocare și în
33 ziua de azi în domeniul cercetării cu scopul de a obține un dispozitiv capabil să răspundă
cerințelor clienților [Julien, C, Mauger, A., Vijh, A., Zaghbi, K., *Lithium batteries: Science*
35 *and technology*, Springer International Publishing Switzerland, 2016].

37 În ciuda tuturor avantajelor semnificative pe care bateriile Li-ion le prezintă, legate
de aspectele de mediu, modularitate, versatilitate și independență de localizare, există totuși
anumite limitări ce împiedică pentru moment expansiunea lor către alte domenii de utilizare
39 [Zhang, T., Li, D., Tao, Z., Chen, J., *Understanding electrode materials of rechargeable*
lithium batteries via DEFT calculations Review, Progress în Natural Science: Materials
41 International 2013, 23(3), 256-272, Kucinskis, G., Bajars, G., Kleperis, J., *Graphene in*
lithium ion battery cathode materials: A review, Journal of Power Sources 2013, 240,
43 66-79, Scrosati, B., Garche, J., *Lithium batteries: Status, prospects and future Review*,
Journal of Power Sources 2010, 1985, 2419-2430, Dillon, S.J., Sun, K., *Microstructural*
45 *design considerations for Li-ion battery systems*, Current Opinion în Solid State and
Materials Science 2012, 16, 153-162].

RO 131664 B1

Costul de producție al bateriilor ce folosesc tehnologie litium-ion [Diouf, B., Pode, R., *Potential of lithium-ion batteries in renewable energy Review, Renewable Energy* 2015, 76, 375-380], cu până la 40% mai mare decât în cazul soluțiilor de stocare electrochimică clasice, reprezintă în sine un obstacol ce trebuie depășit în drumul către o mai largă penetrare a pieței. Un alt dezavantaj este reprezentat de fragilitatea acestui tip de baterii și de faptul că necesită un circuit de protecție ce menține funcționarea lor în limite de siguranță. Aceste circuite limitează tensiunea de vârf a fiecărei celule în timpul perioadei de încărcare și previne scăderea tensiunii sub o anumită limită în timpul perioadei de descărcare. Îmbătrânirea, reprezintă un serios punct de îngrijorare în ceea ce privește bateriile litium-ion. Studiile arată o deteriorare semnificativă a capacității după aproximativ un an de folosire, indiferent de modul de folosire. Frecvent, acest tip de baterii cedează după aproximativ trei ani de folosire, iar singura modalitate de a preveni acest efect de îmbătrânire este stocarea într-un loc răcoros, la un grad de încărcare în jur de 40% [http://batteryuniversity.com/learn/article/isLithium_ion_the_ideal_battery, Last access: 07.05.2016]. Nivelul de siguranța oferit de bateriile litium-ion, precum și restricțiile ce pot apărea în cazul transportării unei cantități mari datorită normelor ce se aplică în cazul litiului reprezintă alta provocare în domeniu. O altă abordare, urgentă, constă în elucidarea tehnologică a interdependenței dintre electrolit și materialele electrozilor în raport cu controlul procesului de transfer de sarcină de la electrod către electrolit.

Din nefericire, un element cheie care limitează performanța bateriilor Li-ion este materialul activ din compoziția electrodului pozitiv (în acest caz catodul) [Nitta, N.; Wu, F.; Lee, J. T.; Yushin, G., *Li-ion battery materials: present and future, Materials Today* 2015, 18, (5), 252-264]. Începând cu 1980 și până în prezent s-au făcut eforturi continue pentru studiul compușilor pe bază de oxizi ai metalelor tranzitionale, cu accent pe acei compuși care cristalizează în structuri ce favorizează o mobilitate crescută a ionilor de Li⁺ pentru a transfera energie în timpul reacției redox. În general, materialele în straturi se utilizează ca și catozi pentru sisteme de înaltă energie, în timp ce oxizii de tip spinel și olivinele sunt utilizate pentru sisteme de baterii Li-ion de putere înaltă datorită costului scăzut și a timpului mare de viață.

Toate materialele utilizate ca material activ de catod trebuie să îndeplinească anumite proprietăți specifice: stabilitate chimică, capacitate mare, viteză de încărcare acceptabilă, toxicitate redusă, costuri reduse și siguranță în utilizare. Totuși, toate materialele active utilizate ca material de catod ating capacități teoretice specifice ≥ 140 mAh/g și potențiale $\geq 3,4$ V vs. Li⁰/Li⁺. De exemplu, LiCoO₂ în straturi are o capacitate teoretică specifică de 274 mAh/g (140 mAh/g ca valoare experimentală de electrod), LiFePO₄ tip olivina prezintă o capacitate teoretică specifică de 170 mAh/g (160 mAh/g ca valoare experimentală de electrod), iar LiMn₂O₄ tip spinel o capacitate teoretică specifică de 148 mAh/g (120 mAh/g ca valoare experimentală de electrod). Cele trei tipuri de materiale active mai sus menționate pentru catod reprezintă trei tipuri de structuri 2-D LiCoO₂ (în straturi), 3D LiMn₂O₄ (spinel) și 1-D LiFePO₄ (olivina) (schema 1) [Julien, C; Mauger, A.; Zaghbi, K.; Groult, H., *Comparative Issues of Cathode Materials for Li-ion Batteries, Inorganics* 2014,2, (1), 132].

Tipul de structură cristalină influențează mecanismul de difuzie al ionilor de Li⁺ asemenea energiei de activare care guvernează transportul ionilor de Li⁺ în interiorul materialului de electrod și capacitatea de stocare.

RO 131664 B1

1 Ca material activ de catod în bateriile L-ion, LiMn_2O_4 a fost testat exploratoriu pe plan
2 mondial încercându-se optimizarea utilizării acestui compus ca material de catod. LiMn_2O_4
3 (numit și LMO) este o structura spinel de tipul $\text{A}[\text{B}_2]\text{O}_4$ care cristalizează în grupul spațial
4 $\text{Fd}3\text{m}$ cu parametrul rețelei cubice $a = 8,239 \text{ \AA}$ [Ohzuku, T.; Kitagawa, M.; Hirai, T.,
5 ***Electrochemistry of manganese-dioxide în lithium nonaqueous cell.3. X-ray***
6 ***diffractional study on the reduction of spinel-related manganese-dioxide, J.***
7 ***Electrochem. Soc. 1990,137, (3), 769-775*]. În structura cubică de spinel a LiMn_2O_4 , cationii**
8 **de Mn și Li, ocupă pozițiile 16d și respectiv 8a, în timp ce ionii de oxigen sunt localizați în**
9 **pozițiile 32e formând o sub-rețea cristalină de tip cubic super - împachetat. Jumătate din**
10 **spațiile octaedrice interstițiale sunt ocupate de către ionii de Mn, formează o structură**
11 **tridimensională delimitată de muchii de partajare ale octaedrilor MnO_6 [Thackeray, M. M.;**
12 **David, W. I. F.; Bruce, P. G.; Goodenough, J. B., *Lithium insertion into manganese***
13 ***spinels, Materials Research Bulletin 1983,18, (4), 461-472*].**

14 În această structură, ionii de Li^+ , ocupă pozițiile tetraedrice, care împart fețele
15 comune cu 4 poziții tetraedrice goale în poziția 16c. Această structură cristalină asigură o
16 rețea tridimensională cu căile de transport 16c-8a-16c, prin care difuzează ionii de Li^+ în
17 timpul reacțiilor de inserție - dezinserție [Thackeray, M. M.; Johnson, P. J.; de Picciotto,
18 L. A.; Bruce, P. G.; Goodenough, J. B., *Electrochemical extraction of lithium from*
19 *LiMn_2O_4 , Materials Research Bulletin 1984, 19, (2), 179-187, David, L, Wood III, Jianlin,*
20 *Li, Claus Daniel, *Pospects for reducing the processing cost of lithium ion batteries,**
21 *Journal of power Sources 2015, 275, 234-242*]. Cu toate acestea, prezența golurilor de
22 oxigen în structura cristalină a LiMn_2O_4 nu este însă elucidată pe deplin. Propus spre a
23 înlocui LiCoO_2 ca material activ de catod, LiMn_2O_4 prezintă următoarelor avantaje: cost
24 scăzut ca urmare a abundenței naturale mari a Mn în scoarța terestră, în comparație cu Co și
25 Ni; toxicitate redusă; potențial ridicat (4,2 V).

26 Cu toate acestea, LMO prezintă și dezavantaje, dintre care primele două sunt majore:
27 este dificil de preparat în probe (loturi) de bună calitate; spinelul LMO suferă distorsiuni de
28 tip Jahn-Teller (JT) [Julien, C, Mauger, A., Vijh, A., Zaghbi, K., *Lithium batteries: Science*
29 *and technology, Springer International Publishing Switzerland, 2016*] și în acest sens
30 s-a observat formarea unui strat tetragonal de $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ la suprafața particulelor de LMO,
31 datorită condițiilor locale de descărcare; LMO se transformă într-o fază tetragonală, ulterior
32 inserție de mai mult de un atom de Li per atom de Mn. În acest sens, efectul Jahn-Teller (JT)
33 menționat anterior poate fi descris ca distorsiunea moleculelor și ionilor care sunt asociați
34 cu anumite configurații electronice (exemplu: orbitali d, e etc). Acest efect este mai des
35 întâlnit în complexii octaedrici ai metalelor tranziționale, cazul compusului LiMn_2O_4 , și a fost
36 pus în evidență prin studii spectroscopice. Principala problemă asociată cu acest efect este
37 creșterea mare în volum asociată cu această modificare structurală (octaedru-tetraedru), în
38 timp ce ambele faze co-există.

39 Limitarea curbelor de încărcare - descărcare doar la platoul de 4V reduce dar nu și
40 elimină distorsiunile structurale mai sus menționate, cu prețul limitării capacității teoretice
41 specifice la valoarea de 140 mAh/g. Continua încărcare și descărcare a bateriilor reîncăr-
42 cabile duce în mod invariabil la scăderea performanțelor ce survine ca urmare a modificărilor
43 ireversibile în structura, morfologia și compoziția materialelor, a cărui natură și mecanism
44 nu sunt clar definite încă.

45 Grosimea catodului, în prezent limitează capacitatea specifică și densitatea de ener-
46 gie a celulei. Capacitatea specifică a materialului activ din bateriile Li-ion este relativ ridicată,
47 însă, în același timp, densitatea de energie a celulei este limitată datorită materialelor ce intră

RO 131664 B1

în componența celulei (foliile colectoare de curent, separatorul, electrolitul, aditivii utilizați) [14]. O posibilitate de a aborda această limitare constă în modificarea gradului de încărcare cu material activ, menținând totodată un echilibru între gradul de încărcare cu material activ pentru catod și gradul de încărcare cu material conductor pentru anod.

Principalul obiectiv al acestui brevet îl reprezintă realizarea unui tip de catozi pe bază de litiu oxid de mangan (LiMn_2O_4 -LMO), pentru celulele Li-ion cu echivalentul unei încărcări specifice în proporție bine definită. Astfel, este prezentată procedura de realizare a catozilor pe bază de LMO pentru celulele Li-ion cu densitate energetică corespunzătoare tipului de material activ și încărcării specifice și rezultatele obținute. În acest sens, au fost realizate câteva serii de electrozi, caracterizate și integrate în celule cilindrice de tip 18650 - Li-ion, unice în România.

Prima parte constă în elaborarea rețetei privind prepararea amestecurilor destinate obținerii de catozi LMO cu aplicații în celule de tip Li-ion, folosind protocolul de lucru privind implementarea tehnologiei de obținere a electrozilor și integrare a acestora în celule reale, de tip Li-ion. Pentru prepararea acestor electrozi s-au dezvoltat noi rețete pornind de la rețetele din literatura de specialitate.

Electrozii sunt obținuți folosind procese similare și echipamente identice, utilizând un protocol de lucru bine stabilit. În acest sens, materialele ce intră în componența celulei Li-ion, precum materialul activ, materialul conductor, lianții, solvenții, separatorul, colectorii de curent, foliile suport, sunt purificate și caracterizate înainte de utilizare, folosind diferite tehnici de caracterizare (analiza SEM, analiza TGA-DSC, FTIR-ATR, spectroscopie RAMAN, difracție de raze X).

Prima etapă din cadrul procedurii constă în procesul de obținere al catozilor pe bază de LMO (material activ), material conductor suport (acetylene black - AB) și liant (polifluorura de viniliden - PVdF) în solvent organic - N-metilpirolidona - NMP. Procedul de obținere a electrozilor pentru celulele cilindrice - 18650 Li-ion, constă într-o primă fază în amestecarea materialului activ - litiu oxid de mangan și materialului conductor - negru de fum din acetilenă, în raport 90:5% în greutate, sub formă de pulberi, cu ajutorul unității de amestecare (10 min, 50 rpm, sub vid, la temperatura camerei). Această etapă duce la omogenizarea amestecului, minimizarea timpului de amestecare și implicit reduce cantitatea de solvent - N-metilpirolidona ce se evaporă în timpul procesului de amestecare. Se dizolvă 5% în greutate polifluorura de viniliden în N-metilpirolidona timp de 1 h, la 320 rpm, sub vid, la temperatura camerei. Se adaugă amestecul de pulberi litiu oxid de mangan - negru de fum din acetilena, în raport 90:5% în greutate, omogenizat în prealabil, și se amestecă în continuare timp de 2,5 h, la o viteză de dispersie de 500...2500 rpm - și viteză de agitare de 50...100 rpm, sub vid, la temperatura camerei. La sfârșit se adaugă o cantitate mică de acetonă, pentru a ajuta la depunerea uniformă și evaporarea solventului din amestec - N-metilpirolidona. Spre deosebire de alți solvenți, acetona prezintă cel mai mare index de evaporare, previne apariția crăpăturilor în timpul uscării (cu precădere în cazul sistemelor compacte de depunere prin transfer rolă/folie, cu dimensiune mică a zonei de uscare, sau cu o singură zonă de uscare/zona de uscare cu aer cald). De asemenea, acetona inhalată nu e cancerigenă sau mutagenă și nu prezintă efecte neurotoxice, spre deosebire de alcoolii care sunt mai polari însă prezintă toxicitate ridicată.

Pasta obținută (cu vâscozitatea de 5800 CPS), este depusă cu ajutorul sistemului compact de depunere, folosind tehnologia de transfer rolă/folie, folie de aluminiu cu grosimea de 0,015 mm, cu o viteză de 0,3 m/min. Temperatura de uscare cu aer cald din cuptor a fost stabilită la 180°C. Trebuie specificat faptul că a fost realizată operația de purificare și curățare a foliei de aluminiu înaintea procesului de depunere. Acesta este un aspect foarte

RO 131664 B1

1 important, neîntâlnit în literatura de specialitate, în vederea evitării contaminării electrozilor
cu oxizii sau resturile de solvent prezente pe suprafața foliei, fapt care ar conduce la
3 exfolierea rapidă a stratului depus sau la degradarea în scurt timp a electrodului.

În etapa de depunere, în vederea obținerii unei suprafețe uniforme, fără defecte,
5 parametrii de operare amintiți mai sus sunt cruciali.

S-a obținut o încărcare cu material activ a catodului de 5,29 g pe o suprafață activă
7 specifică de $\sim 700 \text{ cm}^2$, echivalentul unei încărcări specifice de $\sim 7,2 \text{ mg/cm}^2$, încărcare
diferită față de literatura de specialitate ($1,5 \dots 5 \text{ mg/cm}^2$).

9 Următorul pas constă în profilarea catozilor pentru celulele cilindrice de tip 18650.
Astfel, foliile depuse au fost supuse procesului de tăiere utilizând un echipament special de
11 mare precizie. Viteza de tăiere a fost stabilită la 200 mm/min, eliminând formarea cutelor pe
electrod ce pot influența negativ performanța celulei. Astfel s-au obținut catozi cu o lungime
13 de 70 cm și lățime de 54 cm. Rezultatele privind gradul de încărcare cu material activ și
suprafața catozilor conduce la concluzii importante privind activitățile de cercetare pe sisteme
15 similare, cu deosebirea utilizării unor catozi cu suprafețe mici ($2 \dots 20 \text{ cm}^2$), în timp ce celulele
cilindrice 18650 (cu suprafața catozilor de $30 \dots 700 \text{ cm}^2$) este slab documentată sau chiar
17 inexistentă. Motivul este simplu - rescalarea, deosebit de importantă în cercetarea din
industrie și design. Suprafețele mici sunt ușor de produs, iar rezultatele sunt reproductibile
19 (ca sisteme de depunere se folosesc în general extrudere sau sisteme de depunere straturi
subțiri doctor blade, în timp ce performanța electrozilor cu suprafețe mari, precum cele de
21 tip 18650 este greu de reprodus, deoarece implică apariția defectelor de suprafață.

Electrozii obținuți au fost supuși procesului de presare. În urma procesului de presare
23 (viteza de lucru de 10 m/min, forța de presare 2065 tone forța ($1,53 \text{ t/cm}^2$), temperatura de
 23°C), rezultând o grosime a electrozilor de 0,086 mm (față/verso), 0,043 mm/fiecare parte
25 depusă, obținându-se o reducere a porozității electrozilor cu $\sim 26\%$, permițând un bun contact
între particulele materialului activ și electrolit, suprafața activă ce favorizează reacțiile
27 electrochimice.

Pasul următor constă în atașarea colectorilor de curent pe electrozi, proces realizat
29 cu ajutorul aparatului ultrasonic de sudură (colectorii de curent din aluminiu, cu o lungime de
7 cm și o lățime de 0,4 cm). Condițiile pentru sudură sunt: timpul de pregătire 100 ms, timpul
31 de sudare de 300 ms, frecvență ultrasunete 40 KHz, puterea la durată relativă de conectare
maximum 800 W.

33 Deși literatura de specialitate abundă în sinteza de materiale pentru electrozi cu
aplicații în celulele Li-ion, integrarea acestor electrozi în celule cilindrice de tip 18650 este
35 inexistentă. Se practică caracterizarea electrozilor în celule electrochimice, sau celule Li-ion
reale de tip coin, cel mult pouch (dimensiuni mici ale electrozilor).

37 Pentru testarea acestor electrozi în celule reale Li-ion, 18650, am utilizat linia de
asamblare celule Li-ion din cadrul Departamentului ROM-EST ICSI Rm. Vâlcea, care este
39 unica la nivel național, și respecta standardele internaționale. În vederea integrării elec-
trozilor obținuți și caracterizați, în celule cilindrice de tip 18650, aceștia au fost supuși
41 procesului de roluire - proces de obținere a ansamblului catod-separator-anod, sub forma
unui sandwich cilindric, folosind un echipament special de roluire, semi-automat. Pentru
43 realizarea celulelor 18650 s-au utilizat anodi pe baza de grafit, realizați în cadrul depart-
amentului ROM-EST (cu o încărcare totală de $\sim 10,4 \text{ mg/cm}^2$; anodi cu o lungime de 74 cm
45 și lățime de 56 cm); separator (PP-PE-PP); carcasa și capacul sunt realizate din oțel A3
placat cu nichel, iar capacul prezintă garnitura din nylon. Pentru sudarea colectorilor de
47 curent pe capac, respectiv carcasa s-a folosit sistemul de sudură în puncte (pentru Al: 1700
A, 10,0 ms, pentru Cu placat cu Ni: 1500 A, 10,0 ms).

RO 131664 B1

Umplerea cu electrolit (5,5 mL 1,0 M LiPF_6 în EC/EMC = 50/50v/v) a celulei se realizează cu un sistem semi-automat, sub vacuum în Glove Box, urmată de sigilare cu un echipament special de sigilare, în Glove Box. 1
3

Electrozii obținuți și integrați în celule Li-ion 18650, au fost testați, iar evaluarea performanțelor celulelor asamblate este evidențiată cu ajutorul sistemului de testare baterii, pentru diferite moduri de încărcare/descărcare. 5

Caracterizarea prin difracție de raze X, XRD a precursorilor ce intra în componența electrozilor 7

Materialele ce intră în componența catodului au fost caracterizate prin difracție de raze X. Unghiurile de difracție cu valorile de $(2\theta) = 5...90^\circ$ au fost analizate în trepte de $0,0100^\circ$, cu o viteză de scanare de $1^\circ/\text{min}$. În cazul materialului de catod, s-a efectuat o rafinare de tip Rietveld [8] cu ajutorul softului PDF-2 pentru a calcula compoziția fazei, rezultatele conducând la spinelul cubic LMO cu constanta rețelei cristaline de 8,19829 Å, puțin diferită față de literatură, diferența fiind dată cel mai probabil de defectele structurale la nivel de LMO și dimensiunea mult mai mare a particulelor constituate (exemplu: de zeci de μm , din analiza SEM). De asemenea, au fost calculați indicii Miller pentru structura cristalină a LMO (schema 2). 9
11
13
15
17

Morfologia suprafețelor electrozilor

Caracterizarea morfologică a suprafeței electrozilor s-a realizat prin analiza SEM (Scanning Electron Microscopy) cuplată cu spectroscopie de raze X (EDX - energy dispersive X-ray spectroscopy). Începând cu o magnificație de 5000 x (schema 3, după presare) încep să se distingă materialele din componența electrozilor. S-a observat o depunere uniformă (explicația provine din diferența densității materialului folosit, pulberile folosite fiind mult mai fine); o distribuție omogenă a componentelor amestecului (Mn, O, F, C și Al), cu o grosime a stratului depus de aproximativ 0,058 mm, respectiv 0,043 mm (după presare). Referitor la distribuția elementelor pe suprafața catodului (schema 4, după presare), se poate remarca distribuția uniformă a elementelor predominante (mangan și oxigen) și dispunerea preponderent preferențială a elementelor adiționale (carbonice și liantul). Prezența litiului nu poate fi observată cu ajutorul acestui tip de analiză datorită nivelului foarte scăzut al spectrului energetic. Prezența carbonului este întâlnită mai ales în zona intersecție a particulelor de mangan și litiu, oxigenul este pretutindeni, însă, în concentrații mari se află în legătură cu manganul și litiul; apariția fluorului din imagine se datorează compoziției liantului și se găsește răspândit uniform în cantități mici; prezența aluminiului se datorează substratului și este distribuit uniform, iar manganul cum era de așteptat, este elementul predominant. 19
21
23
25
27
29
31
33

Testarea bateriilor Li-ion cu ajutorul modulului multicanal Solartron 35

În mod uzual, testele de duranță ale celulelor Li-ion se fac la aceleași valori ale curenților de încărcare și descărcare. În cazul de față, aceasta fiind și prima celulă Li-ion realizată în cadrul ROM-EST-ICSI Rm. Vâlcea, s-a preferat folosirea unui protocol de lucru diferit pentru a pune în evidență unele aspecte legate pe de o parte de eficiența coulombică la încărcare/descărcare și pe de altă parte simularea unor condiții arbitrare de utilizare a celulelor Li-ion în sensul că, în mod normal, o celulă Li-ion se încarcă la rețea pe o perioadă de 2...3 h, iar descărcarea se face în funcție de consumul utilizatorului (exemplu: de la o oră la câteva ore). 37
39
41
43

Pentru determinarea corectă a capacității de încărcare/descărcare, este urmat un protocol bine-definit, etapele de încărcare și descărcare fiind alternate cu perioade de relaxare a bateriei, pentru echilibrarea spațială a sarcini ionice (exemplu: Li^+) în anod/catod și la nivelul stratului dublu capacitiv, la interfața cu electrolitul. 45
47

RO 131664 B1

1 Încărcarea celulei este urmată de măsurătorile de impedanță și relaxare (timp de 1 h),
răstimp în care potențialul celulei scade exponențial până la valoarea 4,19 V.

3 Descărcarea celulei Li-ion se face în polarizare inversă, la o valoare a curentului
de - 52,1 mA, până la un potențial de 2,7 V, răstimp în care potențialul este monitorizat
5 continuu.

7 Astfel, s-a determinat capacitatea de încărcare, a cărei valoare este de 409 mAh (sau
valoarea specifică a capacității de încărcare de 77,17 mAh/g). Această valoare este
rezonabilă și comparabilă cu valorile usuale pentru celulele LMO comerciale
9 (exemplu: ~110 mAh/g), diferența fiind dată de defectele structurale la nivel de LMO și
dimensiunea mult mai mare a particulelor constituente (exemplu: de zeci de μm , din analiza
11 SEM) și de grosimea stratului depus.

13 Rezultatele obținute indică două aspecte legate de reversibilitatea celulelor Li-ion
obținute în cadrul laboratorului ROM-EST-ICSI Rm. Vâlcea. În primul rând, deși toate
încărcările sunt efectuate după un protocol identic însemnând că s-a aplicat un curent de
15 52,1 mA până la valoarea potențialului de 4,35 V urmată de încărcare în potențial constant
până valoarea curentului de încărcare scade sub 3% din 1,0 C (exemplu: 15 mA), palierul
17 în potențialul de încărcare se deplasează ireversibil la valori mai mari ale potențialului de
încărcare, cel mai probabil datorită formatării incomplete a interfeței electrod-electrolit (SEI-
19 surface-electrode interface). Pe de altă parte, este de așteptat ca istoria modului de des-
cărcare să influențeze capacitatea bateriei, atâta vreme cât procesele de litiere și de de-
21 litiere a electrozilor au un caracter cinetic, fiind asistate de mecanisme de difuzie prin
hopping și schimb de sarcină la interfața cu electrolitul. Pentru a avea o privire de ansamblu
23 asupra capacităților de descărcare a celulei studiate, în schema 5 sunt prezentate curbele
de descărcare la curenții de descărcare utilizați.

25 Conform invenției, s-a demonstrat că s-au obținut catozi pe bază de LMO cu
echivalentul unei încărcări specifice în proporție bine definită, peste gradul specificat de
27 încărcare cu material activ, rezultatele experimentale prezentate în acest brevet certificând
faptul că modificarea grosimii catodului conduce la rezultate comparabile, 77,17 mAh/g cu
29 valorile uzuale pentru bateriile LMO comerciale (exemplu: ~110 mAh/g), scăderea capacității
de stocare a energiei păstrându-se peste 86% din capacitatea inițială a celulei studiate chiar
31 după 100 cicluri. Celula prezintă eficiență coulombică bună (> 99,8%) și stabilitate termică în
intervalul ($20 \pm 65^\circ\text{C}$).

RO 131664 B1

Revendicare

	1
Procedeu de obținere a electrozilor pentru bateriile de tip Li-ion pe bază de litiu oxid de mangan, material conductor și liant prin amestecarea materiilor prime, caracterizat prin aceea că , cuprinde următoarele etape:	3 5
a. elaborarea unui amestec pentru obținerea electrozilor care constă din:	7
- obținerea unui prim amestec dintr-un material activ LiMn_2O_4 și a un material conductor suport, respectiv negru de fum din acetilenă într-un raport 90:5 prin amestecarea celor două materii prime sub formă de pulbere la temperatura camerei;	9
- obținerea unui al doilea amestec din liant, polifluorură de viniliden 5% în greutate în solvent organic N-metilpirolidonă, la temperatura camerei;	11
- amestecarea celor două amestecuri obținute în etapele anterioare după adăugare de acetonă până la obținerea unei viscozități de 5800 CPs;	13
b. depunerea amestecului obținut în etapa anterioară pe foliile colectoare de curent, aluminiu pentru catod și cupru pentru anod cu o grosime de 0,015 mm;	15
c. evaporarea solventului și uscarea electrozilor în cuptor la o temperatură de 180°C urmată de profilarea electrozilor prin presare și tăiere pentru a se obține electrozi cu o încărcare de material activ de 5,29 g pe suprafața activă specifică și o grosime totală de 0,086 mm.	17 19

(51) Int.Cl.

H01M 4/04 (2006.01),

H01M 4/505 (2010.01)

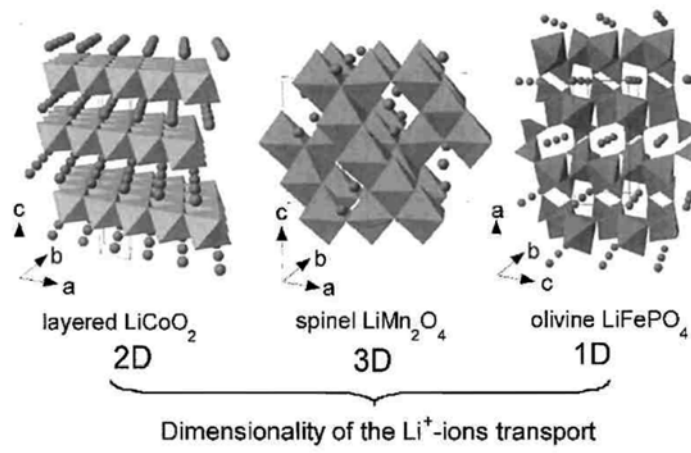


Fig. 1

(51) Int.Cl.

H01M 4/04 (2006.01),

H01M 4/505 (2010.01)

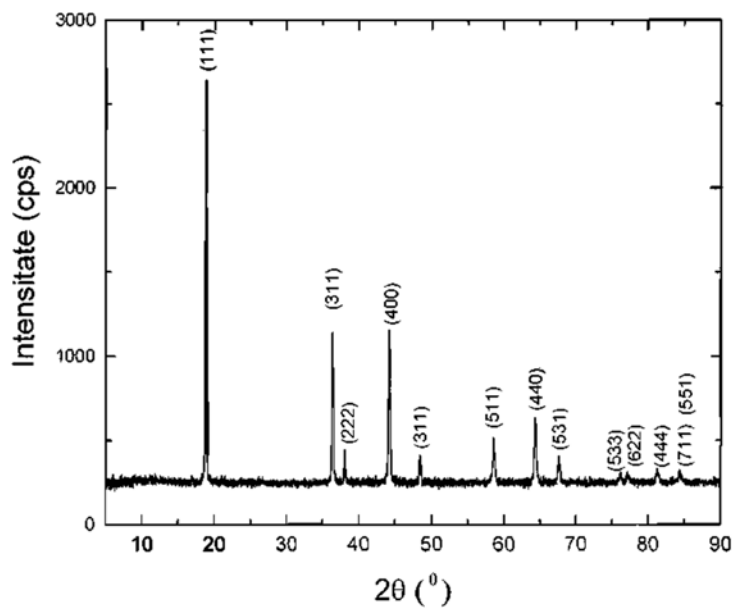
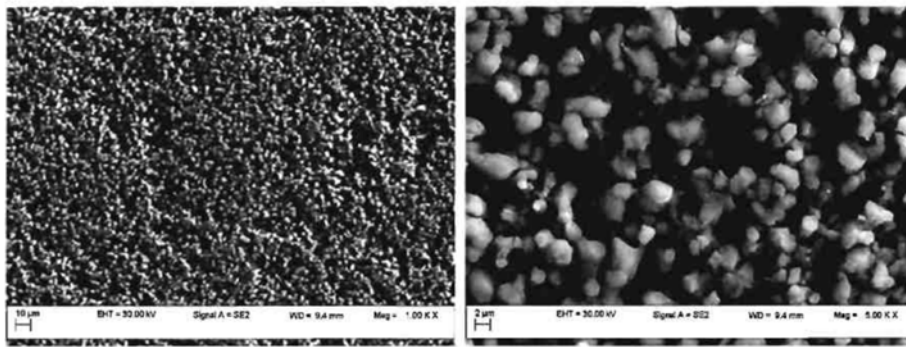


Fig. 2

(51) Int.Cl.

H01M 4/04 (2006.01),

H01M 4/505 (2010.01)



a)

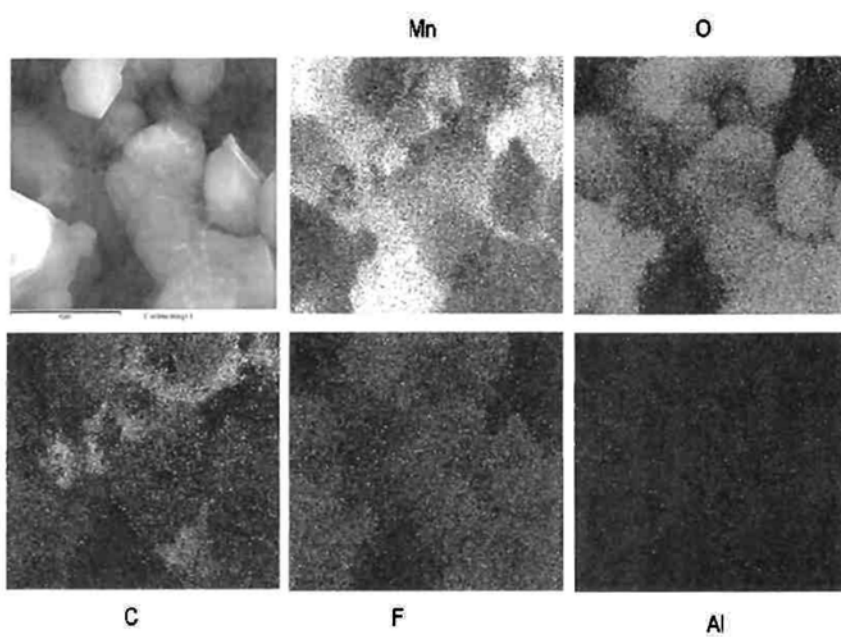
b)

Schema 3

(51) Int.Cl.

H01M 4/04 (2006.01),

H01M 4/505 (2010.01)

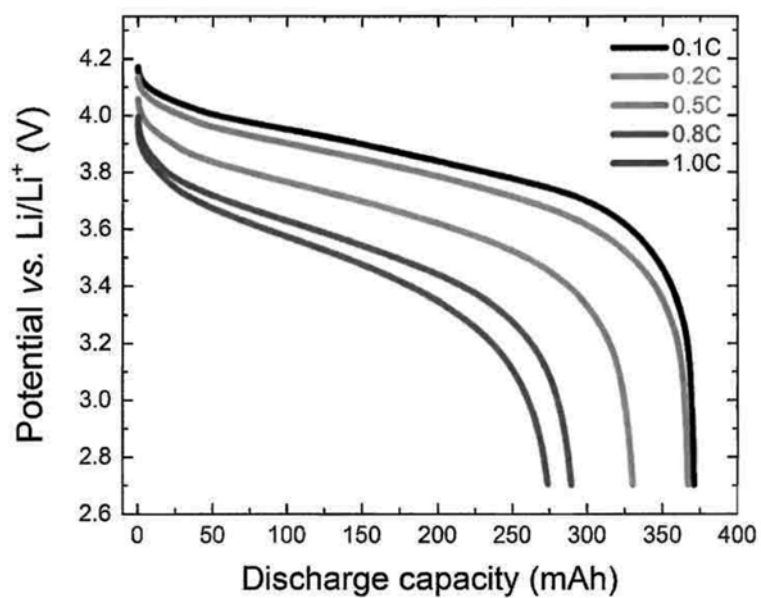


Schema 4

(51) Int.Cl.

H01M 4/04 (2006.01),

H01M 4/505 (2010.01)



Schema 5



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
sub comanda nr. 428/2020