



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

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

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

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

(71) Solicitant:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
TEHNOLOGII CRIOGENICE ȘI IZOTOPICE**
- ICSI RM.VÂLCEA, STR.UZINEI NR.4,
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. V.OLĂNESCU**
NR. 14, BL.C10, 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

(54) **TEHNOLOGIE DE REALIZARE A CATOZILOR BATERIILOR
DE TIP LI-ION CU DENSITATE ENERGETICĂ RIDICATĂ**

(57) Rezumat:

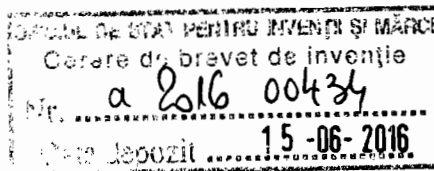
Invenția se referă la un procedeu de obținere a catozilor bateriilor de tip Li-ion cu densitate energetică ridicată. Procedeu conform invenției constă în prepararea amestecurilor pe bază de material activ litiu oxid de mangan, material conductiv suport acetylene blank și liant polifluorură de viniliden într-un raport în greutate de 90:5:5, în cazul catozilor, și material conductiv grafit, liant 1, de tip copolimer butadien-stiren, și liant 2, de tip carboximetilceluloză, într-un raport în greutate de

97,5:1,5:1, în cazul anozilor, depunerea amestecurilor obținute pe ambele părți ale foliei de aluminiu, respectiv, foliei de cupru, electrozii rezultați fiind tratați termic pentru obținerea unor suprafețe de stabile, uniforme și fără defecte, care, în final, sunt caracterizate din punct de vedere morfologic.

Revendicări: 2
Figuri: 5



TEHNOLOGIE DE REALIZARE A CATOZILOR BATERIILOR DE TIP LI-ION CU DENSITATE ENERGETICA RIDICATA



DESCRIERE

Ultimele decenii au adus o schimbare majora in modul in care comunitatea stiintifica si opinia publica privesc viitorul sectorului energetic, principala provocare fiind tranzitia catre o structura energetica "curata". Pe plan mondial exista o reala efervescenta referitoare la revolutionarea sistemului energetic [1], iar pe masura ce societatea devine din ce in ce mai dependenta de electricitate, dezvoltarea unor sisteme capabile sa stocheze in mod direct sau indirect, reprezinta o problema cruciala pentru secolul al XXI-lea. In acest context, din ce in ce mai globalizat, ne confruntam cu necesitatea integrarii in sistemele energetice a unei cantitati foarte mari de energie produsa din surse impredictibile si cu caracter variabil, reflectat in functionarea sistemului energetic prin perturbatii si deteriorarea calitatii energiei. Astfel, stocarea energiei produse in conditiile unei "amprente de carbon" scazute, reprezinta o modalitate sigura de integrare a energiei provenite din surse regenerabile la scara larga si, de asemenea, permite acoperirea cererii de energie in orice moment, generand astfel un management energetic eficient. In ceea ce priveste tehnologiile de stocare a energiei, cateva dintre acestea sunt cunoscute si dezvoltate sub diferite forme, de la scara de laborator pana la maturitatea comerciala [1].

Dintre acestea, tehnologia dominanta pe piata este reprezentata de bateriile reincarcabile, de tip Li-ion. Concepute pentru prima data in Japonia si introduse pe piata in anul 1991, bateriile Li-ion au cunoscut o dezvoltare in ritm accelerat in ultimii ani, surclasand celelalte tehnologii (Pb-Acid, Ni-Cd si Ni-MH). Tehnologia bateriilor Li-ion reincarcabile a cunoscut o crestere impresionanta in ultimii ani reprezentand obiectivul multor cercetari importante cu scopul de a obtine un dispozitiv capabil sa raspunda cerintelor clientilor.

Compromisul privind costul de productie si performantele bateriilor de tip Li-ion, cuantificate prin parametrii cum ar fi tensiune mare de functionare (3.6V – 4.25V), de aproximativ trei ori mai mare decat in cazul Ni-Cd si Ni-MH; densitate mare de energie; greutate mai mica pentru aceeasi valoare a capacitatii stocate comparativ cu celelalte tipuri de baterii; lipsa efectului de memorie; siguranta si fiabilitate pentru mii de cicluri rapide de incarcare - descarcare si durata mare de viata, se doreste ca pana in 2025 aceasta tehnologie sa atinga o durata de viata de 15 ani; nu necesita mentenanta, celulele fiind etanșe; domeniu de temperatura destul de larg (-30°C + 65°C), continua a fi o provocare si in ziua de azi in domeniul cercetarii cu scopul de a obtine un dispozitiv capabil sa raspunda cerintelor clientilor [1].

In ciuda tuturor avantajelor semnificative pe care bateriile Li-ion le prezinta, legate de aspectele de mediu, modularitate, versatilitate si independenta de localizare, exista totusi anumite limitari ce impiedica pentru moment expansiunea lor catre alte domenii de utilizare [2-5].

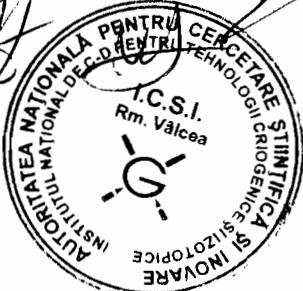
[Handwritten signatures and stamps]

Costul de productie al bateriilor ce folosesc tehnologie litiu-ion [6], cu pana la 40% mai mare decat in cazul solutiilor de stocare electrochimica clasice, reprezinta in sine un obstacol ce trebuie depasit in drumul catre o mai larga penetrare a pietei. Un alt dezavantaj este reprezentat de fragilitatea acestui tip de baterii si de faptul ca necesita un circuit de protectie ce mentine functionarea lor in limite de siguranta. Aceste circuite limiteaza tensiunea de varf a fiecărei celule in timpul perioadei de incarcare si previne scaderea tensiunii sub o anumita limita in timpul perioadei de descarcare. Imbatranirea, reprezinta un serios punct de ingrijorare in ceea ce priveste bateriile litiu-ion. Studiile arata o deteriorare semnificativa a capacitatii dupa aproximativ un an de folosire, indiferent de modul de folosire. Frecvent, acest tip de baterii cedeaza dupa aproximativ trei ani de folosire, iar singura modalitate de a preveni acest efect de imbatranire este stocarea intr-un loc racoros, la un grad de incarcare in jur de 40% [7]. Nivelul de siguranta oferit de bateriile litiu-ion, precum si restrictiile ce pot aparea in cazul transportarii unei cantitati mari datorita normelor ce se aplica in cazul litiului reprezinta alta provocare in domeniu. O alta abordare, urgenta, consta in elucidarea tehnologica a interdependentei dintre electrolit si materialele electrozilor in raport cu controlul procesului de transfer de sarcina de la electrod catre electrolit.

Din nefericire, un element cheie care limiteaza performanta bateriilor Li-ion este materialul activ din compozitia electrodului pozitiv (in acest caz catodul) [8]. Incepand cu 1980 si pana in prezent s-au facut eforturi continue pentru studiul compusilor pe baza de oxizi ai metalelor tranzitionale, cu accent pe acei compusi care cristalizeaza in structuri ce favorizeaza o mobilitate crescuta a ionilor de Li^+ pentru a transfera energie in timpul reactiei redox. In general, materialele in straturi se utilizeaza ca si catozi pentru sisteme de inalta energie, in timp ce oxizii de tip *spinel* si *olivinele* sunt utilizate pentru sisteme de baterii Li-ion de putere inalta datorita costului scazut si a timpului mare de viata.

Toate materialele utilizate ca material activ de catod trebuie sa indeplineasca anumite proprietati specifice: stabilitate chimica, capacitate mare, viteza de incarcare acceptabila, toxicitate redusa, costuri reduse si siguranta in utilizare. Totusi, toate materialele active utilizate ca material de catod ating capacitati teoretice specifice ≥ 140 mAh/g si potentiale ≥ 3.4 V vs. Li^0/Li^+ . De exemplu, $LiCoO_2$ in straturi are o capacitate teoretica specifica de 274 mAh/g (140 mAh/g ca valoare experimentală de electrod), $LiFePO_4$ tip *olivina* prezinta o capacitate teoretica specifica de 170 mAh/g (160 mAh/g ca valoare experimentală de electrod), iar $LiMn_2O_4$ tip *spinel* o capacitate teoretica specifica de 148 mAh/g (120 mAh/g ca valoare experimentală de electrod). Cele trei tipuri de materiale active mai sus mentionate pentru catod reprezinta trei tipuri de structuri 2-D $LiCoO_2$ (in straturi), 3D $LiMn_2O_4$ (*spinel*) si 1-D $LiFePO_4$ (*olivina*) (Schema 1) [9].

Ampraga B Bodeu Subat



Tipul de structura cristalina influenteaza mecanismul de difuzie al ionilor de Li^+ asemenea energiei de activare care guverneaza transportul ionilor de Li^+ in interiorul materialului de electrod si capacitatea de stocare.

Ca material activ de catod in bateriile L-ion, LiMn_2O_4 a fost testat exploratoriu pe plan mondial incercandu-se optimizarea utilizarii acestui compus ca material de catod. LiMn_2O_4 (numit si LMO) este o structura *spinel* de tipul $\text{A}[\text{B}_2]\text{O}_4$ care cristalizeaza in grupul spatial $\text{Fd}3\text{m}$ cu parametrul retelei cubice $a = 8.239\text{\AA}$ [10]. In structura cubica de spinel a LiMn_2O_4 , cationii de Mn si Li, ocupa pozitiile 16d si respectiv 8a, in timp ce ionii de oxigen sunt localizati in pozitiile 32e formand o sub-retea cristalina de tip cubic super – impachetat. Jumatate din spatiile octaedrice interstitionale sunt ocupate de catre ionii de Mn formeaza o structura tridimensionala delimitata de muchii de partajare ale octaedrilor MnO_6 [11].

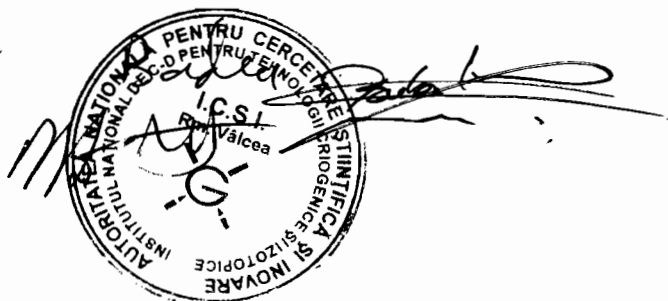
In aceasta structura, ionii de Li^+ , ocupa pozitiile tetraedrice, care impart fetele comune cu 4 pozitii tetraedrice goale in pozitia 16c. Aceasta structura cristalina asigura o retea tridimensionala cu caile de transport 16c-8a-16c, prin care difuzeaza ionii de Li^+ in timpul reactiilor de insertie – dezinsertie [12,13]. Cu toate acestea, prezenta golurile de oxigen in structura cristalina a LiMn_2O_4 nu este insa elucidata pe deplin. Propus spre a inlocui LiCoO_2 ca material activ de catod, LiMn_2O_4 prezinta urmatoarelor avantaje: cost scazut ca urmare a abundenței naturale mari a Mn in scoarta teresta, in comparatie cu Co si Ni; toxicitate redusa; tensiune electromotoare ridicata (4.2 V).

Cu toate acestea, LMO prezinta si dezavantaje, dintre care primele doua majore: este dificil de preparat in probe (loturi) de buna calitate; spinelul LMO sufera distorsiuni de tip Jahn–Teller (JT) [1], si in acest sens s-a observat formarea unui strat tetragonal de $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ la suprafata particulelor de LMO, datorita conditiilor locale de descarcare; LMO se transforma intr-o faza tetragonala, ulterior insertie de mai mult de un atom de Li per atom de Mn. In acest sens, efectul Jahn–Teller (JT) mentionat anterior poate fi descris ca distorsiunea moleculelor si ionilor care sunt asociati cu anumite configuratii electronice (ex. orbitali d, e etc.). Acest efect este mai des intalnit in complexii octaedrici ai metalelor tranzitionale, cazul compusului LiMn_2O_4 , si a fost pus in evidenta prin studii spectroscopice. Principala problema asociata cu acest efect este cresterea mare in volum asociata cu aceasta modificare structurala (octaedru-tetraedru), in timp ce ambele faze co-exista.

Limitarea curbelor de incarcare - descarcare doar la platoul de 4V reduce dar nu si elimina distorsiunile structurale mai sus mentionate, cu pretul limitarii capacitatii teoretice specifice la valoarea de 140 mAh/g. Continua incarcare si descarcare a bateriilor reincarcabile duce in mod invariabil la scaderea performantelor ce survine ca urmare a modificarilor ireversibile in structura, morfologia si compozitia materialelor, a carui natura si mecanism nu sunt clar definite inca.

Grosimea catodului, in prezent limiteaza capacitatea specifica si densitatea de energie a celulei. Capacitatea specifica a materialului activ din bateriile Li-ion este relativ ridicata, insa, in acelasi timp, densitatea de energie a celulei este limitata datorita materialelor ce intra in componenta celulei (foliile colectoare de curent, separatorul) [14]. O posibilitate de a aborda aceasta limitare consta in modificarea gradului de incarcare cu material activ, mentinand

Luiza Bogdan



[Handwritten signature]

15-06-2016

totodata un echilibru intre gradul de incarcare cu material activ pentru catod si gradul de incarcare cu material conductor pentru anod.

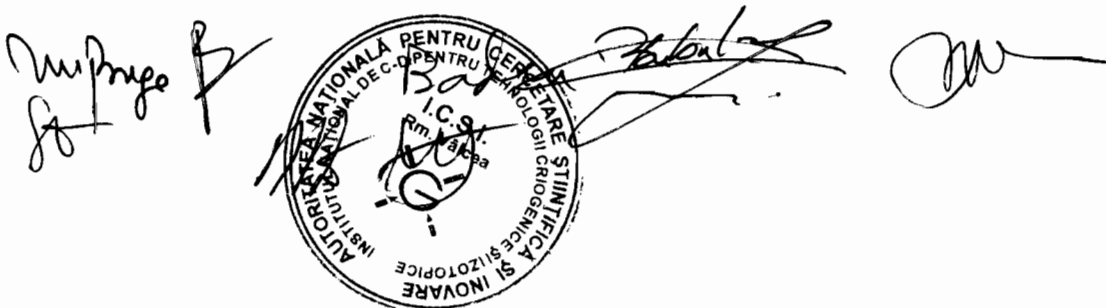
Pornind de la aceste considerente, principalul obiectiv al acestui brevet il reprezinta realizarea unui tip de catozi pe baza de litiu oxid de managan (LiMn_2O_4 – LMO), pentru bateriile Li-ion cu echivalentul unei incarcari specifice in proportii bine definite, peste gradul specificat de incarcare cu material activ. Astfel, este prezentata procedura de realizare a catozilor pe baza de LMO pentru bateriile Li-ion cu densitate energetica mare si rezultatele obtinute. In acest sens, au fost realizate cateva serii de electrozi, caracterizate si integrate in baterii cilindrice de tip 18650 – Li-ion.

Prima parte consta in elaborarea unor retete privind prepararea amestecurilor destinate obtinerii de electrozi cu aplicatii in bateriile de tip Li-ion, folosind protocolul de lucru privind implementarea tehnologiei de obtinere a electrozilor si integrare a acestora in baterii reale, de tip Li-ion. Pentru prepararea acestor electrozi s-au dezvoltat noi retete pornind de la retetele din literatura de specialitate.

Electrozii sunt obtinuti folosind procese similare si echipamente identice, utilizand un protocol de lucru bine stabilit. In acest sens, materialele ce intra in componenta bateriei, precum materialul activ, materialul conductor, liantii, solventii, separatorul, colectorii de curent, foliile suport, sunt purificate si caracterizate inainte de utilizare, folosind diferite tehnici de caracterizare (analiza SEM, analiza TGA-DSC, FTIR-ATR, spectroscopie RAMAN, difractie de raze X).

Prima etapa din cadrul protocolului consta in procesul de obtinere al catozilor pe baza de LMO (material activ), material conductiv suport (acetylene black - AB) si liant (polifluorura de viniliden – PVdF) in solvent organic - N-metilpirolidona – NMP si de obtinere al anozilor pe baza de material conductiv suport (grafit - AG), liant 1 - copolimer butadien-stirenic – SBR si liant 2 - carboximetilceluloza – CMC solubil in apa, pentru diferite rapoarte ($\text{LMO:AB:PVdF} = 90:5:5\text{wt.}\%$; $\text{AG:SBR:CMC} = 97.5:1.5:1\text{wt.}\%$) urmarindu-se influenta modului de preparare si influenta proprietatilor materialelor folosite asupra vascozitatii amestecurilor obtinute, permitand identificarea parametrilor optimi de preparare. Amestecurile sunt preparate folosind mixere speciale de amestecare, sub vid, pentru diferiti timpi de amestecare (2 - 3 ore) si viteze de amestecare (200 - 320 rpm), in functie de materialele folosite.

Pasul urmator consta in depunderea amestecurilor obtinute pe foliile colectoare de curent folosind sistemul compact de depunere. In cazul catodului, pasta obtinuta, mult mai vascoasa decat in cazul anodului, este depusa secvential pe ambele parti ale foliei de aluminiu folosind echipamentul compact de depunere. Pentru anod, amestecul obtinut, pe baza de grafit este depus pe folie de cupru, folosind procesul identic de depunere. Dupa depunere, proba trece direct printr-un cuptor, in vederea evaporarii solventului si uscarii electrozului. In aceasta etapa, in vederea obtinerii unei suprafete uniforme, fara defecte, cativa parametrii de operare sunt cruciali (operatia de purificare si curatare in vederea evitarii contaminarii electrozilor, viteza de depunere, stabilitatea stratului depus, grosimea stratului depus, temperatura de uscare si timpul de tranzitare al electrozului in cuptor).



15-06-2016

Caracterizarea prin difracție de raze X, XRD a precursorilor ce intra in componenta electrozilor

Ungiurile de difracție cu valorile de $(2\theta) = 5-90^\circ$ sunt analizate in trepte de 0.0100° , cu o viteza de scanare de $1^\circ/\text{min}$. In cazul materialului de catod, efectuandu-se o rafinare de tip Rietveld [8] cu ajutorul softului PDF-2 pentru a calcula compozitia fazei, rezultatele conducand la spinelul cubic LMO cu constanta rețelei cristaline de 8.19829Å , puțin diferita fata de literatura, diferenta fiind data cel mai probabil de defectele structurale la nivel de LMO si dimensiunea mult mai mare a particulelor constituente (ex., de zeci de μm , din analiza SEM). De asemenea, au fost calculati indicii Miller pentru structura cristalina a LMO (Schema. 2).



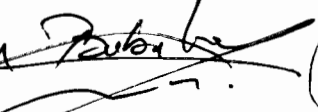

In cazul materialului carbonic de anod depus pe folia de cupru, analiza de raze X evidentiaza prezenta peak-ului caracteristic de grafit la unghiul de difracție de 26° , peak ce prezinta o intensitate foarte mare (aproximativ 45000 cps), combinata cu prezenta cel de-al doilea peak (mult mai puțin intens) al carbonului la un unghiul de difracție de aproximativ 54° .

Morfologia suprafetelor electrozilor

Caracterizarea morfologica a suprafetei electrozilor prin analiza SEM (scanning electron microscopy) cuplata cu spectroscopie de raze X (EDX - energy dispersive X-ray spectroscopy) evidentiaza o depunere uniforma si distributie omogena a componentelor amestecului; suprafata fara crapaturi; grosimi apropiate ale straturilor depuse pe ambele parti ale electrozilor.

In cazul electrozilor pozitivi – catozi, se evidentiaza o depunere mai uniforma (explicatia provine din diferenta densitatii materialului folosit, pulberile folosite fiind mult mai fine). De asemenea, in cazul catodului, se remarca o distributie omogena a componentelor amestecului (material activ, material conductor, liant), cu o grosime a stratului depus de aproximativ $40-45\ \mu\text{m}$, respectiv $15-25\ \mu\text{m}$ (Schema. 3b, dupa presare), frontierele dintre grauntii cristalini sunt mai bine marcate; depunere uniforma, fara crapaturi. Incepand cu o magnificatie de $5000\times$ (Schema 2, dupa presare) incep sa se distinga materialele din componenta electrozilor. Se observa o structura de retea semi-interpenetranta formata de liant, material activ si material conductor. De asemenea, in cazul anozilor este foarte bine definita limita si forma graunților materialului carbonic (grafit), evidentiindu-se zone unde materialul carbonic are tendinta de a se exfolia si de a fi multistratificat. In acest caz, s-au depus un strat cu grosimea de aproximativ $35-40\ \mu\text{m}$, respectiv $15-20\ \mu\text{m}$ (Schema 3a, dupa presare).

Referitor la distributia elementelor pe suprafata catodului (Schema 4, dupa presare), se poate remarca distributia uniforma a elementelor predominante (mangan si oxigen) si dispunerea preponderent preferentiala a elementelor aditionale (carbonice si liantul). Prezenta litiului nu poate fi observata cu ajutorul acestui tip de analiza datorita nivelului foarte scazut al

Mr. Ponce B.    

spectrului energetic emis care nu poate fi detectat cu ajutorul detectorului Bruker instalat pe SEM-ul din dotare. Prezenta carbonului este intalnita mai ales in zona intersectie grauntilor de mangan si litiu, oxigenul este pretutindeni, insa, in concentratii mari se afla in legatura cu manganul si litiul; aparitia fluorului din imagine se datoreaza compozitiei liantului si se gaseste raspandit uniform in cantitati mici; prezenta aluminiului se datoreaza substratului si este distribuit uniform, iar manganul cum era de asteptat, este elementul predominant.

In cazul catodului s-a obtinut o incarcare cu material activ de 5.29 g pe o suprafata activa specifica de ~ 700 cm² sau echivalentul unei incarcari specifice de ~ 7.2 mg/cm². In cazul anodului obtinanu-se o incarcare totala de ~ 10.4 mg/cm².

Urmatorul pas consta in profilarea electrozilor. Astfel, foliile depuse au fost supuse procesului de taiere si presare. Echipamentul special de taiere al electrozilor de tip fasii, pe diferite dimensiuni: latime si lungime, care se face cu mare precizie, deoarece se pot forma cute care pot infleunta negativ performanta bateriei. S-au obtinut catozi cu o lungime de 70 cm si latime de 54 cm, si anodi cu o lungime de 74 cm si latime de 56 cm.

Grosimea stratului depus este data de presare, porozitatea reducandu-se de la 70% la aproximativ 30-45%. Porozitatea electrozilor joaca un rol foarte important, permitant un bun contact intre particulele materialului activ si electrolit, o suprafata activa mare, ce favorizeaza reactiile electrochimice.

Pasul urmator consta in atasarea colectorilor de curent pe electrozi, proces realizat cu ajutorul aparatului ultrasonic de sudura (colectorii de curent din cupru in cazul anodului si aluminiu in cazul catodului, cu o lungime de 7 cm si o latime de 0.4 cm).

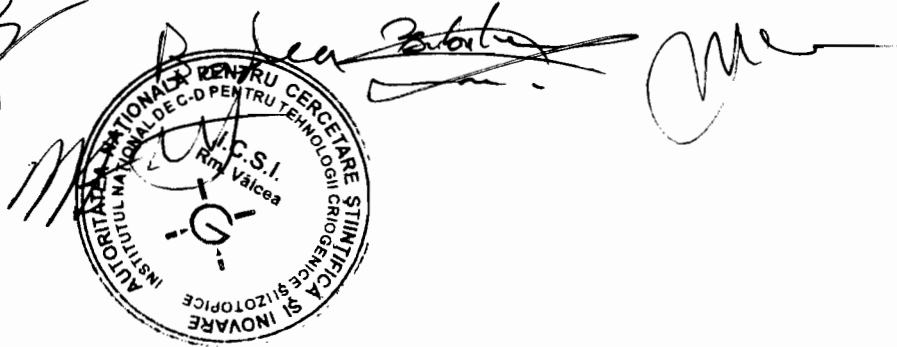
In vederea integrarii electrozilor obtinuti si caracterizati, in celule cilindrice de tip 18650, acestia sunt supusi procesului de roluire. Procesul de obtinere al ansamblului catod-separator-catod, sub forma unui sandwich cilindric este realizat cu ajutorul unui echipament semi-automat special de roluire.

Un spatiu foarte mic este creat in mijloc, cu scopul de a suda colectorul de curent, anodul, de baza cilindrica a carcasei. Acest proces se realizeaza cu ajutorul aparatului de sudura in puncte; introducerea ansamblului electrod-separator in interiorul carcasei cilindrice, alaturi de garnituri si sisteme de protectie facandu-se manual. Colectorul de curent pentru catod este sudat pe capacul bateriei tot cu ajutorul sistemului de sudura in puncte.

Ultima etapa consta in umplerea cu electrolit, care se realizeaza in sistem cu atmosfera controlata de argon, cu ajutorul unui sistem automat, sub vacuum, pentru un volum bine stabilit (cuprins intre 2-5.5 mL) pentru umectarea totala a electrozilor. Pentru sigilare se foloseste echipamentul special de sigilare.

Electrozii obtinuti si integrati in celule Li-ion 18650, sunt testati, iar evaluarea performantelor celulelor asamblate este evidentiata cu ajutorul sistemului de testare baterii, pentru diferite moduri de incarcare / descarcare.

[Handwritten signatures and stamps]



ANCA
AUTORITATEA NATIONALA PENTRU CERCETARE SI INOVARE
NATIONAL DE C.O. PENTRU TEHNOLOGII CRIOTERICE SI SUPERCONDUCTIVITATE
I.C.S.I.
Rim Valcea

Testarea bateriilor Li-ion cu ajutorul modului multicanal Solartron

In mod uzual, testele de anduranta a bateriilor Li-ion se fac la aceleasi valori ale curentilor de incarcare si descarcare. In cazul de fata, aceasta fiind si prima baterie Li-ion realizata in cadrul ROM-EST -ICSI Rm. Valcea, s-a preferat folosirea unui protocol de lucru diferit pentru a pune in evidenta unele aspecte legate pe de o parte de eficienta coulombica la incarcare / descarcare si pe de alta parte simularea unor conditii arbitrare de utilizare a bateriilor Li-ion in sensul ca, in mod normal, o baterie Li-ion se incarca la retea pe o perioada de 2-3 ore, iar descarcarea se face in functie de consumul utilizatorului (ex., de la o ora la cateva ore).

Pentru determinarea corecta a capacitatii de incarcare / descarcare, este urmat un protocol bine-definit, etapele de incarcare si descarcare fiind alternate cu perioade de relaxare a bateriei, pentru echilibrarea spatiala a sarcini ionice (ex., Li^+) in anod / catod si la nivelul stratului dublu capacitiv, la interfata cu electrolitul.

Incarcarea bateriei este urmata de masuratorile de impedanta si relaxare (timp de o ora), rastimp in care potentialul bateriei scade exponential pana la o valoarea 4.19V.

Descarcarea bateriei Li-ion se face in polarizare inversa, la o valoare a curentului de - 52.1 mA, pana la un potential de 2.7V, rastimp in care potentialul este monitorizat continuu.

Astfel, se determina capacitatea de incarcare, a carei valoare este de 409 mAh (sau valoarea specifica a capacitatii de incarcare de 77.17 mAh/g). Aceasta valoare este rezonabila si comparabila cu valorile usuale pentru bateriile LMO comerciale (ex., ~ 110 mAh/g), diferenta fiind data cel mai probabil de defectele structurale la nivel de LMO si dimensiunea mult mai mare a particulelor constituate (ex., de zeci de μm , din analiza SEM) si de grosimea stratului depus.

Rezultatele obtinute indica doua aspecte legate de reversibilitatea bateriilor Li-ion obtinute in cadrul laboratorului ROM-EST - ICSI Rm. Valcea. In primul rand, desi toate incarcările sunt efectuate dupa un protocol identic insemnand ca s-a aplicat un curent de 52.1mA pana la valoarea potentialului de 4.35V urmata de incarcare in potential constant pana valoarea curentului de incarcare scade sub 3% din 1.0C (ex., 15 mA), palierul in potentialul de incarcare se deplaseaza ireversibil la valori mai mari ale potentialului de incarcare, cel mai probabil datorita formarii incomplete a interfetei electrod-electrolit (SEI - surface-electrode interface). Pe de alta parte, este de asteptat ca istoria modului de descarcare sa influenteze capacitatea bateriei, atata vreme cat procesele de litiere si de de-litiere a electrozilor au un caracter cinetic, fiind asistate de mecanisme de difuzie prin hopping si schimb de sarcina la interfata cu electrolitul. Pentru a avea o privire de ansamblu asupra capacitatiilor de descarcare a bateriei studiate, in Schema 5 sunt prezentate curbele de descarcare la curentii de descarcare utilizati.

Conform inventiei, s-a demonstrat ca s-au obtinut catozi pe baza de LMO cu echivalentul unei incarcari specifice in proportii bine definite, peste gradul specificat de incarcare cu material activ, rezultatele experimentale prezentate in acest brevet certificand faptul ca modificarea grosimii catodului conduce la rezultate comparabile, 77.17 mAh/g cu valorile uzuale pentru bateriile LMO comerciale (ex., ~ 110 mAh/g), scaderea capacitatii de stocare a

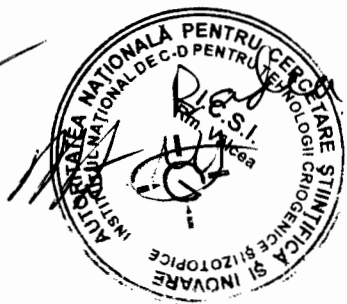
M. P. Buge
JP



[Handwritten signature]

energiei pastrandu-se peste 86% din capacitatea initiala a bateriei studiate chiar dupa 100 cicluri.

[Handwritten signature]



[Handwritten signature]

15-06-2016

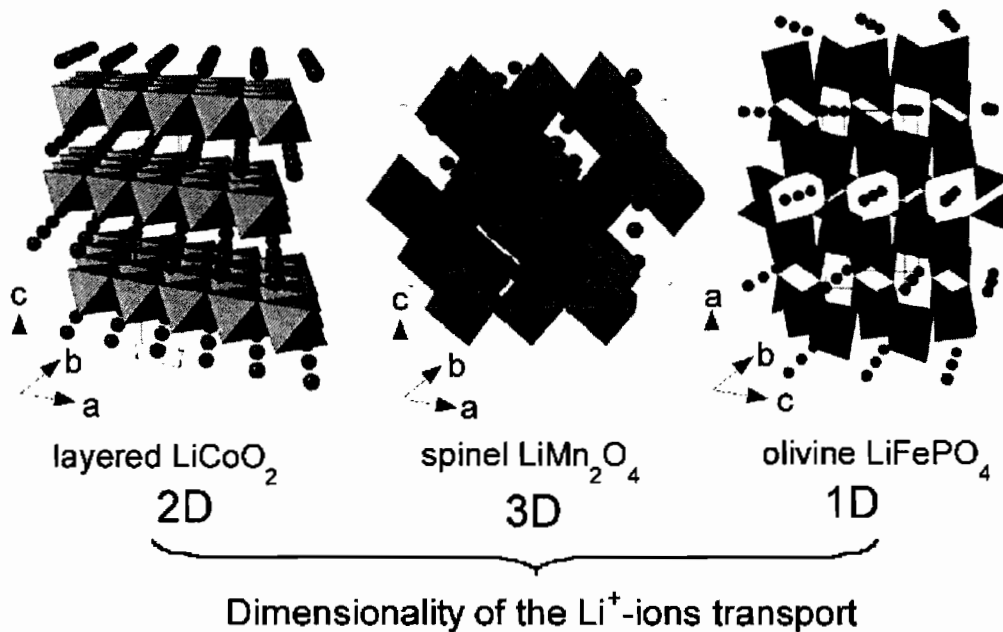
REVENDICARI

1. Procedura de obtinere a amestecurilor pentru electrozi, in procesul de obtinere al catozilor pe baza de LMO (material activ), material conductiv suport (acetylene black - AB) si liant (polifluorura de viniliden - PVdF) in solvent organic - N-metilpirolidona - NMP si de obtinere al anozilor pe baza de material conductiv suport (grafit - AG), liant 1 - copolimer butadien-stirenic - SBR si liant 2 - carboximetilceluloza - CMC solubil in apa, pentru diferite rapoarte. In acest sens, au fost obtinute amestecuri pentru diferite rapoarte (LMO:AB:PVdF = 90:5:5wt.%; AG:SBR:CMC = 97.5:1.5:1wt.%), pentru diferite conditii timp de amestecare (2 - 3 ore) si viteze de amestecare (200 - 320 rpm), in functie de materialele folosite.
2. Procedura de realizare a electrozilor pe baza de LMO, pentru bateriile Li-ion cu echivalentul unei incarcari specifice in proportii bine definite, peste gradul specificat de incarcare cu material activ. In acest sens, au fost realizati electrozi cu o incarcare cu material activ de 5.29 g pe o suprafata activa specifica de $\sim 700 \text{ cm}^2$ sau echivalentul unei incarcari specifice de $\sim 7.2 \text{ mg/cm}^2$, iar in cazul anodului cu o incarcare totala de $\sim 10.4 \text{ mg/cm}^2$.
Morfologia suprafetelor electrozilor a fost evidentiata cu ajutorul analizei SEM cuplata cu EDX. De asemenea, probele au fost caracterizate folosind difractie de raze X (analiza XRD).



The image shows two handwritten signatures in black ink. The first signature is on the left, and the second is on the right. Between the signatures is a circular official stamp. The stamp contains the text: 'AUTORITATEA NATIONALA DE Cercetare Stiintifica si Inovare' (National Authority for Research, Innovation and Technological Development), 'INSTITUTUL NATIONAL DE Cercetare Stiintifica si Inovare' (National Institute for Research, Innovation and Technological Development), 'Rm. Vrancea', and 'IC.S.T.I.'. The stamp is partially obscured by the signatures.

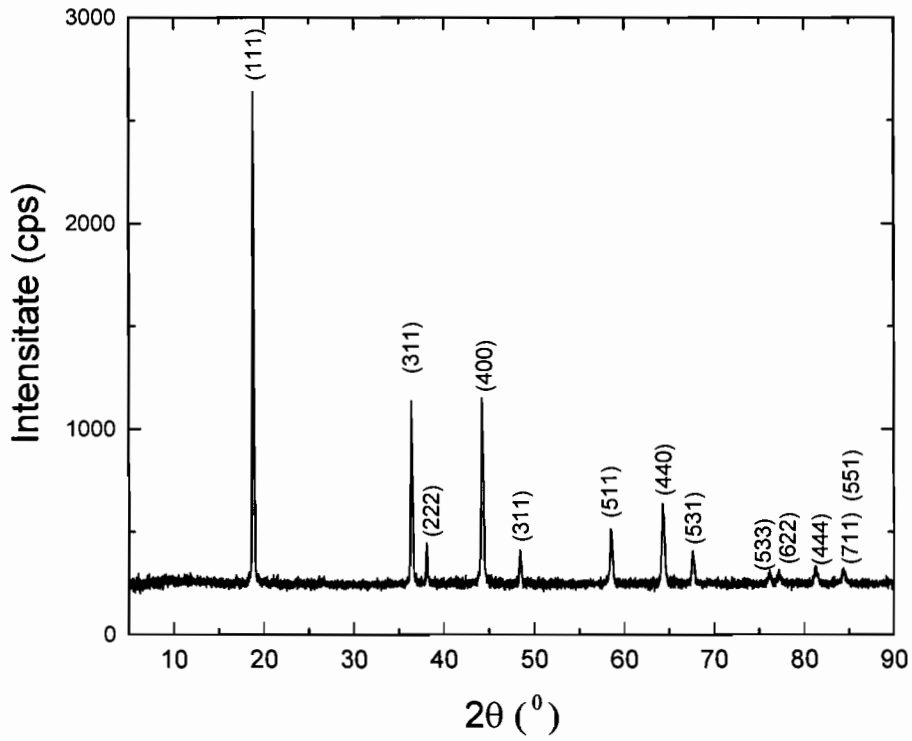
SCHEME



Schema 1: Structura cristalină pentru cei 3 compusi de inserție a ionilor de litiu, în care ionii de Li⁺ sunt mobili prin structuri 2-D (în straturi), 3D (spinel) și 1-D (olivina), conform Julien și colaborării [9].

[Handwritten signatures and stamps]

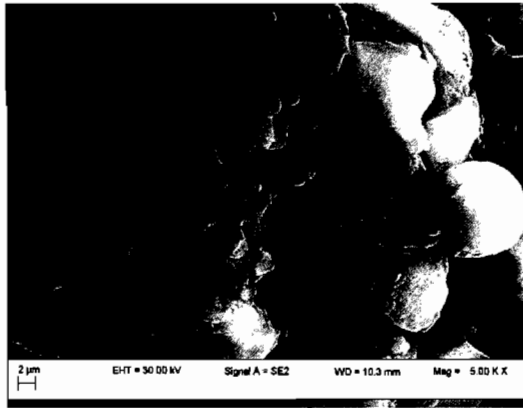
The bottom section of the page contains several handwritten signatures and a circular official stamp. The stamp is from the "INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE ȘTIINȚIFICĂ ȘI INOVARE" (National Institute for Research and Innovation in Science and Technology) located in "Rm. Vâlcea". The stamp also mentions "I.C.S.I.B." and "INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE ȘTIINȚIFICĂ ȘI INOVARE".



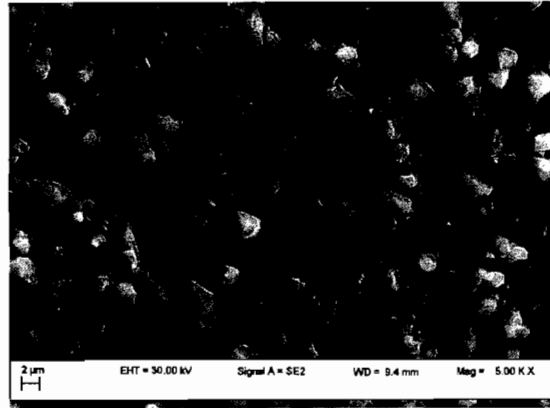
Schema 2: Spectrul XRD al LiMn_2O_4 depus ca material activ pe folie de aluminiu. Indicii Miler inregistrati pentru cristalul de LiMn_2O_4 au fost (111) la 18.7955° , (311) la 36.384° , (222) la 38.080° , (400) la 44.221° , (311) la 48.447° , (511) la 58.522° , (440) la 64.276° , (531) la 67.620° , (533) la 76.1922° , (622) la 77.1903° , (444) la 81.296° si (711) si (551) la 84.363° .

[Handwritten signatures and stamps]

The bottom section of the document contains several handwritten signatures and a circular official stamp. The stamp is from the "AUTORITATEA NATIONALA DE CERCETARE SI INOVARE" (National Authority for Research and Innovation) and the "INSTITUTUL NATIONAL DE CERCETARE SI INOVARE" (National Institute for Research and Innovation) in Rimnic Vilcea. The stamp includes the text "I.C.S.I. Rm. Valcea" and "STINTIFICA SI INOVARE".



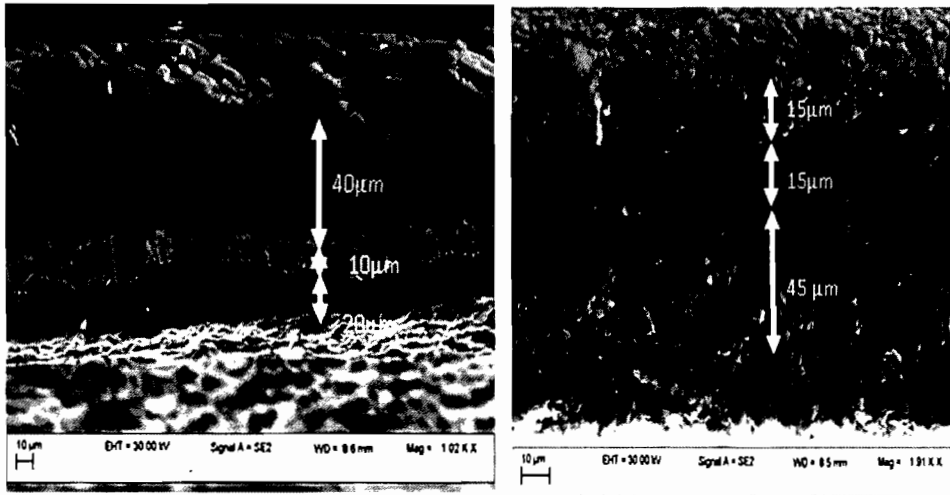
a)



b)

Schema 2: Microstructura caracteristica electrozilor a) anod si b) catod la o magnificatie de 5000x

Supruge *B*  *la* *debut* *AM*

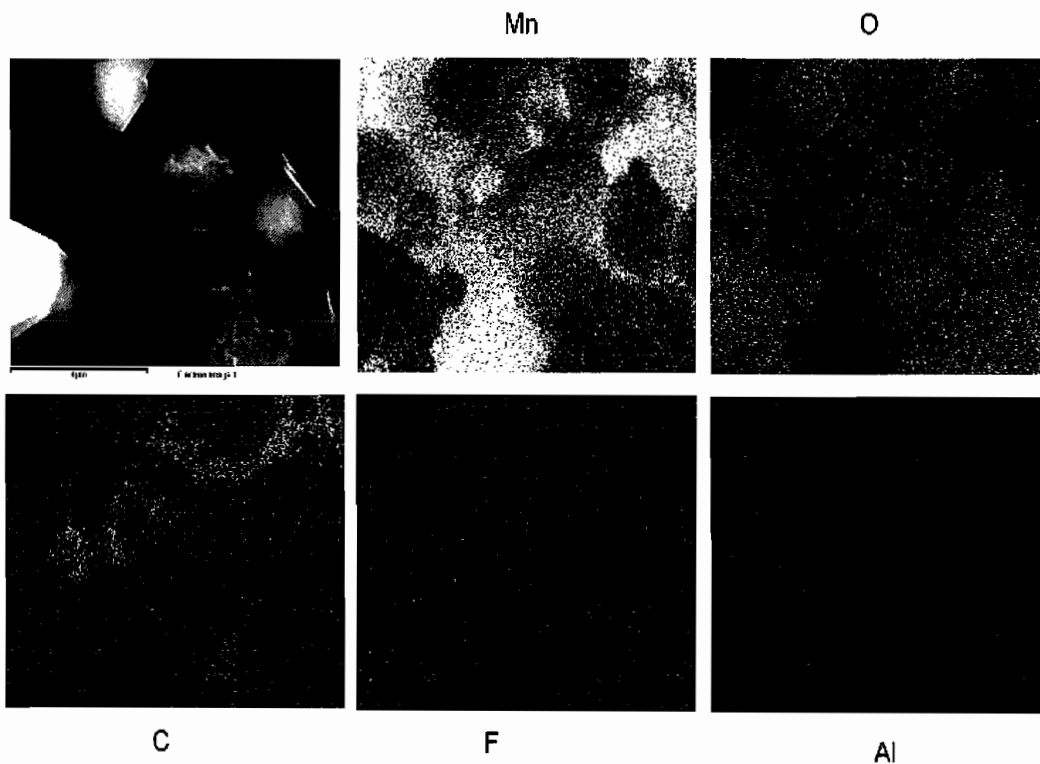


Schema 3: Microfotografie SEM pentru a) anod in sectiune transversala (prezinta grosimea stratului depus pe ambele fete cat si a substratului colector, folie de cupru), la 1000x, b) catod in sectiune transversala (prezinta grosimea stratului depus pe ambele fete cat si a substratului colector, folie de aluminiu), la 1900x.

[Handwritten signatures and a circular stamp]

The stamp is circular and contains the following text: "AUTORITATEA NATIONALA DE PENTRU CERCETAREA SI DEZVOLTAREA PENTRU TEHNICA SI INOVARE", "INSTITUTUL NATIONAL DE RECHIZITATE SI INOVARE", "Rm. Vrancea", and "P.C.S. R. Vrancea".

15-06-2016

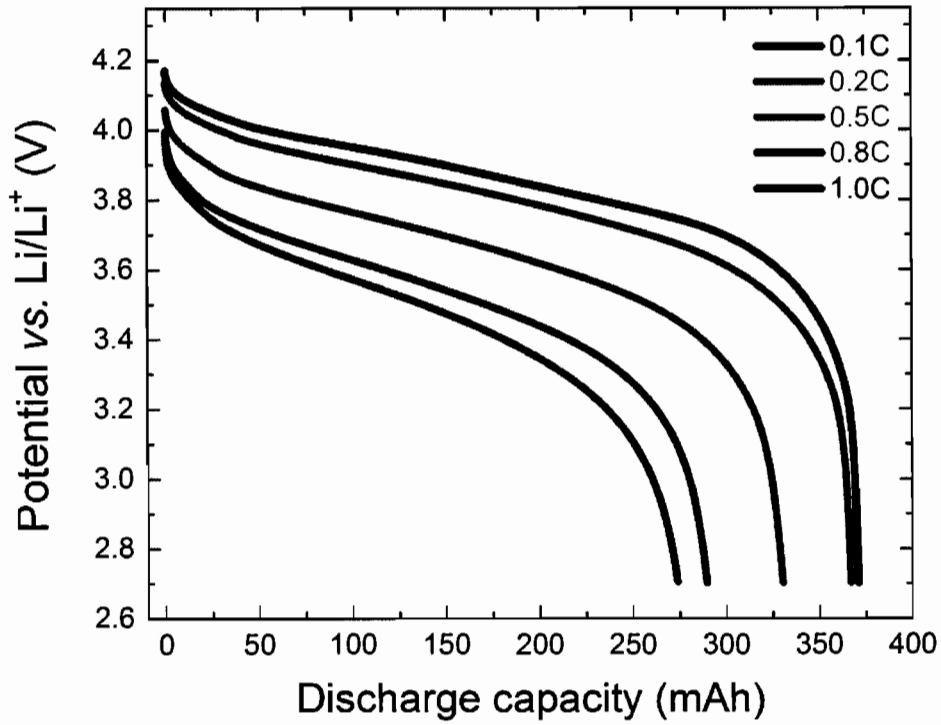


Schema 4: Analiza distributiei elementale pentru catodul pe baza de LiMn_2O_4 . a) imaginea SEM si b) nivelul distributiei elementelor chimice pe suprafata probei (in %).

[Handwritten signatures and a circular official stamp]

The stamp is circular and contains the following text: "AUTORITATEA NATIONALA PENTRU CERCETARE SI INNOVATIE" (National Authority for Research and Innovation), "INSTITUTUL NATIONAL DE CERCETARE SI INNOVATIE" (National Institute for Research and Innovation), "I.C.S.I. Rm. Vilcea" (National Institute for Research and Innovation, Rm. Vilcea), and "STINTIFICI SI INOVATIVI" (Scientific and Innovative). There are several handwritten signatures and initials overlaid on the stamp.

15-06-2016



Schema 5: Curbele de descarcare ale unei bateriei Li-ion la diferite valori ale curentului de descarcare (in unitati 1C = 521mA), urmand un protocol de lucru prestabilit.

[Handwritten signatures and a circular stamp]

The stamp is circular and contains the following text: "AUTORITATEA NATIONALA DE ETALONARE SI METROLOGIE" (National Authority for Metrology and Calibration), "CENTRUL NATIONAL DE ETALONARE SI METROLOGIE" (National Center for Metrology and Calibration), "Rm. Valcea" (Rm. Valcea), and "I.C. S.I.I." (Institute for Calibration and Metrology). There are several handwritten signatures over and around the stamp.