

ÖZET

LİTYUM AKÜ VE BUNUN ÜRETİM YÖNTEMİ

Buluş bir lityum aküye ilişkin olup, bu lityum akü en az iki adet üç boyutlu elektrot içerir, bu elektrotlar bir ayırıcı ile ayrılır ve organik bir polar çözücü içinde bir lityum tuzunun susuz bir çözeltisini içeren bir elektrolit ile birlikte bir akü gövdesinin içine gömülüdür. Buluş ayrıca, 5 üç boyutlu elektrotların özgün bir türünü içeren lityum akü üretmek üzere bir yöntemle ilişkindir.

İSTEMLER

- 1) Lityum akü olup, en az iki adet üç boyutlu elektrot içerir, bu elektrotlar bir ayırıcı ile ayrılır ve organik bir polar çözücü içinde bir lityum tuzunun susuz bir çözeltisini içeren bir elektrolit ile birlikte bir akü gövdesinin içine gömülüdür, lityum akünün özelliği şunlardır: iki elektrodun her birinin kalınlığı en az 0,5 mm'dir; bunlardan en az biri birinci bir elektrot olarak, bir elektron iletken bileşen ile bir aktif maddenin tozlarının, elektrolit varlığında lityum emebilen ve çıkarabilen homojen, sıkıştırılmış bir karışımını içerir; preslenmiş elektrotların gözenekliliği %25 ila %90'dır; aktif madde, cidar kalınlığı azami 10 mikrometre olan içi boş küre morfolojisine veya boyutu azami 30 mikrometre olan agrega veya aglomera morfolojisine sahiptir; ayırıcı ise, açık gözenekleri bulunan ve gözenekliliği %30 ila %95 olan son derece gözenekli, elektrik yalıtıcı bir seramik malzemeden oluşur.
- 2) İstem 1'e uygun lityum akü olup, özelliği elektron iletken bileşen, aktif madde ve ayırıcının organik bağlayıcılar içermeyen tamamen inorganik maddeler olmaları ve birinci elektrot, ikinci elektrot ve ayırıcının tozlardan preslenerek elde edilmeleridir.
- 3) İstem 1 veya 2'den herhangi birine uygun lityum akü olup, özelliği elektron iletken bileşenin şunlardan oluşan gruptan seçilmesidir: iletken karbon ve bunun modifikasyonları, iletken metaller ve elektrik iletken oksitler.
- 4) İstem 1 ila 3'ten herhangi birine uygun lityum akü olup, özelliği aktif maddenin şunların karma oksitlerinden veya fosfatlarından oluşan gruptan seçilmesidir: lityum, manganez, krom, vanadyum, titanyum, kobalt, alüminyum, nikel, demir, lantan, niyobyum, bor, seryum, tantal, kalay, magnezyum, itriyum ve zirkonyum.
- 5) İstem 1 ila 4'ten herhangi birine uygun lityum akü olup, özelliği aktif maddenin, boyutu 250 nm'ye kadar olan katkılı ve katkısız lityum manganez oksit veya lityum titanyum oksit spinellerinin nano parçacıklarından oluşmasıdır.
- 6) İstem 1 ila 5'ten herhangi birine uygun lityum akü olup, özelliği birinci elektrodun ağırlık itibarıyla %40 ila %85 aktif madde içermesidir.
- 7) İstem 1 ila 6'dan herhangi birine uygun lityum akü olup, özelliği ikinci bir elektrodun, aktif madde, elektron iletken bileşen ve akım toplayıcı tozlarının sıkıştırılmış, homojen bir karışımından oluşmasıdır.
- 8) İstem 1 ila 7'den herhangi birine uygun lityum akü olup, özelliği ayırıcının elverişli olarak Al_2O_3 veya ZrO_2 esaslı bir seramik malzemenin sıkıştırılmış, son derece gözenekli tozundan oluşmasıdır.

- 9) İstem 1 ila 8'den herhangi birine uygun lityum akü olup, özelliği ayırıcının, pirolize tabi tutulmuş ürünün veya dokumasız cam veya seramik elyafların yönelimsiz morfolojisine sahip olmasıdır.
- 10) İstem 8 veya 9'dan herhangi birine uygun lityum akü olup, özelliği ayırıcının, pirolize tabi tutulmuş bir ürün veya dokumasız elyaf tozunun 0,1 mm ile 10 mm arasında olan ayırıcı kalınlığına sıkıştırılması suretiyle üretilmiş olmasıdır.
- 11) İstem 1 ila 10'dan herhangi birine uygun lityum akü olup, özelliği ikinci elektrodun metal lityumdan oluşmasıdır.
- 12) İstem 11'e uygun lityum akü olup, özelliği metal lityumun bir lityum levha veya folyo biçiminde; ya da preslenmiş lityum levha veya folyo ile lityum dendritlerinin bir kombinasyonu biçiminde; ya da lityum dendritleri biçiminde olmasıdır.
- 13) İstem 1'e uygun lityum akü olup, özelliği elektrolitin ayrıca, yüksek sıcaklıklarda akü işlevlerini iyileştiren ve/veya ayrışma ürünlerini atan ve/veya aküyü aşırı şarjdan koruyan modifikasyon maddeleri ve/veya metal lityum dendritlerinin boyutunu etkileyen maddeler içermesidir.
- 14) İstem 1 ila 13'ten herhangi birine uygun lityum akü olup özelliği şunları içermesidir: akünün birinci bir kutbunu oluşturmak için açık bir üst kısma ve bir alt kısma sahip içi boş bir gövde (6); gövdenin alt kısmında yer alan ve gövdenin iç yüzeyi ile elektriksel temas halinde olan birinci bir elektrot (1); gövdenin iç yüzeyinden bir yalıtım eklentisi (8) ile ayrılan üst kısımda ikinci bir elektrot; birinci elektrot ile ikinci elektrot arasında yer alan bir ayırıcı (5); açık üst kısmı kapatan ve akünün ikinci bir kutbunu oluşturmak için ikinci elektrot (2) ile elektriksel temas halinde olan bir başlık (7); başlığın gövdeden (6) yalıtılması için bir sızdırmazlık kapağı (9).
- 15) İstem 1 ila 13'ten herhangi birine uygun lityum akü olup özelliği şunları içermesidir: birbiriyle birleştirilmiş ve her ikisi de dahili bir akü boşluğunu tanımlayan ve akünün birinci kutbuna (1) bağlı olan bir üst gövde (6a) ve bir alt gövde (6b); içlerinde merkezi bir boşluk oluşturmak için gövdelerin (6a, 6b) dahili boşluğuna preslenen ve gövdeler (6a, 6b) ile elektriksel temas halinde olan birinci bir elektrot (1a, 1b); merkezi boşluğun içinde yer alan ikinci bir elektrot (2); akünün ikinci kutbu, ikinci elektrot (2) ile elektriksel temas halindedir ve akü gövdesinin dışında uzanır; ve birinci elektrodu (1a, 1b) ikinci elektrottan (2) ayıran ayırıcılar (5a, 5b).
- 16) İstem 1 ila 13'ten herhangi birine uygun lityum akü olup özelliği şunları içermesidir: birinci akü kutbunu (11) içeren bir üst gövde (6a) ve ikinci akü kutbunu (22) içeren bir alt

gövde (6b); her iki gövde (6a, 6b) birleştirildiğinde dahili bir akü boşluğunu tanımlarlar; üst gövdenin (6a) dahili boşluğu içinde yer alan birinci bir elektrot (1); alt gövdenin (6b) dahili boşluğu içinde yer alan ikinci bir elektrot (2); birinci elektrodu (1) ikinci elektrottan (2) ayıran bir ayırıcı (5) ve birinci akü kutbunun (11) ikinci akü kutbundan (22) elektriksel yalıtımı için üst gövde (6a) ile alt gövde (6b) arasında yer alan bir sızdırmazlık elemanı (8).

17) İstem 1 ila 13'ten herhangi birine uygun lityum akü olup özelliği şunlardır: lityum akü iki kenar seti ve en az bir dahili set içerir; bu setlerin her biri şunları içerir: birinci elektrotlar, ikinci elektrotlar, ayırıcılar, akım toplayıcılar ve akü kutupları; ayrıca şunları içerir: birinci bir elektrodu almak için bir kenar çerçevesini tanımlamak üzere kapalı bir dış yüzeye ve açık bir iç yüzeye sahip olan içi boş bir üst kenar gövdesi (6a); birinci bir elektrodu almak için bir kenar çerçevesini tanımlamak üzere kapalı bir dış yüzeye ve açık bir iç yüzeye sahip olan içi boş bir alt kenar gövdesi (6b); birinci elektrotları (1a) almak için dahili çerçeveler (10a); ikinci elektrotları (2a, 2b) almak için dahili çerçeveler 20a, 20b); bitişik birinci elektrotlar ile ikinci elektrotlar arasında yer alan ayırıcılar (5a, 5b); birinci elektrotlar ile elektriksel temas sağlama amaçlı ve birinci akü kutbuna (11) bağlı akım toplayıcılar (111); ikinci elektrotlar ile elektriksel temas sağlama amaçlı ve ikinci akü kutbuna (22) bağlı akım toplayıcılar (221); kenar gövdelerinin yerini dahili çerçevelerin aldığı, kenar setleri ile aynı yapıya sahip en az bir dahili set.

18) Yöntem olup istem 1 ila 13'ten herhangi birine uygun lityum aküyü üretmek içindir, birinci bir elektrodun en az bir levhası, ayırıcı ve ikinci bir elektrodun en az bir levhası birbiri üzerine preslenerek istiflenir, akü gövdesi elektrot ile doldurulup kapatılır ve aynı türde elektrotların akım toplayıcıları birbirine bağlanır.

19) İstem 18'e uygun yöntem olup, münferit levhalar kademeli olarak birbirinin üzerine darbe yoluyla preslenir.

20) Yöntem olup istem 1 ila 13'ten herhangi birine uygun lityum aküyü üretmek içindir, en az bir elektrot, bir ayırıcı ve en az bir diğer ikinci elektrodun sıkıştırılmış levhaları münavebeli olarak birbiri üzerine istiflenirler, akü gövdesi elektrot ile doldurulup kapatılır ve aynı türde elektrotların akım toplayıcıları birbirine bağlanır.

30

LİTYUM AKÜ VE BUNUN ÜRETİM YÖNTEMİ

Buluşun Alanı

- Buluş bir lityum aküye ilişkin olup, bu lityum akü en az iki adet üç boyutlu elektrot içerir, bu
- 5 elektrotlar bir ayırıcı ile ayrılır ve organik bir polar çözücü içinde bir lityum tuzunun susuz bir çözeltisini içeren bir elektrolit ile birlikte bir akü gövdesinin içine gömülüdür. Buluş ayrıca, üç boyutlu elektrotların özgün bir türünü içeren lityum akü üretmek üzere bir yöntemle ilişkindir.

Buluşun Arka Planı

- 10 Lityum hücreler son yirmi yılda yoğun bir şekilde geliştirilmiş ve böylece birçok taşınabilir cihazın varlığını sağlamıştır. Bununla birlikte, lityum pillerin daha yüksek kapasitesi ve güvenliği için artan talepler her zaman uyumlu değildir. Bu, kurşun-asit akülerin yüksek voltajlı lityum aküler ile ikame edilmesi veya elektrikli otomobiller ve enerji depolaması için büyük pillerin geliştirilmesi dâhil birçok uygulamanın ilerlemesini yavaşlatmaktadır.
- 15 Negatif elektrot için aktif madde olarak grafit kullanan tekniğin bilinen durumundaki teknolojiler ağırlığı 0,5 kilogram ila 1 kilogramı aşan bir pilin güvenliğini sağlayamazlar. Akülerin bu türünün boyutunu arttırma çabalarında, aşırı ısınma, grafit üzerinde ara tabaka, şişme, grafit yüzeyi üzerinde metal lityum oluşumu ve patlama veya alev alma riski gibi birçok sorunla karşılaşmaktadır. Bu güvenlik sorunları, büyük lityum aküleri kabul
- 20 edilebilirlik sınırlarının ötesine taşımaktadır.

Graniti farklı bir madde, örneğin lityum titanat spineli $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTS) ile ikame eden teknolojiler, lityum pillerin güvenlik parametrelerini oldukça iyileştirirler, ancak diğer yandan hücre voltajını önemli ölçüde azaltırlar.

- Bu temelde üretilen lityum piller, elektrikli otomobillerde kullanım için güvenlik taleplerini
- 25 karşılarlar, ancak bu tür pillerin ağırlık parametreleri küçük araçlarda kolay kullanımlarına izin vermez.

- Günümüzde üretilen tüm şarj edilebilir lityum aküler, aktif bir madde, iletken karbon ve organik bağlayıcı maddeden oluşan bir karışımın iletken, genellikle alüminyum veya bakır (akım toplayıcı) bir folyo üzerine ince bir katman halinde lamine edildiği düzlemsel
- 30 elektrotlar temelindedir. Bu düzlemsel elektrotların kalınlığı genellikle 200 mikrometreyi geçmez.

BİRİNCİ EK TALEP

Pozitif ve negatif elektrotlar üst üste istiflenir ve elektrik yalıtıcı bir maddeden mamul ince bir katman ile, genellikle organik bir polimerden mamul delikli bir folyo ayırıcı ile ayrılır.

5 Ayırıcılar ile yalıtılan istiflenmiş ince film elektrotlar daha sonra birlikte preslenerek akü kutusunun içine yerleştirilir ve akünün içindeki boşluk bir elektrolit ile doldurulur. Elektrolit olarak lityum tuzlarının susuz bir çözeltisi kullanılır.

Düzlemsel elektrotlar temelindeki bu tür cihazlarla bağlantılı olarak, en önemli husus, örneğin şarj veya deşarj çok hızlı olduğunda şarj ve deşarj işlemi sırasında lityum metalinin büyümesini önlemektir. Lityum metali elektrotlar üzerinde dendritler şeklinde gelişir, 10 dendritler ayırıcının içinde aşırı büyürler ve her iki elektrot arasında elektrik kesintisine neden olurlar. Metal lityumun düzlemsel ince film yapıya sahip aküde negatif elektrot olarak kullanılması aynı nedenle mümkün değildir.

Düzlemsel ince film elektrotlar içeren bir hücrenin bir türü, US 6.197.450 patentinde ayrıntılı olarak tarif edilir. Hacimsel kapasitesinin artmasına rağmen, bu tür yukarıda açıklandığı gibi 15 düzlemsel elektrotların doğal niteliklerinden etkilenir.

Düzlemsel ince film elektrot yapısına sahip bir lityum pilin olası bileşimlerinden biri, 2007/0092798 sayılı ABD patent başvurusunda açıklanır. Elektrotların bir bileşeni olarak aktif nano maddeler kullanılır. Düzlemsel yapıda düzenlenen pil hücresi, katot maddesinin türü ile daha da sınırlanan nispeten düşük bir hacimsel kapasite sergiler.

20 2007/0134554 sayılı başka bir ABD patent başvurusu, özgün bir aktif maddenin katı parçacıkları üzerine çökeltilebilir bir karbon elektronu iletkenini açıklar. Aktif maddenin iletkenliğini artıran karbon, oldukça karmaşık bir piroliz işlemi kullanılarak doğrudan aktif maddenin yüzeyinde oluşturulmalıdır.

EP1244158A, sinterleme işlemi uygulanmadan uygun bir alt-tabakanın aktif maddeyi, 25 organik bağlayıcıları ve iletken karbonu içeren bir macunla kaplanmasıyla elektrokimyasal bir hücrenin ince katmanlarının oluşturulmasını açıklar. Gözenekliliği %50 ila %90 olan bir ayırıcının kullanıldığı bir model örneğinin 8 hesaplaması, elektrodun kalınlığının artmasıyla keskin bir şekilde azalan elektrik potansiyeli ile elektrot geriliminin bir gradyanını gösterir. Bu gerçek temelinde, açıklanan ağırlık, örneğin 0,5 mm'yi aşan daha yüksek kalınlığa sahip 30 elektrotların oluşturulması için kullanılamayacağı anlaşılmaktadır.

Düzlemsel ince film elektrotların başka bir örneği, gözenekli elektrot içeren bir ayırıcı-elektrot ünitesini açıklayan 2005/221192 sayılı ABD patent başvurusunda bulunabilir; burada ayırıcı, boyutları en az 10'nun bir katsayısıyla farklılık gösteren ve kısmen elektrot gözeneklerinden (Al_2O_3 ve/veya ZrO_2) daha büyük ve kısmen elektrot gözeneklerinden

- (SiO₂ ve/veya ZrO₂) daha küçük bir boyuta sahip olan metal oksit parçacıklarından az iki kısım içerir; burada ayırıcı ayrıca, yapışmayı desteklemek ve seramiğin elektrotlara bağlanmasını arttırmak için organik bileşik içerir ve kalınlığı 10 µm ila 15 µm ve gözenekliliği %30 ila %70'tir. Ayırıcı-elektrot ünitesinin toplam kalınlığı 350 µm'den azdır.
- 5 Ayırıcı-elektrot ünitesi, bir sol içinde metal oksit parçacıkları içeren bir süspansiyonun uygulanması ve daha sonra ısıtma işlemiyle elektrot üzerindeki inorganik ayırıcı katmanının katılaştırılması (bu çok ince ayırıcı katmanları sağlar) suretiyle üretilir.
- Maddenin hazırlanışının örnekleri, örneğin, kontrollü parçacık boyutu 5 nm ila 2000 nm aralığında olan lityum titanat üretmek üzere bir yöntemi açıklayan 2003/017104 sayılı ABD
- 10 patent başvurusunda ya da şablonlar olarak karbon küreleri kullanılan bir sol-jel yöntemiyle Li₄Ti₅O₁₂'nin ince duvarlı (yaklaşık 100 nm) içi boş küre yapısının üretilmesini tarif eden Jiang vd.: "Preparation and rate capability of Li₄Ti₅O₁₂ hollow-sphere anode material", Journal of power sources, Elsevier SA, CH, cilt 166, no: 2, 27 Mart 2007, sayfa 514-518'de bulunabilir.
- 15 Buluşun Özeti
- Bu buluşun temel hedefi, geniş bir elektrik potansiyeli aralığında çalışabilen, münferit akümülatör bileşenlerinin genişletilmiş enerji depolama kapasitesine ve kalınlığına sahip bir lityum akümü sağlamaktır.
- Buluşun bir diğer amacı, akünün en yüksek gerilimini ve enerji yoğunluğunda önemli bir
- 20 artış elde etmektir.
- Buluşun yine bir diğer amacı, sadece yüksek kapasiteli düğme piller ve mikro-elektrik mekanik sistemler için değil, aynı zamanda otomobil endüstrisi, enerji depolaması vb. için tasarlanmış yüksek enerji yoğunluklu bir akü olarak kullanılabilecek bir akü sağlamaktır.
- Buluşun başka bir hedefi, düşük maliyetli basit bir akü üretim yöntemi sağlamaktır.
- 25 Mevcut buluşun hedeflerinin gerçekleştirilip açıklanan eksikliklerin giderilmesi bir lityum akü ile sağlanabilir; bu lityum akü en az iki adet üç boyutlu elektrot içerir, bu elektrotlar bir ayırıcı ile ayrılır ve organik bir polar çözücü içinde bir lityum tuzunun susuz bir çözeltisini içeren bir elektrolit ile birlikte bir akü gövdesinin içine gömülüdür, lityum akünün özelliği şunlardır: iki elektrodun her birinin kalınlığı en az 0,5 mm'dir; bunlardan en az bir elektrot,
- 30 bir elektron iletken bileşen ile bir aktif maddenin, bir elektrolit varlığında lityum emebilen ve çıkarabilen homojen, sıkıştırılmış bir karışımını içerir; burada preslenmiş elektrotların gözenekliliği %25 ila %90'dır; aktif madde, cidar kalınlığı azami 10 mikrometre olan içi boş küre morfolojisine veya boyutu azami 30 mikrometre olan agrega veya aglomera

morfolojisine sahiptir; ayırıcı ise, açık gözenekleri bulunan ve gözenekliliği %30 ila %95 olan son derece gözenekli, elektrik yalıtıcı bir seramik malzemeden oluşur.

Buradan sonra, lityum akünün modifikasyonları, özgün detayları ve üretim yöntemi dahil olmak üzere, buluşun diğer elverişli düzenlemeleri/uygulamaları açıklanır.

- 5 Elektron iletken bileşen, aktif madde ve ayırıcı, organik bağlayıcılar içermeyen inorganik maddelerdir. Buluşun bu niteliği, bu buluşun yapılması sırasında keşfedilen, bahsedilen bileşenlerde organik bağlayıcıların her türlü varlığının, lityum iyonlarının birkaç mikrometreyi aşan kalınlığa sahip katmanların içinde yayılmasını aleyhte etkilediğine dair yeni bir bilgiye dayanmaktadır. Presleme yoluyla elverişli üretim, herhangi bir türde
- 10 herhangi bir organik bağlayıcı gerektirmeyen ve titreşime dayanıklı aküler oluşturur.

Elektron iletken bileşen şunlardan oluşan bir gruptan seçilebilir: iletken bir karbon ve bunun modifikasyonları, iletken metaller ve elektrik iletken oksitler.

- Aktif madde, sınırlamalar olmadan genellikle şunların karma oksitleri veya fosfatlarından oluşan gruptan seçilebilir: lityum, manganez, krom, vanadyum, titanyum, kobalt,
- 15 alüminyum, nikel, demir, lantan, niyobyum, bor, seryum, tantal, kalay, magnezyum, itriyum ve zirkonyum.

Bir ince film elektrotta, aktif maddenin parçacıkları, kullanılabilir kapasiteleri kapsamında, 20 dakikaya kadar olan zaman aralığında lityum iyonlarını tamamen emme ve çıkarma kabiliyetine sahiptir.

- 20 Aktif madde tercihen, boyutu 250 nm'ye kadar olan katkılı ve katkısız lityum manganez oksit veya lityum titanyum oksit spinellerinin nano parçacıklarından oluşur.

Pozitif elektrot ağırlık itibarıyla %40 ila %85 aktif madde ve ihtiyari olarak genişletilmiş folyo, ağ, ızgara, tel, elyaf veya toz biçiminde bir akım toplayıcı içerir.

- Akım toplayıcı, alüminyum, bakır, gümüş, titanyum, silikon, platin, karbon veya belirli bir hücrenin gerilim aralığı içinde kararlı bir maddeden oluşan bir gruptan seçilir.
- 25

Elektrot, aktif bir maddenin, elektron iletken bileşenin ve bir akım toplayıcının sıkıştırılmış, homojen bir karışımından oluşur.

Ayırıcı, elverişli olarak Al_2O_3 veya ZrO_2 esaslı seramik bir maddenin son derece gözenekli bir tozundan oluşan bir yığın katmanı veya levhasıdır.

- 30 Ayırıcı tercihen, açık bir gözeneklilik türüne sahip pirolize tabi tutulmuş bir ürünün ya da dokumasız cam veya seramik elyafın yönelimsiz morfolojisine sahip olabilir ve pirolize tabi tutulmuş bir ürünün veya dokumasız seramik elyaf tozunun bir yığın katmanı halinde

sıkıştırılması suretiyle üretilir. Ayırıcının kalınlığı 0,1 mm ila 10 mm arasında değişir ve ayırıcı, tozun doğrudan elektrodun üzerine sıkıştırılması suretiyle oluşturulabilir veya ihtiyari olarak ısıl işlem görmüş bir levha, sıklıkla bir tablet halinde ayrıca preslenebilir ve ardından elektrodun üzerine yerleştirilebilir. Hem tamamen inorganik yapıyı, hem de tekniğin bilinen 5 durumundaki ayırıcılar ile karşılaştırıldığında birkaç kat daha yüksek olan kalınlığı içeren ayırıcının bu morfolojisi, lityum metalinin negatif bir elektrot olarak kullanımını sağlar. Bu, lityum akünün gerilimini ve enerji depolama kapasitesini teorik olasılıklara kadar genişletir.

Negatif elektrot tercihen, bir lityum levha veya bir folyo biçiminde olabilen bir lityum metalinden ya da sıkıştırılmış bir lityum levha veya folyo ile dendritlerin bir 10 kombinasyonundan ya da tercihen bu şekildeki lityum dendritlerinden oluşur. Dendritik lityum formu, lityum akünün çevriminin yapılması suretiyle lityum folyodan veya levhadan "yerinde" üretilir. Ayrıca, dendritlerin ve yüzeylerinin boyutu, başka bir bileşiğin, örneğin iletken karbonun veya elektrolit bileşiminin eklenmesiyle ya da elektrolite bazı maddelerin, örneğin kararlı fosfatların karıştırılması suretiyle değiştirilebilir.

15 Metal lityumun elverişli bir şekilde dendritik formunda kullanılması, lityum akünün ağırlığını ve boyutunu büyük ölçüde azaltır; burada tarif edilen düzenlemelerde, bu form aynı zamanda grafit içerenlere nispeten akü güvenliğini artırır. Bu amaçla, lityum metal dendritleri ile yukarıda açıklanan organik içermeyen ayırıcı kombinasyonu kullanılır. Ayırıcı, içinden lityum dendritlerinin geçmesini önler, böylece dendritler negatif elektrot olarak 20 kullanılabilir. Ayrıca, söz konusu kombinasyon, kısa devre durumunda yüksek bir akü güvenliği sağlar.

Elektrolit lityum tuzu tercihen şunların oluşturduğu gruptan seçilir: LiPF_6 , $\text{LiPF}_4(\text{CF}_3)_2$, $\text{LiPF}_4(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{F}_5)_2$, $\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, LiCF_3SO_3 , $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$, LiBF_4 , $\text{LiBF}_2(\text{CF}_3)_2$, $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_2$, $\text{LiBF}_2(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ ve 25 LiClO_4 . Elektrolit ayrıca, yüksek sıcaklıklarda akü işlevlerini iyileştiren ve/veya ayrışma ürünlerini atan ve/veya aküyü aşırı şarjdan koruyan modifikasyon maddeleri ve/veya metal lityum dendritlerinin boyutunu kontrol eden maddeler içerebilir.

Buluşun bir düzenlemesine göre, lityum akü şunları içerir: akünün birinci bir kutbunu oluşturmak için açık bir üst kısma ve bir alt kısma sahip içi boş bir gövde; gövdenin alt 30 kısmında yer alan ve gövdenin iç yüzeyi ile elektriksel temas halinde olan birinci bir elektrot; gövdenin iç yüzeyinden bir yalıtım eklentisi ile ayrılan üst kısımda ikinci bir elektrot; birinci elektrot ile ikinci elektrot arasında yer alan bir ayırıcı; açık üst kısmı kapatan ve akünün ikinci bir kutbunu oluşturmak için ikinci elektrot ile elektriksel temas halinde olan bir başlık; başlığın gövdeden yalıtılması için bir sızdırmazlık kapağı.

Başka bir düzenlemeye göre, lityum akümülatör şunları içerir: birbiriyle birleştirilmiş ve her ikisi de dahili bir akü boşluğunu tanımlayan ve akünün birinci kutbuna bağlı olan bir üst gövde ve bir alt gövde; içlerinde merkezi bir boşluk oluşturmak için gövdelerin dahili boşluğuna preslenen ve gövdeler ile elektriksel temas halinde olan birinci bir elektrot; 5 merkezi boşluğun içinde yer alan ikinci bir elektrot; akünün ikinci kutbu, ikinci elektrot ile elektriksel temas halindedir ve akü gövdesinin dışında uzanır; ve birinci elektrodu ikinci elektrottan ayıran ayırıcılar.

Yine başka bir düzenlemeye göre, lityum akü şunları içerir: birinci akü kutbunu içeren bir üst gövde ve ikinci akü kutbunu içeren bir alt gövde; her iki gövde birleştirildiğinde dahili bir 10 akü boşluğunu tanımlarlar; üst gövdenin dahili boşluğu içinde yer alan birinci bir elektrot; alt gövdenin dahili boşluğu içinde yer alan ikinci bir elektrot; birinci elektrodu ikinci elektrottan ayıran bir ayırıcı ve birinci akü kutbunun ikinci akü kutbundan elektriksel yalıtımı için üst gövde ile alt gövde arasında yer alan bir sızdırmazlık elemanı.

Yine başka bir düzenlemeye göre, lityum akü, iki kenar seti ve en az bir dahili set içerir; bu 15 setlerin her biri şunları içerir: birinci elektrotlar, ikinci elektrotlar, ayırıcılar, akım toplayıcılar ve akü kutupları; ayrıca şunları içerir: birinci bir elektrodu almak için bir kenar çerçevesini tanımlamak üzere kapalı bir dış yüzeye ve açık bir iç yüzeye sahip olan içi boş bir üst kenar gövdesi; birinci bir elektrodu almak için bir kenar çerçevesini tanımlamak üzere kapalı bir dış yüzeye ve açık bir iç yüzeye sahip olan içi boş bir alt kenar gövdesi; birinci elektrotları 20 almak için dahili çerçeveler; ikinci elektrotları almak için dahili çerçeveler; bitişik birinci elektrotlar ile ikinci elektrotlar arasında yer alan ayırıcılar; birinci elektrotlar ile elektriksel temas sağlama amaçlı ve birinci akü kutbuna bağlı akım toplayıcılar; ikinci elektrotlar ile elektriksel temas sağlama amaçlı ve ikinci akü kutbuna bağlı akım toplayıcılar; kenar gövdelerinin yerini dahili çerçevelerin aldığı, kenar setleri ile aynı yapıya sahip en az bir 25 dahili set.

Lityum akünün bir üretim yöntemine göre, birinci bir elektrodun en az bir levhası, ayırıcı ve ikinci bir elektrodun en az bir levhası birbiri üzerine preslenerek istiflenir, akü gövdesi elektrot ile doldurulup kapatılır ve aynı türde elektrotların akım toplayıcıları birbirine 30 bağlanır.

Alternatif olarak, münferit levhalar birbirinin üzerine kademeli olarak darbe yoluyla preslenebilir.

Başka bir alternatifte, en az bir elektrot, bir ayırıcı ve en az bir diğer ikinci elektrodun sıkıştırılmış levhaları münavebeli olarak birbiri üzerine istiflenir, akü gövdesi elektrot ile doldurulup kapatılır ve aynı türde elektrotların akım toplayıcıları birbirine bağlanır.

Kimyasal bileşime ilişkin olarak, lityum hücrelerinin bu türü için hızlı bir lityum iyon elektrodifüzyonuna sahip (lityumu çok hızlı emen ve çıkaran) aktif maddeler tek başına kullanılabilir. En uygun olanlar, tüm kristal yönelimlerinde lityumu hızlı emip çıkarabilen spinel yapılarıdır. Elverişli olarak, katkılı veya katkısız lityum mangan oksit LiMn_2O_4 (LMS), $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$ (LNMS) veya lityum titanyum oksit $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTS) spinelleri kullanılabilir.

Lityumu hızlı emip çıkarabilen toz halindeki aktif maddelerin morfolojisi önemli bir rol oynar ve birçok temel parametreyi karşılaması gerekir. Aktif maddelerin en uygun parçacık boyutu değişebilir, ancak 20 dakika içinde parçacıkların tam şarj ve deşarj (lityum iyonlarının emilmesi ve çıkarılması) kabiliyetini yerine getirmesi gerekir. En uygun olanlar, 1 dakikadan daha kısa bir sürede, tercihen birkaç saniye içinde tamamen şarj ve deşarj olabilen aktif madde parçacıklarıdır. Elverişli olarak, spinel yapılarının nano boyutlu kristalleri kullanılabilir. Spinel yapısına sahip ve parçacık boyutu 200 nm ile 250 nm olan lityum titanyum oksit 30 dakikada şarj veya deşarj olabilir, ancak parçacık boyutu 30 nm ile 50 nm olan aynı madde 30 saniyeye kadar olan zaman diliminde şarj veya deşarj olabilir. Parçacık boyutu 150 nm olan lityum mangan oksit spineli 1 dakikada şarj veya deşarj olabilir.

En uygun durumda, aktif nano-kristalli maddeler, cidar kalınlığı 10 mikrometreye kadar, tercihen 1 mikrometre ile 3 mikrometre olan içi boş kürelerin morfolojisine sahiptir. Bu morfoloji, elverişli olarak, aktif madde süspansiyonlarının püskürtmeli kurutulması suretiyle hazırlanabilir. Bu içi boş kürelerin çapı tercihen 1 mikrometre ile 50 mikrometredir.

Aktif maddenin örneğin kuru bir maddenin öğütülmesi suretiyle hazırlanan kompakt agregaları veya aglomeraları kullanıldığında, bu oluşumların boyutu 30 mikrometreden az ve tercihen 5 mikrometreden az olmalıdır.

Buluşa uygun lityum akünün münferit elektrotlarının kalınlığı ve kapasitesi, düzlemsel ince film yapısına sahip lityum hücrelerde kullanılan elektrotların kalınlığının en az 5 katıdır ve genellikle bundan iki büyüklük kertesini daha yüksektir. Sonuç olarak, buluşa uygun lityum akü, aynı kapasiteyi ve boyutu korurken, kurşun aküden 5 kata kadar daha yüksek gerilim elde etmeyi sağlar.

Açıklanan yapıya sahip metal akü gövdesi, akünün kolay soğutulmasını ve ısıtılmasını sağlar. Yaygın olarak kullanılan grafit elektrot yerine negatif bir lityum elektrot kullanılırsa, aküyü daha yüksek bir elektriksel potansiyel farkı ile daha hızlı şarj etmek mümkündür. Buluşa uygun lityum akü 1 saat ile 24 saatlik zaman aralığında şarj ve deşarj edilebilir, hücre kapasitesinin %50'si ise tipik olarak 2 saatten daha kısa bir sürede deşarj edilebilir. Kapasitesinin %80'ini koruyarak lityum aküyü 100 defa ve daha fazla şarj ve deşarj etmek

mümkündür. Metal lityumun dendritler biçiminde kullanılması, kompakt bir lityum folyoya nispeten akım yoğunluğunu önemli ölçüde artırır.

Üretim sürecinde, aktif madde yüksek elektron iletken bileşenle, örneğin iletken karbonla homojen olarak karıştırılır. Aktif maddenin iletken karbona oranı münferit kimyasal bileşenlerde farklılık gösterir. Karışım genellikle ağırlık itibarıyla %40 ila %85 aktif madde içerir. Daha sık olarak, iletken karbon içeriği ağırlık itibarıyla %25 ila %40'tır. Bu karışım, poliviniliden florür (PVDF) veya başkaları gibi herhangi bir organik bağlayıcı madde içermez. Elde edilen karışım 0,5 mm ila 50 mm kalınlığında bir levha halinde preslenir. Ayırıcı ve ikinci elektrot levhaları kademeli olarak birinci elektrot levhası üzerine preslenir; akü bir elektrolit ile doldurulup kapatılır. Aküye dahil edilecek olan ayırıcı, doğrudan elektrot üzerine preslenebilecek bir tozun ilk yapısına sahip olabilir veya elektrodun ilgili şekline uygun bir şekle sahip bir tablet elde etmek için ayrı olarak sıkıştırılmış bir tozun kompakt bir bloğu olabilir ve ayrıca ısıtılabilir. Ayırıcının kalınlığı birkaç on mikrometreden birkaç milimetreye kadar değişir.

Daha yüksek kapasiteye sahip daha büyük elektrot blokları üretildiğinde, yüksek akımları taşımak üzere elektron iletken bileşen ile aktif maddenin karışımına, örneğin tel, metal testere talaşı, elyaf, ızgara veya ağ gibi bir akım toplayıcı eklemek ve bunları elektrodun kompakt bir bloğu olarak birlikte preslemek, böylece akım toplayıcıyı elektrot kutbuna bağlamak mümkündür. Bir çevresel tele elektriksel olarak bağlı olan elektrot kutbu, genellikle, alüminyumdan veya başka bir iletken malzemeden mamul olan elektrot kılıfıdır. Bu akım toplayıcı madde olarak, geçerli gerilim aralığında kararlı olan alüminyum, bakır, gümüş, titanyum, altın, platin, silikon ve diğer iletken metaller kullanılabilir. Karbon elyaflar ve nano tüpler de kullanılabilir. Karışım, birkaç santimetrelik kalınlığa kadar bir levha veya bloğun içine bir darbeye uygun bir şekilde preslenir. Bu şekilde hazırlanan bir elektrodun gözenekliliği %25 ile %80 arasında, tipik olarak %30 ile %50 arasında değişir.

Yüksek enerji depolama kapasitesine sahip çok elektrotlu bir lityum akü, elverişli olarak, münferit elektrot ve ayırıcı levhalarının tekrar üst üste preslenmesi ve aynı türde bir elektrodun kutuplarının birbirine bağlanması suretiyle, yani lityumdan ayırıcı ile ayrılan bir pozitif elektrot üç boyutlu bloğunun veya negatif elektrodun üç boyutlu bir bloğunun yapılandırmasının tekrarlanması suretiyle ve ilgili elektrotların birbirine elektriksel olarak bağlanması suretiyle üretilebilir.

Münferit bileşenlerin tozlardan preslenmesi suretiyle akü hücresi üretimi basit ve ucuzdur. Bu yöntemler ayrıca, akülerin çalışma sırasında maruz kalabilecekleri sallantı ve titreşimlere karşı mükemmel bir direnç sağlar.

Buluşa uygun lityum akü, yüksek kapasiteli bir düğme hücreli akü olarak veya otomobil sektöründe kullanılan yüksek voltajlı aküler için veya bir enerji depolama ortamı olarak kullanılmak üzere tasarlanmıştır.

Çizimlerin Kısa Açıklaması

- 5 Şekil 1 bir lityum akünün bir düzenlemesinin şematik kesit görünümüdür;
Şekil 2a toz karışımının şematik görünümüdür;
Şekil 2b üç boyutlu bir elektrot için aktif madde ile iletken karbonun toz halindeki bir karışımının en uygun morfolojisini gösteren taramalı elektron mikroskobu mikrografıdır;
Şekil 3 aktif maddelerin $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTS), LiMn_2O_4 (LMS), a $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ (LMNS) lityuma karşı karakteristik potansiyellerini gösteren voltamogramların bulunduğu bir grafikdir;
10 Şekil 4 3 V sabit öngerilimde Li / LTS akü (1,5 V) deşarj çevriminin karakteristiklerini gösteren bir grafikdir;
Şekil 5 örnek 2'de açıklanan Li / LTS akünün (1,5 V) şarj ve deşarj ölçümleri sırasındaki akım karakteristiklerini gösteren bir grafikdir;
15 Şekil 6 örnek 2'de açıklanan Li / LTS akünün (1,5 V) şarj ve deşarj ölçümleri sırasındaki gerilim karakteristiğini gösteren bir grafikdir;
Şekil 7 örnek 3'te açıklanan LTS / LNMS akünün (3 V) şarj ve deşarj ölçümleri sırasındaki akım karakteristiklerini gösteren bir grafikdir;
Şekil 8 örnek 4'te kullanılan aktif madde LiMn_2O_4 (LMS) nano parçacıklarının elektron mikroskopu ile elde edilen bir fotoğrafını gösterir;
20 Şekil 9 örnek 4'te açıklanan, Li / LMS akünün (4,3 V) şarj ve deşarj ölçümleri sırasındaki akım karakteristiklerini gösteren bir grafikdir;
Şekil 10 bir lityum akünün başka bir düzenlemesinin şematik kesit görünümüdür;
Şekil 11a örnek 5'te açıklanan bir akünün darbeli deşarj ve yavaş şarj karakteristiklerini gösterir;
25 Şekil 11b ilk 30 saniyede darbeli deşarj karakteristiklerinin bir ayrıntısını ve yavaş şarja geçişi gösterir;
Şekil 12 örnek 5'te açıklanan bir akünün farklı uygulanan öngerilimlerde şarj ve deşarj karakteristiklerini gösterir;
30 Şekil 13 bir lityum akünün yine başka bir düzenlemesinin şematik kesit görünümüdür;
Şekil 14 örnek 6'da açıklanan bir akünün zaman bağlantılı şarj ve deşarj karakteristiklerini gösterir;
Şekil 15 örnek 6'da açıklanan bir akünün galvanostatik çevrimini gösterir;
Şekil 16 örnek 6'da açıklanan bir akünün kısa devre deşarjını gösterir;

Şekil 17 birçok elektrottan oluşan bir lityum akü tertibatının parçalara ayrılmış, şematik perspektif görünümüdür.

Tercih Edilen Düzenlemelerin Açıklaması

Şimdi, mevcut buluşun düzenlemelerine ayrıntılı olarak atıfta bulunulacaktır, bunların örnekleri benzer referans numaralarının benzer elemanları belirttiği ekteki çizimlerde ve bu düzenlemelerin özgün örneklerinde gösterilir. Aşağıdaki örnekler, mevcut buluşu açıklar ancak sınırlandırmaz. Elektrotlarla ilgili olarak tarifname boyunca üç boyutlu (3D) teriminin kullanıldığı durumlarda, bu terimin 0,5 mm'den büyük elektrot kalınlığını belirteceği anlaşılmalıdır.

Örnek 1

Şekil 1, açık bir üst kısmı ve bir alt kısmı olan içi boş bir gövdeden 6 oluşan, üç boyutlu elektrotlar temelinde bir lityum akünün olası düzenlemelerinden birini gösterir. Alt kısım birinci (pozitif) bir elektrot 1 maddesi ile doludur, üst kısımda ise negatif bir elektrot olarak ikinci bir elektrot 2 yer alır. Birinci elektrodun 1 üzerinde bir ayırıcı 5 yer alır ve bunu ikinci elektrottan 2 ayırır. Birinci elektrot 1, akünün pozitif kutbu olan gövde 6 ile elektriksel temas halindedir. İkinci elektrot (2), korundumdan mamul bir yalıtım dolgusu 8 ile gövdeden 6 elektriksel olarak ayrılmıştır. Üst kısımda, gövdenin 6 dahili boşluğu, bakırdan mamul elektriksel olarak iletken bir başlık 7 ve plastikten mamul bir sızdırmazlık kapağı 9 ile sızdırmaz şekilde kapatılmıştır. Başlık 7, ikinci elektrot 2 ile elektriksel temas halindedir ve akünün negatif kutbunu temsil eder. Akü gövdesinin 6 dahili boşluğunun tamamı bir elektrolit ile doludur ve hava geçirmez bir şekilde kapatılmıştır.

Buradan sonra, hazırlanma yöntemleri dahil olmak üzere akünün münferit bileşenlerinin bileşimi ayrıntılı olarak açıklanır. Şekil 2a'daki şematik çizim, aktif maddenin 4 tozları, yani lityum titanyum oksitin $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (nano-LTS) nano kristalleri ile bir elektron iletken bileşenden 3 oluşan bir karışımı gösterir. Karışımın morfolojisi, Şekil 2b'de bir SEM fotoğrafı ile gösterilir. Aktif madde, bir nano-LTS kristal süspansiyonunun püskürtmeli bir kurutucuda kurutulması suretiyle hazırlanır. Toz, iletken bir bileşen 3, yani Timcal tarafından üretilen ve Super P Li ürün adı altında dağıtılan yüksek iletken karbon ile ağırlık itibarıyla %65 nano-LTS kristaller - ağırlık itibarıyla %35 iletken karbon oranında homojen bir şekilde karıştırılır. Herhangi bir organik bağlayıcı içermeyen tamamen inorganik karışım, birinci elektrodun 1 bir tabletini oluşturmak üzere gövdeye 6 preslenir. İlk elektrodun 1 (LTS elektrot) kalınlığı 4 mm'dir ve toplam gözenekliliği %40'tır. Aktif madde parçacıklarının ortalama boyutu 50 nm'dir ve parçacıkların tam şarj ve deşarj süresi boyunca ince bir katman halindeki lityum iyonlarını emme ve çıkarma kabiliyeti 1 dakikadan azdır. Ayırıcı 5, tozu doğrudan LTS elektrotta preslemek suretiyle, herhangi bir organik bağlayıcı içermeyen

son derece gözenekli korundum tozundan üretilir. Sıkıştırılan ayırıcının kalınlığı 2 mm'dir ve gözenekliliği %85'tir. Başka bir yöntemde, aynı bileşime sahip ayırıcı, elektrot üzerine yerleştirilmiş, ayrı olarak sıkıştırılmış bir blok biçiminde uygulanır.

5 Saf bir lityum metal levha, ikinci elektrot 2 olarak kullanılır, bakır kapakla 7 ayırıcının 5 üzerine, gövdeden 6 bir korundum yalıtım dolgusu 8 ve plastik bir sızdırmazlık kapağı 9 ile elektriksel olarak ayrılmış alana preslenir. Akünün elektrolitle 1M LiPF₆ birlikte gece boyunca EC-DMC (etilen karbonat-dimetil karbonat) içine batırılmasından sonra, akü hava geçirmez biçimde kapatılır ve birkaç kez çevrim yapması sağlanır, böylece lityum dendritleri oluşturularak negatif elektrodun 2 aktif yüzeyi genişletilebilir. Yavaş bir şarj çevrimi (aktif 10 LTS malzemesinin litiasyonu) sırasında akünün tam kapasitesinin elde edilmesinden sonra, akü, akünün muntazam geriliminin 1,5 üstünde uygulanan öngerilimde (Li / Li⁺ya karşı 3 V) deşarj edilir. Yukarıda tarif edilen kombinasyonun voltamogramı, aşağıdaki örneklerde kullanılan diğer iki aktif maddenin muntazam elektrik potansiyelleriyle birlikte Şekil 3'te gösterilir. Karakteristik deşarj çevrimi Şekil 4'te gösterilir. Bu akünün tersinir kapasitesi 15 santimetreküp'te neredeyse 100 mAh'dir. Tam kapasitenin elde edilmesi 7 saat alır. Sıkıştırılmış pozitif LTS elektrodu 1 içindeki elektrolitte lityum konsantrasyonunun artması ve negatif lityum elektrot 2 üzerinde Li dendritlerinin oluşması nedeniyle şarj akımları çevrim boyunca iyileşir. Deşarj çevrimi, akünün teorik kapasitesinin yaklaşık %80'ine ulaşıldığında düzenli olarak yavaşlar.

20 Akü birkaç saatte tamamen şarj ve deşarj edilebilir. Tipik olarak, akünün tüm kapasitesini 3 saat ila 24 saat boyunca tekrar tekrar şarj ve deşarj etmek mümkündür. En sık olarak, kapasitenin %50'si iki saat içinde tekrarlanabilir şekilde tekrar tekrar şarj ve deşarj edilir ve bu lityum akü türünün çevrimi 100 şarj ve deşarj çevrimini aşar. Lityum elektrot, şarj esnasında granit elektroda nispeten daha yüksek öngerilim kullanılmasını sağlar.

25 Örnek 2

Şekil 1'deki lityum akü, negatif elektrot olarak sıkıştırılmış lityum dendritlerinden ve örnek 1'de açıklanan, LTS aktif maddesinin bir elektron iletken bileşen - iletken karbon ile karışımının preslenmesi suretiyle hazırlanan 2,5 mm kalınlığında bir pozitif elektrottan oluşur. Ayırıcı, gözenekliliği %70 olan ZrO₂ inorganik elyaftan mamuldür. Kalınlığı bir 30 milimetreden azdır. Ardından, şarj çevriminin tam kapasitesini elde etmek üzere akünün beş kez çevrim yapması sağlanır. Akünün teorik kapasitesi 12 mAh'tır. Daha sonra, akünün akım ve gerilim karakteristikleri takip eden çevrimlerde ölçülür. Şekil 5, Li / LTS akünün 1,5 V olan muntazam potansiyelinin 1 V üstünde ve altında öngerilim uygulanan kontrollü şarj ve deşarj sırasındaki akım karakteristiklerini gösterir. Her iki yönde de tersine çevrilebilir 35 işlem, pratikte yirmi bin saniye (5,5 saat) sonra sona erer. Şekil 6, 2 mA sabit akım ile

galvanostatik şarj ve deşarj sırasında teorik kapasitenin yaklaşık %80'ine kadar her iki çevrimin kararlı gerilim eğrisini gösterir.

Örnek 3

Şekil 1'deki lityum akünün negatif elektrodu, ağırlık itibariyle %30 olmak üzere iletken karbon ile ağırlık itibariyle %70 olmak üzere içi boş kürelerin asıl morfolojisine sahip $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ aktif maddesinden (LTS) oluşan bir karışımın preslenmesi suretiyle üretilir. LTS parçacıklarının ortalama boyutu 50 nm'dir. Pozitif elektrot, ortalama temel parçacık boyutu yaklaşık 100 nm olan 5 mikrometreden daha küçük aglomeralardan oluşan $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$ aktif maddesi (LNMS) ile ağırlık itibariyle %30 iletken karbonun sıkıştırılmış bir karışımıdır. Karışım, akım toplayıcı olarak bir alüminyum tel ile birlikte preslenir. LNMS aktif maddesi ağırlık itibariyle %30 fazladan kullanılarak 4 mm kalınlığında bir pozitif elektrot oluşturulur. Her iki elektrot, gözenekliliği %80 olan sıkıştırılmış korundumdan mamul 0,5 mm kalınlığında bir ayırıcı ile ayrılır. Akü, elektrolit $1\text{MLiPF}_6 + \text{EC-DMC}$ ile doldurulur. Akünün muntazam potansiyeli 3,1 V'tur ve 2,0 V ile 3,5 V gerilim aralığında test edilir. Şekil 7'deki grafik, şarj ve deşarj geriliminin sırasıyla 3,5 V ve 2 V olduğu potansiyostatik bir çevrimin akım karakteristiğini gösterir.

Örnek 4

Şekil 1'deki lityum akünün hazırlanmasında, ağırlık itibariyle %70 olmak üzere agrega boyut dağılımı 30 mikrometrenin altında olan, Şekil 8'deki SEM fotoğrafında gösterilen LiMn_2O_4 aktif maddesi (LMS) ile ağırlık itibariyle %30 olmak üzere son derece iletken karbondan oluşan bir karışım, birinci elektrodun 1 tableti olarak sıkıştırılır. Elde edilen elektrodun 1 kalınlığı 1 mm'nin üzerindedir, toplam gözenekliliği %35'tir ve kapasitesi 7 mAh'tır. Gözenekli korundumdan mamul ayırıcı tabletinin kalınlığı 1,5 mm'dir ve gözenekliliği %75'tir. Doğrudan birinci pozitif LiMn_2O_4 (LMS) elektrot 1 üzerine preslenir. İkinci (negatif) elektrot olarak lityum metal levhanın yüzeyi üzerinde sıkıştırılmış lityum metal dendritlerinden oluşan sünger kullanılır. Şekil 9, Li / LMS akü kapasitesinin %40'ının tersinir şarj ve deşarjının akım karakteristiklerini gösterir. Kapasitenin %40'ını sırasıyla 4,45 V ve 3,9 V potansiyellerinde tersinir biçimde şarj ve deşarj etmek 3 saatten kısa sürer.

Şekil 3'teki voltamogramları içeren grafik, bahsedilen maddeler ile elde edilebilen hücrelerin gerilimlerini gösterir. Grafikten, lityum ve $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 'den (LTS) mamul elektrotların kombinasyonundan ortalama gerilimi 1,55 V olan bir hücre oluşturmanın mümkün olduğu açıktır. Lityum ile (LMS) karşılaştırıldığında, gerilimi yaklaşık 4,2 V olan bir hücre oluşturmak mümkündür, ancak nikel katkılı lityum mangan oksit $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$ (LNMS) kullanılırsa, oluşturulan akünün muntazam gerilimi 4,7 V olur. İki bileşik (LTS ve LNMS) birleştirilirse, gerilimi 3,02 V ($4,62 - 1,60 = 3,02$) olan bir hücre oluşturmak mümkündür.

Örnek 5

Şekil 10 bir lityum akünün başka bir olası düzenlemesini gösterir. Alüminyumdan mamul akü gövdesi içi boş iki benzer bölümden oluşur: bir üst gövde 6a ve bir alt gövde 6b. Gövdeler 6a ve 6b birbiriyle birleştirilerek hava geçirmez bir şekilde kapatılmış içi boş bir dahili boşluk oluşturulur. Pozitif bir elektrot olarak birinci bir elektrot, benzer iki pozitif elektrottan 1a, 1b oluşur, bunların her biri gövdelerin 6a, 6b iç yüzeyi boyunca yer alır, böylece "sıkıştırılmış" bir yapılandırma halinde yer alan birinci elektrot, iki plakadan 5a, 5b oluşan bir ayırıcının yer aldığı merkezi bir oyuğu tanımlar. Plakalar 5a, 5b aralarında ikinci (negatif) bir elektrodun 2 maddesi ile doldurulacak dahili bir oda oluşturan şekildedir. İkinci elektrot 2, bir ayırıcı 5 ile gövdelerden 6a, 6b elektriksel olarak yalıtılmıştır. Akü gövdeleri 6a ve 6b arasında, yalıtıcı dolgular 8a ve 8b olarak DuPont tarafından üretilen iki adet VITON sızdırmazlık elemanı yer alır, bunlar aküyü hava geçirmez şekilde kapatırlar. Akünün pozitif kutbu olarak birinci kutup 11, gövdelerin 6a, 6b dış yüzeyine bağlıdır, Teflon yalıtıma sahip bakır telden mamul ikinci (negatif) kutup 22 ise, ikinci elektrodun 2 odası içine çıkıntı yapar, burada lityum ile elektriksel temas halindedir ve diğer ucu gövdelerin 6a, 6b dışında uzanır.

Aşağıdaki ayrıntılarda, Şekil 10'da gösterilen akünün hazırlanması, bileşimi ve karakteristiği ve akünün bileşenleri açıklanır. Özgül yüzeyi $10 \text{ m}^2/\text{g}$ olan ve içi boş küre morfolojisine sahip aktif $\text{LiCo}_{0,1}\text{Mn}_{1,9}\text{O}_4$ maddesi (LCMS), son derece iletken karbon (Timcal tarafından üretilmiş Super P Li) ile ağırlık itibarıyla %60 ila ağırlık itibarıyla %40 oranında karıştırılır. Karışım, gövdelerin (6a, 6b) içine preslenerek iki pozitif elektrot oluşturulur. Presleme kuvveti 25 kN 'dur. Bir pozitif elektrot $0,4 \text{ g}$ karışım ve diğer elektrot $0,35 \text{ g}$ karışım içerir. Elektrotlar, toplam olarak 40 mAh kapasiteye sahip 'sıkıştırılmış' düzenekte birlikte kullanılır. Alüminyum gövdelerdeki pozitif elektrotların her birinin kalınlığı 3 mm ve yüzey alanı $0,64 \text{ cm}^2$ 'dir; bu da "sıkıştırılmış" yapılandırmada toplam $1,28 \text{ cm}^2$ sağlar. Lityum metal anot - ikinci elektrot 2 için 1 mm yüksekliğinde bir oda oluşturmak üzere son derece gözenekli iki alümina ayırıcının 5a, 5b profili çıkarılır. Bunlar, bir alümina tozunun 25 kN 'da preslenmesi ve ardından 1050°C 'de 2 saat süreyle ısıtılma tabi tutulması suretiyle hazırlanır. Her bir ayırıcı plakasının kalınlığı yaklaşık $0,8 \text{ mm}$ 'dir ve gözeneklilik %60'tan daha büyüktür. Profili çıkarılan ayırıcı plakaları pozitif elektrotların üzerine yerleştirilir. Aralarındaki boşluk, lityum dendritleri ile ağırlık itibarıyla %5 olmak üzere $0,3 \text{ mm}$ 'lik bir Li metal folyo üzerine yayılan Super P Li iletken karbondan oluşan bir karışım ile doldurulur.

Münferit çıplak tel demetleri, lityum folyoya preslenir ve Li metal negatif elektrot içinde akım toplayıcı işlevi görür. Telin diğer ucu, akünün negatif kutbudur 22. Akü pozitif kutbu 11, pozitif elektrotların her iki gövdesini 6a, 6b birbirine bağlayan bir alüminyum kısaçtır. Kuru

akü, 0,5/0,5/1 oranındaki EC/PC/DMC (etilen karbonat-propilen karbonat-dimetil karbonat) çözücülerinde bulunan elektrolit 0,5 M LiPF_6 lityum tuzu ile doldurulur.

LCMS, lityuma karşı 4,2 V civarındaki aralıkta çalışır. Maddenin tam şarjı ve deşarjı, iletken bir cam alt-tabaka üzerinde 5 mikrometrelik bir katman olarak ölçüldüğünde, 3 dakikadan daha kısa bir sürede gerçekleşir. Özgün maddenin özgül kapasitesi 90 mAh/g olarak belirlenir. Akü, teorik kapasitenin %60'ına ulaşmak için 7000 saniye boyunca 4,45 V'ta kesintisiz olarak şarj edilir. Daha sonra akü kontrollü 2 V, 3 V ve 3,6 V potansiyellerde on saniyelik deşarj darbelerine maruz bırakılır. 10 saniyelik deşarj darbelerinin ardından, akü 4,3 V'ta 3000 saniye süreyle yavaşça şarj edilir ve işlem on kez tekrarlanır (Şekil 11a).

10 Kademe-darbe kontrollü deşarjın ayrıntıları, Şekil 11b'de gösterilir. 30 saniyede akü kapasitesinin %0,85 ila %0,95'i deşarj edilir.

Akü davranışı, bilhassa kısa devre belirtileri, 2V, 3 V ve 3,6 V deşarj ve 4,15 V, 4,3 V ve 4,45 V şarj potansiyellerinde ayrıca gözlenir (Şekil 12). Akü, 70 çevrimden sonra parçalarına ayrılır ve analiz edilir. Ayrıcı, yüzeyin altında lityum dendritlerinin nüfuz etmesine dair hiçbir belirti göstermez. Lityum folyo, kısmen, Li dendritlerinden oluşan koyu siyah agregalı süngere dönüşür. Dendritler mekanik olarak iyi bir şekilde bir arada dururlar.

Örnek 6

Şekil 13 tek hücreli bir lityum akünün başka bir olası düzenlemesini gösterir. Şekil 10'daki aküye benzer şekilde, alüminyumdan mamul akü gövdesi içi boş iki benzer bölümden oluşur: bir üst gövde 6a ve bir alt gövde 6b. Önceki düzenlemeden farklı olarak, üst gövdenin 6a içi boş alanı, pozitif bir elektrot olarak birinci bir elektrot 1 maddesi ile doludur ve alt gövdenin 6b içi boş alanı negatif bir elektrot olarak ikinci bir elektrot 2 maddesi ile doludur. Gövdelerin 6a ve 6b kendi ilgili kutupları vardır; yani, üst gövde pozitif kutup olarak birinci kutba 11 sahiptir ve alt gövde 6b negatif kutup olarak ikinci kutba 22 sahiptir. Birinci elektrot 1 ve ikinci elektrot 2 birbirinden bir ayırıcı 5 ile ve üst gövde 6a alt gövdeden 6b yalıtıcı bir dolgu 8 ile ayrılır.

Şekil 13'te gösterilen akünün ve bileşenlerinin hazırlanması, bileşimi ve karakteristikleri aşağıdaki açıklamayla açık hale gelecektir. Lityuma karşı muntazam potansiyeli 4,2 V, özgül yüzeyi 10 m^2/g olan içi boş küre morfolojisine sahip aktif $\text{LiCo}_{0,1}\text{Mn}_{1,9}\text{O}_4$ (LCMS) maddesi, son derece iletken karbon (Timcal tarafından üretilmiş Super P Li) ile ağırlık itibarıyla %60 ila ağırlık itibarıyla %40 oranında karıştırılır. Karışım, alüminyum üst gövde 6a içine preslenerek pozitif elektrot oluşturulur. Presleme kuvveti 15 kN'dur. Pozitif elektrot, 0,736 g karışım içerir ve toplam kapasitesi 39 mAh'tır. Pozitif elektrodun kalınlığı 3 mm ve yüzey alanı 1,33 cm^2 'dir. Negatif elektrot benzer şekilde, mikronize edilmiş bir formda

ağırlık itibariyle %60 aktif lityum titanat maddesi $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTS) ile ağırlık itibariyle %40 son derece iletken karbon (Super P Li) içeren 0,4 g'lık bir karışımın alüminyum alt gövdenin 6b içine preslenmesi suretiyle oluşturulur. 15 kN presleme kuvveti uygulanır. Elektrodun kalınlığı 2 mm ve yüzey alanı $1,33 \text{ cm}^2$ 'dir. Lityum titanatın teorik özgül kapasitesi 175 5 mAh/g ve lityuma karşı muntazam potansiyeli 1,6 V'tur. Negatif elektrottaki lityum titanatın kapasitesi, pozitif elektrottaki LCMS'nin kapasitesi ile eşleşir. Gözenekliliği %95 olan alümina tozunun yığın katmanından mamul bir ayırıcı 5 ile ayrılan ve doğrudan elektrotların üzerine preslenen elektrotlar, kuru aküyü oluştururlar. Ayırıcı levhasının kalınlığı birkaç yüz mikrometredir. Alüminyum gövdeler ayrıca, akünün pozitif ve negatif kutupları olarak işlev 10 görürler. Bunlar, yalıtıcı bir dolgu 8 - Teflon sızdırmazlık elemanı ile birbirinden yalıtılırlar. Akü, γ -Butirolakton (GBL) + Propilen Karbonat (hacim 0,9/0,1) içinde çözölmüş 0,9M $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}+0.1\text{M LiBF}_3$ lityum tuzlarından oluşan elektrolit ile doldurulur. Ardından akü hava geçirmez biçimde kapatılır.

Akünün kapasitesi 39 mAh ve muntazam gerilimi 2,5 V'tur. Akü, 10 çevrimden oluşan bir 15 seride 2,9 V'ta şarj edilmiş ve 1,9 V'ta deşarj edilmiştir. Şarj/deşarj zaman aralıkları 7000 ve 15000 saniyedir ve kısa aralıkta değişen kapasite tutarlı bir biçimde yaklaşık %40'tır. Üçüncü çevrim dizisinin bir grafiği, aşağıdaki Tablo 1'de düzenlenen ilgili değerlerle Şekil 14'te gösterilir.

Cevrim	Kapasite (mAh)	% Kapasite
2,9 v/7000s - c1	15,7	%40
2,9 v/7000s - c2	-15,4	-%40
2,9 v/7000s - c3	15,7	%40
1,9 v/7000s - c4	-16,0	-%41
2,9 v/15000s - c5	22,5	%58
1,9 v/15000s - c6	-20,4	-%53
2,9 v/7000s - c7	15,3	%39
1,9 v/7000s - c8	-14,7	-%38
2,9 v/7000s - c9	15,1	%39
1,9 v/7000s - c10	-14,5	-%37

20 Şekil 15, 1,5 ila 3 V potansiyel aralığında bir galvanik çevrimi gösterir. +/- 4 mA sabit akımla şarj ve deşarj 3 saat içinde akü kapasitesinde %30 değişim gösterir. Son olarak, akünün her iki kutbu birbirine bağlanır ve kısa devre akımları ölçölür. Deşarj, Şekil 16'da göröldüğü gibi bir dakikalık darbelerle ilerler; gevşeme süreleri 1, 2 ve 5 dakikadır. Deşarj çevrimlerinin başlangıcını ve sonunu indeksleyen Şekil 16'daki gerilim parametreleri, aküde

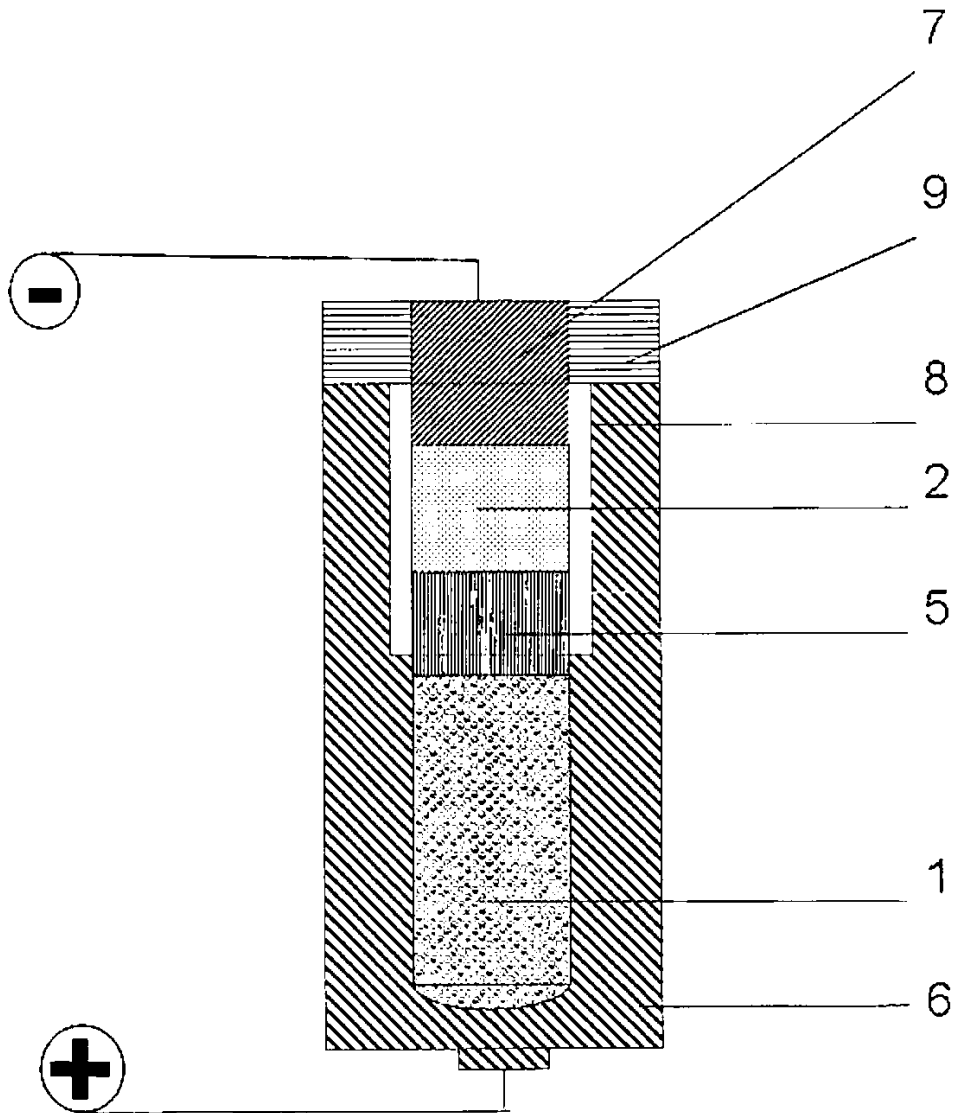
küçük bir gerilim düşüşü ve hızlı gevşeme ile düz ve sabit bir deşarj olduğunu gösterir. Akü teorik kapasitesinin yüzde otuzu 6 dakikada deşarj edilir.

Örnek 7

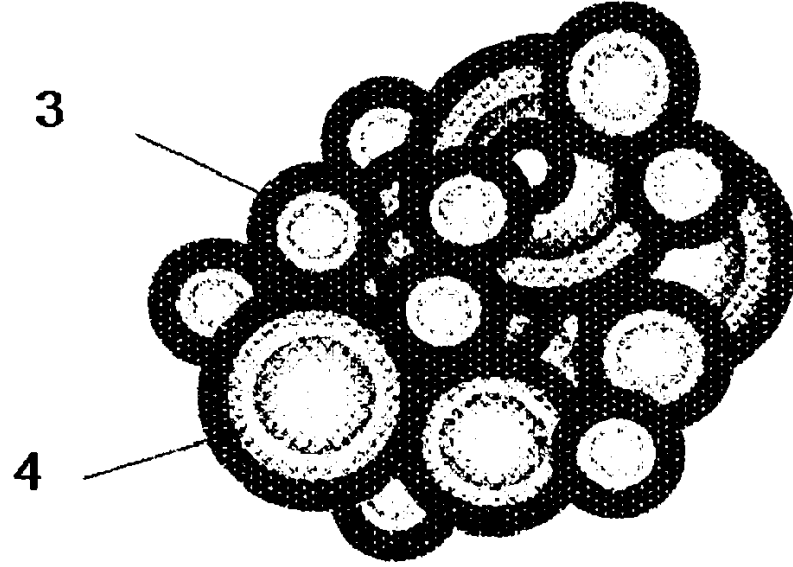
Buluşa uygun çok elektrotlu bir akünün bir örneği, Şekil 17'de gösterilir. Akü, parçalara ayrılmış görünümde, yani akünün nihai şeklini oluşturmak üzere münferit bileşenlerin birlikte preslenmesinden önce gösterilir. Akü, bir üst gövde 6a ile bir alt gövde 6b arasında istif yapılandırması halinde yer alan üç setten bir araya getirilir. Her bir set şunları içerir: iki adet birinci elektrot 1a, 1b, iki adet ikinci elektrot 2a, 2b ve iki ayırıcı 5a, 5b. Birinci elektrodun 1b maddesi, bir alt gövdenin 6b iç odasının ve diğer birinci elektrodun 1a maddesi bir çerçevenin 10a içine preslenir. İkinci elektrodun 2b maddesi bir çerçevenin 20b içine ve diğer ikinci elektrodun 2a maddesi bir çerçevenin 20a içine preslenir. Elektrotlar 1b ve 2b bir ayırıcı 5b ile ve elektrotlar 1a ve 2a bir ayırıcı 5a ile ayrılır. Negatif kutbun 22 teli için bir temas oluşturmak üzere ikinci elektrotlar 2a ve 2b arasında bir akım toplayıcı folyo 221 yer alır ve pozitif kutbun 11 teli için bir temas oluşturmak üzere üst üste bindirilmiş setin diğer birinci elektrodu 1a ile sonraki birinci elektrodu arasında bir akım toplayıcı folyo 111 yer alır. İkinci set, gövdenin 6b, çerçeve 10a ile aynı şekle sahip bir çerçeve ile değiştirilmesi ve üst gövdenin 6a bulunduğu üçüncü setin, yukarıda tarif edilen birinci setin ayna görüntüsü olması haricinde, birinci set ile benzer bir yapılandırmaya sahiptir. Gövdeler 6a, 6b arasında yer alan üç setin tümü bir elektrolit ile doldurulur ve birbirine sıkıca oturacak ve aküyü hava geçirmez şekilde kapatacak biçimde preslenir. Sıkıştırılmış koşullarda her bir elektrodun kalınlığı; çerçevenin kalınlığı ve gövdelerdeki odaların boyutu (hepsi 3 mm'dir) ile tayin edilir. Folyo ve ayırıcıların her birinin kalınlığı 30 mikrometredir. Elektrot yüzey alanının 5 cm^2 olduğu göz önüne alındığında, akünün iç hacmi yaklaşık 18 cm^3 'tür. Birbiri üzerine istiflenmiş set sayısının sınırlı olmadığı ve akünün istenen kapasitesine göre tasarlanabileceği açıktır. Önceki örneklerde açıklanan elektrot maddelerinin veya bu buluşun açıklamasında tarif edilen maddelerin herhangi bir kombinasyonu, bu örneğe uygun akü için kullanılabilir.

Sanayiye Uygulanabilirlik

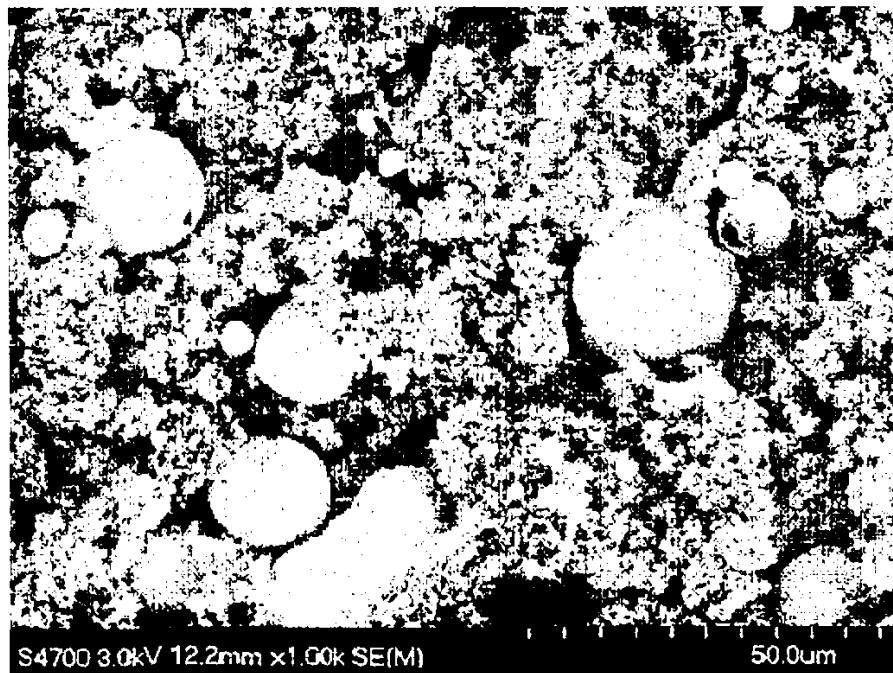
Tekrar tekrar şarj edilebilen lityum akü hücresinin, negatif bir elektrot olarak metal lityum ile kombinasyon halindeki üç boyutlu yapısı, buluşa göre, lityum akü üretiminin basitleştirilmesi, artırılmış kapasite, boyutların, ağırlık ve maliyetin azaltılması ve güvenliğin iyileştirilmesi için faydalıdır. Bu hücre türü, daha yüksek gerilimli bir sistem içeren otomotiv sektöründeki mevcut kurşun asit aküleri ikame etmek için, elde tutulan elektrikli aletler ve taşınabilir elektrikli ve elektronik aygıtlar ve cihazlar için uygundur ve ayrıca, düğme lityum akü hücrelerinin kapasitesini artırır.

Şekil 1

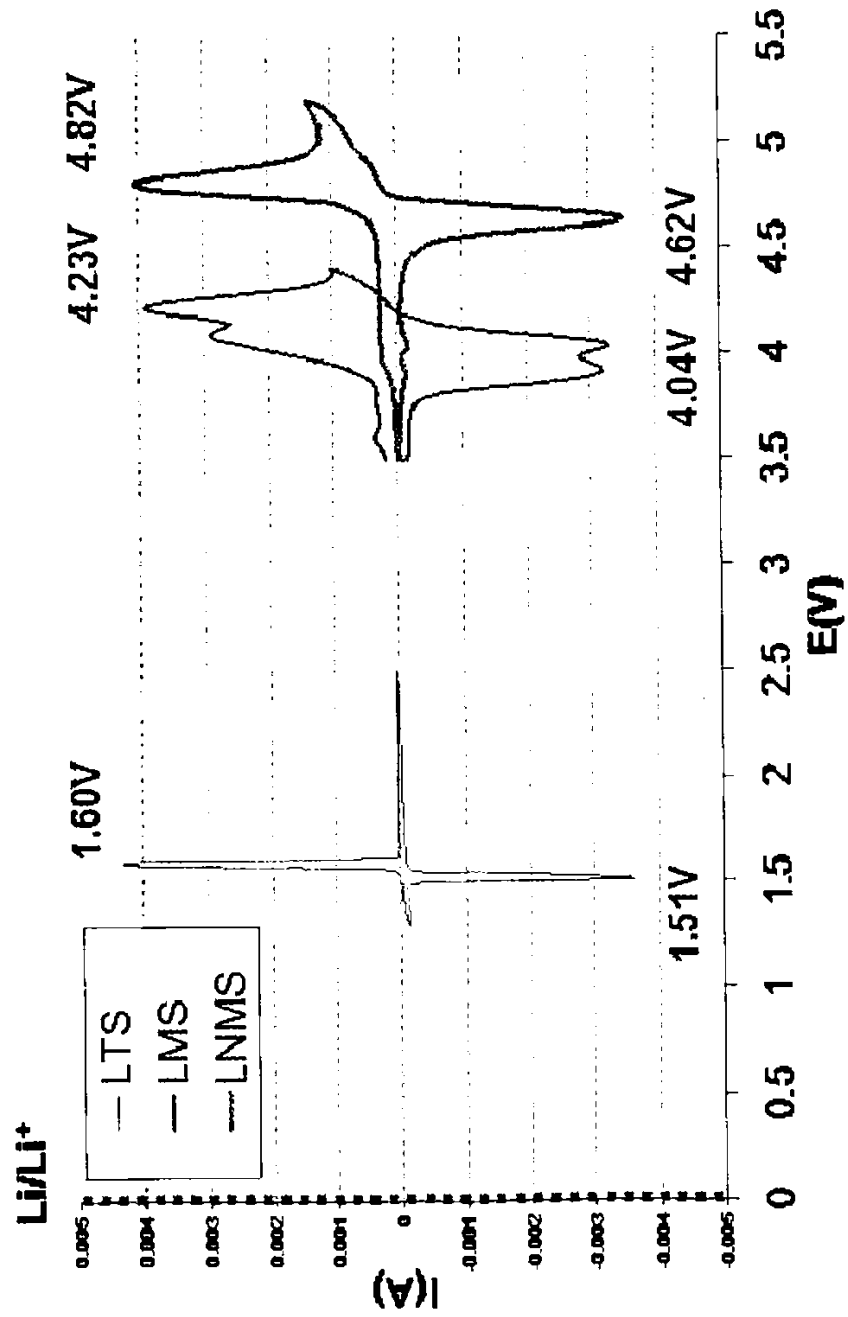
Şekil 2a



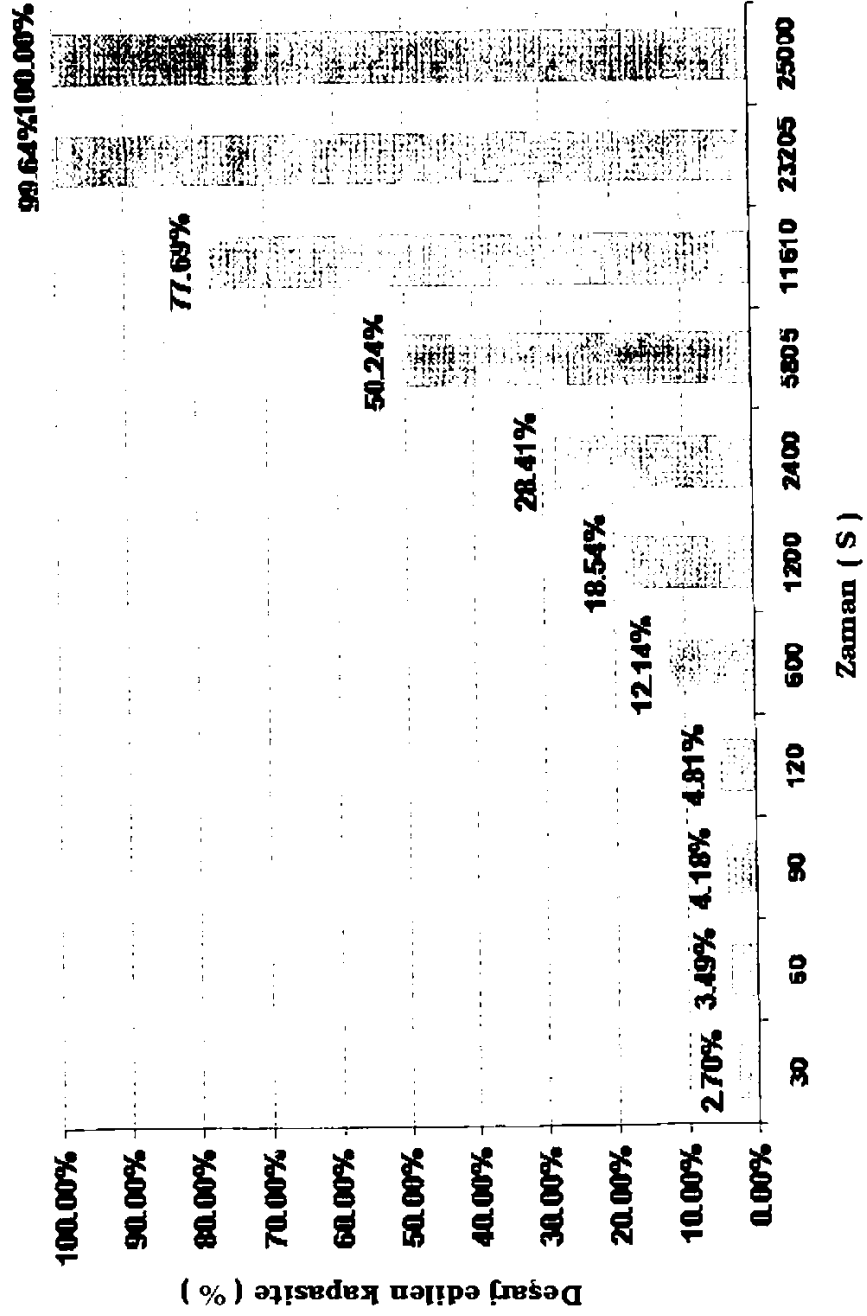
Şekil 2b



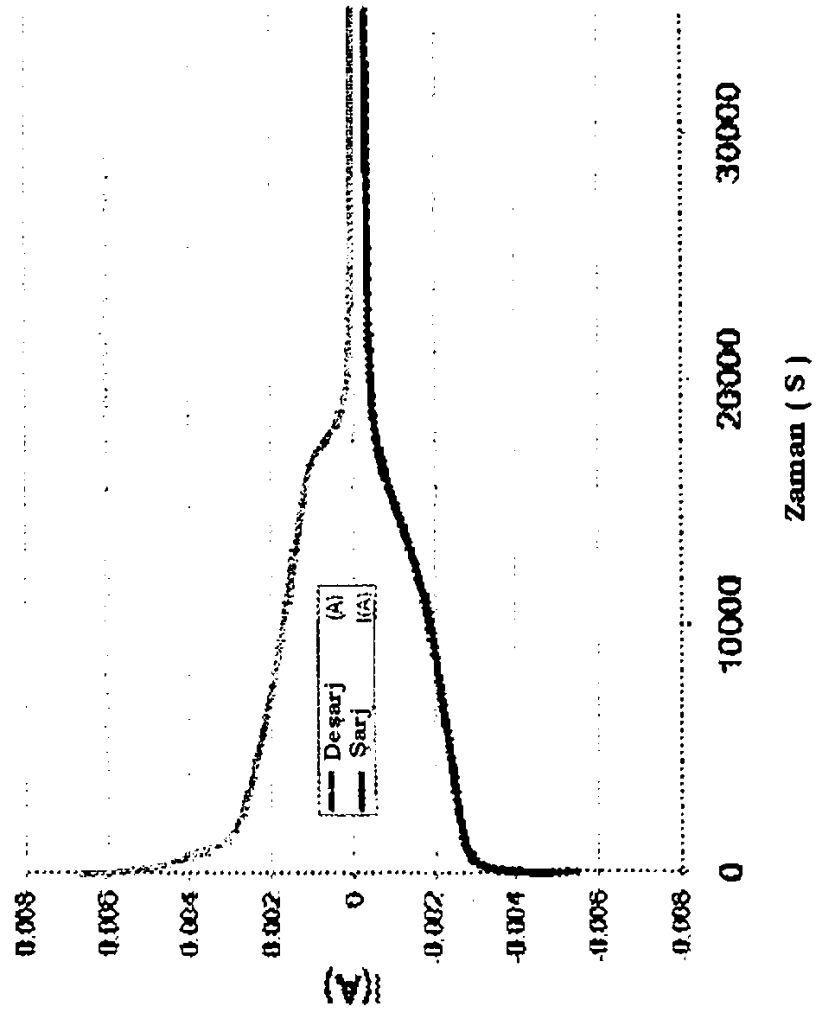
Şekil 3



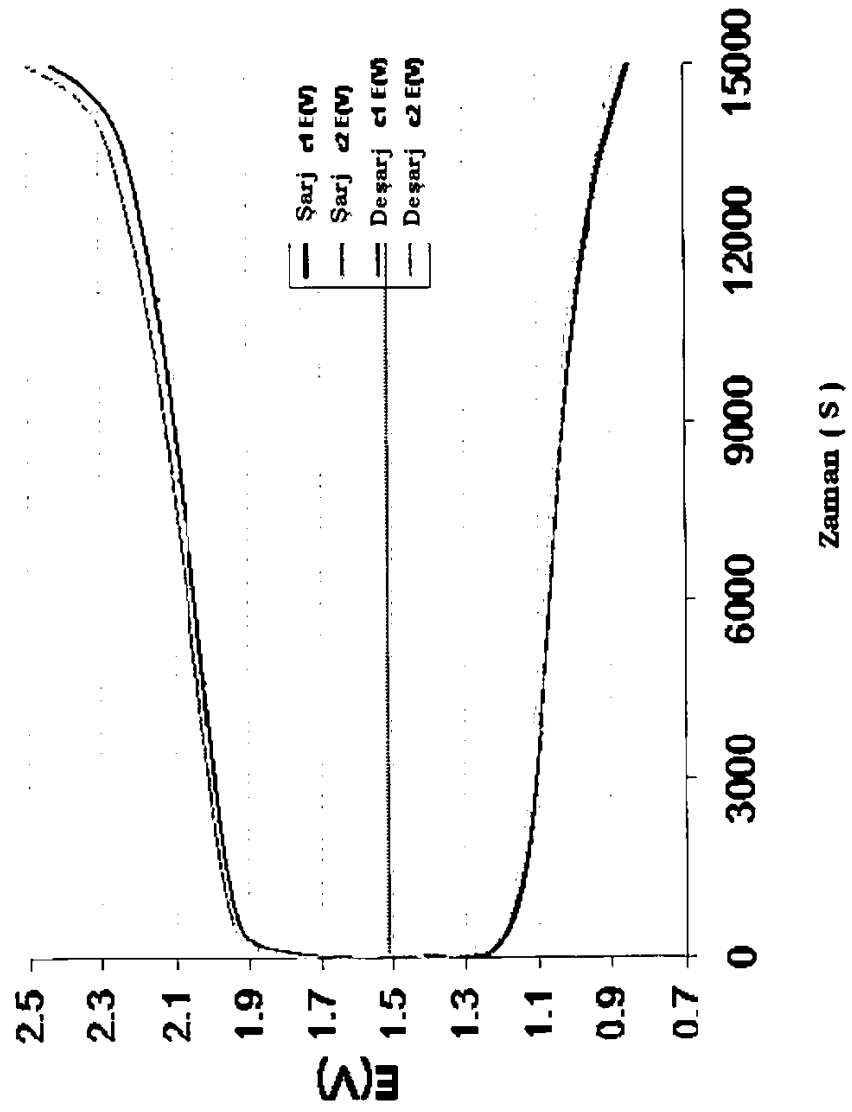
Şekil 4



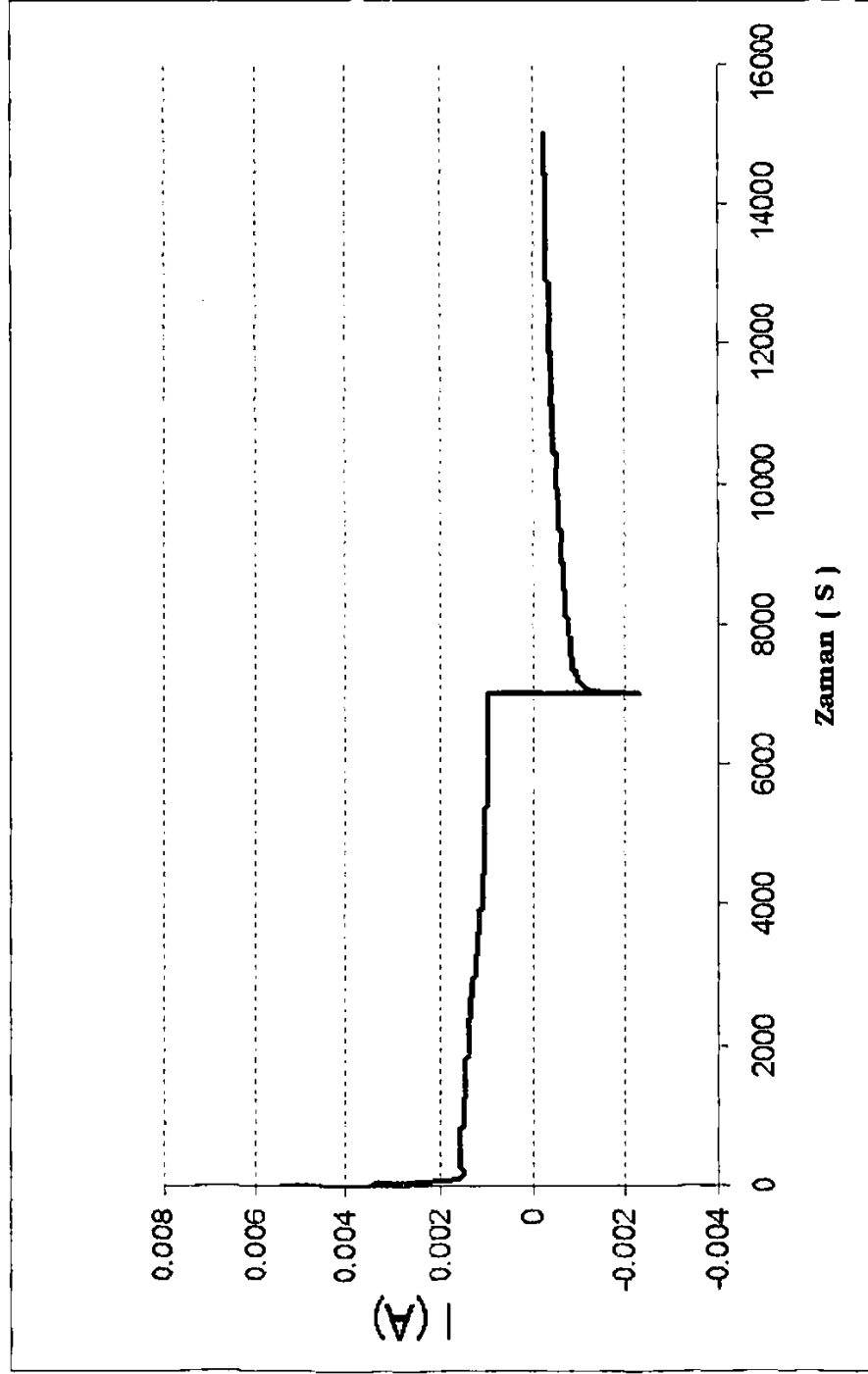
Şekil 5



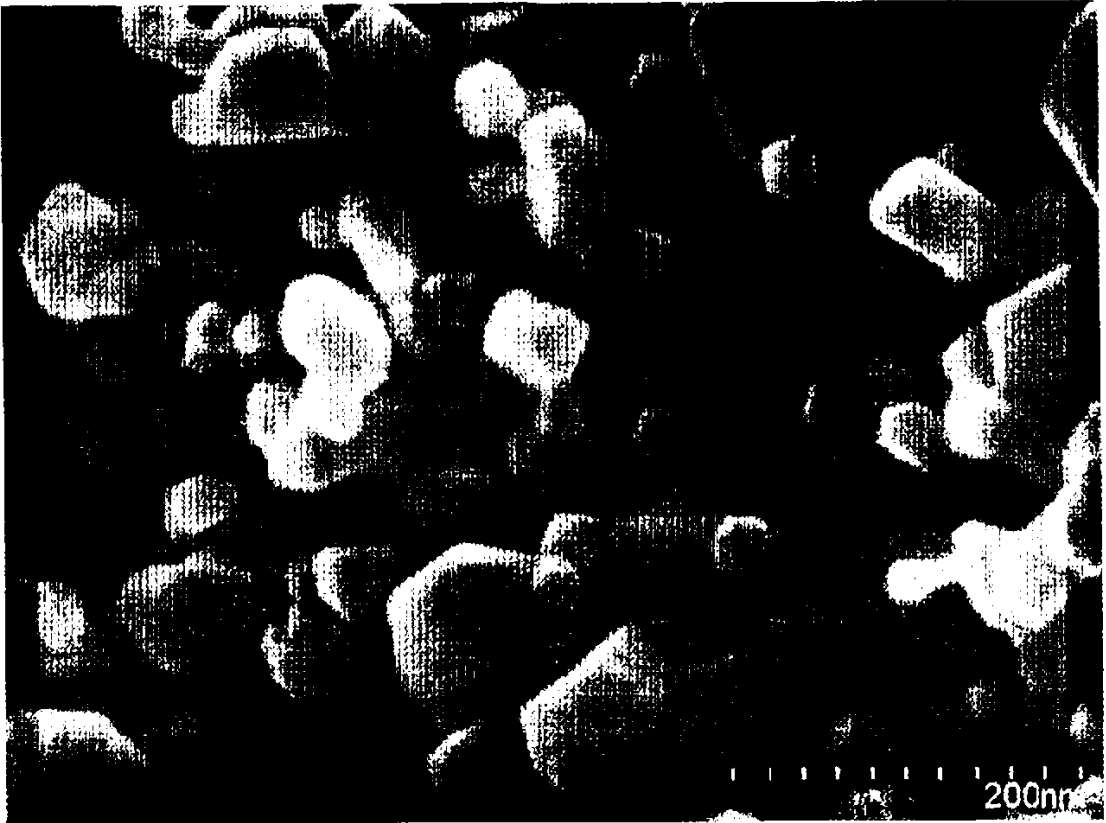
Şekil 6



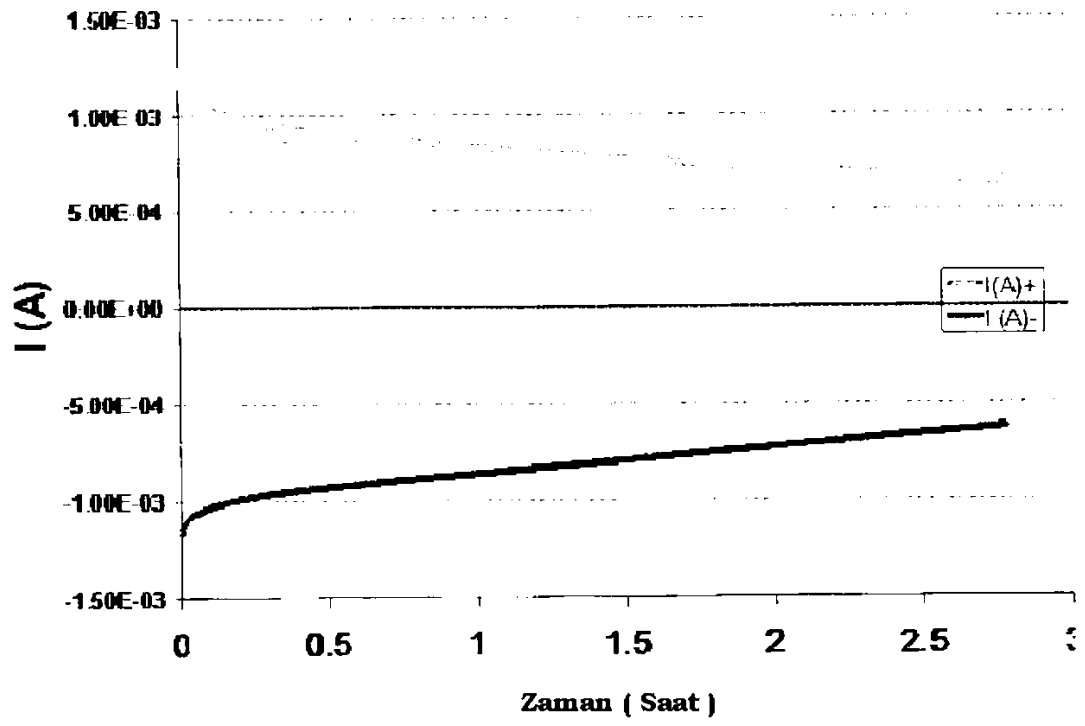
Şekil 7



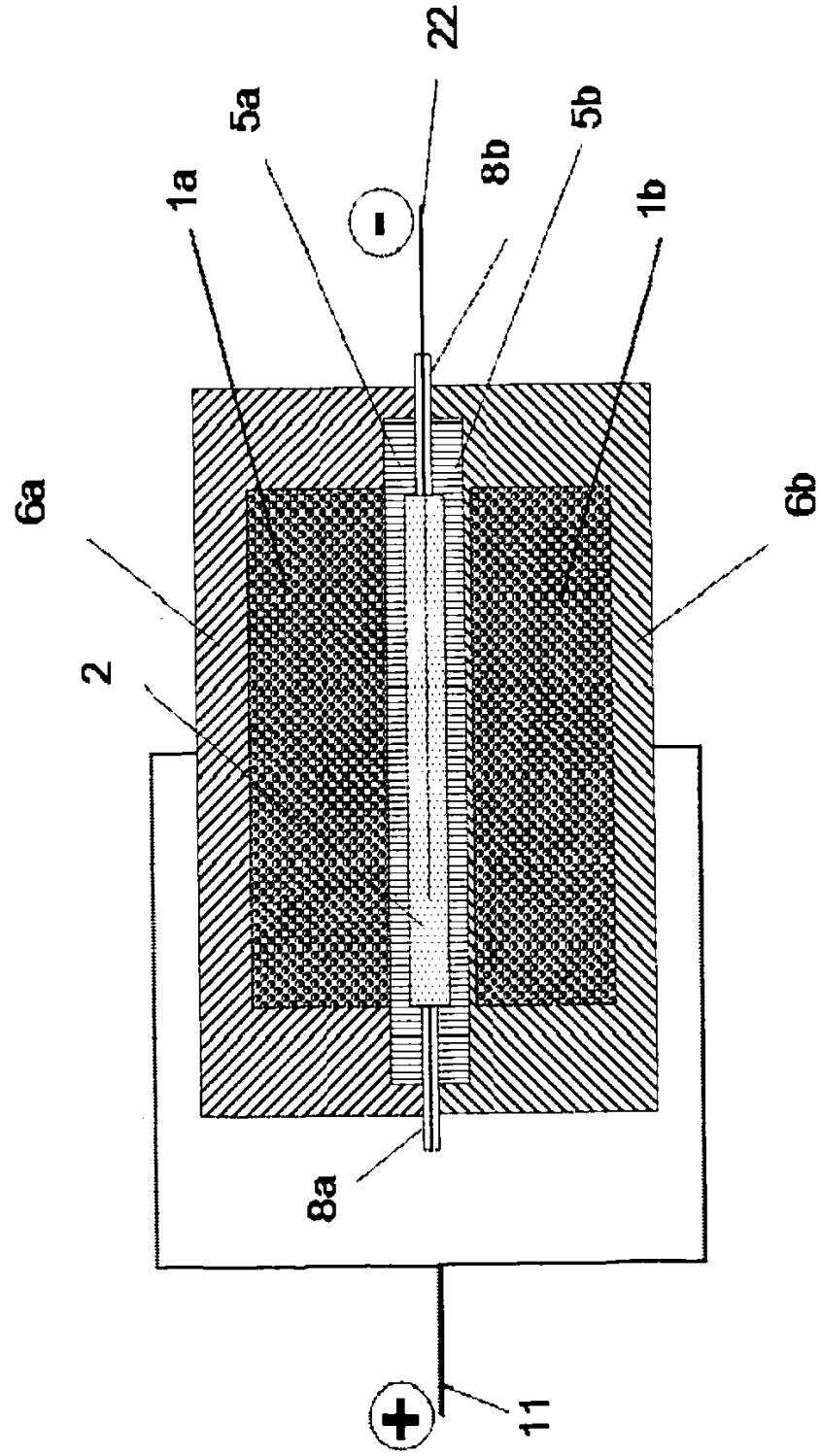
Şekil 8



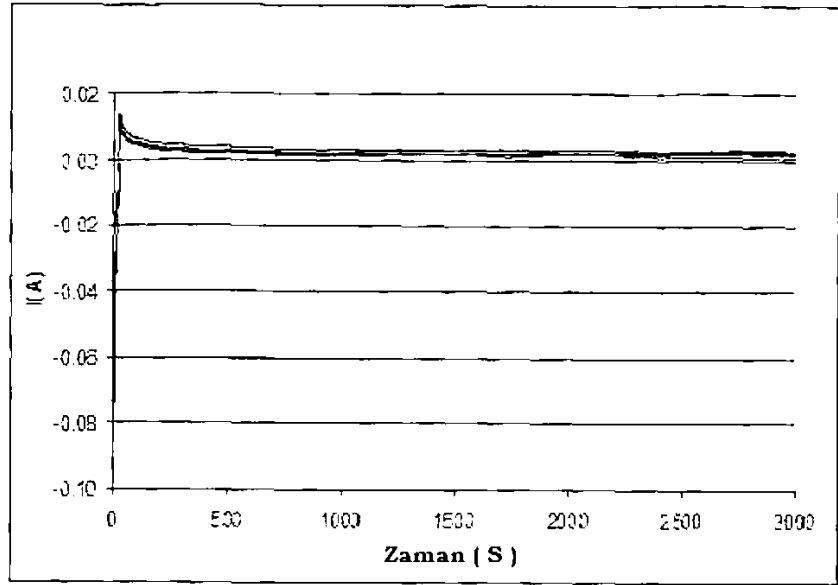
Şekil 9



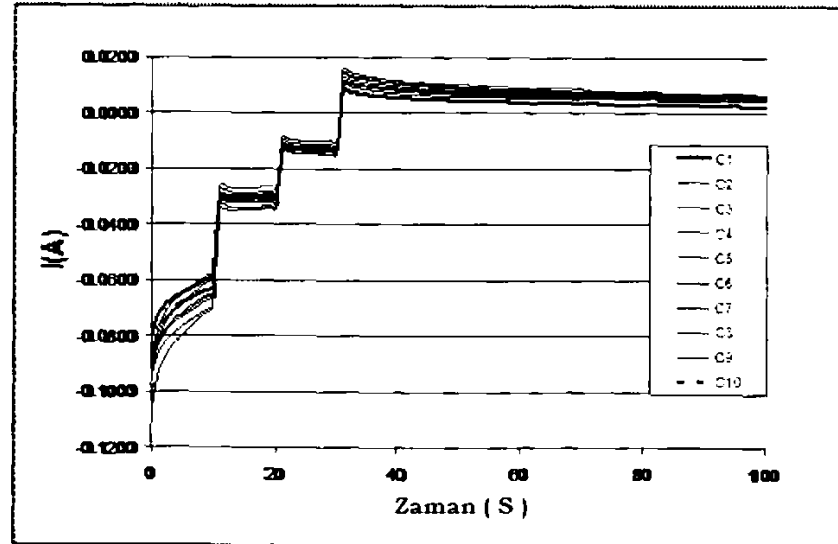
Şekil 10



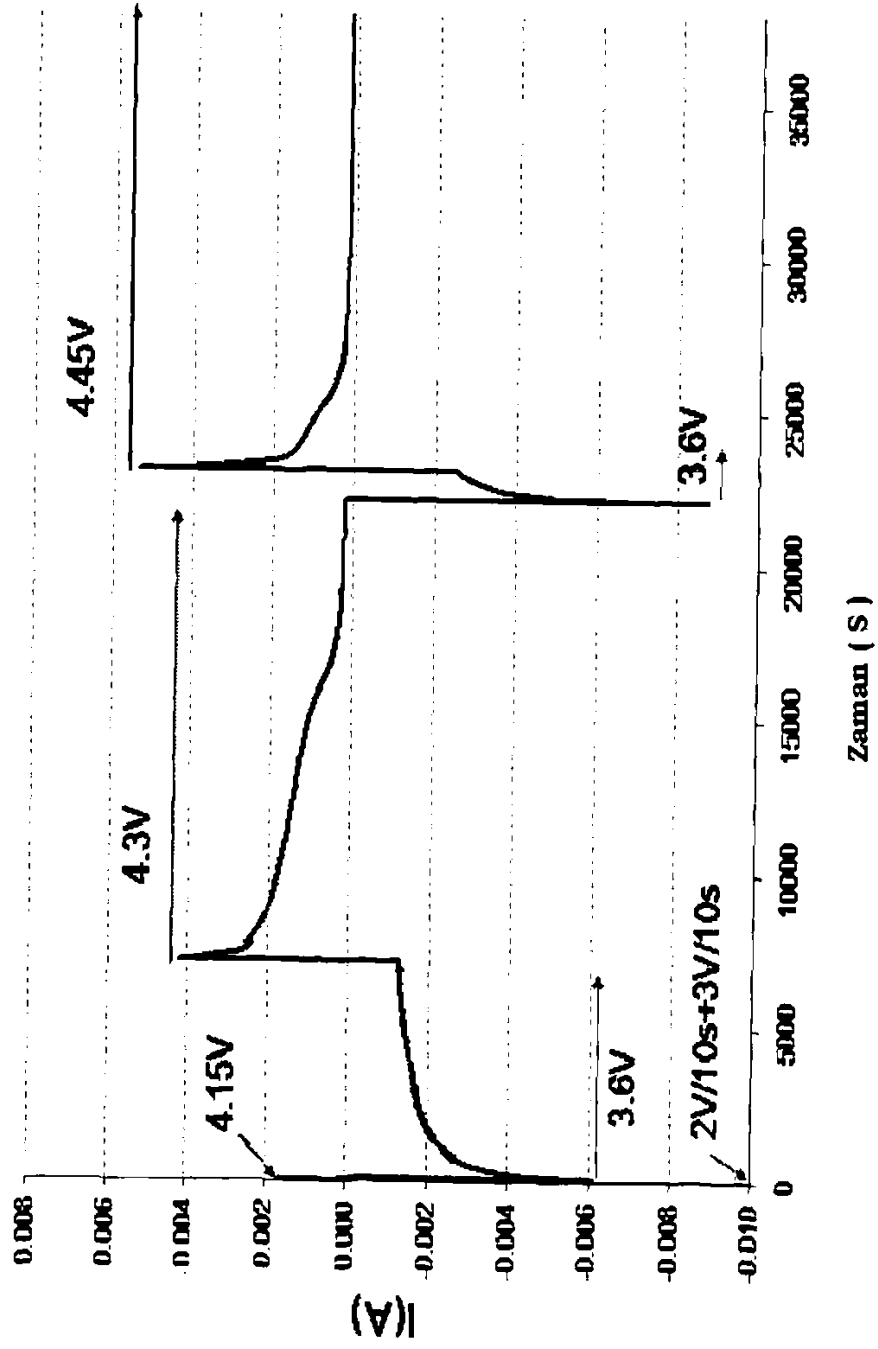
Şekil 11a

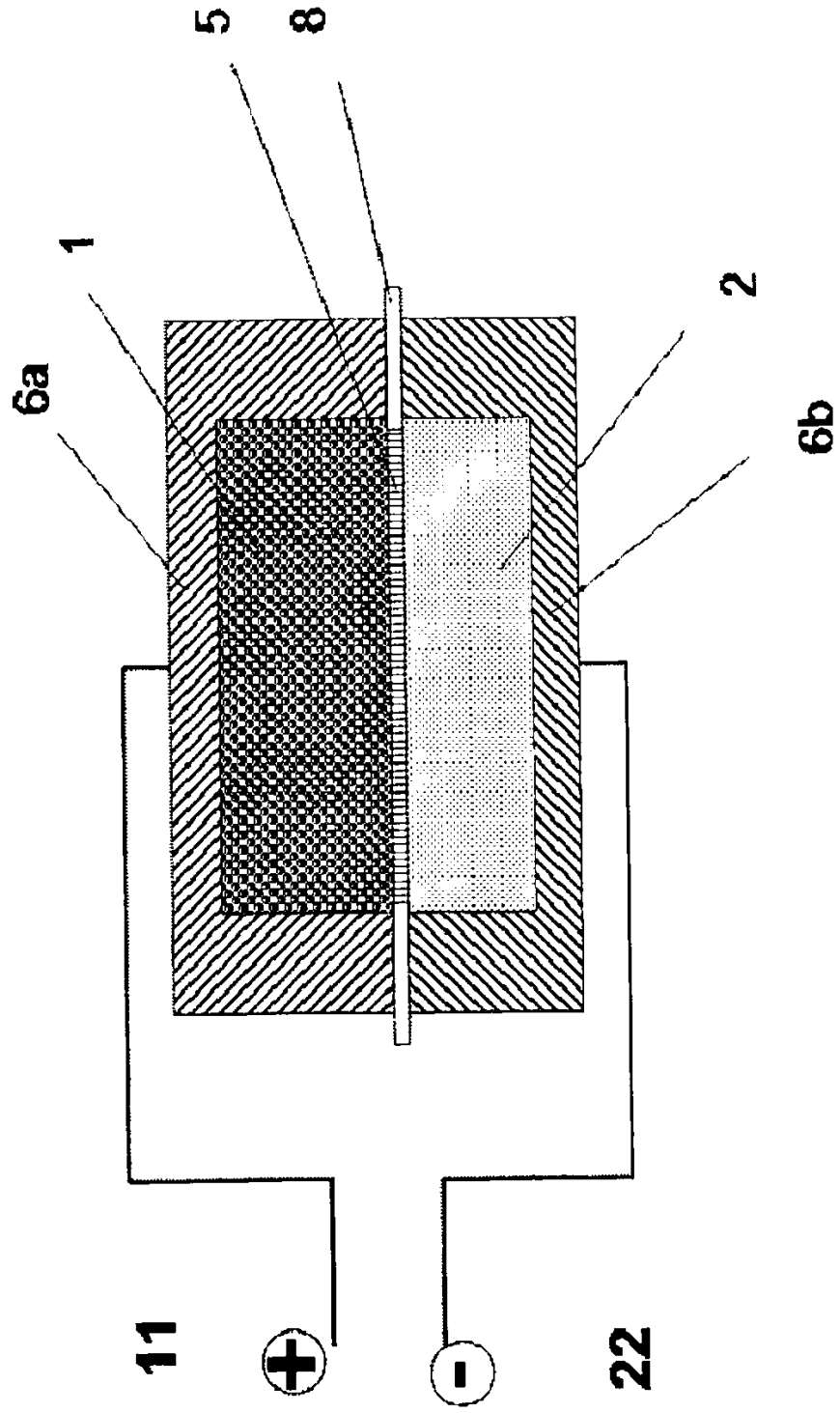


Şekil 11b



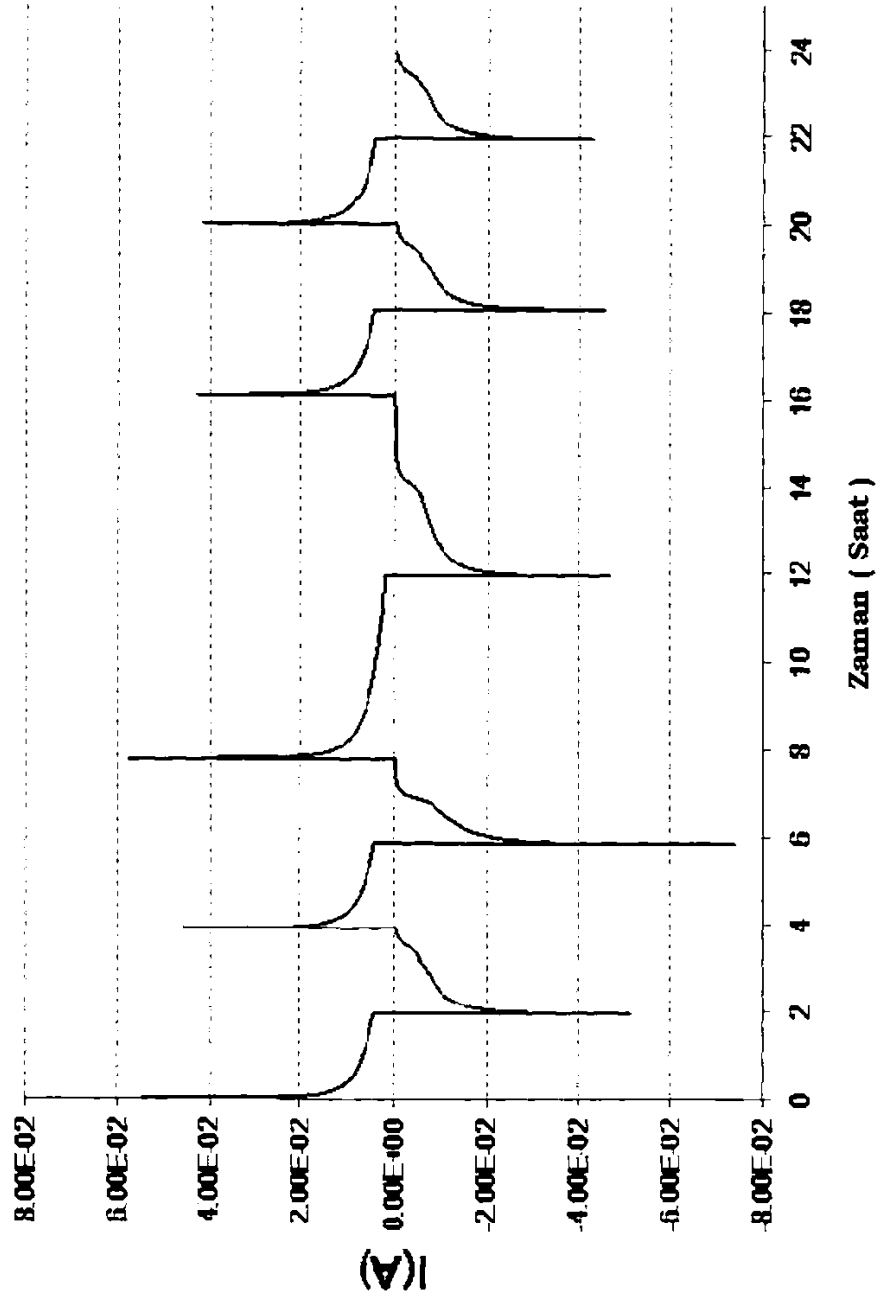
Şekil 12



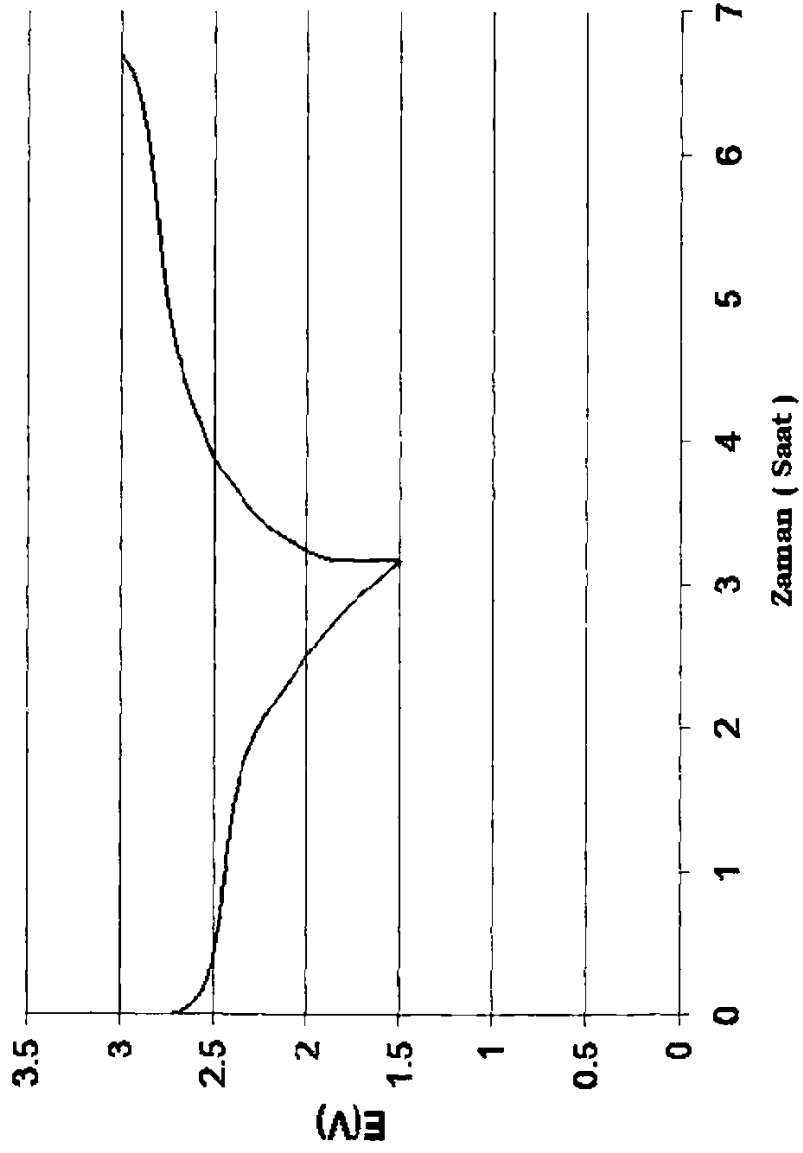


Şekil 13

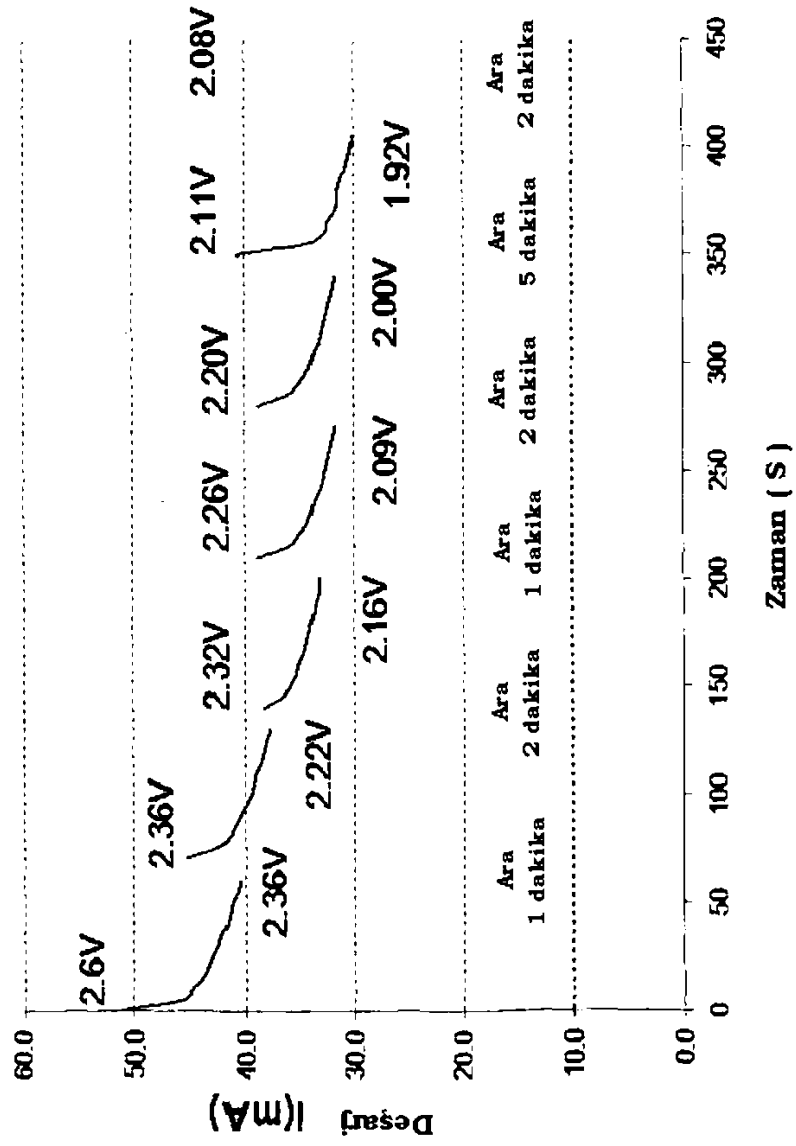
Şekil 14



Şekil 15



Şekil 16



Şekil 17

