

Настоящее изобретение относится к электрохимическому элементу, который содержит катодный и/или анодный электрод, содержащий материал-хозяин со структурой шпинельного типа для вхождения или внедрения (от англ. hosting) ионов щелочного металла, в частности, ионов лития, и к использованию такого электрохимического элемента в качестве высоко-температурного аккумулятора (т.е. перезаряжаемого (вторичного) химического источника тока).

Соединения внедрения (включения) широко используются в электрохимических элементах в качестве материала-хозяина в электроде. Примерами таких соединений внедрения являются шпинели щелочного металла, переходного металла и кислорода или серы. Например, традиционные литиевые аккумуляторы основаны на шпинели в качестве электродного материала, в которой щелочным металлом является литий. В процессе заряда электрохимического элемента ионы щелочного металла извлекаются из материала-хозяина катода в электролит, и ионы щелочного металла из электролита внедряются (включаются) в материал-хозяин анода. Обратные процессы имеют место в ходе разряда электрохимического элемента. В идеальном случае извлечение из и внедрение в материалы-хозяева происходит обратимо и без перегруппировки атомов материала-хозяина. Термическая нестабильность материалов шпинельного типа обычно приводит к отклонению от идеального поведения и, как следствие, к "затуханию" (т.е. падению) емкости в процессе каждого цикла заряд-разряд.

Содержание щелочного металла в шпинели меняется в процессе цикла заряд-разряд, и оно часто отклоняется от формальной стехиометрии исходной шпинели, т.е. шпинели, которая была использована при изготовлении электрохимического элемента. В данном патентном документе, если не указано иное, термин "материал шпинельного типа" охватывает шпинель и материал, который может быть образован из шпинели электрохимическим извлечением иона щелочного металла, например, в процессе цикла заряд-разряд.

Традиционные электрохимические элементы часто содержат полимерное связующее, в которое заделаны дисперсные материалы, такие как материалы-хозяева и повышающие проводимость наполнители, или они содержат жидкость, содержащую соль щелочного металла.

Европейские патенты №№ 0885845 и 0973217 рассматривают электрохимические элементы, имеющие электрод, содержащий материал-хозяин со структурой шпинельного типа, которые (элементы) не предназначены для использования при высокой температуре.

Европейский патент № 0656667 рассматривает электрохимический элемент, который предназначен для использования при темпера-

туре до 30°C. Патент США № 5160712 рассматривает электрохимический элемент, имеющий слоистую структуру электрода, которая не относится к шпинельному типу.

Патенты США №№ 5486346 и 5948565 рассматривают способы синтеза активных компонентов электрохимических элементов, в которых в процессе стадии сушки температура расплава может достигать 70-100°C.

Много промышленных операций происходит при температуре, значительно превышающей комнатную температуру. Такие высокотемпературные операции имеют место, например, внутри перерабатывающего оборудования, используемого в химической промышленности и в бурении скважин при разведке и добыче газа и нефти. В таких операциях могут быть использованы измерительные и контрольные устройства, которые нуждаются в источнике электроэнергии. Традиционные электрохимические элементы на основе шпинели не являются предпочтительными для использования в таком применении из-за недостаточной термостабильности материалов шпинельного типа при преобладающей температуре. Было бы желательно использовать в таких операциях электрохимические элементы, которые могут быть подвергнуты циклам заряд-разряд без или с меньшим "затуханием" емкости.

Шпинели, которые традиционно используются в электрохимических элементах, имеют кристаллическую структуру, в которой кислородные атомы размещены в гранцентрированной кубической решетке, в которой атомы переходного металла занимают октаэдрические позиции 16d, а атомы щелочного металла занимают тетраэдрические позиции 8a, и их часто обозначают термином "нормальная шпинель". В данном патентном документе используется общепринятая стандартная номенклатура/обозначение Вайскоффа (Wyckoff) в отношении кристаллической структуры материалов шпинельного типа. Ссылка может быть сделана на "The International Tables for X-ray Crystallography", Vol. 1, The Kynoch Press, 1969 и на JCPDC-комплект данных, приведенных в ней.

Шпинели, в которых атомы щелочного металла занимают октаэдрические позиции 16d вместо тетраэдрических позиций 8a, а атомы переходного металла занимают тетраэдрические позиции 8a вместо октаэдрических позиций 16d, часто обозначаются термином "обращенная шпинель". Обращенные шпинели можно отличить от нормальных шпинелей по их рентгеновским диффрактограммам и/или их нейтронным диффрактограммам.

US-A-5518842, US-A-5698338 и GTK Fey et al. (Journal of Power Sources, 68 (1997), pp. 159-165) рассматривают использование обращенной шпинели в качестве катодного материала литиевого аккумулятора. GTK Fey et al. делают заключение, что структуры обращенной

шпинели представляются неспособными проявлять емкости, сравнимые с емкостями лучших катодов для литиевых аккумуляторов.

Целью настоящего изобретения является создание электрохимического элемента (в частности, химического источника тока), который может быть подвергнут множеству циклов заряд-разряд при повышенной температуре с хорошими характеристиками в отношении емкостей, проявленных и поддерживаемых в процессе различных циклов заряд-разряд.

Твердотельный электрохимический элемент (химический источник тока) согласно изобретению содержит слой электролита, который расположен сэндвичеобразно между катодным и анодным электродами. Указанные электроды содержат ион щелочного металла, активный компонент, содержащий материал-хозяин со структурой шпинельного типа, и электронно-проводящий компонент, которые (компоненты), по меньшей мере частично, покрыты жидкостно-пленочным покрытием и заделаны в матричный связующий материал. Слой электролита содержит керамические электролитные частицы, которые являются по существу свободными от электронно-проводящих компонентов и содержат менее 1 мас.% растворенной соли, содержащей щелочной металл, такой как LiPF_6 , LiBF_4 , LiClO_4 или трифлаты. Указанные частицы, по меньшей мере частично, покрыты жидкостно-пленочным покрытием и заделаны в матричный связующий материал.

Предпочтительно, керамические электролитные частицы содержат менее 0,5 мас.% растворенной соли, содержащей щелочной металл, являются по существу свободными от C, Al, Cu или других электронно-проводящих компонентов и покрыты, по меньшей мере частично, пленкой полярной жидкости.

Суть конкретных вариантов осуществления настоящего изобретения состоит в том, что отдельные группы шпинелей и обращенных шпинелей могут быть преимущественно использованы в качестве высокотемпературного электродного материала в комбинации с подходящим связующим, которым является, например, стекло или керамика в органическом полимерном связующем, для создания твердотельного химического источника тока.

В первом варианте настоящего изобретения твердотельный химический источник тока содержит электрод, содержащий в качестве материала-хозяина для ионов щелочного металла материал нормального шпинельного типа общей формулы $A_qM_{1+x}Mn_{1-x}O_4$, в которой (общей формуле) M представляет собой металл, который выбран из металлов Периодической таблицы элементов, имеющих атомный номер от 22 (титан) до 30 (цинк) и иных, чем марганец, или M представляет собой щелочно-земельный металл, x может иметь любое значение от -1 до 1, при условии, что, если шпинель содержит ще-

лочно-земельный металл или цинк, атомное отношение общего количества щелочно-земельного металла и цинка к общему количеству других металлов M и марганца составляет самое большое 1/3, и q представляет собой переменный параметр, который может иметь любое значение от 0 до 1, и который (химический источник тока) дополнительно содержит твердое неорганическое связующее.

Материалы шпинельного типа, а также ряд других материалов, описанных далее, содержат щелочной металл. В таких случаях щелочным металлом может быть, например, натрий или литий. Предпочтительно, щелочным металлом является литий. Обычно все указанные материалы содержат одинаковые щелочные металлы, и обычно они содержат единственный щелочной металл. Наиболее предпочтительно, когда все указанные материалы содержат литий в качестве единственного щелочного металла. Таким образом, электрохимически активным щелочным металлом, т.е. щелочным металлом A, предпочтительно является, исключительно литий.

Предпочтительно, чтобы в случае нормальной шпинели металл M был выбран из хрома, железа, ванадия, титана, меди, кобальта, магния и цинка. В частности, M представляет собой хром. Атомное отношение общего количества щелочно-земельного металла и цинка к общему количеству других металлов M и марганца может быть не менее 1/10. Значение x может быть, например, -1, 0 или 1. Предпочтительно, x находится в интервале от -0,9 до 0,9. В более предпочтительном варианте x находится в интервале от -0,5 до 0,5. В наиболее предпочтительном варианте x находится в интервале от -0,2 до 0,2. Примерами шпинелей для использования в данном изобретении являются $\text{Li}_q\text{Cr}_2\text{O}_4$, $\text{Li}_q\text{CrMnO}_4$, $\text{Li}_q\text{Cr}_{0,2}\text{Mn}_{1,8}\text{O}_4$, $\text{Li}_q\text{Ti}_2\text{O}_4$, $\text{Li}_q\text{Mn}_2\text{O}_4$, $\text{Li}_q\text{FeMnO}_4$, $\text{Li}_q\text{Mg}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ и $\text{Li}_q\text{Zn}_{0,1}\text{Mn}_{1,9}\text{O}_4$.

Во втором варианте изобретения химический источник тока содержит электрод, содержащий в качестве материала-хозяина для ионов щелочного металла материал шпинельного типа, содержащий октаэдрические позиции 16d для принимаемых (входящих в структуру) ионов щелочного металла, который (материал) известен как обращенный шпинельный материал.

Материал обращенного шпинельного типа, который применен во втором варианте химического источника тока согласно данному изобретению, обычно выбирают так, что не менее 25% позиций, доступных для принимаемых ионов щелочного металла, являются октаэдрическими позициями 16d. Предпочтительно, не менее 50%, более предпочтительно не менее 90%, а наиболее предпочтительно не менее 95% позиций, доступных для принимаемых ионов щелочного металла, являются октаэдрическими позициями 16d. В частности, все позиции, дос-

тупные для принимаемых ионов щелочного металла, являются октаэдрическими позициями 16d. Это не исключает того, что в материалах обращенного шпинельного типа другой элемент помимо щелочного металла занимает часть октаэдрических позиций 16d. Для краткости материалы шпинельного типа, которые содержат октаэдрические позиции 16d для принимаемых ионов щелочного металла, обозначаются далее термином "материал обращенного шпинельного типа".

Подходящий материал обращенного шпинельного типа соответствует общей формуле $A_qNi_{1-a-b}Co_aCu_bVO_4$, в которой A представляет собой щелочной металл, а и b могут иметь любое значение от 0 до 1, при условии, что (a+b) равно самое большое 1, и q представляет собой переменный параметр, который обычно может иметь любое значение от 0 до 1. Такие материалы обращенного шпинельного типа известны из US-A-5518842, US-A-5698338, GTK Fey et al., *Journal of Power Sources*, 68 (1997), pp. 159-165.

Материалы обращенного шпинельного типа, а также ряд других материалов, описанных далее, содержат щелочной металл. В таких случаях щелочным металлом может быть, например, натрий или литий. Предпочтительно, щелочным металлом является литий. Обычно все указанные материалы содержат одинаковые щелочные металлы, и обычно они содержат единственный щелочной металл. Наиболее предпочтительно, все указанные материалы содержат литий в качестве единственного щелочного металла. Таким образом, электрохимически активным щелочным металлом, т.е. щелочным металлом A, предпочтительно является исключительно литий.

Предпочтительными материалами обращенного шпинельного типа являются, например, Li_qNiVO_4 , $Li_qNi_{0.5}Co_{0.5}VO_4$, Li_qCoVO_4 и Li_qCuVO_4 , в которых (общих формулах) q имеет значение, как указано выше.

Ионы щелочного металла, производные от щелочного металла A, извлекаются из материала шпинельного типа или материала обращенного шпинельного типа, и, как следствие этого, значение переменного параметра q изменяется в соответствии с состоянием разряженности/заряженности химического источника тока. Для изготовления химического источника тока предпочтительно используют саму шпинель (q равно 1).

В общем случае материалы шпинельного типа могут быть получены смешением, например, оксидов, карбонатов, нитратов или ацетатов металлов, нагреванием смеси до высокой температуры, например, в интервале 350-900°C, и охлаждением. Например, $LiCr_{0.2}Mn_{1.8}O_4$ может быть получен нагреванием смеси нитрата лития, триоксида хрома и диоксида марганца при 600°C и охлаждением смеси (смотри G. Pistola et al., *Solid State Ionics*, 73 (1992), p. 285).

Специалистам будет понятно, что электрохимический элемент (и в частности, химический источник тока) содержит в качестве электродов катод и анод, и что он, кроме того, содержит электролит. Анод содержит материал-хозяин, который имеет более низкий электрохимический потенциал относительно щелочного металла, чем материал-хозяин катода. Разность электрохимических потенциалов относительно щелочного металла, измеренная при 25°C, составляет обычно не менее 0,1 В и составляет обычно самое большое 10 В. Предпочтительно, указанная разность находится в интервале от 0,2 до 8 В.

Химическим источником тока является твердотельный химический источник тока, т.е. химический источник тока, который использует твердотельные электроды и твердый электролит, причем жидкости отсутствуют. Использование твердого неорганического связующего устраняет необходимость в присутствии жидкости. Присутствие жидкости в химических источниках тока является традиционным, но неблагоприятным с точки зрения утечки в процессе использования и других форм нестабильности химического источника тока, особенно при высокой температуре.

Катод, электролит и анод независимо друг от друга могут содержать гомогенный материал, или они могут содержать гетерогенный материал. Гетерогенный материал часто содержит дисперсный материал, заделанный в связующее. Предпочтительно, чтобы материалы-хозяева катода и/или анода присутствовали в виде мелкодисперсных материалов, заделанных в связующее. Связующее может также присутствовать как слой между электродами, соединяя электроды вместе.

US-A-5518842, US-A-5698338, WO 97/10620 и EP-A-470492 и ссылки, приведенные в указанных документах, рассматривают подходящие материалы, в дополнение к материалу шпинельного типа, для использования в электродах и электролите, а также соответствующие способы изготовления химических источников тока. Также ссылка может быть сделана на материалы и способы, описанные в справочном издании D.Linden (Ed.), "Handbook of batteries", 2nd Edition, McGraw-Hill, Inc., 1995.

Для того, чтобы иметь большее практическое значение, желательно, чтобы материалы для изготовления электродов и электролита были выбраны так, что в комбинации они выдерживают в достаточной степени температуру, при которой данный химический источник тока используется, и прикладываемое зарядное напряжение, предотвращая таким образом деградацию (разрушение) и "затухание" емкости химического источника тока в процессе циклирования.

Химический источник тока содержит в качестве связующего твердый неорганический

материал, например, керамику или, предпочтительно, стекло. Стеклом является подходящее стекло на основе кремния, алюминия или фосфора, которое подходящим образом является стеклом на основе оксида или сульфида. Смешанные формы двух или более таких стекол также являются возможными.

При введении подходящего проводящего наполнителя непроводящее связующее может быть сделано проводящим ионы (или по ионам) щелочного металла, или непроводящее связующее может быть сделано проводящим электроны (по электронам). Альтернативно, может быть выбрано связующее, которое само является проводящим. Связующее может содержать или может не содержать инертный наполнитель, такой как оксид алюминия, оксид кремния или фосфат бора. Связующее, которое является проводящим по ионам щелочного металла, может быть использовано в качестве компонента катода, электролита или анода, а связующее, которое является проводящим по электронам, может быть использовано в качестве компонента катода или анода. Подходящий электролит может быть выполнен из материала самого связующего без дисперсного материала, заделанного в него, при условии, что связующее является проводящим по ионам щелочного металла.

Связующим подходящим образом является непроводящее связующее или связующее, которое является проводящим по ионам щелочного металла.

Непроводящим стеклом является, например, боросиликатное стекло или борфосфорсилкатное стекло.

Стекло, которое является проводящим по ионам щелочного металла, может быть подходящим образом выбрано из стекол, которые получают комбинированием оксида щелочного металла, оксида бора и пентаоксида фосфора. Особенно пригодными являются стекла такого вида, которые соответствуют общей формуле $A_{3x}B_{1-x}PO_4$, в которой (общей формуле) А представляет собой щелочной металл, и х может иметь любое значение от 1/8 до 2/3, в частности 3/5. Указанные стекла могут быть получены нагреванием смеси ингредиентов выше 150°C, предпочтительно, 400-600°C.

Альтернативно, стекло, которое является проводящим по ионам щелочного металла, может быть подходящим образом выбрано из стекол, которые получают аналогично комбинированием сульфида щелочного металла, галогенида щелочного металла и сульфида бора и/или сульфида фосфора так, как это рассмотрено в J.L. Souquet, "Solid State Electrochemistry", P.G. Bruc (Ed.), Cambridge University Press, 1995, pp. 74, 75. Предпочтительно, стекло получают при комбинировании сульфида щелочного металла и сульфида фосфора. Более предпочтительно, стекло имеет формулу $P_2S_5 \cdot 2Li_2S$.

Другие подходящие стекла, которые являются проводящими по ионам щелочного металла, имеют общие формулы A_4SiO_4 и A_3PO_4 , в которых (общих формулах) А представляет собой щелочной металл.

Для увеличения проводимости по ионам (ионной проводимости) щелочного металла связующее может содержать дисперсный материал, который является проводящим по ионам щелочного металла. Такой дисперсный материал может быть подходящим образом выбран из

солей щелочного металла, таких как галогениды, перхлораты, сульфаты, фосфаты и тетрафторбораты,

алюминийтитанфосфатов щелочного металла, например $Li_{1,3}Al_{0,3}Ti_{1,7}(PO_4)_3$, и

любого из стекол, которые являются проводящими по ионам щелочного металла, как описано выше.

Для увеличения проводимости по электронам (электронной проводимости) связующее может содержать дисперсный материал, который является проводящим по электронам. Такой дисперсный материал может быть подходящим образом выбран из углеродных частиц и частиц металла, например, частиц меди или алюминия. Частицы меди могут быть предпочтительно использованы в аноде, а частицы алюминия могут быть предпочтительно использованы в катоде.

В предпочтительном варианте изобретения электрическая проводимость химического источника тока увеличивается в результате присутствия в одном или в обоих электродах и/или в электролите небольшого количества низкомолекулярного полярного органического соединения. Количество является таким небольшим, что органическое соединение не образует отдельную жидкую фазу, а химический источник тока является твердотельным химическим источником тока.

Низкомолекулярное полярное органическое соединение имеет подходящим образом до 8 углеродных атомов. Примерами таких соединений являются карбонаты, амиды, сложные эфиры, простые эфиры, спирты, сульфоксиды и сульфоны, такие как этиленкарбонат, диметилкарбонат, N,N-диметилформамид, гамма-бутиролактон, тетраэтиленгликоль, триэтиленгликолевый диметиловый эфир, диметилсульфоксид, сульфолан и диоксолан.

Теперь возвращаясь более подробно к материалам-хозяевам электродов, предпочтительно, химический источник тока имеет катод, содержащий в качестве материала-хозяина для ионов щелочного металла материал шпинельного типа общей формулы $A_qM_{1+x}Mn_{1-x}O_4$, где А, М, q и х являются такими, как определено выше, и он также имеет анод, содержащий материал-хозяин для указанных ионов щелочного металла. Специалисту в данной области техники понятно, что будет выбран такой мате-

риал-хозяин анода, который также подходит для использования при высокой температуре.

Подходящие материалы-хозяева анода могут быть выбраны из

либо материалов обращенного шпинельного типа, содержащих октаэдрические позиции 16d для принимаемых ионов щелочного металла, либо материалов шпинельного типа общей формулы $A_qM_{1-x}Mn_{1-x}O_4$, где A, M, q и x являются независимо такими, как определено выше;

материалов шпинельного типа на основе щелочного металла и титана, например, общей формулы $A_{1+d+q}Ti_{2-d}O_4$, в которой A обозначает щелочной металл, d может иметь любое значение от 0 до 1/3, предпочтительно, d равно 1/3, и q представляет собой переменный параметр, который обычно может иметь любое значение от 0 до 5/3, предпочтительно, от 0 до 1;

щелочных металлов или сплавов, содержащих щелочной металл;

углеродов;

полупроводников, выбранных, например, из сульфида кадмия и кремния;

стекол на основе металла, в которых металл может быть выбран из олова, цинка, кадмия, свинца, висмута и сурьмы; и

диоксидов титана.

Таким образом, оба электрода могут содержать материал шпинельного типа общей формулы $A_qM_{1-x}Mn_{1-x}O_4$, где A, M, q и x являются такими, как определено выше, до тех пор, пока материал-хозяин катода имеет более высокий электрохимический потенциал относительно щелочного металла, чем материал-хозяин анода.

Что касается стекол на основе металла, то подходящее стекло может быть получено при комбинировании оксида металла, оксида бора и пентаоксида фосфора (смотри R.A. Huggins, *Journal of Power Sources*, 81-82 (1999), pp. 13-19). Оксидом металла может быть оксид олова, цинка, кадмия, свинца, висмута или сурьмы, предпочтительно, монооксид олова или монооксид свинца, более предпочтительно монооксид олова. Без желания быть связанным теорией, предполагается, что оксид металла, присутствующий в таком образом полученном стекле, восстанавливается *in situ* с образованием соответствующего металла, который может действовать как материал-хозяин для щелочного металла. Мольное отношение оксида металла к оксиду бора обычно находится в интервале от 4:1 до 1:1, предпочтительно, от 2,5:1 до 1,5:1, и мольное отношение оксида металла к пентаоксиду фосфора находится в интервале от 4:1 до 1:1, предпочтительно, от 2,5:1 до 1,5:1. Стекло на основе металла может содержать или может не содержать в качестве дополнительного компонента оксид щелочного металла.

Углеродными порошками, которые являются подходящими для использования в аноде, могут быть, например, природные графиты или

материалы, которые получают пиролизом органических материалов, таких как древесина или фракции, получаемые в процессах переработки нефти.

Предпочтительно, полупроводник является нано-порошком, имеющим размер частиц в интервале 1-100 нм.

Катод и анод могут содержать независимо обычно не менее 30 мас.% и обычно до 99,5 мас.%, предпочтительно, от 40 до 70 мас.% материала-хозяина;

обычно не менее 0,1 мас.% и обычно до 20 мас.%, предпочтительно, от 2 до 15 мас.% дисперсного материала, который увеличивает проводимость по электронам;

обычно не менее 0,2 мас.% и обычно до 50 мас.%, предпочтительно, от 5 до 40 мас.% дисперсного материала, который увеличивает проводимость по ионам щелочного металла; и

обычно не менее 0,1 мас.% и обычно до 20 мас.%, предпочтительно, от 2 до 15 мас.% связующего, в которое могут быть заделаны дисперсные материалы.

Если дисперсный материал, который увеличивает проводимость по ионам щелочного металла, не присутствует, связующее может присутствовать в количестве обычно от не менее 0,1 мас.% и обычно до 70 мас.%, предпочтительно, от 2 до 55 мас.%. Количества, определенные в данном абзаце, относятся к общей массе каждого из электродов.

Электролит может содержать

обычно не менее 70 мас.% и обычно до 99,5 мас.%, предпочтительно, от 75 до 99 мас.% дисперсного материала, который увеличивает проводимость по ионам щелочного металла; и

обычно не менее 0,1 мас.% и обычно до 30 мас.%, предпочтительно, от 1 до 25 мас.% связующего, в которое может быть заделан дисперсный материал.

Количества, определенные в данном абзаце, относятся к общей массе электролита.

Предпочтительный катод содержит, по отношению к общей массе катода, 50 мас.% частиц материала шпинельного типа формулы $Li_qMn_2O_4$ или Li_qCrMnO_4 , где q представляет собой переменный параметр, который обычно имеет любое значение от 0 до 1, и 10 мас.% графитового порошка, заделанного в 40 мас.% связующего, которым является стекло общей формулы $Li_{3x}B_{1-x}PO_4$, в которой $x=0,6$.

Предпочтительный анод содержит, по отношению к общей массе анода, 50 мас.% частиц материала шпинельного типа общей формулы $Li_{(4/3)}Ti_{5/3}O_4$, в которой (общей формуле) q представляет собой переменный параметр, который обычно имеет любое значение от 0 до 1, и 10 мас.% графитового порошка, заделанного в 40 мас.% связующего, которым является стекло общей формулы $Li_{3x}B_{1-x}PO_4$, в которой $x=0,6$.

Предпочтительный электролит содержит, по отношению к общей массе электролита, 80

мас.% частиц Li_4SiO_4 , заделанных в 20 мас.% связующего, которым является стекло общей формулы $\text{Li}_{3x}\text{B}_{1-x}\text{PO}_4$, в которой $x=0,6$.

Химический источник тока содержит, предпочтительно, предпочтительный катод, предпочтительный анод и предпочтительный электролит, как определено в предыдущих трех абзацах.

Электроды и электролит могут присутствовать в химическом источнике тока в любой подходящей форме. Предпочтительно, они находятся в форме слоя, т.е. один размер является значительно меньше, чем другие размеры, например, в форме фольги или диска. Такие слои могут быть получены смешением и экструдированием ингредиентов с использованием экструзионной технологии. Специалисту известны подходящие экструзионные технологии.

Толщина слоев может быть выбрана в широких пределах. Например, толщина электродных слоев может быть меньше 2 мм, и она может быть не менее 0,001 мм. Предпочтительно, толщина электродных слоев находится в интервале от 0,01 до 1 мм. Толщина слоя электролита может быть менее 0,02 мм, и она может быть не менее 0,0001 мм. Предпочтительно, толщина слоев электролита находится в интервале от 0,001 до 0,01 мм. Преимущество использования стекла в качестве связующего состоит в том, что это позволяет получать тонкие слои, но все еще значительной прочности.

Слои могут быть уложены (собраны) в следующем порядке катод/электролит/анод с образованием блока (упаковки). Предпочтительно, каждый блок включает в себя в качестве токосъемников первый металлический слой, смежный с катодом, и второй металлический слой, смежный с анодом, с образованием следующего блока из пяти слоев: первый металл/катод/электролит/анод/второй металл. Множество таких пятислойных блоков может быть соединено (размещено) параллельно или последовательно. Пятислойные блоки могут быть собраны в пакет. Число таких пятислойных блоков в пакете может быть выбрано в широких пределах, например, до 10 или 15 или даже больше. Альтернативно, пятислойные блоки могут быть намотаны с электроизоляционным слоем, разделяющим металлические слои, с образованием цилиндрического тела.

Металлические слои и электроизоляционные слои находятся, предпочтительно, в форме фольги или диска в соответствии с формой анода, электролита и катода. Толщина указанных слоев может быть выбрана в широких пределах. Например, толщина может быть менее 1 мм и не менее 0,001 мм, предпочтительно, в интервале 0,01-0,1 мм.

Первый металлический слой и второй металлический слой могут быть выполнены из любого металла или металлического сплава, который является подходящим с точки зрения

условий использования химического источника тока в соответствии с данным изобретением. Примерами подходящих металлов являются медь и алюминий. Первый металлический слой, предпочтительно, выполнен из алюминия. Второй металлический слой, предпочтительно, выполнен из меди.

Электроизоляционный слой может быть выполнен из любого изоляционного материала, который является подходящим с точки зрения условий использования химического источника тока в соответствии с данным изобретением. Электроизоляционный слой, предпочтительно, выполнен из непроводящего стекла, как описано выше. Альтернативно, изоляционный слой может быть выполнен из полиимида, например, полиимида, который может быть доступен под торговой маркой KAPTON.

Предпочтительно, химические источники тока для использования в данном изобретении получают динамическим уплотнением одного или более пятислойных блоков, подходящим образом собранных в пакет или намотанных, как описано выше. Технология динамического уплотнения известна, среди прочего, из WO 97/10620 и приведенных в ней ссылок. Динамическое уплотнение использует импульс сжатия, который дает волну уплотнения, проходящую через уплотняемый объект. Импульс сжатия может быть генерирован взрывом с использованием взрывчатых веществ, взрывом с помощью газовой пушки или магнитными импульсами. Динамическое уплотнение дает улучшенный межповерхностный контакт между слоями и между дисперсными материалами и окружающим их связующим. Поэтому динамическое уплотнение позволяет получать химические источники тока, которые имеют относительно низкое внутреннее электрическое сопротивление.

Как часть способа получения, может быть необходимо извлечь щелочной металл из одного или более материалов шпинельного типа. Это может быть сделано в процессе первого заряда химического источника тока. Это также может быть сделано отдельно электрохимическим извлечением или экстракцией кислотой так, как описано в US-A-4312930. Кроме того, конструкция химических источников тока данного изобретения является, предпочтительно, такой, что они могут выдерживать высокие температуры, высокие давления и механические удары.

Специалисту известны способы, которые могут быть при необходимости применены для заряда и любого "кондиционирования" (т.е. придания нужных свойств) химического источника тока.

Химический источник тока в соответствии с изобретением может быть подвергнут множеству циклов заряд-разряд при высокой температуре, проявляя при этом хорошие характеристики с точки зрения емкостей, достигнутых и со-

храняемых в процессе различных циклов заряд-разряд. Химический источник тока обычно является аккумулятором, т.е. перезаряжаемым или вторичным химическим источником тока.

Химический источник тока может быть использован в самых разнообразных условиях. Специальной характеристикой данного изобретения является то, что химический источник тока может быть использован при высокой температуре, например, при 40°C или выше. Химический источник тока, предпочтительно, используется при температуре не ниже 55°C. В большинстве случаев химический источник тока может быть использован при температуре, самое большое, 300°C. Химический источник тока, в частности, используют при температуре между 65 и 250°C.

Химический источник тока является особенно подходящим для использования внутри перерабатывающего оборудования химических и нефтеперерабатывающих заводов и внутри скважин при их бурении для разведки и добычи газа и нефти.

Пример.

Дисковый аккумулятор был получен и испытан при 110°C следующим образом.

Анодный материал $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ (Hohsen Corp.) и катодный материал LiMn_2O_4 (Honeywell) были использованы в качестве электродных материалов. Анодный и катодный электроды изготавливали нанесением с помощью "ножевого" устройства на алюминиевые токосъемники толщиной 10 мкм с использованием смеси (1) анодного или катодного активного материала, (2) керамического электролитного порошка, который содержит менее 1 мас.% растворенной соли, содержащей щелочной металл, такой как LiPF_6 , LiBF_4 , LiClO_4 и трифлаты ($\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$); (3) углеродной сажи (MMM SuperP); (4) графита (Timcal SFG10) и (5) связующего ПВДФ (поливинилиденфторид, от англ. PVDF) (Solvay), растворенного в 1-метилпирролидоне (NMP) (Merck), в массовом соотношении 50:30:3:10:7. Покрытия быстро сушат в вакууме при 140°C в течение 15 мин с последующей сушкой в вакууме при 80°C до утра. Полученные покрытия прокатывают под давлением с использованием ручного вала до пористости 40-50%. Свободно устанавливаемые электролитные слои, называемые электролитными фольгами, получают ленточной отливкой смеси керамического электролитного порошка ($\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$) и связующего ПВДФ (Solvay), растворенного в NMP (Merck) в массовом соотношении 93:7.

Образцы диаметром 14-16 мм вырезают из покрытий анодного и катодного электрода и электролитных фольг. Все измерения выполняются с использованием дисковой ячейки типа CR2320 (Hohsen Corp.). Для предотвращения коррозии корпуса дисковой ячейки (сторона катодного электрода) дно корпуса покрывают

алюминиевой фольгой. Дисковую ячейку собирают в следующем многослойном порядке сборки: корпус из Al Ø21 мм x 10 мкм, катодный электрод, электролитная фольга Ø18 мм x 20 мкм, полипропиленовая прокладка, анодный электрод, разделительная плата (Al Ø17 мм x 0,5 мм), пружинный клапан Ø15 мм и крышка. Активной массой в указанном электрохимическом элементе является 5,7 мг анодного материала $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ и 4,9 мг катодного материала LiMn_2O_4 . Расплавленную полярную жидкость этиленкарбоната (ЭК) добавляют в очень малом количестве для того, чтобы создать пленку полярной жидкости с покрытием частиц. Дисковые ячейки герметизируют в заполненном гелием боксе с резиновыми перчатками ($\text{H}_2\text{O} < 5$ частей/млн). В процессе измерений дисковую ячейку выдерживают при сжатии с помощью зажима Хоффмана. Измерения выполняют с помощью прибора типа Massog S4000 для испытаний аккумуляторов, имеющего отдельные выводы для тока и напряжения. Аккумулятор термостатируют при 110°C в камере для климатических испытаний. Измерения содержат заряд и разряд при постоянном токе 0,385 мА между 2,0 и 2,7 В в процессе пяти циклов заряд-разряд в течение 3,2 ч. Комбинация анодных и катодных материалов в указанном химическом источнике тока дает аккумулятор с напряжением между 2,2 и 2,5 В. Измеренные зарядная и разрядная емкости химического источника тока находятся между 0,52 и 0,60 мАч.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Твердотельный электрохимический элемент, содержащий слой электролита, который расположен сэндвичеобразно между катодным и анодным электродами, которые содержат ион щелочного металла, активный компонент, содержащий материал-хозяин со структурой шпинельного типа, и электронно-приводящий компонент, причем указанные компоненты, по меньшей мере частично, покрыты жидкостнопленочным покрытием и заделаны в матричный связующий материал, и при этом слой электролита содержит керамические электролитные частицы, которые являются по существу свободными от электронно-проводящих компонентов и содержат менее 1 мас.% растворенной соли, содержащей щелочной металл, и указанные частицы, по меньшей мере частично, покрыты жидкостно-пленочным покрытием и заделаны в матричный связующий материал.

2. Электрохимический элемент по п.1, отличающийся тем, что керамические электролитные частицы содержат менее 0,5 мас.% растворенной соли, содержащей щелочной металл или трифлаты, являются по существу свободными от C, Al, Si или других электронно-проводящих компонентов и, по меньшей мере частично, покрыты пленкой полярной жидкости.

3. Электрохимический элемент по п.1, отличающийся тем, что по меньшей мере один из электродов содержит активный компонент, содержащий ион щелочного металла, причем указанный активный компонент содержит в качестве материала-хозяина для ионов щелочного металла материал шпинельного типа общей формулы $A_qM_{1+x}Mn_{1-x}O_4$, в которой М представляет собой металл, который выбран из металлов Периодической таблицы элементов, имеющих атомный номер от 22 до 30 и иных, чем марганец, или М представляет собой щелочно-земельный металл, х может иметь любое значение от -1 до 1, при условии, что, если шпинель содержит щелочно-земельный металл или цинк, то атомное отношение общего количества щелочно-земельного металла и цинка к общему количеству других металлов М и марганца составляет, самое большее, $1/3$, и q является переменным параметром, и при этом электрохимический элемент дополнительно содержит твердое неорганическое связующее.

4. Электрохимический элемент по п.3, отличающийся тем, что х находится в интервале от -0,9 до 0,9.

5. Электрохимический элемент по п.3 или 4, отличающийся тем, что переменный параметр q может иметь любое значение от 0 до 1.

6. Электрохимический элемент по п.3 или 5, отличающийся тем, что М представляет собой хром.

7. Электрохимический элемент по любому из пп.3-6, отличающийся тем, что связующее представляет собой стекло.

8. Электрохимический элемент по п.7, отличающийся тем, что стекло является проводящим по ионам щелочного металла и выбрано из стекол общей формулы $A_{3x}B_{1-x}PO_4$, в которой А представляет собой щелочной металл, а х может иметь любое значение от $1/8$ до $2/3$;

стекол, которые получают комбинированием сульфида щелочного металла, галогенида щелочного металла и сульфида бора и/или сульфида фосфора; и

стекол общих формул A_4SiO_4 и A_3PO_4 , в которых А представляет собой щелочной металл.

9. Электрохимический элемент по любому из пп.3-8, отличающийся тем, что он содержит дисперсный материал, который является проводящим по ионам щелочного металла и заделан в связующее, причем этот дисперсный материал выбран из

солей щелочного металла, таких как галогениды, перхлораты, сульфаты, фосфаты и тетрафторбораты;

алюминийтитанфосфатов щелочного металла; и

любого из стекол, которые являются проводящими по ионам щелочного металла, как определено в п.8.

10. Электрохимический элемент по любому из пп.3-8, отличающийся тем, что он содержит катод, содержащий в качестве материала-хозяина для ионов щелочного металла материал шпинельного типа общей формулы $A_qM_{1+x}Mn_{1-x}O_4$, где А, М, q и х являются такими, как определено в любом из пп.1-4, и он также содержит анод, содержащий материал-хозяин для указанных ионов щелочного металла, причем указанный материал-хозяин выбран из

материалов шпинельного типа общей формулы $A_qM_{1+x}Mn_{1-x}O_4$, где А, М, q и х независимо являются такими, как определено в любом из пп.1-4;

материалов шпинельного типа на основе щелочного металла и титана, например, общей формулы $A_{1+d+q}Ti_{2-d}O_4$, где А обозначает щелочной металл, d может иметь любое значение от 0 до $1/3$, предпочтительно, d равно $1/3$, и q представляет собой переменный параметр;

щелочных металлов или сплавов, содержащих щелочной металл;

углеродов;

полупроводников, выбранных, например, из сульфида кадмия и кремния;

стекол на основе металла, в которых металл может быть выбран из олова, цинка, кадмия, свинца, висмута и сурьмы; и

диоксидов титана.

11. Электрохимический элемент по любому из пп.3-10, отличающийся тем, что электрохимически активным щелочным металлом А является, предпочтительно, исключительно литий.

12. Электрохимический элемент по п.1, отличающийся тем, что по меньшей мере один из электродов содержит в качестве материала-хозяина для ионов щелочного металла материал шпинельного типа, содержащий октаэдрические позиции 16d для принимаемых ионов щелочного металла.

13. Электрохимический элемент по п.12, отличающийся тем, что он содержит стекло в качестве связующего.

14. Электрохимический элемент по п.13, отличающийся тем, что стекло является проводящим по ионам щелочного металла и выбрано из

стекол общей формулы $A_{3x}B_{1-x}PO_4$, в которой А представляет собой щелочной металл, а х может иметь любое значение от $1/8$ до $2/3$;

стекол, которые получают комбинированием сульфида щелочного металла, галогенида щелочного металла и сульфида бора и/или сульфида фосфора; и

стекол общих формул A_4SiO_4 и A_3PO_4 , в которых А представляет собой щелочной металл.

15. Электрохимический элемент по п.12, отличающийся тем, что он содержит дисперсный материал, который является проводящим по ионам щелочного металла и заделан в свя-

зующее, причем этот дисперсный материал выбран из

солей щелочного металла, таких как галогениды, перхлораты, сульфаты, фосфаты и тетрафторбораты;

алюминийтитанфосфатов щелочного металла; и

любого из стекол, которые являются проводящими по ионам щелочного металла, как определено в п.8.

16. Электрохимический элемент по любому из пп.1-15, отличающийся тем, что он приспособлен для использования при температуре по меньшей мере 40°C.

17. Электрохимический элемент по п.16, отличающийся тем, что он приспособлен для использования при температуре между 55 и 250°C.

18. Способ получения электрохимического элемента по любому из пп.1-15, в котором один или большее количество пятислойных блоков подвергают динамическому уплотнению, причем пятислойные блоки содержат последовательные слои первого металла, катодного электрода, слоя электролита, анодного электрода и второго металла.

