

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2522918

**СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ
КОМПОЗИЦИОННЫХ КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

$\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{M}_z\text{SiO}_4/\text{C}$

Патентообладатель(ли): *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Санкт-Петербургский государственный политехнический университет" (ФГБОУ ВПО "СПбГПУ") (RU)*

Автор(ы): *см. на обороте*

Заявка № 2012148473

Приоритет изобретения **14 ноября 2012 г.**

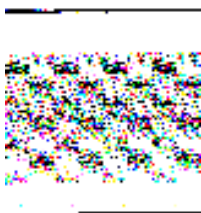
Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений Российской Федерации **21 мая 2014 г.**

Срок действия патента истекает **14 ноября 2032 г.**

*Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности*

Б.П. Симонов





(51) МПК

H01M 4/58 (2010.01)*B82B 1/00* (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2012148473/07, 14.11.2012

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
14.11.2012

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 14.11.2012

(43) Дата публикации заявки: 20.05.2014 Бюл. № 14

(45) Опубликовано: 20.07.2014 Бюл. № 20

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: JINGYU BAI, Zhengliang Gong Nanostructured 0,8Li₂FeSiO₄/0,4Li₂SiO₃/C COMPOSITE CATHODE MATERIAL WITH ENHANCED ELECTROCHEMICAL PERFORMANCE FOR LITHIUM-ION BATTERIES//J.Mat./Chem., . 22, 2012, p.12128-12132. RU 2444815 C1, 10.03.2012. RU 2402114 C1, 20.10.2010. KR 20070078070 A, 30.07.2007. KR 20040096203 A, 16.11.2004. US 2002086214 A1, 04.07.2002. (см. прод.)

Адрес для переписки:

195251, Санкт-Петербург, ул. Политехническая,
29, ФГБОУ ВПО "Санкт-Петербургский
государственный политехнический университет"
(ФГБОУ ВПО "СПбГПУ"), Отдел
интеллектуальной собственности

(72) Автор(ы):

Рудской Андрей Иванович (RU),
Попович Анатолий Анатольевич (RU),
Ван Цин Шен (RU),
Разумов Николай Геннадьевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
профессионального образования "Санкт-
Петербургский государственный
политехнический университет" (ФГБОУ
ВПО "СПбГПУ") (RU)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ Li_xFe_yM₂SiO₄/C

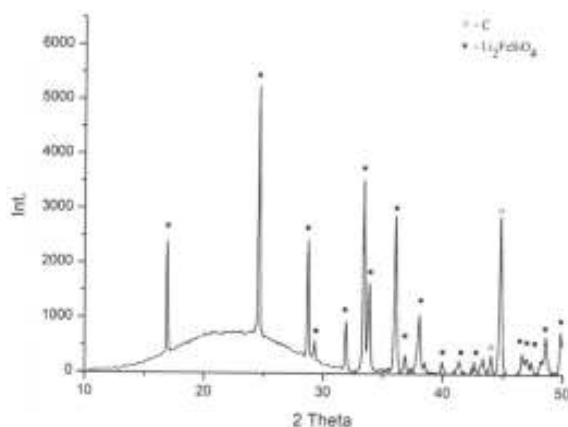
(57) Реферат:

Изобретение относится к области электротехники, а именно к технологии получения нанокристаллических катодных материалов, применяемых в литий-ионных аккумуляторных батареях. Для получения нанокристаллических композиционных катодных материалов Li_xFe_yM₂SiO₄/C в качестве исходных компонентов выбирают SiO₂ или титаномагнетит и SiO₂, которые смешивают с карбонатом Li(Li₂CO₃) в соотношении 55-70 мол.% от исходных, остальное Li₂CO₃ и FeCO₃ в равных количествах, после чего

порошок расплавляют при температуре 1180±5°C, после охлаждения осуществляют размол полученного сплава с одновременным введением в качестве высокомолекулярного соединения полиметилметакрилата или сажи в количестве от 2 до 5% от сплава, далее осуществляют термическую обработку в режиме циклирования, для чего нагревают до температуры ≥600°C, выдерживают в течение 55-65 минут, охлаждают до комнатной температуры, осуществляя 5-10 циклов и совмещая при нагреве с модифицированием поверхности порошка

углеродом. Повышение удельной разрядной емкости аккумуляторной батареи с предложенным катодным материалом является

техническим результатом заявленного изобретения. 5 ил., 8 пр.



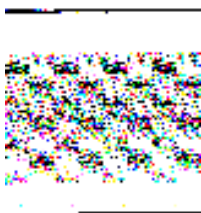
Фиг. 3

(56) (продолжение):

JINGYU BAI, Zhengliang Gong Nanostructured $0,8\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/0,4\text{Li}_2\text{SiO}_3/\text{C}$ COMPOSITE CATHODE MATERIAL WITH ENHANCED ELECTROCHEMICAL PERFORMANCE FOR LITHIUM-ION BATTERIES//J.Mat./Chem., 322, 2012, p.12128-12132. RU2444815 С1(ООО КАТОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ) 10.03.2012. RU 2402114 С1(НТЦ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ЭНЕРГЕТИКА) 20.10.2010. KR 20070078070 А(NEC ТОКИН CORP), 30.07.2007. KR 20040096203 А (KOREA INST SCI), 16.11.2004

RU 2 5 2 2 9 1 8 С 2

RU 2 5 2 2 9 1 8 С 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

H01M 4/58 (2010.01)*B82B* 1/00 (2006.01)(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: 2012148473/07, 14.11.2012

(24) Effective date for property rights:
14.11.2012

Priority:

(22) Date of filing: 14.11.2012

(43) Application published: 20.05.2014 Bull. № 14

(45) Date of publication: 20.07.2014 Bull. № 20

Mail address:

195251, Sankt-Peterburg, ul. Politehnicheskaja, 29,
FGBOU VPO "Sankt-Peterburgskij gosudarstvennyj
politehnicheskij universitet" (FGBOU VPO
"SPbGPU"), Otdel intellektual'noj sobstvennosti

(72) Inventor(s):

Rudskoj Andrej Ivanovich (RU),
Popovich Anatolij Anatol'evich (RU),
Van Tsin Shen (RU),
Razumov Nikolaj Gennad'evich (RU)

(73) Proprietor(s):

Federal'noe gosudarstvennoe bjudzhetnoe
obrazovatel'noe uchrezhdenie vysshego
professional'nogo obrazovanija "Sankt-
Peterburgskij gosudarstvennyj politehnicheskij
universitet" (FGBOU VPO "SPbGPU") (RU)

(54) **METHOD OF NANOCRYSTALLINE COMPOSITE CATHODE MATERIALS $\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{M}_z\text{SiO}_4/\text{C}$**

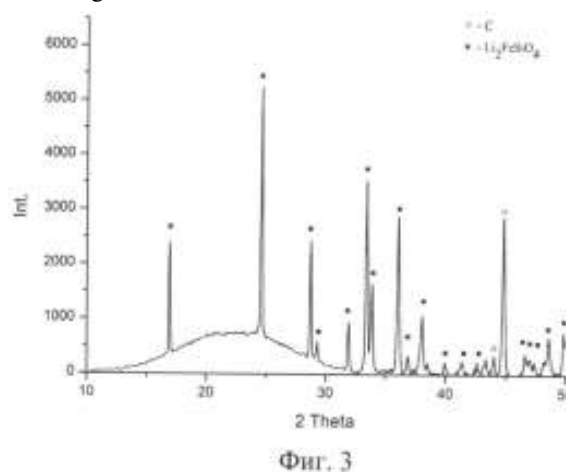
(57) Abstract:

FIELD: metallurgy.

SUBSTANCE: initial components represent SiO_2 or titaniferous magnetite and SiO_2 to be mixed with carbonate $\text{Li}(\text{Li}_2\text{CO}_3)$ at the ratio of 55-70 mol. % initial components, Li_2CO_3 and FeCO_3 making the rest in equal amounts of cathode materials $\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{M}_z\text{SiO}_4/\text{C}$. Then, powder is fused at $1180 \pm 5^\circ\text{C}$. After cooling, obtained alloy is ground to introduce therein, as high-molecular compound, polymethyl methacrylate or soot in amount of 2-5% of alloy. Then, thermal treatment is performed in cycling mode. For this it is heated to $\geq 600^\circ\text{C}$ and held for 55-65 minutes. Now, it is cooled to room temperature in 5-10 cycles along with powder surface modification by carbon at heating.

EFFECT: storage battery higher discharge capacity.

5 dwg, 8 ex



Изобретение относится к технологии получения нанокристаллических катодных материалов, применяемых в литий-ионных аккумуляторах, используемых в автомобилестроении, машиностроении, энергетике, аэрокосмической и морской технике.

Известен способ получения высокодисперсных катодных материалов $\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{M}_z\text{PO}_4/\text{C}$ [Патент РФ №2444815]. Проводят смешение соединений лития с оксидом железа, а также с одним или несколькими соединениями металлов со степенью окисления 2+, 3+, 4+, 5+, являющихся поставщиками ионов-заместителей, из числа оксидов, гидроксидов или солей, соединений фосфора, содержащими PO_4^{3-} группы, и углеродсодержащими соединениями.

Исходные компоненты смешивают и активируют в механохимическом активаторе, после чего полученную смесь подвергают термической обработке при 650-800°C, охлаждают до комнатной температуры и диспергируют в механохимическом активаторе, при этом все процессы проводят в инертной атмосфере, а поверхностное модифицирование осуществляют с помощью углеродсодержащих соединений, которые одновременно участвуют в качестве восстановителя и покрывающего агента.

Недостатком способа является получение низких значений емкости. Способ достаточно дорогой, сложный и неэкологичный.

Известен способ получения катодных материалов золь-гель методом [C.Deng, S.Zhang Synthesis and characterization of $\text{Li}_2\text{Fe}_{0,97}\text{Zn}_{0,03}\text{SiO}_4$ ($\text{M}=\text{Zn}^{2+}$, Cu^{2+} , Ni^{2+}) cathode materials for lithium ion batteries // Power sources, 196 (2011), p.386-392]. В данном методе был синтезирован $\text{Li}_2\text{Fe}_{0,97}\text{Zn}_{0,03}\text{SiO}_4$. Гидрат ацетата лития, цитрат железа, ацетат цинка, тетраэтилортосиликат и лимонная кислота были использованы в качестве исходных материалов. Гидрат ацетата лития, железа и цинка сначала растворяют в дистиллированной воде. Насыщенный водный раствор лимонной кислоты медленно добавляют к вышеуказанному раствору при перемешивании магнитной мешалкой. К образовавшемуся однородному раствору добавляют раствор этанола тетраэтилортосиликата. Под магнитной мешалкой перемешивание было проведено при 80°C в течение 12 ч до получения прозрачного зеленоватого раствора. Затем раствор снова перемешивали магнитной мешалкой при 75°C для испарения этанола и воды. В результате влажный гель сушили в вакуумной печи при 100°C. Сухой гель затем обжигают при температуре 700°C в течение 12 ч в потоке аргона. Вместо ацетата цинка также могут быть использованы в качестве исходных материалов ацетат меди и ацетат никеля.

Недостаток: способ является затратным, а также золь-гель метод не является промышленным по сравнению с твердофазными реакциями и реакциями в жидкой фазе.

Известен способ получения композитного материала катода $0,8\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/0,4\text{Li}_2\text{SiO}_3/\text{C}$ и $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ в стехиометрическом соотношении $\text{Li}:\text{Fe}:\text{Si}^{1/4}3:1:1,5$ (с пониженным содержанием Fe, по сравнению с чистым $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$) с применением синтеза, выбранный за прототип [Jingyu Bai, Zhengliang Gong Nanostructured $0,8\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/0,4\text{Li}_2\text{SiO}_3/\text{C}$ composite cathode material with enhanced electrochemical performance for lithium-ion batteries // J. Mat. Chem., №22, 2012, p.12128-12132]. В качестве прекурсора был использован $0,8\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/0,4\text{Li}_2\text{SiO}_3/\text{C}$. Для синтеза был использован золь-гель метод. 0,008 моль железного порошка и 0,016 моль лимонной кислоты смешивали в 30 мл деионизированной воды и перемешивали при 80°C. Тогда стехиометрический $\text{LiAc}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,024 моль) и $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (0,012 моль) растворяются и далее продолжают перемешивание еще в течение 4

часов. 0,01 моль этиленгликоля добавляют в раствор и нагревают до 120°C, выдерживают в течение 2 ч для полимеризации и сушат при 70°C в вакууме. После сушки измельчают в порошок и прокаливают в потоке аргона при 650°C в течение 10 ч. После чего полученный материал катода смешивают с ацетиленом и связующим поливинилиденфторидом (ПВДФ) в весовом соотношении 80:10:10 в шаровой мельнице со скоростью 500 рмин⁻¹ в течение 4 часов, используя в качестве растворителя N-метил-2-пиролидон (НМП). Затем суспензию наносят на алюминиевую фольгу и высушивают в вакууме при 70°C в течение 2 часов. В способе использован аморфный Li₂SiO₃ (литий-ионного проводника) в качестве канала передачи для улучшения ионно-литиевой диффузии в Li₂Fe-SiO₄ и 0.8Li₂FeSiO₄/0.4Li₂SiO₃/C композитном материале, который содержит активный материал катода Li₂FeSiO₄ в кристаллической фазе, окруженной аморфным Li₂SiO₃. В полученном материале образуются вторичные микронные размеры частиц с первичными нанокристаллитами (20 нм), состоящих из активного материала катода Li₂FeSiO₄ в кристаллической фазе, окруженной аморфным Li₂SiO₃ и аморфным углеродом.

Недостатком способа является высокая стоимость процесса, его сложность и достаточно большие временные затраты, а также достаточно низкие значения удельной разрядной емкости материала.

Задачей является разработка простого, быстрого и дешевого способа получения нанокристаллических композиционных катодных материалов Li_xFe_yM_zSiO₄/C и увеличение удельной разрядной емкости материала.

Для решения задачи предложен способ получения нанокристаллических композиционных катодных материалов Li_xFe_yM_zSiO₄/C, заключающийся в том, что в качестве исходных компонентов выбирают SiO₂ или титаномагнетит и SiO₂ в равных количествах, которые смешивают с карбонатом Li (Li₂CO₃) в соотношении 55-70 мол.% от исходных, остальное Li₂CO₃ и FeCO₃ в равных количествах. Расплавляют порошок при температуре 1180±5°C. Далее охлаждают сплав до образования аморфной структуры. По данным рентгенофазового анализа и электронной микроскопии полученные материалы являются аморфными (фиг.1). Таким образом, достигается однородность структуры.

Для равномерного распределения углерода и покрытия частиц материала осуществляют размол аморфного сплава с высокомолекулярным соединением полиметилметакрилата (ПММА) или сажи в количестве от 2 до 5% от сплава. Размер частиц после размол составляет 100-2000 нм. Далее проводят термическую обработку в режиме циклирования, а именно нагревают до температуры ≥600°C, выдерживают в течение 55-65 минут, охлаждают до комнатной температуры, осуществляют 5-10 циклов, совмещая при нагреве с модифицированием поверхности порошка углеродом.

Размол позволяет осуществить привитую полимеризацию радикалов группы СН к частичкам порошка и тем самым равномерное покрытие. ПММА используется для получения высокодисперсного состояния вещества при минимальном времени размол. Режим термоциклирования позволяет получать нанокристаллический композиционный материал Li₂FeSiO₄, состоящий из нанокристаллической и аморфной фаз, с модифицированием поверхности частиц углеродом. По данным электронной микроскопии на просвет структура материала состоит из кристаллической фазы Li₂FeSiO₄ и аморфной фазы (фиг.2). Охлаждение из жидкого состояния исходных фаз

с последующей циклической термообработкой позволяет получать стабильное количество нанокристаллической фазы $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ и аморфной фазы, что обеспечивает высокую характеристику удельной разрядной емкости материала, ускоряет процесс термообработки до 6 часов. Добавление высокомолекулярного соединения в определенном количестве позволяет упростить модифицирование поверхности порошка, что приводит к улучшению удельной разрядной емкости материала катода. Использование в качестве исходных материалов оксида кремния и смеси титаномагнетита и оксида кремния значительно удешевляет процесс.

Совокупность отличительных признаков является необходимой и достаточной для решения поставленной задачи.

При температуре плавления $1180 \pm 5^\circ\text{C}$ происходит образования аморфной фазы, нагрев далее не целесообразен, $\pm 5^\circ\text{C}$ составляет погрешность измерения температуры.

Соотношение исходных веществ 55-70 мол.% SiO_2 выбрано исходя из того, что данные пределы соответствуют легкоплавкой эвтектике в системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$.

При температуре циклов, равной 600°C , происходит необходимый рост кристаллической фазы $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$, размер которой превышает 200 нм. При температуре $<600^\circ\text{C}$ значительно увеличивается время термической обработки, достигающее более 10 суток.

При количестве циклов от 5 до 10 доля аморфной фазы составляет от 10 до 30% от общего объема порошка. При таком соотношении аморфной и кристаллической фаз возможно достичь высоких показателей удельной разрядной емкости.

При содержании ПММА $<2\%$ от сплава содержание углерода соответствует менее 0,7%, что дает низкие значения электропроводности материала и, следовательно, низкие значения удельной разрядной мощности. При содержании ПММА $>5\%$ от сплава содержание углерода более 2,3%, что также дает низкие значения удельной разрядной емкости.

На фиг.3 и 4 приведены результаты рентгеновского анализа модифицированного углеродом катодного материала и его фотография.

Пример 1. Для получения нанокристаллических композиционных катодных материалов $\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{M}_z\text{SiO}_4/\text{C}$ выбрана смесь из SiO_2 , Li_2CO_3 и FeCO_3 в соотношении SiO_2 55 мол.%, остальное Li_2CO_3 и FeCO_3 . Нагреваем до температуры 1180°C . Охлаждаем на воздухе до образования аморфной структуры. Осуществляем размол с одновременным введением 2% ПММА от сплава в энергонапряженной мельнице. После этого полученный порошок подвергают термоциклированию, а именно нагревают до температуры 600°C , выдерживают в течение 60 мин, осуществляют 5 циклов (фиг.5). Удельная разрядная емкость полученного катодного материала составляет 169 мА·ч/г при скорости C/10

Пример 2. В условиях примера 1 соотношение SiO_2 - 70 мол.%, остальное Li_2CO_3 и FeCO_3 . Удельная разрядная емкость полученного катодного материала составляет 139 мА·ч/г при скорости C/10.

Пример 3. В условиях примера 1 соотношение SiO_2 - 63 мол.%, остальное Li_2CO_3 и FeCO_3 . Удельная разрядная емкость полученного катодного материала составляет 165 мА·ч/г при скорости C/10.

Пример 4. В условиях примера 1 размол осуществляется с добавлением полиметилметакрилата (ПММА) в количестве 5% от сплава. Удельная разрядная емкость полученного катодного материала составляет 165 мА·ч/г при скорости C/10.

Пример 5. В условиях примера 1 размол осуществляется с добавлением сажи в количестве 3% от сплава. Удельная разрядная емкость полученного катодного материала составляет 164 мА·ч/г при скорости C/10.

Пример 6. В условиях примера 1 проводят термоциклирование в количестве 10 циклов. Удельная разрядная емкость полученного катодного материала составляет 166 мА·ч/г при скорости C/10.

Пример 7. В условиях примера 1 проводят термоциклирование в количестве 7 циклов. В качестве углеродосодержащего соединения используют полиметилметакрилат (ПММА) в количестве 3% от сплава. Удельная разрядная емкость полученного катодного материала составляет 171 мА·ч/г при скорости C/10.

Пример 8. В условиях примера 2 используют смесь титаномагнетита и SiO₂ в равных долях при общем количестве 70%, остальное Li₂CO₃ и FeCO₃. Удельная разрядная емкость полученного катодного материала составляет 163 мА·ч/г при скорости C/10.

Предлагаемый способ позволяет более быстро, просто и дешево по сравнению с прототипом получить нанокристаллический композиционный катодный материал Li_xFe_yM_zSiO₄/C с одновременным увеличением удельной разрядной емкости.

Формула изобретения

Способ получения нанокристаллических композиционных катодных материалов Li_xFe_yM_zSiO₄/C, заключающийся в смешивании исходных компонентов, их измельчении, дальнейшей термической обработке и охлаждении до образования аморфной структуры с последующим добавлением высокомолекулярного соединения, отличающийся тем, что в качестве исходных компонентов выбирают SiO₂ или титаномагнетит и SiO₂, которые смешивают с карбонатом Li(Li₂CO₃) в соотношении 55-70 мол.% от исходных, остальное Li₂CO₃ и FeCO₃ в равных количествах, после чего порошок расплавляют при температуре 1180±5°C, после охлаждения осуществляют размол полученного сплава с одновременным введением в качестве высокомолекулярного соединения полиметилметакрилата или сажи в количестве от 2 до 5% от сплава, далее осуществляют термическую обработку в режиме циклирования, а именно нагревают до температуры ≥600°C, выдерживают в течение 55-65 минут, охлаждают до комнатной температуры, осуществляя 5-10 циклов и совмещая при нагреве с модифицированием поверхности порошка углеродом.

35

40

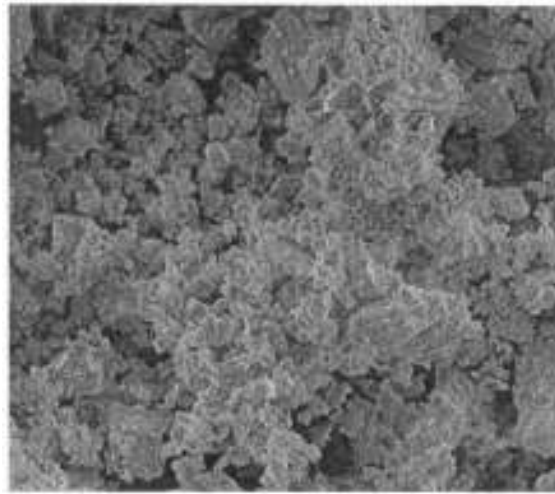
45



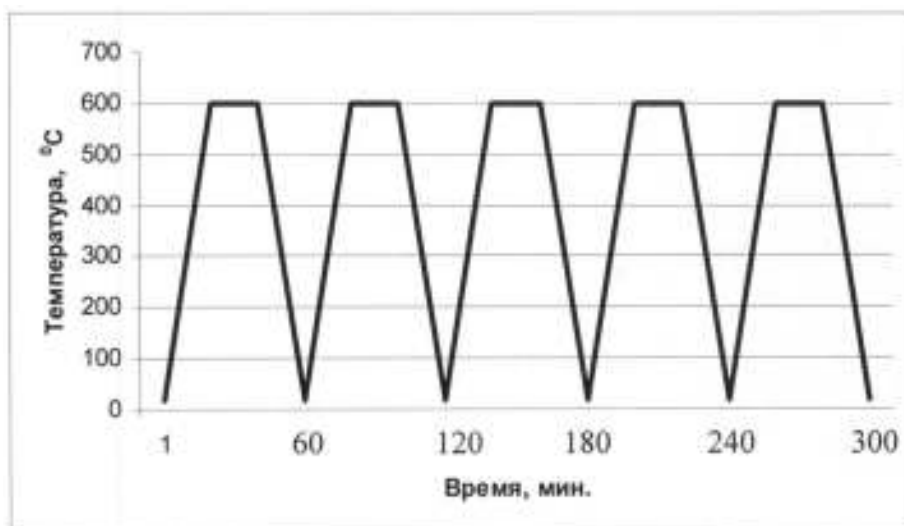
Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 4



Фиг. 5