

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2522939

**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 № 2013106960

Приоритет изобретения **15 февраля 2013 г.**

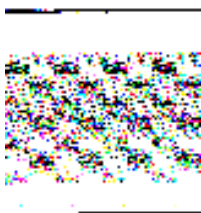
Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений Российской Федерации **21 мая 2014 г.**

Срок действия патента истекает **15 февраля 2033 г.**

*Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности*

Б.П. Симонов





ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2013106960/07, 15.02.2013

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
15.02.2013

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 15.02.2013

(45) Опубликовано: 20.07.2014 Бюл. № 20

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: 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., N22, 2012, p.12128-12132. RU 2444815 C1, 10.03.2012. CN 102884017 A, 16.01.2013. KR 20070078070 A, 30.07.2007. (см. прод.)

Адрес для переписки:

195251, Санкт-Петербург, ул. Политехническая,
29, ФГБОУ ВПО "СПбГПУ", Отдел
интеллектуальной собственности

(72) Автор(ы):

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

(73) Патентообладатель(и):

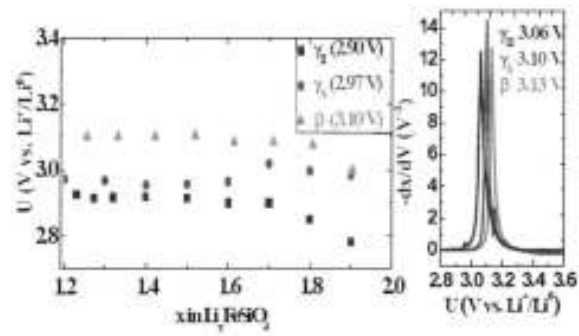
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
профессионального образования "Санкт-
Петербургский государственный
политехнический университет" (ФГБОУ
ВПО "СПбГПУ") (RU)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ $\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{M}_z\text{SiO}_4/\text{C}$

(57) Реферат:

Изобретение относится к технологии получения нанокристаллических катодных материалов, применяемых в литий-ионных аккумуляторах, используемых в автомобилестроении, машиностроении, энергетике, аэрокосмической и морской технике. Способ получения нанокристаллических композиционных катодных материалов $\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{M}_z\text{SiO}_4/\text{C}$ заключается в том, что в качестве исходных компонентов выбирают SiO_2 , или титаномагнетит и SiO_2 , в равных количествах, которые смешивают с карбонатом $\text{Li}(\text{Li}_2\text{CO}_3)$ в соотношении 55-70 мол.% от исходных, остальное Li_2CO_3 и FeCO_3 в равных количествах. Расплавляют порошок при температуре 1180-1280°C и охлаждают сплав до образования

аморфной структуры. Размол происходит до образования двухфазной структуры, состоящей из аморфной и кристаллической ($\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$) фаз. Размол аморфного сплава осуществляют с высокомолекулярным соединением полиметилметакрилата (ПММА) или сажи в количестве от 2 до 5% от сплава. Далее нагревают до температуры $\leq 600^\circ\text{C}$, совмещая при нагреве с модифицированием поверхности порошка углеродом, выдерживают в течение 30-60 минут, после чего охлаждают до комнатной температуры. Обеспечивается быстрое и дешевое получение нанокристаллических композиционных катодных материалов $\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{M}_z\text{SiO}_4/\text{C}$, которые обеспечивают увеличение удельной разрядной емкостью аккумулятора. 3 ил., 10 пр.



Фиг. 3

(56) (продолжение):

JP H03225754 A, 04.10.1991 . . .

R U 2 5 2 2 9 3 9 C 1

R U 2 5 2 2 9 3 9 C 1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: 2013106960/07, 15.02.2013

(24) Effective date for property rights:
15.02.2013

Priority:

(22) Date of filing: 15.02.2013

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

Mail address:

195251, Sankt-Peterburg, ul. Politehnicheskaja, 29,
FGBOU VPO "SPbGPU", Otdel intellektual'noj
sobstvennosti

(72) Inventor(s):

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 OBTAINING NANOCRYSTALLINE COMPOSITE CATHODE MATERIALS** $\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{M}_z\text{SiO}_4/\text{C}$

(57) Abstract:

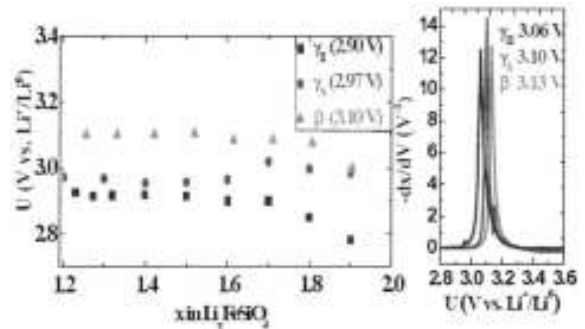
FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: method of obtaining nanocrystalline composite cathode materials $\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{M}_z\text{SiO}_4/\text{C}$ consists in the following: as initial components selected are SiO_2 , or titanomagnetite and SiO_2 , in different amounts, which are mixed with carbonate $\text{Li}(\text{Li}_2\text{CO}_3)$ in a ratio of 55-70 mol.% of initial ones, the remaining Li_2CO_3 and FeCO_3 being in equal amounts. The powder is melted at a temperature of 1180-1280°C, and an alloy is cooled until an amorphous structure is formed. Milling takes place until a two-phase structure, consisting of amorphous and crystalline ($\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$) phases, is formed. Milling of the amorphous alloy is performed with highly-molecular compound of polymethylmethacrylate (PMMA) or soot in an amount from 2 to 5% of the alloy. After that, it is heated to a temperature of $\leq 600^\circ\text{C}$, combining in heating with modification of

the powder surface by carbon, stood for 30-60 minutes, after which cooled to room temperature.

EFFECT: fast and cheap obtaining nanocrystalline composite cathode materials, which provide increase of the specific discharge capacity of an accumulator.

3 dwg, 10 ex



Фиг. 3

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 является дорогим 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 $\text{Li}:\text{Fe}:\text{Si} \frac{1}{4} 3:1:1,5$ (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 поливинилиденфторида (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-пирролидон (НМП). Затем суспензию наносят на алюминиевую фольгу и высушивают в вакууме при 70°C в течение 2 часов. В способе использован аморфный Li_2SiO_3 (литий-ионного проводника) в качестве канала передачи для улучшения ионно-литиевой диффузии в $\text{Li}_2\text{Fe-SiO}_4$ и $0.8\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/0.4\text{Li}_2\text{SiO}_3/\text{C}$ композитном материале, который содержит активный материал катода $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ в кристаллической фазе, окруженной аморфным Li_2SiO_3 . В полученном материале образуются вторичные микронные размеры частиц с первичными нанокристаллитами (20 нм), состоящие из активного материала катода $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ в кристаллической фазе окруженных аморфным Li_2SiO_3 и аморфным углеродом.

Недостатком способа является высокая стоимость материала, достаточно большие временные затраты способа получения, а также достаточно низкие значения удельной разрядной емкости материала.

Задачей является разработка быстрого и дешевого способа получения нанокристаллических композиционных катодных материалов $\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{M}_z\text{SiO}_4/\text{C}$ и увеличение удельной разрядной емкости материала.

Для решения задачи предложен способ получения нанокристаллических композиционных катодных материалов $\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{M}_z\text{SiO}_4/\text{C}$, заключающийся в том, что в качестве исходных компонентов выбирают SiO_2 , или титаномагнетит и SiO_2 , в равных количествах, которые смешивают с карбонатом Li (Li_2CO_3) в соотношении 55-70 мол. % от исходных, остальное Li_2CO_3 , и FeCO_3 в равных количествах. Расплавляют порошок при температуре $1180-1280^\circ\text{C}$. Далее охлаждают сплав до образования аморфной структуры. По данным рентгенофазового анализа и электронной микроскопии полученные материалы являются аморфными (фиг.1). Размол в высокоэнергонапряженной мельнице происходит до образования двухфазной структуры, состоящей из аморфной и кристаллической ($\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$) фаз, количество которой увеличивается при последующих нагревах. Размол аморфного сплава осуществляют с высокомолекулярным соединением полиметилметакрилата (ПММА) или сажи в количестве от 2 до 5%, от сплава. Размер частиц после размола составляет 100-2000 нм. Далее нагревают до температуры $\leq 600^\circ\text{C}$, совмещая при нагреве с модифицированием поверхности порошка углеродом, выдерживают в течение 30-60 минут, после чего охлаждают до комнатной температуры.

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 размола, что позволяет сократить время получения катодного материала. 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.

5 Соотношение исходных веществ, 55-70 мол. % SiO_2 , выбрано, исходя из того, что данные пределы соответствуют легкоплавкой эвтектике в системе $\text{Li}_2\text{O} - \text{SiO}_2$, исходя из чего интервал температуры плавления составляет 1180-1280°C, что позволяет получить аморфную структуру сплава.

10 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.

15 Размол в высокоэнергонапряженной мельнице происходит в течение 10-30 минут - времени, достаточного для получения двухфазной структуры, состоящей из аморфной фазы и кристаллической фазы $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$, благодаря чему сокращается время получения материала.

20 Температура термообработки $\leq 600^\circ\text{C}$ и выдержка в течение 30-60 минут соответствует среднетемпературной модификации фазы $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$, имеющей высокие магнитные характеристики по сравнению с низкотемпературной модификацией. Рентгенограммы различных модификаций фазы $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ и магнитные характеристики (в том числе удельная разрядная емкость) приведены на фиг.2 и 3 соответственно.

25 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 моль. %, остальное Li_2CO_3 и FeCO_3 . Нагреваем до температуры 1180°C. Охлаждаем на воздухе до образования аморфной структуры. Осуществляем размол в высокоэнергонапряженной мельнице до образования двухфазной структуры, состоящей из аморфной и кристаллической фаз с одновременным введением 2% ПММА от сплава. После этого полученный порошок подвергают нагреву до температуры 600°C, выдерживают в течение 30 мин. Удельная разрядная емкость полученного катодного материала составляет 169 мА·ч/г при скорости C/10.

30 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.

35 Пример 3. В условиях примера 1 соотношение SiO_2 - 65 мол.%, остальное Li_2CO_3 и FeCO_3 . Удельная разрядная емкость полученного катодного материала составляет 166 мА·ч/г при скорости C/10.

40 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.

45 Пример 6. В условиях примера 1 производят нагрев до температуры 1280°C. Удельная разрядная емкость полученного катодного материала составляет 137 мА·ч/г при скорости C/10.

Пример 7. В условиях примера 1 производят нагрев до температуры 1230°C. Удельная

разрядная емкость полученного катодного материала составляет 155 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.

Пример 9. В условиях примера 1 порошок подвергают нагреву до температуры 600°C, выдерживают в течение 45 мин. Удельная разрядная емкость полученного катодного материала составляет 162 мА·ч/г при скорости C/10.

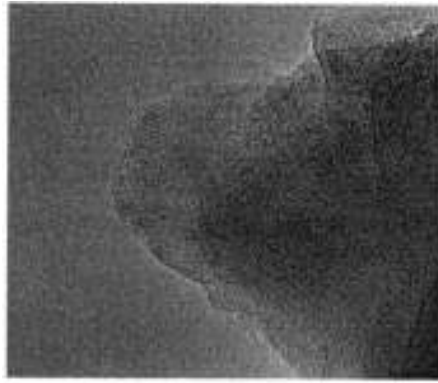
Пример 10. В условиях примера 1 порошок подвергают нагреву до температуры 550°C, выдерживают в течение 60 мин. Удельная разрядная емкость полученного катодного материала составляет 153 мА·ч/г при скорости C/10.

Предлагаемый способ позволяет сократить время и удешевить процесс получения катодного материала за счет сокращения времени размол в высокоэнергонапряженной мельнице и использования исходных дешевых материалов (титаномагнетит и SiO₂) и, по сравнению с прототипом, получить нанокристаллический композиционный катодный материал Li_xFe_yM_zSiO₄/C с одновременным увеличением удельной разрядной емкости.

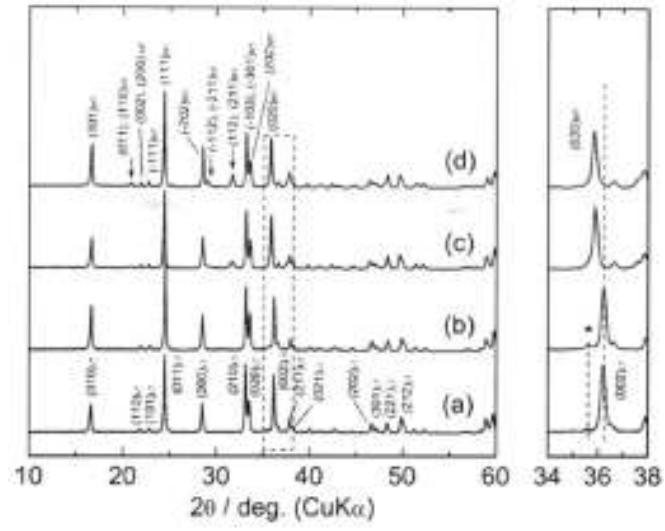
Формула изобретения

Способ получения нанокристаллических композиционных катодных материалов Li_xFe_yM_zSiO₄/C, заключающийся в смешивании исходных компонентов, их измельчении, дальнейшей термической обработки и охлаждении 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 1180-1280°C, после охлаждения осуществляют размол полученного сплава в высокоэнергонапряженной мельнице в течение 10-30 минут до получения двухфазной структуры, с одновременным введением в качестве высокомолекулярного соединения полиметилметакрилат или сажи в количестве 2 до 5% от сплава, далее нагревают до температуры ≤600°C, совмещая с модифицированием поверхности порошка углеродом, выдерживают в течение 30-60 минут, после чего охлаждают до комнатной температуры.



Фиг. 1



Фиг. 2