



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2014120332/07, 21.05.2014

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
21.05.2014

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 21.05.2014

(43) Дата публикации заявки: 27.11.2015 Бюл. № 33

(45) Опубликовано: 10.04.2016 Бюл. № 10

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: US 20130157138 A1, 20.06.2013. US 20120321953 A1, 20.12.2012. RU 2510907 C2, 10.04.2014. CN 103022457 A, 03.04.2013. CN 102637871 A, 15.08.2012. US 2013216701 A1, 22.08.2013.

Адрес для переписки:

123610, Москва, Краснопресненская наб., 12, оф.,
6 подъезд, оф. 946, ООО "Центр
интеллектуальной собственности "Сколково"

(72) Автор(ы):

Семенов Дмитрий Александрович (RU),
Белова Алина Игоревна (RU),
Иткис Даниил Михайлович (RU),
Кривченко Виктор Александрович (RU),
Воронин Павел Владимирович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

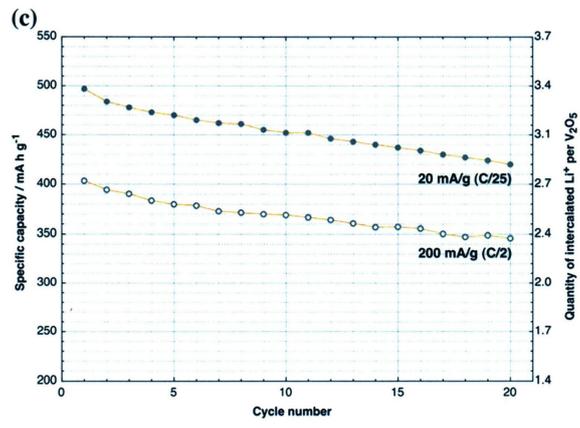
Общество с ограниченной ответственностью
"Литион" (RU)

(54) ЭЛЕКТРОД ДЛЯ ИСТОЧНИКА ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ТОКА И СПОСОБ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ

(57) Реферат:

Изобретение относится к области производства литий-ионных источников тока, в частности к способу с получения стержневидных кристаллов оксида ванадия, способу получения из них электрода, а также к электроду, содержащему в своем составе стержневидные кристаллы оксида длиной 1-1000 мкм и толщиной 0,01-1 мкм с формулой $Li_xV_2O_5 \cdot nH_2O$, где $x=0,01-$

5, $n=0-5$. Повышение удельной емкости и циклируемости аккумулятора за счет использования материала на основе стержневидных наночастиц оксида ванадия, полученного из коммерчески доступных прекурсоров, в смеси с ацетиленовой сажой, является техническим результатом изобретения. 3 н. и 12 з.п. ф-лы, 3 ил.



Фиг. 3

R U 2 5 7 9 4 4 5 C 2 5 4 4 6 7 5 2 C 2

R U 2 5 7 9 4 4 5 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
H01M 4/48 (2010.01)
H01M 10/0525 (2010.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: 2014120332/07, 21.05.2014

(24) Effective date for property rights:
21.05.2014

Priority:

(22) Date of filing: 21.05.2014

(43) Application published: 27.11.2015 Bull. № 33

(45) Date of publication: 10.04.2016 Bull. № 10

Mail address:

123610, Moskva, Krasnopresnenskaja nab., 12, of.,
6 podezd, of. 946, OOO "TSentr intellektualnoj
sobstvennosti "Skolkovo"

(72) Inventor(s):

Semenenko Dmitrij Aleksandrovich (RU),
Belova Alina Igorevna (RU),
Itkis Daniil Mihajlovich (RU),
Krivchenko Viktor Aleksandrovich (RU),
Voronin Pavel Vladimirovich (RU)

(73) Proprietor(s):

Obschestvo s ogranichennoj otvetstvennostju
"Lition" (RU)

(54) **ELECTRODE FOR ELECTRIC POWER SUPPLY AND MANUFACTURING METHOD THEREOF**

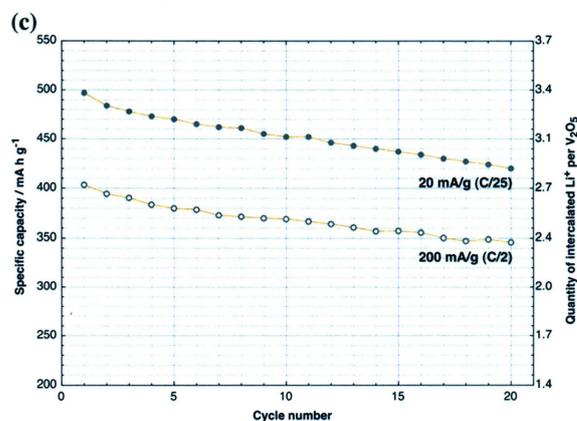
(57) Abstract:

FIELD: electricity.

SUBSTANCE: invention relates to production of lithium-ion current sources, in particular to the method with production of rod-like crystals of vanadium oxide, method for manufacturing an electrode out of them as well as to electrode composed of rod-like oxide crystals with length of 1-1000 μm and thickness of 0.01-1 μm and formula $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, wherein $x = 0.01-5$, $n = 0-5$.

EFFECT: improved specific capacity and number of cycles for the accumulator due to usage of material based on rod-like nanoparticles of vanadium oxide produced of commercially available precursors mixed up with acetylene black.

15 cl, 3 dwg



Фиг. 3

Заявляемая группа технических решений относится к электротехнике, в частности к электродам для источников электрического тока, в том числе литий-ионных источников тока.

УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

5 Из предшествующего уровня техники известны катодные материалы для литий-ионных источников тока на основе литированных оксидов переходных металлов: $\text{Li}_{1+a}\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ (см. заявку на выдачу патента US 20130216701, опубликованную 22.08.2013) и феррофосфата лития LiFePO_4 (см. заявку на выдачу патента US 20110008678, опубликованную 13.01.2011). Для создания электроактивного материала используют
10 композиты этих материалов с углеродом (ацетиленовой сажей, графеном, углеродными нанотрубками) или их смеси с углеродом и полимерным связующим, которые наносятся на токосъемник. Основным недостатком данных технических решений является низкая электронная проводимость таких материалов, в связи с чем для создания
15 электроактивного материала необходимо добавлять большое количество углерода, что значительно снижает удельную емкость электрода. Помимо этого подобные материалы обладают низкой удельной площадью поверхности, что приводит к низкой удельной емкости (не более 200 мАч/г) и заметной ее деградации в ходе циклирования аккумулятора.

20 Основным недостатком данных технических решений является низкая электронная проводимость таких материалов, поэтому для создания электроактивного материала необходимо добавлять большое количество углерода, что значительно снижает удельную емкость электрода. Помимо этого подобные материалы обладают низкой удельной площадью поверхности, что приводит к низкой удельной емкости (не более
25 200 мАч/г) и заметной ее деградации в ходе циклирования аккумулятора.

30 Лучшими электрохимическими характеристиками обладают материалы на основе оксида ванадия. В работе (см. заявку на выдачу патента US 20120321953, опубликованную 20.12.2012) в качестве катодного материала для литий-ионного аккумулятора предложен композитный материал на основе нанолент, наностержней или нанотрубок оксида ванадия $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$, модифицированных графеном. Метод
35 изготовления композита представляет собой формирование суспензии наночастиц оксида ванадия и графена в летучем органическом растворителе и последующее выпаривание растворителя с образованием композитного материала. Основным недостатком такого материала является то, что достаточно высокая удельная емкость
(400 мАч/г) реализуется только при использовании в качестве углеродной добавки графена, который значительно менее доступен, чем традиционная сажа.

40 Наиболее близкое к заявляемому техническому решению представлено в работе (см. заявку на выдачу патента US 20130157138, опубликованную 20.06.2013), где в качестве электроактивного материала используют наностержни $\text{H}_4\text{V}_3\text{O}_8$, имеющие орторомбическую структуру. Для изготовления электроактивного материала используют смесь наностержней $\text{H}_4\text{V}_3\text{O}_8$ с ацетиленовой сажей без использования полимерного связующего, при этом достигается удельная емкость 450 мАч/г. Недостатком данного материала является его метод синтеза и, следовательно, химический состав,
45 использующий малодоступные прекурсоры $\text{H}_4\text{V}_3\text{O}_8$ и восстановители типа гидразина, что значительно затрудняет промышленное производство таких материалов, а в результате образуется осадок состава $\text{H}_4\text{V}_3\text{O}_8$, что можно переписать как $2\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{VO}_2$. Видно, что оксид ванадия находится при этом в восстановленном состоянии, а также в составе присутствует химически связанная вода. Оба этих условия приводят снижению

запасаемой удельной энергии и значительно снижают обратимость циклов разряд - заряд такой батареи.

РАСКРЫТИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

5 Задача предлагаемой группы изобретений состоит в получении аккумулятора на основе наночастиц оксида ванадия особого состава и структуры, получаемого из коммерчески доступных прекурсоров, в смеси с углеродной сажей с высокой удельной емкостью и циклируемости аккумулятора.

Техническим результатом группы изобретений является повышение удельной емкости и количества циклов перезарядки аккумулятора.

10 Указанный технический результат достигается за счет того, что способ получения стержневидных кристаллов оксида ванадия, используемых при изготовлении электрода для источника электрического тока, включает в себя следующие этапы:

- а) помещают в автоклав гель, или ксерогель, или золь оксида ванадия V_2O_5 и выдерживают его при температуре от $160^\circ C$ до $250^\circ C$ в течение 2-48 ч в автоклаве;
- 15 б) отделяют полученный осадок;
- с) промывают по меньшей мере один раз полученный осадок;
- д) сушат до полного удаления растворителя и получения порошка стержневидных кристаллов оксида ванадия.

Стержневидные кристаллы оксида ванадия имеют размер 1-20 мкм.

20 Автоклав герметичен и выполнен из политетрафторэтилена или полиэфирэфиркетона. Гели V_2O_5 выдерживают при температуре $150-250^\circ C$ в течение 8-48 часов.

Полученный осадок отделяют центрифугированием.

25 Для получения стержневидных кристаллов длиной от 1 мкм до 20 мкм гели, или ксерогели, или золи ванадия V_2O_5 выдерживают при комнатной температуре в водном растворе $LiNO_3$ в течение 0,1-24 ч, а затем при температуре от $160^\circ C$ до $250^\circ C$ в течение 2-48 ч в автоклаве.

Сушку на этапе д) выполняют при $50-450^\circ C$ на воздухе до получения ярко-желтого продукта - порошка стержневидных кристаллов.

30 Способ получения электрода для источника электрического тока, включающий следующие этапы:

- а) получают порошок из стержневидных кристаллов оксида ванадия, полученных вышеуказанным способом получения стержневидных кристаллов оксида ванадия;
- б) обрабатывают полученный порошок оксида ванадия ультразвуком в ацетоне или 35 N-метилпирролидоне до получения стабильной суспензии;
- с) наносят суспензию на токосъемник источника электрического тока;
- д) высушивают суспензию до образования на токосъемнике электроактивного материала, содержащего стержневидные кристаллы оксида ванадия.

40 Стержневидные кристаллы оксида ванадия имеют длину 1-1000 мкм и толщину 0,01-1 мкм.

Суспензию получают из порошка стержневидных кристаллов оксида ванадия, сажи, гидрофобной полимерной связки в процентном соотношении по массе $x:y:z$, где $x=70-98$, $y=2-15$, $z=0-10$.

В качестве гидрофобной полимерной связки используют фторполимер.

45 В качестве фторполимера используют сополимер тефлона и поливинилиденфторида или тефлон.

В качестве сажи используют восстановленный оксид графита.

Восстановленный оксид графита получают из суспензии окисленного графита,

которую выдерживают при температуре от 160°C до 250°C в течение 2-48 ч в автоклаве.

Электрод для источника электрического тока, полученный вышеуказанным способом получения электрода, характеризующийся тем, что содержит токосъемник с электроактивным материалом, содержащим в своем составе стержневидные кристаллы оксида ванадия длиной 1-1000 мкм и толщиной 0,01-1 мкм с формулой $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $x=0,01-5$, $n=0-5$.

КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ЧЕРТЕЖЕЙ

Фиг. 1 - изображение РЭМ стержневидных кристаллов V_2O_5 .

Фиг.2 - рентгенограмма и кристаллическая структура стержневидных кристаллов V_2O_5 .

Фиг. 3 - зависимость удельной емкости литий-ионного аккумулятора с катодным материалом на основе стержневидных кристаллов V_2O_5 от номера цикла.

ОСУЩЕСТВЛЕНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Далее приводится подробное описание технических решений, входящих в группу, в одном из вариантов их осуществления.

Для получения электрода литий-ионной батареи необходимо в начале получить стержневидные кристаллы оксида ванадия, в качестве прекурсоров могут быть использованы гели, ксерогели и золи оксида ванадия. Они могут быть получены в результате гидролиза органических производных ванадиевой кислоты и поликонденсацией ванадатов в водном растворе в кислой среде. Наиболее простой методикой получения гелей V_2O_5 является разложение пероксованадиевых соединений, образованных путем растворения кристаллического V_2O_5 в растворе пероксида водорода.

Таким образом, для получения стержневидных кристаллов оксида ванадия помещают в автоклав гель, или ксерогель, или золь оксида ванадия V_2O_5 и выдерживаются при комнатной температуре в водном растворе LiNO_3 в течение 0,1-24 ч, а затем при температуре от 160°C до 250°C в течение 2-48 ч в автоклаве, причем гели V_2O_5 выдерживают при температуре 150-250°C в течение 8-48 часов. Автоклав, используемый для этого, герметичен и выполнен из политетрафторэтилена или полиэфирэфиркетона. После чего затем отделяют полученный осадок, например, центрифугированием, но следует понимать, что может быть использован и любой другой известный метод.

Полученный на предыдущем этапе осадок промывают по меньшей мере один раз, затем сушат до полного удаления растворителя и получения порошка стержневидных кристаллов оксида ванадия длиной от 1 мкм до 20 мкм гели, или ксерогели, или золи ванадия V_2O_5 .

Полученные стержневидные кристаллы оксида ванадия $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ имеют различный состав ($x=0,01-5$, $n=0-5$) и имеющие слоистую структуру и закристаллизованные в орторомбической сингонии (Фиг. 2). Слоистая структура и ультрадисперсная морфология обеспечивают эффективный транспорт ионов лития и высокую степень их интеркаляции. К улучшению электрохимических характеристик приводит также режим сушки, в котором полностью удаляется вся вода и образуются стержневидные кристаллы в наивысшей степени окисления.

После получения основного элемента электрода приступают к процессу его создания. Способ получения электрода для источника электрического тока включает следующие этапы: обрабатывают ультразвуком в ацетоне или N-метилпиролидоне полученный порошок стержневидных кристаллов оксида ванадия до получения стабильной

суспензии, в которую также кроме кристаллов оксида ванадия входят сажа, гидрофобная полимерная связка (например) в процентном соотношении по массе $x:y:z$, где $x=70-98$, $y=2-15$, $z=0-10$. В качестве гидрофобной полимерной связки используют, но не ограничиваясь, фторполимер, в частности сополимер тефлона и поливинилиденфторида или тефлон. В качестве сажи используют, но, не ограничиваясь, восстановленный оксид графита, полученный из суспензии окисленного графита, которую выдерживают при температуре от 160°C до 250°C в течение 2-48 ч в автоклаве.

После чего наносят суспензию на токоъемник источника электрического тока и высушивают суспензию до образования на токоъемнике электроактивного материала.

В результате осуществления вышеописанного способа получают электрод для источника электрического тока, содержащий токоъемник с электроактивным материалом, содержащим электроактивный материал, представляющий собой суспензию, содержащую стержневидные кристаллы оксида ванадия с формулой $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $x=0,01-5$, $n=0-5$ длиной 1-1000 мкм и толщиной 0,01-1 мкм, которая нанесена и высушена на поверхности токоъемника.

Высушенный электрод может быть использован в качестве положительного электрода в литиевом, литий-воздушном аккумуляторе и топливном элементе любой конфигурации (тонкопленочном, цилиндрическом и др.).

Для использования в литиевом аккумуляторе полученный электрод и металлический литиевый анод, разделенные пористым сепаратором, смоченным в литий-проводящем электролите (например, в 1 М растворе LiClO_4 в смеси пропиленкарбоната и этиленкарбоната), помещают в герметичный корпус аккумулятора. По результатам гальваностатического разряда начальная емкость полученного аккумулятора составляет 500 мАч/г (при токе $C/25$). За 20 циклов падение емкости не превышает 15% (Фиг. 3).

Таким образом, предлагаемая группа изобретений позволяет получить аккумулятор, имеющий более высокие удельную емкость и количество циклов перезарядки за счет использования полученных стержневидных кристаллов $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ в смеси с углеродной сажой в качестве катодного материала для литиевого аккумулятора.

Изобретение было раскрыто выше со ссылкой на конкретные варианты его осуществления. Для специалистов могут быть очевидны и иные варианты осуществления изобретения, не меняющие его сущности, как она раскрыта в настоящем описании. Соответственно, изобретение следует считать ограниченным по объему только нижеследующей формулой изобретения.

Формула изобретения

1. Способ получения стержневидных кристаллов оксида ванадия, используемых при изготовлении электрода для источника электрического тока, включающий в себя следующие этапы:

- а) помещают в автоклав гель, или ксерогель, или золь оксида ванадия V_2O_5 и выдерживают его при температуре от 160°C до 250°C в течение 2-48 ч в автоклаве;
- б) отделяют полученный осадок;
- в) промывают по меньшей мере один раз полученный осадок;
- г) сушат до полного удаления растворителя и получения порошка стержневидных кристаллов оксида ванадия.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что стержневидные кристаллы оксида ванадия имеют размер 1-20 мкм.

3. Способ по п. 1, отличающийся тем, что автоклав герметичен и выполнен из политетрафторэтилена или поли-эфир-эфир кетона.

4. Способ по п. 1, отличающийся тем, что гели V_2O_5 выдерживают при температуре 150-250°C в течение 8-48 ч.

5. Способ по п. 1, отличающийся тем, что полученный осадок отделяют центрифугированием.

6. Способ по п. 2, отличающийся тем, что для получения стержневидных кристаллов длиной от 1 мкм до 20 мкм гели, или ксерогели, или золи ванадия V_2O_5 выдерживают при комнатной температуре в водном растворе $LiNO_3$ в течение 0,1-24 ч, а затем при температуре от 160°C до 250°C в течение 2-48 ч в автоклаве.

7. Способ по п. 1, отличающийся тем, что сушку на этапе d) выполняют при 50-450°C на воздухе до получения ярко-желтого продукта - порошка стержневидных кристаллов.

8. Способ получения электрода для источника электрического тока, включающий следующие этапы:

a) получают порошок из стержневидных кристаллов оксида ванадия, полученных способом по любому из пп. 1-7;

b) обрабатывают полученный порошок оксида ванадия ультразвуком в ацетоне или N-метилпирролидоне до получения стабильной суспензии;

c) наносят суспензию на токосъемник источника электрического тока;

d) высушивают суспензию до образования на токосъемнике электроактивного материала, содержащего стержневидные кристаллы оксида ванадия.

9. Способ по п. 8, отличающийся тем, что стержневидные кристаллы оксида ванадия имеют длину 1-1000 мкм и толщину 0,01-1 мкм.

10. Способ по п. 8, отличающийся тем, что суспензию получают из порошка стержневидных кристаллов оксида ванадия, сажи, гидрофобной полимерной связки в процентном соотношении по массе $x:y:z$, где $x=70-98$, $y=2-15$, $z=0-10$.

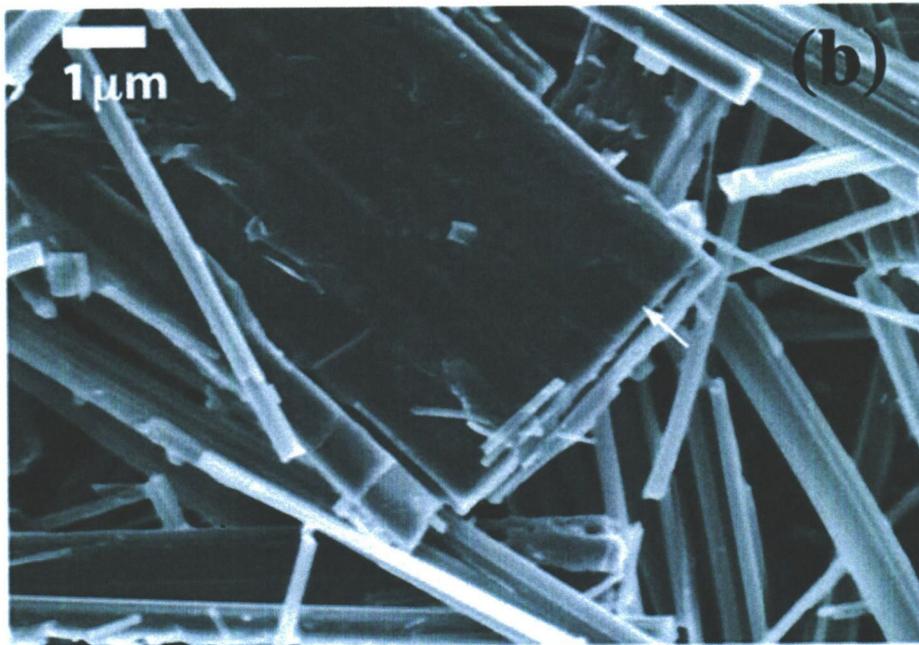
11. Способ по п. 10, причем в качестве гидрофобной полимерной связки используют фторполимер.

12. Способ по п. 11, отличающийся тем, что в качестве фторполимера используют сополимер тефлона и поливинилиденфторида или тефлон.

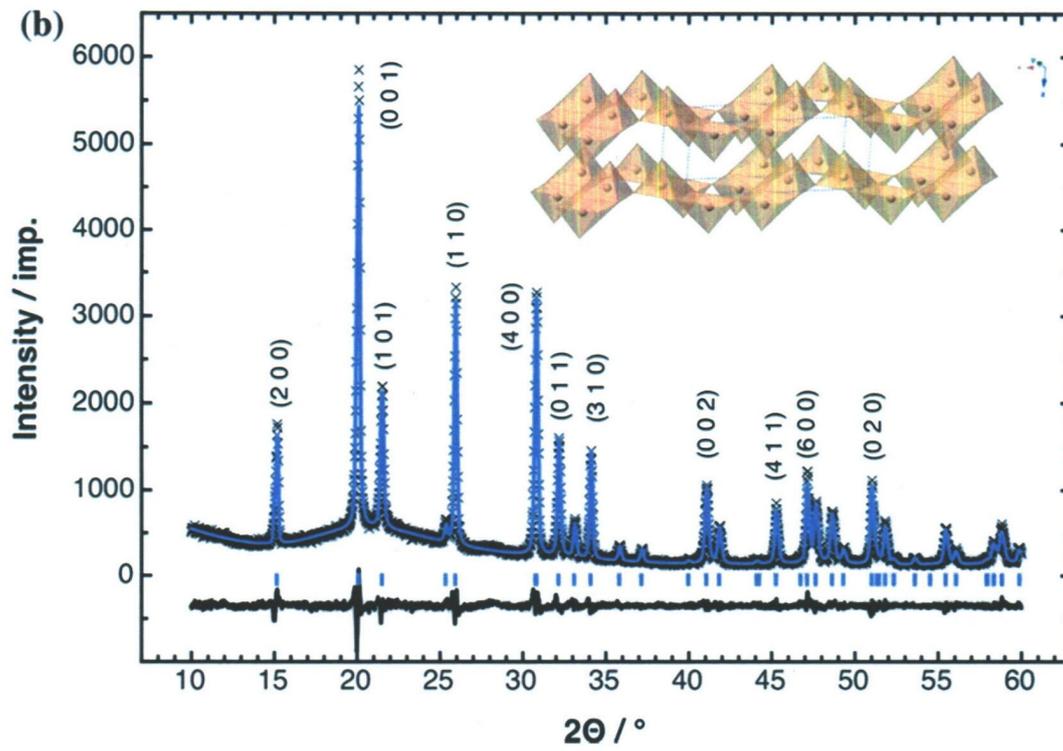
13. Способ по п. 10, отличающийся тем, что в качестве сажи используют восстановленный оксид графита.

14. Способ по п. 13, отличающийся тем, что восстановленный оксид графита получают из суспензии окисленного графита, которую выдерживают при температуре от 160°C до 250°C в течение 2-48 ч в автоклаве.

15. Электрод для источника электрического тока, полученный способом по любому из пп. 8-14, характеризующийся тем, что содержит токосъемник с электроактивным материалом, содержащим в своем составе стержневидные кристаллы оксида ванадия длиной 1-1000 мкм и толщиной 0,01-1 мкм с формулой $Li_xV_2O_5 \cdot nH_2O$, где $x=0,01-5$, $n=0-5$.



Фиг. 1



Фиг. 2