



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2014146696/04, 21.11.2014

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
21.11.2014

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 21.11.2014

(45) Опубликовано: 27.05.2016 Бюл. № 15

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: US 20120321953 A1, 20.12.2012. CN 103746100 A, 23.04.2014. CN 103855373 A, 11.06.2014. ВОЛКОВ В.Л. и др., Катодные материалы из ксерогелей оксида ванадия(V) в химических источниках тока, Электрохимическая энергетика, 2001, т. 1 (3), с. 3-8.

Адрес для переписки:

143026, Москва, территория инновационного центра "Сколково", ул. Луговая, 4, оф. 402. 1, ООО "Центр интеллектуальной собственности "Сколково"

(72) Автор(ы):

Семененко Дмитрий Александрович (RU),
Белова Алина Игоревна (RU),
Иткис Даниил Михайлович (RU),
Кривченко Виктор Александрович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

**ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ
ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ "ЛИТИОН" (RU)**

(54) СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ КАТОДНОГО МАТЕРИАЛА, КАТОДНЫЙ МАТЕРИАЛ И ЛИТИЙ-ИОННЫЙ АККУМУЛЯТОР

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу изготовления композитного катодного материала. Способ включает следующие стадии: получение гидрогеля или ксерогеля V_2O_5 ; выдержка в герметичном тefлоновом автоклаве при температуре 130-200°C и давлении 100-600 МПа в течение суток смеси, содержащей гидрогель или ксерогель V_2O_5 , и углеродного материала с получением композиционного

материала, содержащего наностержни V_2O_5 в оболочке из графена; центрифугирование полученного композиционного материала; промывка композиционного материала; сушка композиционного материала при температуре 50°C. Также предложены композитный катодный материал и литиевый аккумулятор. Изобретение позволяет увеличить емкость и количество циклов перезарядки аккумулятора. 3 н. и 9 з.п. ф-лы, 4 ил., 3 пр.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(19) **RU** (11) **2 585 176** (13) **C1**

(51) Int. Cl.

H01M 4/48 (2010.01)

H01M 4/583 (2010.01)

H01M 10/38 (2006.01)

B82Y 30/00 (2011.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: **2014146696/04**, **21.11.2014**

(24) Effective date for property rights:
21.11.2014

Priority:

(22) Date of filing: **21.11.2014**

(45) Date of publication: **27.05.2016** Bull. № **15**

Mail address:

**143026, Moskva, territorija innovatsionnogo tsentra
"Skolkovo", ul. Lugovaja, 4, of. 402. 1, OOO "TSentr
intellektualnoj sobstvennosti "Skolkovo"**

(72) Inventor(s):

**Semenenko Dmitrij Aleksandrovich (RU),
Belova Alina Igorevna (RU),
Itkis Daniil Mikhajlovich (RU),
Krivchenko Viktor Aleksandrovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**OBSHCHESTVO S OGRANICHENNOJ OTV
ETSTVENNOSTYU "LITION" (RU)**

(54) **METHOD FOR MANUFACTURING OF CATHODE MATERIAL, CATHODE MATERIAL AND LITHIUM-ION CELL**

(57) Abstract:

FIELD: electricity.

SUBSTANCE: procedure consists of following stages: obtainment of hydrogel or xerogel V_2O_5 ; exposure in sealed Teflon autoclave at temperature of 130-200°C and pressure of 100-600 MPa during twenty four hours of the mix containing hydrogel or xerogel V_2O_5 , and carbon material with obtainment of

composite material containing nanorods V_2O_5 in graphene shell; centrifugal separation of composite material; washing of composite material; drying of composite material at temperature of 50°C. Composite cathode material and lithium cell are suggested also.

EFFECT: invention allows increase in capacitance and number of recharge cycles of the cell.

12 cl, 4 dwg, 3 ex

RU 2 585 176 C 1

RU 2 585 176 C 1

Область техники

Изобретение относится к способу изготовления катодного материала, катодному материалу и к литий-ионному аккумулятору.

Уровень техники

Из уровня техники известен электродный материал для положительных электродов Li-батарей формулы $M_xV_2O_5$, где $M=H^+$, Li^+ , $x=0.05\pm 0.05$ для H^+ и 0.8 ± 0.01 для Li^+ (RU 2009/138900 А, опубл. 27.04.2011). Недостатком известного решения является низкая удельная емкость аккумулятора.

Наиболее близким аналогом заявленной группы изобретений является катодный материал для литий-ионного аккумулятора, раскрытый в US 2012/0321953, опубл. 20.12.2012. В наиболее близком аналоге, в качестве катодного материала для литий-ионного аккумулятора используют композитный материал на основе наночастиц оксида ванадия и графена. Метод изготовления композита представляет собой формирование суспензии наночастиц оксида ванадия и графена в летучем органическом растворителе и последующее выпаривание растворителя с образованием композитного материала. Недостатком данного решения является то, что данный метод изготовления композита не может обеспечить эффективный контакт между слоями графена и частицами оксида ванадия, в связи с чем удельная емкость аккумулятора оказывается ниже ожидаемой (до 400 мАч/г), а потеря емкости составляет до 90% за 100 циклов перезарядки. Кроме того, в композите, изготовленном данным методом, в ходе цитирования наблюдается потеря контакта между частицами оксида ванадия и графеном, что приводит к существенному снижению емкости аккумулятора при перезаряде.

Раскрытие изобретения

Задача предлагаемого технического решения состоит в разработке катодного материала для вторичных аккумуляторов, позволяющего повысить удельную емкость при перезаряде аккумулятора.

Техническим результатом заявленной группы изобретения является увеличение удельной емкости и количества циклов перезарядки аккумулятора.

Указанный технический результат достигается за счет того, что способ изготовления композитного катодного материала включает следующие стадии:

- получение гидрогеля или ксерогеля V_2O_5 ;
 - выдержка в герметичном тefлоновом автоклаве при температуре 130-200°C и давлении 100-600 МПа в течение суток смеси, содержащей гидрогель или ксерогель V_2O_5 и углеродный материал с получением композиционного материала, содержащего наностержни V_2O_5 в оболочке из графена;
 - центрифугирование полученного композиционного материала;
 - промывка композиционного материала;
 - сушка композиционного материала при температуре 50°C.
- Смесь содержит компоненты, при следующем соотношении, мас. %:
- гидрогель или ксерогель V_2O_5 - 60-95;
 - углеродный материал - 5-40.

Гидрогель или ксерогель получают в результате гидролиза органических производных ванадиевой кислоты или поликонденсацией ванадатов в водном растворе в кислой среде, или путем разложения пероксованадиевых соединений, образованных при растворении кристаллического V_2O_5 в растворе пероксида водорода.

Углеродный материал предварительно обработан раствором пероксида водорода в кислой среде.

В качестве углеродного материала применен материал, выбранный из группы: оксид графита, восстановленный оксид графита, ацетиленовая сажа, активированный уголь.

Заявленный технический результат достигается за счет того, что композитный материал содержит ядро из наностержней V_2O_5 и оболочку из графена.

5 Кроме того, технический результат достигается за счет того, что литиевый аккумулятор, содержащий анод из металлического Li, электролит и катод в виде металлического токосъемника, выполненного с возможностью покрытия суспензией концентрацией 0,1-1 г/мл, содержащей композитный катодный материал, растворенный в ацетоне.

10 Токосъемник выполнен в виде фольги или сетки.

Покрытие токосъемника выполнено с возможностью дополнительного содержания в суспензии гидрофобной полимерной связки в количестве 0-20 мас. %.

В качестве гидрофобной полимерной связки применены поливинилидендифторид или тетрафторэтилен.

15 В качестве электролита применена соль, растворенная в растворителе и выбранная из группы: перхлорат лития, гексафторфосфат лития, тетрафторборат лития.

Растворитель выбран из группы: пропиленкарбонат, этиленкарбонат, бутиленкарбонат, диметилкарбонат, этилметилкарбонат, диэтилкарбонат, 1,2-диметоксиэтан, 1,3-диоксолан, тетрагидрофуран, диметиловый эфир диэтиленгликоля, 20 диметиловый эфир триэтиленгликоля, дибутиловый эфир диэтиленгликоля, диметилсульфоксид, гексафторфосфат 1-этил-3-метилимидазолия, тетрафторборат 1-этил-3-метилимидазолия, бис-трифторметилсульфонилимид 1-этил-3-метилимидазолия, гексафторфосфат 1-бутил-3-метилимидазолия, бис-трифторметилсульфонилимид 1-бутил-3-метилимидазолия, гексафторфосфат 1-метил-1-пропил пиперидиния, бис- 25 трифторметилсульфонилимид 1-метил-1-пропилпиперидиния или их различные смеси.

Краткое описание чертежей

Фиг. 1 - Гальваностатическая разрядно-зарядная кривая литиевого аккумулятора с катодным материалом, раскрытого в наиболее близком аналоге.

30 Фиг. 2 - Гальваностатическая разрядно-зарядная кривая литиевого аккумулятора с катодным материалом, содержащего наностержни V_2O_5 в оболочке из графена.

Фиг. 3 - Гальваностатическая кривая литиевого аккумулятора с катодным материалом, содержащего наностержни V_2O_5 в оболочке из графена при его разряде при токе 0,1С за 30 циклов перезаряда. Черная кривая относится к 1-му циклу 35 перезарядки; серая - к 30-му.

Фиг. 4 - Гальваностатическая кривая литиевого аккумулятора с катодным материалом, содержащего наностержни V_2O_5 в оболочке из графена при его заряде при токе 0,1С за 30 циклов перезаряда. Черная кривая относится к 1-му циклу перезарядки; серая - к 30-му.

40 Осуществление изобретения

Способ изготовления композитного катодного материала включает следующие стадии:

- получение гидрогеля или ксерогеля V_2O_5 ;
- выдержка в герметичном тефлоновом автоклаве при температуре 130-200°C и 45 давлении 100-600 МПа в течение суток смеси, содержащей гидрогель или ксерогель V_2O_5 , и углеродного материала с получением композиционного материала, содержащего наностержни V_2O_5 в оболочке из графена;
- центрифугирование полученного композиционного материала;

- промывка композиционного материала;
 - сушка композиционного материала при температуре 50°C.
- Смесь содержит компоненты, при следующем соотношении, мас. %:

5 гидрогель или ксерогель V_2O_5 - 60-95;

углеродный материал - 5-40.

При содержании в смеси углеродного материала менее 5 мас. % приводит к недостаточной электронной проводимости катодного материала, следовательно к снижению характеристик аккумулятора. При содержании в смеси углеродного материала более 40 мас. % приводит к снижению удельной емкости катодного материала из-за

10 большого количества неактивного углеродного материала в нем.

Гидрогель или ксерогель получают в результате гидролиза органических производных ванадиевой кислоты или пол и конденсацией ванадатов в водном растворе в кислой среде, или путем разложения пероксованадиевых соединений, образованных при растворении кристаллического V_2O_5 в растворе пероксида водорода.

15 Углеродный материал предварительно обработан раствором пероксида водорода в кислой среде.

Обработка углеродного материала пероксидом водорода обеспечивает улучшение адгезии углеродного материала к поверхности V_2O_5 .

20 В качестве углеродного материала применен материал, выбранный из группы: оксид графита, восстановленный оксид графита, ацетиленовая сажа, активированный уголь.

Композитный материал содержит ядро из наностержней V_2O_5 и оболочку из графена.

Литиевый аккумулятор содержит корпус, выполненный с возможностью размещения в нем катода и анода из металлического Li, находящиеся на расстоянии друг от друга и помещенные в электролит, которым заполняют корпус аккумулятора, причем катод

25 выполнен в виде металлического токосъемника, выполненного с возможностью покрытия суспензией концентрацией 0,1-1 г/мл, содержащей катодный материал, растворенный в ацетоне.

При концентрации суспензии менее 0,1 г/мл она получается густой, а при концентрации суспензии более 1 г/мл - жидкой, что не обеспечивает возможность ее нанесения и закрепления на токосъемнике.

Токосъемник выполнен в виде фольги или сетки.

Покрытие токосъемника выполнено с возможностью дополнительного содержания в суспензии гидрофобной полимерной связки в количестве 0-20 мас. %. При содержании

35 гидрофобной связки в суспензии более 20 мас. % приводит к снижению электронной проводимости катодного материала.

В качестве гидрофобной полимерной связки применены поливинилидендифторид или тетрафторэтилен.

В качестве электролита применена соль, растворенная в растворителе и выбранная

40 из группы: перхлорат лития, гексафторфосфат лития, тетрафторборат лития.

Растворитель выбран из группы: пропиленкарбонат, этиленкарбонат, бутилен карбонат, диметилкарбонат, этил метил карбонат, диэтилкарбонат, 1,2-диметоксиэтан, 1,3-диоксолан, тетрагидрофуран, диметиловый эфир диэтиленгликоля, диметиловый эфир триэтиленгликоля, дибутиловый эфир диэтиленгликоля, диметилсульфоксид, гексафторфосфат 1-этил-3-метилимидазолия, тетрафторборат 1-этил-3-метилимидазолия, бис-трифторметилсульфонилимид 1-этил-3-метилимидазолия, гексафторфосфат 1-бутил-3-метилимидазолия, бис-трифторметилсульфонилимид 1-бутил-3-метилимидазолия, гексафторфосфат 1-метил-1-пропилпиперидиния, бис-трифторметилсульфонилимид 1-

метил-1-пропилпиперидиния или их различные смеси.

Пример 1

Получают гидрогель V_2O_5 путем гидролиза органических производных ванадиевой кислоты. Затем гидрогель в количестве 60 мас. % смешивают с углеродным материалом в количестве 40 мас. %, выбранным из группы: оксид графита, восстановленный оксид графита, ацетиленовая сажа, активированный уголь. Смесь гидрогеля и углеродного материала помещают и выдерживают в герметичном тefлоновом автоклаве при температуре 200°C и давлении 100 МПа в течение суток смеси, с целью получения композиционного материала, содержащего наностержни V_2O_5 в оболочке из графена. После чего осуществляют центрифугирование полученного композиционного материала с целью удаления влаги. Затем осуществляют промывку в дистиллированной воде композитного материала с целью удаления примесей, содержащих ионы водорода, ванадат ионы и сушку композиционного материала при температуре 50°C.

Пример 2

Получают гидрогель V_2O_5 путем поликонденсаций ванадатов в водном растворе в кислой среде. Затем гидрогель в количестве 95 мас. % смешивают с углеродным материалом в количестве 5 мас. %, выбранным из группы: оксид графита, восстановленный оксид графита, ацетиленовая сажа, активированный уголь. Смесь гидрогеля и углеродного материала помещают и выдерживают в герметичном тefлоновом автоклаве при температуре 130°C и давлении 600 МПа в течение суток смеси, с целью получения композиционного материала, содержащего наностержни V_2O_5 в оболочке из графена. После чего осуществляют центрифугирование полученного композиционного материала с целью удаления влаги. Затем осуществляют промывку в дистиллированной воде композитного материала с целью удаления примесей, содержащих ионы водорода, ванадат ионы и сушку композиционного материала при температуре 50°C.

Пример 3

Аккумулятор, содержащий анод из металлического Li, катод в виде металлического токосъемника, выполненного с возможностью покрытия суспензией концентрацией 0,5 г/мл, содержащей композитный катодный материал, представляющий собой ядро из наностержней V_2O_5 и оболочку из графена, растворенный в ацетоне и электролит, содержащий 1 М $LiClO_4$ в смеси пропиленкарбоната и диметоксиэтана в соотношении 7:3 по объему, работает следующим образом. При разряде аккумулятора литиевый анод растворяется с образованием ионов Li^+ , которые переходят в электролит, содержащий 1 М $LiClO_4$ в смеси пропиленкарбоната и диметоксиэтана в соотношении 7:3. За счет наличия в электролите соли $LiClO_4$ ионы Li^+ внедряются в структуру катодного материала с образованием литий-содержащих фаз. При заряде ионы Li^+ выходят из структуры катодного материала, поступают в электролит и затем равномерно осаждаются в виде металла на поверхность анода.

Как показали эксперименты, в отличие от аккумулятора, раскрытого в наиболее близком аналоге, у аккумулятора по заявленному изобретению, содержащего катод в виде металлического токосъемника, на поверхность которого нанесено покрытие в виде суспензии концентрацией 0,1-1 г/мл, включающей композитный материал, полученный согласно заявленному способу и представляющий собой ядро из наностержней V_2O_5 и оболочку из графена, повышается удельная емкость на 150 мАч/г

(см. фиг. 1, 2), а также падение емкости после 30 циклов не превышает 3% (см. фиг. 3, 4).

Таким образом, предлагаемое изобретение позволяет получить аккумулятор, имеющий более высокую емкость и количество циклов перезарядки аккумулятора.

Изобретение было раскрыто выше со ссылкой на конкретный вариант 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 изготовления композитного катодного материала, включающий следующие стадии:

- получение гидрогеля или ксерогеля V_2O_5 ;

- выдержка в герметичном тefлоновом автоклаве при температуре 130-200°C и давлении 100-600 МПа в течение суток смеси, содержащей гидрогель или ксерогель V_2O_5 и углеродного материала с получением композиционного материала, содержащего наностержни V_2O_5 в оболочке из графена;

- центрифугирование полученного композиционного материала;

- промывка композиционного материала;

- сушка композиционного материала при температуре 50°C.

2. Способ по п.1, характеризующийся тем, что смесь содержит компоненты, при следующем соотношении, мас. %:

гидрогель или ксерогель V_2O_5 - 60-95;

углеродный материал - 5-40.

3. Способ по п.1, характеризующийся тем, что гидрогель или ксерогель получают в результате гидролиза органических производных ванадиевой кислоты или поликонденсацией ванадатов в водном растворе в кислой среде, или путем разложения пероксованадиевых соединений, образованных при растворении кристаллического V_2O_5 в растворе пероксида водорода.

4. Способ по п.1, характеризующийся тем, что углеродный материал предварительно обработан раствором пероксида водорода в кислой среде.

5. Способ по п.4, характеризующийся тем, что в качестве углеродного материала применен материал, выбранный из группы: оксид графита, восстановленный оксид графита, ацетиленовая сажа, активированный уголь.

6. Композитный катодный материал, полученный способом по пп.1-5 и содержащий ядро из наностержней V_2O_5 и оболочку из графена.

7. Литиевый аккумулятор, содержащий анод из металлического Li, электролит и катод в виде металлического токосъемника, выполненного с возможностью покрытия суспензией концентрацией 0,1-1 г/мл, содержащей материал по п.6, растворенный в ацетоне.

8. Аккумулятор по п.7, характеризующийся тем, что токосъемник выполнен в виде фольги или сетки.

9. Аккумулятор по п.8, характеризующийся тем, что покрытие токосъемника выполнено с возможностью дополнительного содержания в суспензии гидрофобной полимерной связки в количестве 0-20 мас. %.

10. Аккумулятор по п.9, характеризующийся тем, что в качестве гидрофобной

полимерной связки применены поливинилидендифторид или тетрафторэтилен.

11. Аккумулятор по п.7, характеризующийся тем, что в качестве электролита применена соль, растворенная в растворителе и выбранная из группы: перхлорат лития, гексафторфосфат лития, тетрафторборат лития.

- 5 12. Аккумулятор по п.11, характеризующийся тем, что растворитель выбран из группы: пропиленкарбонат, этиленкарбонат, бутиленкарбонат, диметилкарбонат, этилметилкарбонат, диэтилкарбонат, 1,2-диметоксиэтан, 1,3-диоксолан, тетрагидрофуран, диметиловый эфир диэтиленгликоля, диметиловый эфир триэтиленгликоля, дибутиловый эфир диэтиленгликоля, диметилсульфоксид, 10 гексафторфосфат 1-этил-3-метилимидазолия, тетрафторборат 1-этил-3-метилимидазолия, бис-трифторметилсульфонилимид 1-этил-3-метилимидазолия, гексафторфосфат 1-бутил-3-метилимидазолия, бис-трифторметилсульфонилимид 1-бутил-3-метилимидазолия, гексафторфосфат 1-метил-1-пропилпиперидиния, бис-трифторметилсульфонилимид 1-метил-1-пропилпиперидиния или их различные смеси.

15

20

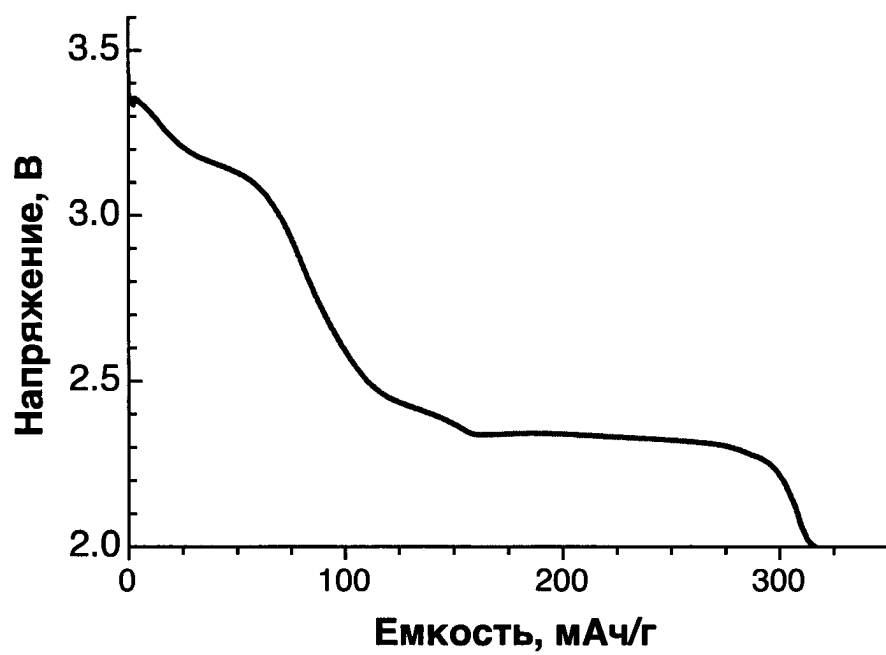
25

30

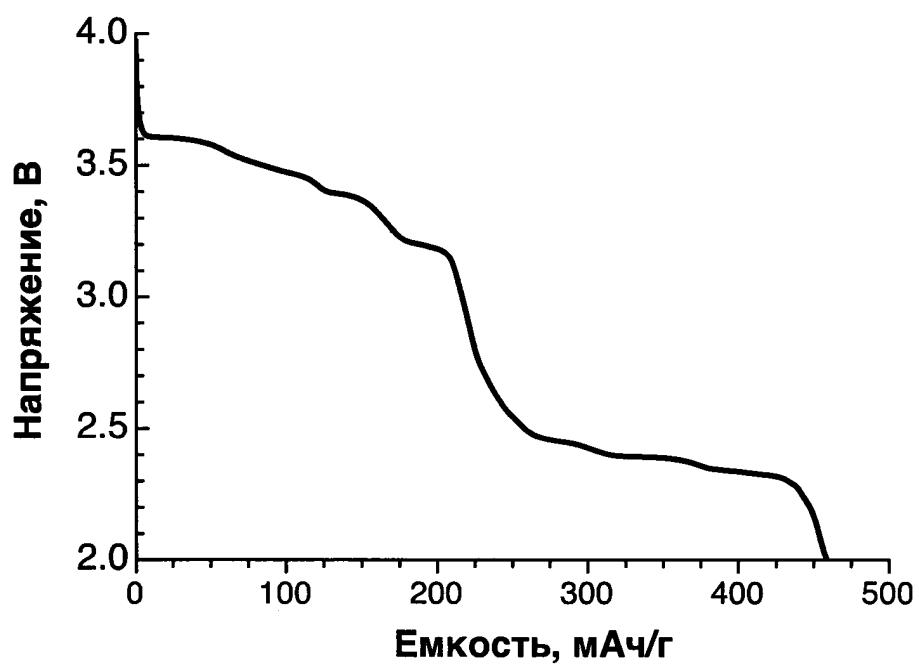
35

40

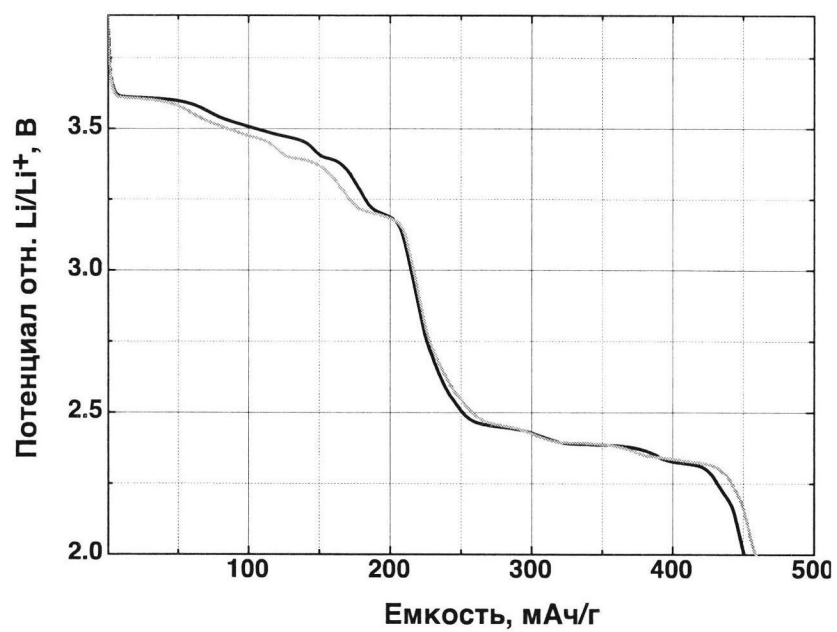
45



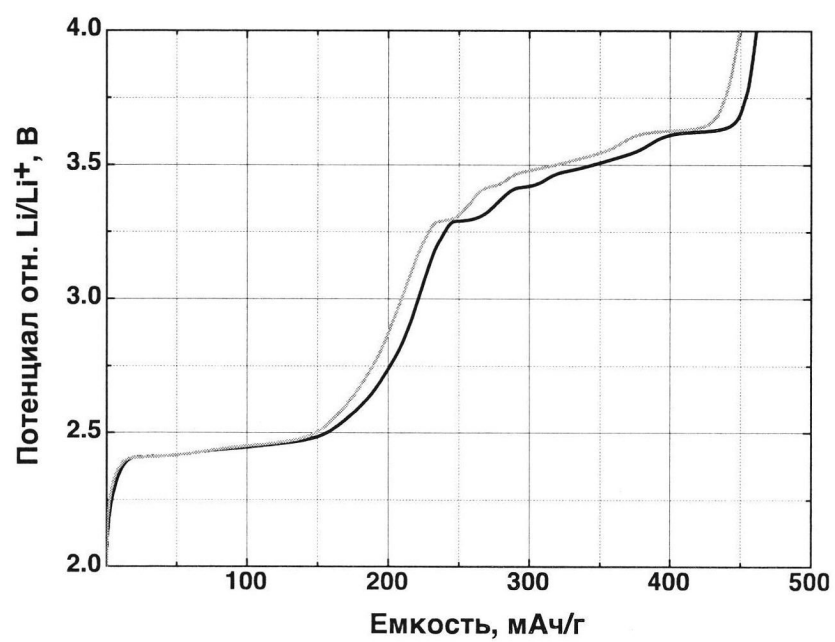
Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3



Фиг. 4