РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(19) **RU** (11) **2 538 605**(13) **C2**

(51) МПК
H01M 4/04 (2006.01)
H01M 4/08 (2006.01)
H01M 4/505 (2010.01)
H01M 4/139 (2010.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: **2011132552/04, 03.08.2011**

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
03.08.2011

Приоритет(ы):
(22) Дата подачи заявки: **03.08.2011**

(43) Дата публикации заявки: **10.02.2013** Бюл. № **4**

(45) Опубликовано: **10.01.2015** Бюл. № **1**

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **Yongqian Gao, Zhenghua Wang, Junxi Wan, Guifu Zou, Yitai Qian;A facile route to synthesize uniform single-crystalline a-MnO2 nanowires;, Journal of crystal growth, 279 (2005) 415-419. Xingkang Huang, Dongping Lv, Hongjun Yue, Adel Attia and. Yong Yang; Controllable synthesis of alpha - and beta-MnO2: cationic effect on hydrothermal crystallization;, Nanotechnology 19 (2008). JP 11263622 A, 28.09.1999. RU 2307431 C2, 27.09.2007**

Адрес для переписки:
119991, Москва, Ленинские горы,1,Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Центр трансфера технологий,Дьяченко О.Г.

(72) Автор(ы):
Гудилин Евгений Алексеевич (RU),
Белова Алина Игоревна (RU),
Иткис Даниил Михайлович (RU),
Семененко Дмитрий Александрович (RU),
Третьяков Юрий Дмитриевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):
Российская Федерация,от имени которой выступает Министерство образования и науки Российской Федерации (RU),
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова"(МГУ) (RU)

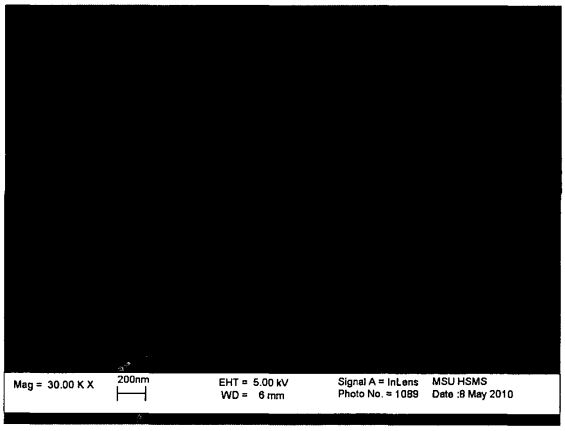
(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ НИТЕВИДНЫХ КРИСТАЛЛОВ АКТИВНОГО МАТЕРИАЛА ПОЛОЖИТЕЛЬНОГО ЭЛЕКТРОДА ЛИТИЙ-ВОЗДУШНОГО АККУМУЛЯТОРА

(57) Реферат:

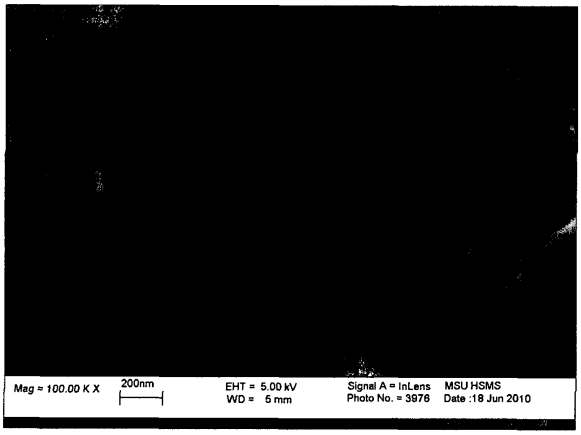
Изобретение относится к активному материалу положительного электрода литий-воздушного аккумулятора в виде нитевидных кристаллов состава K_xMnO_2 (x=0,1-0,15) длиной от 0,1 мкм до 2 мм и диаметром от 20 до 30 нм для обратимого восстановления кислорода на положительном электроде. А также относится к способу его получения, включающему растворение в воде перманганата калия и персульфата калия и перемешивание смеси при pH среды от 2 до 4 в течение 2-12 часов, при температуре 95°C с последующей фильтрацией, промывкой продукта и высушиванием при 60°C. Использование указанного материала позволяет достигать высокой удельной электрохимической емкости. 2 н.п. ф-лы, 5 ил., 1 табл., 2 пр.

RU 2538605 C2

RU 2538605 C2



а)



б)

Рис.1

RU 2538605 C2

RU 2538605 C2

RUSSIAN FEDERATION

FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(19) **RU** (11) **2 538 605** (13) **C2**

(51) Int. Cl.
H01M 4/04 (2006.01)
H01M 4/08 (2006.01)
H01M 4/505 (2010.01)
H01M 4/139 (2010.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: **2011132552/04, 03.08.2011**

(24) Effective date for property rights:
03.08.2011

Priority:
(22) Date of filing: **03.08.2011**

(43) Application published: **10.02.2013** Bull. № **4**

(45) Date of publication: **10.01.2015** Bull. № **1**

Mail address:
119991, Moskva, Leninskie gory,1,Moskovskij gosudarstvennyj universitet im. M.V. Lomonosova, Tsentr transfera tekhnologij,D'jachenko O.G.

(72) Inventor(s):
Gudilin Evgenij Alekseevich (RU),
Belova Alina Igorevna (RU),
Itkis Daniil Mikhajlovich (RU),
Semenenko Dmitrij Aleksandrovich (RU),
Tret'jakov Jurij Dmitrievich (RU)

(73) Proprietor(s):
Rossijskaja Federatsija,ot imeni kotoroj vystupaet Ministerstvo obrazovanija i nauki Rossijskoj Federatsii (RU),
Federal'noe gosudarstvennoe bjudzhetnoe obrazovatel'noe uchrezhdenie vysshego professional'nogo obrazovanija "Moskovskij gosudartvennyj universitet imeni M.V.Lomonosova"(MGU) (RU)

(54) METHOD OF OBTAINING WHISKERS OF ACTIVE MATERIAL OF POSITIVE ELECTRODE OF LITHIUM-AIR ACCUMULATOR

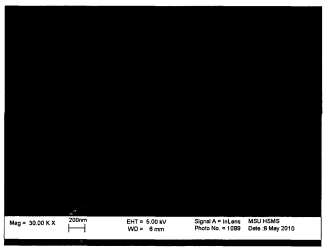
(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

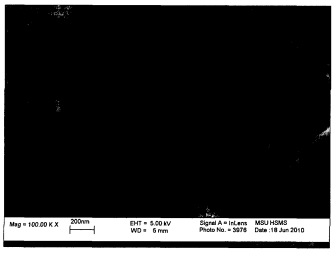
SUBSTANCE: invention relates to active material of positive electrode of lithium-air accumulator in form of whiskers with composition K_xMnO_2 (x=0.1-0.15) from 0.1 mcm to 2 mm long and diameter from 20 to 30 nm for reversible reduction of oxygen on positive electrode. Invention also relates to method of obtaining thereof, including dissolution of potassium permanganate and potassium persulphate and mixing mixture at medium pH from 2 to 4 for 2-12 hours, at temperature 95°C with the following filtration, and washing of product and drying at 60°C.

EFFECT: application of said material makes it possible to achieve high specific electrochemical capacity.

2 cl, 5 dwg, 1 tbl, 2 ex



а)



б)

Рис.1

RU 2538605 C2

RU 2538605 C2

Область техники, к которой относится изобретение

Изобретение относится к неорганической химии и может быть использовано, в частности, для получения электрокатализатора в виде нитевидных кристаллов состава K_xMnO_2 (x=0,1-0,15) со структурой α-MnO_2, обладающего высокой электрохимической активностью по отношению к обратимому восстановлению кислорода на положительном электроде литий-воздушного аккумулятора.

Уровень техники

Литий-кислородные аккумуляторы, потенциалообразующим процессом в которых является окисление лития кислородом воздуха, относятся к новому типу химических источников тока (ХИТ). Удельная емкость таких элементов питания превышает аналогичный показатель для литий-ионных аккумуляторов в 5-10 раз. Для обеспечения обратимости реакции окисления в состав материала катода включают соответствующий катализатор. В работе (Debart A, Bruce P G, Armstrong G et al. An O_2 cathode for rechargeable lithium batteries: The effect of a catalyst. // Journal of Power Sources 2007 174 1177-1182) было показано, что в качестве таких катализаторов могут быть применимы оксиды переходных металлов, причем наибольшая эффективность достигается при использовании туннельных структур диоксида марганца (в особенности α-фазы, образующей туннели 2×2). Самую высокую разрядную емкость и стабильность при циклировании удалось получить при использовании анизотропных нанокристаллов диоксида марганца (Debart A, Paterson A J, Bruce P G et al. α-MnO_2 Nanowires: A Catalyst for the O_2 Rechargeable Lithium Batteries. // Angewandte Chemie 2008 47 4521-4524).

Нитевидные кристаллы с туннельной структурой в системе Mn-O - хорошо изученные и доступные объекты с низкой стоимостью, малой токсичностью и экологической безопасностью. Способность марганца находиться в своих соединениях в смешанных степенях окисления и образовывать сложные каркасные структуры, состоящие из сочлененных определенным образом октаэдров MnO_6 с различным типом катионов, размещающихся в пустотах каркаса, предопределяют большое разнообразие «классических» марганецсодержащих оксидных материалов: катализаторов, топливных ячеек и др.

В работе (Yang R, Wang Z, Dai L et al. Synthesis and characterization of single-crystalline nanorods of α-MnO_2 and γ-MnOOH. // Materials Chemistry and Physics 2005 93 149-153) синтез одномерных кристаллов диоксида марганца проводился путем восстановления перманганата калия графитом в 12 М водном растворе H_2SO_4 при 0°C и постоянном перемешивании. Были получены кристаллы диаметром 10 нм и длиной 100-200 нм. Данная методика получения отличается от настоящего изобретения как по химической природе продукта (составу), так методике получения.

Наиболее близкими к предложенному по технической сущности и количеству совпадающих признаков являются работы по синтезу нитевидных нанокристаллов α-MnO_2 для применения в литий-кислородных аккумуляторах, полученных методом гидротермальной обработки растворов. Оксид марганца синтезировали при реакции восстановления $KMnO_4$ (Gao Y, Wang Z, Wan J et al. A facile route to synthesize uniform single-crystalline α-MnO_2 nanowires. // Journal of Crystal Growth 2005 2 79 415-419), либо сопропорционирования между Mn^{2+} и MnO_4^- (Huang X, Attia A, Yang Y et al. Controllable synthesis of α- and β-MnO_2: cationic effect on hydrothermal crystallization. // Nanotechnology 2008 19 225606) (при pH=6-7). Длительность гидротермальной обработки составляла

от 24 до 48 часов при температуре от 140 до 180°С. Недостатком этой методики в отличие от настоящего изобретения является невозможность получения материала с количественным выходом, а также большая продолжительность синтеза при достаточно высоких температурах и наличие специального оборудования и соблюдение повышенных мер по технике безопасности для осуществления синтеза.

Совокупность существенных признаков изобретения

Настоящее изобретение позволяет решить задачу получения активного материала в виде одномерных кристаллов с количественным выходом, не прибегая к сложным синтетическим подходам. Это позволяет добиться высокой электрохимической емкости положительного электрода литий-воздушного аккумулятора при невысокой стоимости составных материалов. К настоящему изобретению относится способ получения нитевидных кристаллов состава K_xMnO_2 (x=0,1-0,15) длиной от 0,1 мкм до 2 мм и диаметром от 20 до 30 нм, включающий растворение в воде перманганата калия и персульфата калия с последующим перемешиванием при pH среды от 2 до 4 в течение 2-12 часов при температуре 95°С, фильтрацией, промывкой продукта и высушиванием при 60°С.

Технический результат

При низких трудо- и энергозатратах и простом техническом исполнении получены нитевидные кристаллы состава K_xMnO_2 (x=0,1-0,15), которые имеют структуру α-MnO_2, длину - от 0,1 мкм до 2 мм и диаметр от 20 до 30 нм, что делает их перспективными для использования, в качестве электрохимически активного материала положительного электрода за счет возможности изменения степени окисления марганца в составе кристаллического каркаса и высокой подвижности лития в кристаллических туннелях, что позволяет достигать высокой удельной электрохимической емкости.

Детальные описания способа получения

Нитевидные кристаллы K_xMnO_2 (x=0,1-0,15) были получены путем растворения при перемешивании в воде перманганата калия и персульфата. Синтез проводится в течение суток при температуре 95°С и постоянном перемешивании при pH от 2 до 4.

В результате синтеза после фильтрации, промывки продукта и сушки при температуре 60°С образовывались наноразмерные нити и сложные микроструктуры «сборки», состоящие из таких нитевидных кристаллов (Рис.1) длиной от 0,1 мкм до 2 мм и диаметром от 20 до 30 нм.

Данные рентгенофазового анализа (Рис.2) показывают, что образцы представляют собой тетрагональную модификацию α-MnO_2 (пр. группа I4/m) с параметрами решетки, приведенными на Рис.3.

Количество калия в структуре определялось методом масс-спектрометрии. Полученные данные представлены в Таблице 1. Диаметр нитевидных кристаллов зависит от количества калия в структуре, с увеличением x их диаметр возрастает в связи с ростом параметров кристаллической решетки.

Согласно данным ИК-спектроскопии образцы содержат хемосорбированную или гидратную воду, т.к. присутствуют линии в районе 3000-3600 $см^{-1}$, соответствующие деформационным колебаниям воды. Колебания при 300-700 $см^{-1}$ соответствуют решеточным колебаниям Mn-O (Julien C, Massot M. Spectroscopic studies of the local structure in positive electrodes for lithium batteries. // Physical Chemistry Chemical Physics, 2002, 4, 4226-4235). Некоторое смещение положений и слабое изменение интенсивностей колебаний решеточных Mn-O происходят вследствие изменения локальной структуры, которое может быть связано с образованием вакансий в позициях марганца при

диспропорционировании Mn(III) в кислой среде. Колебания ~1100 $см^{-1}$ соответствуют колебаниям решеточных -OH групп (Рис.4).

Электрохимическая активность ультадисперсных нитевидных кристаллов K_xMnO_2 исследована с помощью модельных литий-кислородных ячеек. Ячейки состояли из металлического лития, герметично запаянного с помощью пластины твердого электролита типа литий-замещенного NASICON (Na Super Ionic CONductor) и композитного положительного электрода, состоящего из углеродной матрицы и синтезированного катализатора. Материал положительного электрода содержит от 5 до 75% активного материала, 10-90% активированного угля и не более 5% фторопласта в качестве пластификатора. Ячейки протестированы током 20-100 мА/г катодного материала в диапазоне напряжений 2-4 В. Потенциал разомкнутой цепи литий-воздушной ячейки составил примерно 3.1 В. При поляризации постоянным током происходило смещение потенциала до 2.5-2.7 В (процесс разрядки ячейки) и 3.6-4.2 В (процесс зарядки); удельная электрохимическая емкость, рассчитанная на массу катодного материала, составила более 3 А·ч на 1 грамм материала катода (Рис.5).

Изобретение иллюстрируется следующими рисунками, таблицами и примерами.

Рис.1. Микрофотографии нитевидных кристаллов, полученных при разных pH.

Рис.2. Дифрактограмма образца K_xMnO_2 со структурой α-MnO_2.

Рис.3. Зависимость параметров решетки нитевидных кристаллов от pH.

Рис.4. ИК-спектр полученного образца K_xMnO_2 при pH=4.

Рис.5. Разрядный и зарядный циклы литий-воздушной батареи с катодом на основе активированного угля и нитевидных кристаллов.

Пример 1.

50 мл дистиллированной воды растворили $KMnO_4$ (37 масс.%) и $K_2S_2O_8$ (63 масс.%). Синтез идет в течение 2-12 часов при температуре 95°C и постоянном перемешивании. После охлаждения до комнатной температуры осадок был отфильтрован, промыт дистиллированной водой и высушен при 60°C в течение суток. pH раствора от 4 до 1.5 регулировался добавлением концентрированной H_2SO_4. Свойства полученного материала представлены в Таблице 1 и на Рис.1-5.

Пример 2.

0.2 М растворы $KMnO_4$ и $K_2S_2O_8$ сливались и перемешивались в течение 2-12 часов при температуре 95°C. После охлаждения до комнатной температуры образовавшийся осадок был отфильтрован, промыт дистиллированной водой и высушен при 60°C в течение суток. pH раствора от 2 до 4 регулировался добавлением концентрированной H_2SO_4. Свойства полученного материала представлены в Таблице 1 и на Рис.1-5.

Таблица 1

Степень окисления марганца и состав по калию для полученных образцов

pH	x(K_xMnO_2)	Степень окисления Mn
4	0,134	3,866
2	0,123	3,877

Материал, предложенный в настоящем изобретении, представляет большой интерес для использования в качестве активной компоненты положительного электрода литий-воздушного аккумулятора. Интерес определяется высокими электрохимическими свойствами с емкостью более 2000 мАч/г и стабильностью при циклировании с деградацией не более 10% после 10 циклов.

Формула изобретения

1. Активный материал положительного электрода литий-воздушного аккумулятора в виде нитевидных кристаллов состава K_xMnO_2 (x=0,1-0,15) длиной от 0,1 мкм до 2 мм и диаметром от 20 до 30 нм для обратимого восстановления кислорода на положительном электроде.

2. Способ получения электрокатализатора по п.1, включающий растворение в воде перманганата калия и персульфата калия и перемешивание смеси при pH среды от 2 до 4 в течение 2-12 часов, при температуре 95°C с последующей фильтрацией, промывкой продукта и высушиванием при 60°C.

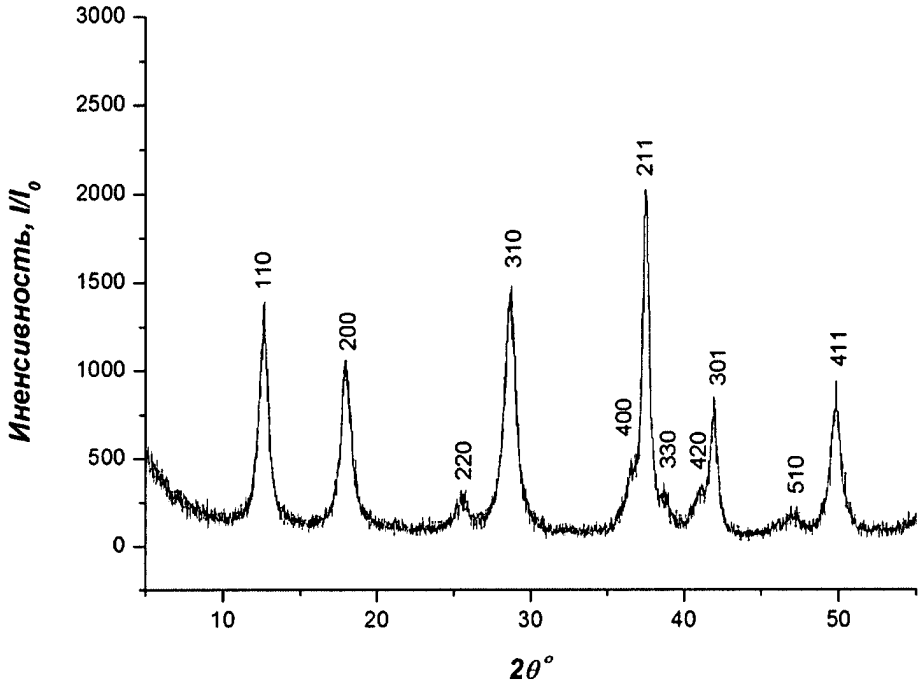

Иненсивность, I/I0
3000
2500
2000
1500
1000
500
0
110
200
220
310
400
211
330
420
301
510
411
10
20
30
40
50
2θ°

Рис.2

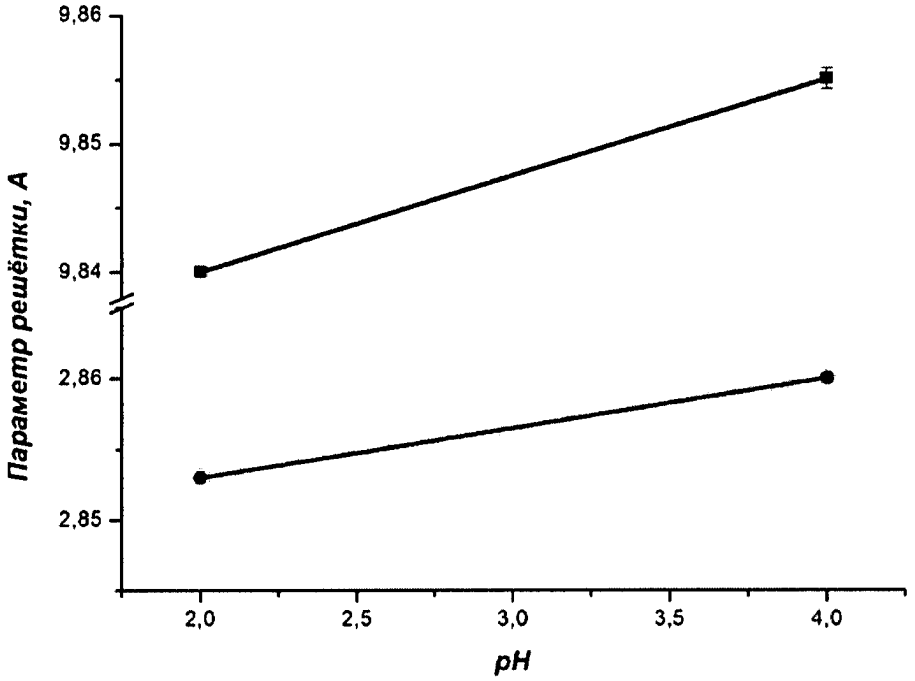

Параметр решётки, A
9,86
9,85
9,84
2,86
2,85
2,0
2,5
3,0
3,5
4,0
pH

Рис.3

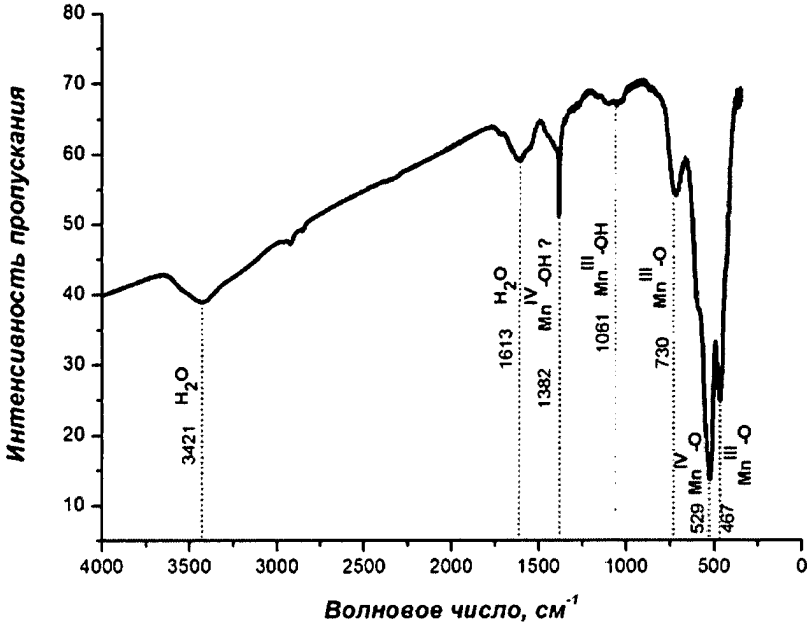

Интенсивность пропускания
Волновое число, см-1
3421 H2O
1613 H2O
1382 IV Mn -OH ?
1061 III Mn -OH
730 III Mn -O
529 IV Mn -O
467 III Mn -O

Рис.4

Потенциал, В (Li+/Li)
Электрохимическая ёмкость, мАч/г

Рис.5