

(19)



REPUBLIKA SLOVENIJA
Urad RS za intelektualno lastnino

(10) SI 21155 A

(12)

PATENT

(21) Številka prijave: 200200057

(22) Datum prijave: 27.02.2002

(51) MPK: H01M 4/58, H01M 6/14,
C01G 1/12, C30B 29/16,
C30B 29/46, C30B 29/60,
C01B 31/00

(45) Datum objave: 31.08.2003

(72) Izumitelji: DOMINKO ROBERT, 1430 Hrastnik, SI;
GABERŠČEK MIRAN, 1230 Domžale, SI;
MRZEL ALEŠ, 1000 Ljubljana, SI;
ARČON DENIS, 4220 Škofja Loka, SI;
REMŠKAR MAJA, 1351 Brezovica, SI;
MIHAILOVIČ DRAGAN D., 1000 Ljubljana, SI

(73) Imetnika: INSTITUT JOŽEF STEFAN, Jamova 39, 1000 Ljubljana, SI ;
KEMIJSKI INŠTITUT, Hajdrihova 19, 1000 Ljubljana, SI

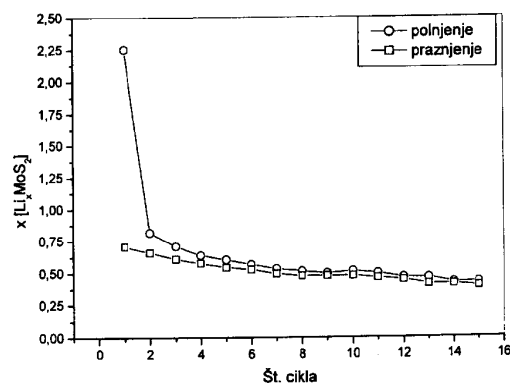
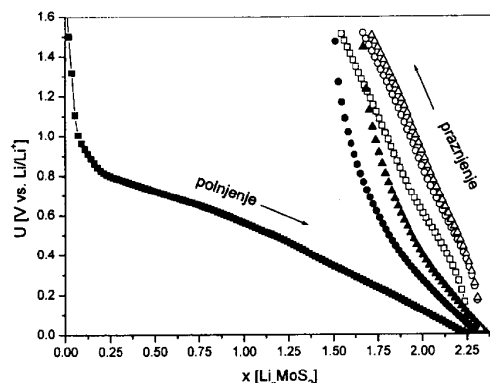
(74) Zastopnik: ITEM d.o.o. Zastopniška pisarna za patente in blagovne znamke, Resljeva 16, 1000 Ljubljana, SI

(54) MATERIAL NA OSNOVI SVEŽNJEV ENOPLASTNIH NANOCEVK DIHALKOGENIDOV PREHODNIH KOVIN IN ELEKTRONSKEGA PREVODNIKA ZA UPORABO V LITIJEVIH BATERIJAH IN AKUMULATORJIH

(57) Izum se nanaša na izdelavo in uporabo elektronskega materiala na osnovi enoplastnih nanocevk dihalhogenidov prehodnih kovin in elektronskega prevodnika za litij-ionske baterije in akumulatore. Material na osnovi svežnjev enoplastnih nanocevk dihalhogenidov prehodnih kovin in elektronskega prevodnika omogoča vgradnjo litija v litij-opnskih baterijah in vgradnjo litija v litij-ionskih akumulatorjih. Količina vgrajenega litija v materialu na osnovi

svežnjev enoplastnih nanocevk dihalhogenidov prehodnih kovin in elektronskega prevodnika je odvisna od deleža aktivnega materiala in od priprave le-teh ter znaša do 3.2 mole (v povprečju 2.3 mola) litija na mol halkogenidov prehodnih kovin. Povprečna napetost izgradnje litija iz aktivnega materiala na osnovi svežnjev enoplastnih MoS₂ nanocevk in elektronskega prevodnika je 1.1 V, merjeno glede na polčen Li/Li+.

SI 21155 A



**Material na osnovi svežnjev enoplastnih nanocevk dihalogenidov
prehodnih kovin in elektronskega prevodnika za uporabo v litijevih
baterijah in akumulatorjih**

Predmet izuma, področje tehnike, v katero spada izum

Predmet izuma je izdelava in uporaba aktivnega elektrodnega materiala na osnovi svežnjev enoplastnih nanocevk dihalogenidov prehodnih kovin in elektronskega prevodnika v litij ionskih baterijah in akumulatorjih. Izum spada na področje kemijske tehnologije, bolj specifično, materialov, v katere se lahko vgrajujejo oziroma se iz njih izgrajujejo litijevi ioni in so primerni za uporabo v litij ionskih akumulatorjih. Izum se nanaša na izdelavo in uporabo materiala iz svežnjev enoplastnih nanocevk dihalogenidov prehodnih kovin in elektronskega prevodnika za aktivni material v litij ionskih baterijah in akumulatorjih.

Stanje tehnike

Litij ionski akumulatorji delujejo na osnovi vgradnje in izgradnje Li^+ ionov. Pri polnjenju akumulatorja se Li^+ ioni vgradijo v negativno elektrodo in izgradijo iz pozitivne elektrode. Pri zamenjavi potenciala na elektrodah (oziroma praznjenju preko porabnika toka) pride do obratnega procesa (A.R. Armstrong et al., Nature, vol. 381, 499 (1996)), zato so elektrode izdelane iz materialov, ki omogočajo vgradnjo/izgradnjo Li^+ ionov. Mnogo raziskav je bilo narejenih na oksidih in sulfidih kot aktivnem materialu za elektrode (H. Park et al., J. Electrochem. Soc., 142, 1068 (1995)).

V podzvrsti litij ionskih akumulatorjev, ki dosegajo gostote toka od $1 \mu\text{Acm}^{-2}$ do 1mAcm^{-2} , se kot aktivni katodni material pogosto uporabljajo tudi plastni kristali dihalogenidov prehodnih kovin. Delci plastnih kristalov so veliki običajno od 1-100 μm . V plastne kristale dihalogenidov prehodnih kovin se litij vgradi med posamezne plasti kristala (C.A. Vincent in B. Scrosati v »Modern batteries«, Arnold, London, 1997).

Interkalacijo alkalnih kovin v plastovite kristale dihalogenidov prehodnih kovin je prvi opisal Rüdorff (*Chimia* 19, 489 (1965)). Najpogosteje se uporabljajo plastni kristali MoS_2 , TiS_2 , in WS_2 ter mešanice teh plastnih kristalov z drugimi kompozitnimi materiali (Anderman et al.; *Cathodic electrode*; USA patent #4,735,875). Litij se vgrajuje med kristalne plasti plastnih kristalov halogenidov prehodnih kovin v obliki solvativiranega kationa Li^+ , (J. O. Besenhard et al. *Z.Naturforsch.* 31b 907 (1976)). Ena od glavnih omejitev pri uporabi plastnih kristalov dihalogenidov za aktivni material je tudi razpad elektrolita (K.Kumai et al., *J.Power Sources* 70, 235 (1998)).

Poznana in opisana je tudi vgradnja litija v večplastne ogljikove nanocevke (MWNT), kjer se litij vgrajuje v steno ogljikove nanocevke (E. Frackowiak et al.; *Carbon* 37, 61-69 (1999)), ali pa v medprostore svežnjev ogljikovih enoplastnih nanocevk (SWNT) (Zhou O.Z.: *Nano-based high energy material and method*; USA patent No. 6,280,697)). Opisan je tudi primer uporabe interkaliranih, fulerenom podobnih anorganskih struktur kot aktivnega materiala. (Homyonfer et al.; *Method for preparation of metal intercalated fullerene like chalcogenides*; USA patent No. 6,217,843).

Pregledane so bile japonska, evropska in ameriška patentna baza, ter publikacije od leta 1991 dalje, vendar doslej še ni bila opisana uporaba svežnjev enoplastnih nanocevk dihalogenidov prehodnih kovin kot aktivni material v litijevih ionskih akumulatorjih.

Vgradnja litija v plastovite kristale dihalogenidov prehodnih kovin

Vgradnja litija v plastne kristale MoS_2 poteka od napetosti 3V do 0,3V glede na polčlen Li/Li^+ (Hearing et. al.; *Lithium molybdenum disulphide battery cathode*; USA patent No. 4,224,390) v več stopnjah in je v vseh stopnjah vgradnje reverzibilna. Povprečna delovna napetost člena MoS_2 /elektrolit/Li je 1.8V glede na polčlen Li/Li^+ s kapaciteto okoli 160 mAh/g, kar ustreza vgradnji približno enega mola litija na mol plastnih kristalov molibden disulfida, pri čemer se reverzibilno izgradi 0.5 mola litija.

Vgradnja litija v plastne kristale TiS_2 poteka zvezno v potencialnem območju od 3 V do 1.6 V glede na polčlen Li/Li^+ . Povprečna delovna napetost člena TiS_2 /elektrolit/Li je 2,1V glede na polčlen Li/Li^+ s kapaciteto okoli 230 mAh/g. Ta kapaciteta ustreza

vgradnji približno enega mola litija na mol plastnih kristalov titanovega disulfida (C.A. Vincent in B. Scrosati, v »Modern batteries«, Arnold, London, 1997).

Tehnični problem

Pomanjkljivosti znanih rešitev vgradnje litija v plastne kristale dihalogenidov prehodnih kovin so naslednje:

- v plastne kristale dihalogenidov prehodnih kovin poteka vgradnja litija pri višjih potencialih, kot so zaželeni za elektrode v litij ionskih akumulatorjih;
- količina vgrajenega litija v plastnih kristalih dihalogenidov prehodnih kovin je relativno majhna;
- sočasna interkalacija solvatiranih molekul elektrolita $\text{Li}^+(\text{solv.})$ med kristalne plasti v plastnih kristalih prehodnih kovin zmanjšuje kapaciteto.

Naloga in cilji izuma

Naloga in cilj izuma je izdelava in uporaba takšnega aktivnega elektrodnega materiala, ki bo omogočal vgradnjo litija pri željenih potencialih, ki bo omogočal veliko količino vgrajenega litija in bo omogočal veliko kapaciteto in to v širokem temperaturnem območju.

Po izumu je naloga rešena s pripravo elektrodnega materiala na osnovi svežnjev enoplastnih nanocevk dihalogenidov prehodnih kovin in elektronskega prevodnika. Tak elektrodni material je primeren za konstrukcijo elektrode za litij ionske baterije in akumulatorje. Naloga izuma je rešena z uporabo elektrodnega materiala na osnovi svežnjev enoplastnih nanocevk dihalogenidov prehodnih kovin in elektronskega prevodnika, ki kot elektrodni material omogoča reverzibilno vgradnjo litija v svežnje enoplastnih nanocevk dihalogenidov prehodnih kovin v litij ionskih baterijah in akumulatorjih po neodvisnih patentnih zahtevkih. Problem sočasne interkalacije

solvatiranih molekul elektrolita je v svežnjih enoplastnih cevčkah dihalogenidov rešen s selektivnostjo interkalacijskih prostorov, saj je njihova dimenzija dovolj velika, da se lahko litij vgradi v aktivni material in hkrati premajhna, da bi dovoljevala sočasno kointerkalacijo solvatiranih molekul elektrolita.

Rešitev tehničnega problema predstavlja priprava in uporaba aktivnega materiala s splošno formulo dihalogenidov prehodnih kovin in dodatkom elektronskega prevodnika kot elektrodnega materiala. Novi material ima drugačno strukturo kot doslej uporabljeni plastni kristali, zato omogoča večjo množino vgrajenega litija, vgradnja litija pa poteka blizu potenciala kovinskega litija.

Opis rešitve problema

Tehnični problem rešimo z: A) izdelavo materiala na osnovi svežnjev enoplastnih nanocevčkah dihalogenidov prehodnih kovin (na primer MoS_2) in elektronskega prevodnika. B) Navedeni material uporabimo za pripravo elektrode, v katero lahko reverzibilno vgrajujemo in izgrajujemo litij.

Opis slik:

Slika 1 prikazuje napetost elektrode, ki vsebuje elektrodni material na osnovi svežnjev enoplastnih MoS_2 nanocevčkah in elektronski prevodnik na osnovi polianilina, proti kovinskemu litiju v treh zaporednih ciklih polnjenja in praznjenja celice.

Slika 2 prikazuje odvisnost količine vgrajenega Li pri polnjenju/praznjenju po ciklih delovanja v elektrodnem materialu na osnovi svežnjev enoplastnih nanocevčkah MoS_2 in elektronskega prevodnika na osnovi polianilina.

A) Priprava elektrodnega materiala na osnovi svežnjev enoplastnih nanocevčkah MoS_2 in elektronskega prevodnika

Svežnje enoplastnih nanocevk dihalogenidov prehodnih kovin zmešamo z elektronsko prevodnim materialom (na primer s sulfoniranim polianilinom ali katerim koli drugim elektronskim prevodnikom, ki omogoča električni kontakt med svežnji enoplastnih nanocevk in kolektorjem toka) ob dodatku 1-metil-2-pirolidona ali podobnega topila. Po sušenju dobimo elektrodni material.

B) Priprava elektrode iz elektrodnega materiala na osnovi svežnjev enoplastnih nanocevk MoS_2 in elektronskega prevodnika

Delno posušeni elektrodni material naneseemo na kovinsko folijo, stisnemo pod tlakom in posušimo. Po sušenju dobimo elektrodo. Elektrodo prenesemo v suho komoro z inertno atmosfero (manj kot 1 ppm vode in manj kot 2 ppm kisika) in jo vgradimo v elektrokemijsko celico kot negativno elektrodo. V negativno elektrodo s pomočjo protielektrode in elektrolita elektrokemijsko vgrajujemo in izgrajujemo litij. Vgrajevanje in izgrajevanje litija je dokazano z reverzibilnim spreminjanjem elektrokemijskega potenciala med 3V in 0V glede na elektrokemijski potencial referenčne Li/Li^+ elektrode.

Izvedbeni primer 1

Od 0.5 do 2 mg svežnjev enoplastnih nanocevk molibden disulfida zmešamo s sulfoniranim polianilinom in 1-metil-2-pirolidonom tako, da po sušenju masni delež svežnjev enoplastnih nanocevk molibden disulfida znaša 85-99 %. Delno posušeno zmes (elektrodni material) naneseemo na bakreno folijo s premerom 8 mm. Nanos stisnemo pod tlakom 1500 kg/cm^2 ter sušimo od 2 do 8 ur v vakuumu ali inertni atmosferi pri temperaturi od 70 do 120°C . Končna debelina nanosa znaša od 20-100 μm . Posušeno elektrodo prenesemo v suho komoro (argonova atmosfera, manj kot 1 ppm H_2O) in jo vgradimo v elektrokemijsko celico kot negativno elektrodo.

Izvedbeni primer 2

Svežnje enoplastnih nanocevk molibden disulfida zmešamo s sulfoniranim polianilinom in 1-metil-2-pirolidonom tako, da po sušenju masni delež svežnjev enoplastnih nanocevk molibden disulfida znaša 1-85 %. Dobljeni elektrodni material obdelamo enako kot v izvedbenem primeru 1, pri čemer dobimo elektrodo, primerno za vgradnjo v elektrokemijske celice. Elektrokemijska reverzibilna kapaciteta tako izdelanih elektrod je pri tem sorazmerna z masnim deležem molibden disulfida.

Izvedbeni primer 3

Svežnje enoplastnih nanocevk molibden disulfida zmešamo s sulfoniranim polianilinom in 1-metil-2-pirolidonom. Dobljeno zmes (elektrodni material) nanesemo na kovinsko folijo ali mrežico, ki je primerna za funkciji mehanskega nosilca in kolektorja toka v negativnih elektrodah za litijeve akumulatore. Delno posušeni nanos stisnemo pod tlakom pod tlakom 100 do 10000 kg/cm², nato elektrodo zvijemo v kombinaciji z drugimi elektrodami in separatorji ali jo uporabimo v planarni obliki. Posušeno elektrodo prenesemo v suho komoro in jo uporabimo kot negativno elektrodo v elektrokemijski celici.

Izvedbeni primer 4

V suhi komori sestavimo elektrokemijski polčlen, v katerem je negativna (oziroma delovna) elektroda enaka ali podobna elektrodi, opisani v izvedbenem primeru 1, 2 ali 3. Pozitivna (oziroma pomožna) in referenčna elektroda sta iz kovinskega litija. Tehnična izvedba trielektrodne celice je lahko enaka izvedbi celice, ki je opisana v M.Gaberscek et. al.; *Electrochem and Solid State Lett.*, 3,171 (2000). Vgradnja in izgradnja litija v/iz negativne elektrode poteka pri konstantnem toku 10-25 mA/g, pri čemer se potencial negativne elektrode spreminja med 3.0 in 0.0 V glede na referenčno litijevo elektrodo. Potek električnega potenciala negativne elektrode med vgrajevanjem in izgrajevanjem je ponazorjen na sliki 1. Iz krivulj na sliki 1 je razvidno, da se v negativno elektrodo vgradi

do 2.3 mola Li na mol MoS₂. Pri tem je reverzibilno vgrajenega Li vsaj 0.6 mola na mol MoS₂. Delež reverzibilno vgrajenega Li sicer monotonno pada s številom ciklov, vendar se približuje končni vrednosti 0.4-0.5 mola Li na mol MoS₂ (slika 2).

Izvedbeni primer 5

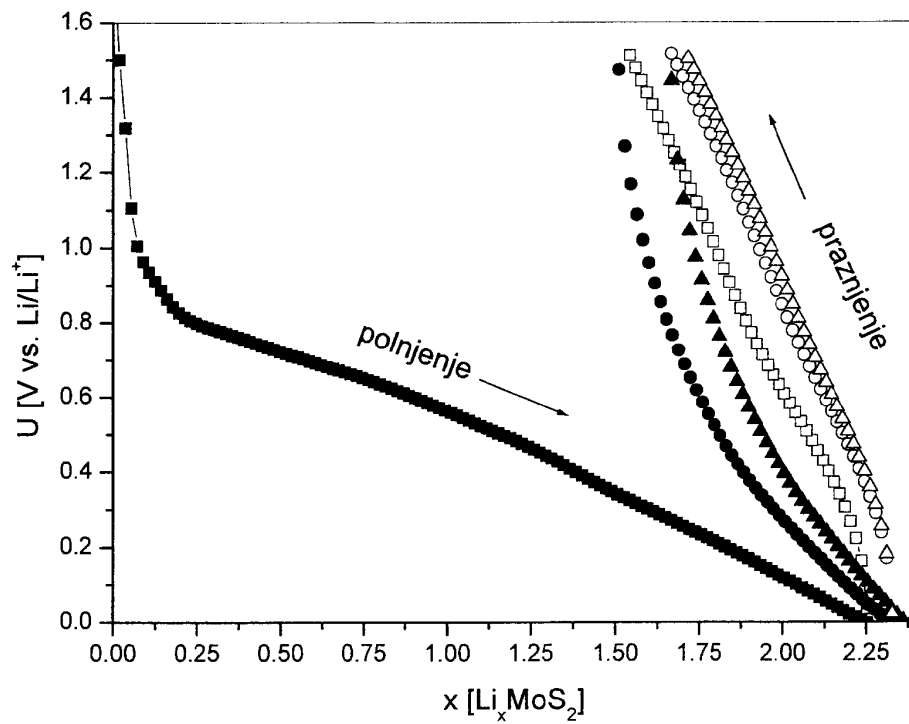
V suhi komori sestavimo elektrokemijski polčlen, v katerem je negativna (oziroma delovna) elektroda enaka elektrodi, opisani v izvedbenem primeru 1, 2 ali 3. Izvedba pomožne in referenčne elektrode in tehnična izvedba celice je poljubna. Vgradnja in izgradnja litija v/iz negativne elektrode poteka pri konstantnem ali spremenljivem toku med 0,1 in 1000 mA/g, pri čemer se potencial negativne elektrode spreminja med 3.0 in 0.0 V glede na potencial polčlena Li/Li⁺.

Elektrodni material na osnovi svežnjev enoplastnih nanocevk dihalogenidov prehodnih kovin za izdelavo elektrodnega materiala je značilen po tem, da poleg svežnjev enoplastnih nanocevk dihalogenidov prehodnih kovin vsebuje še elektronski prevodnik in omogoča reverzibilno elektrokemijsko vgradnjo in izgradnjo litija v območju potenciala od 3.0 V do 0 V glede na potencial elektrokemijskega polčlena Li/Li⁺. Pri tem je delež svežnjev enoplastnih nanocevk dihalogenidov prehodnih kovin v elektrodnem materialu od 1-99%, preostali delež predstavlja elektronski prevodnik in oziroma dodatki v obliki drugih prevodnih spojin ali kompozitov. Vgradnja litija poteka v temperaturnem območju od -20°C do +60°C.

PATENTNI ZAHTEVKI

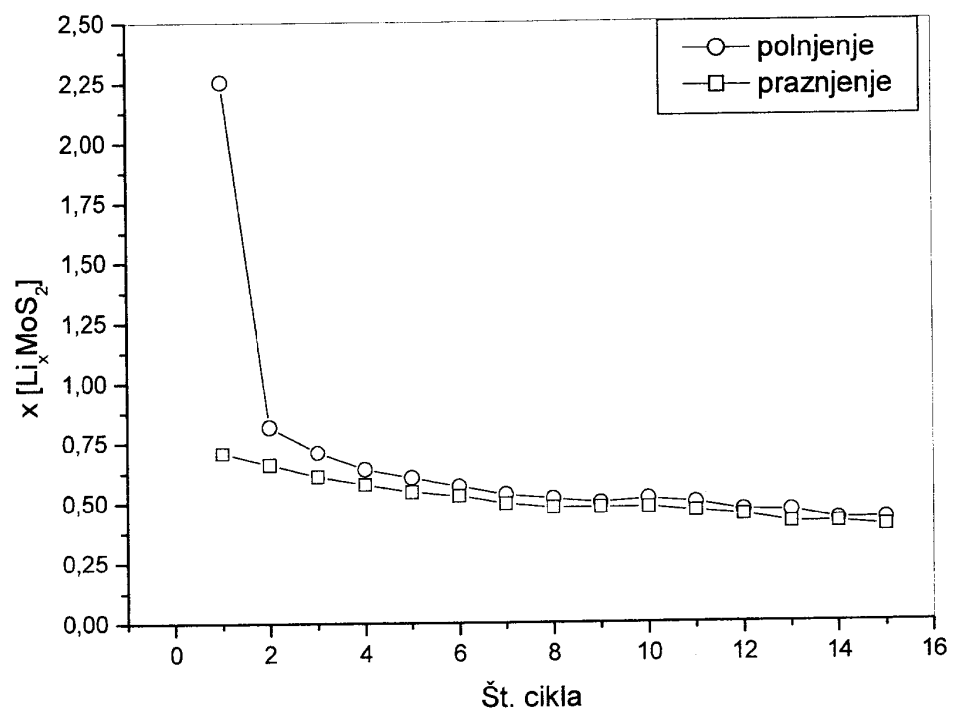
1. Aktivni material na osnovi svežnjev enoplastnih nanocevk dihalogenidov prehodnih kovin, označen s tem, da poleg svežnjev enoplastnih nanocevk dihalogenidov prehodnih kovin vsebuje najmanj še elektronski prevodnik in omogoča reverzibilno elektrokemijsko vgradnjo in izgradnjo litija v območju potenciala od 3.0 V do 0 V glede na potencial elektrokemijskega polčlena Li/Li^+ .
2. Aktivni material po zahtevku 1, označen s tem, da je delež svežnjev enoplastnih nanocevk dihalogenidov prehodnih kovin v elektrodnem materialu od 1-99%.
3. Aktivni material po zahtevku 2, označen s tem, da je elektronski prevodnik prevodni polimer, ki omogoča električni kontakt med svežnji enoplastnih nanocevk dihalogenidov prehodnih kovin in kolektorjem toka.
4. Uporaba materiala po zahtevkih 1 do 3, označena s tem, da je iz materiala izdelana elektroda za uporabo v litijevih baterijah, akumulatorjih oziroma sorodnih galvanskih členih.
5. Uporaba materiala po zahtevku 4, označena s tem, da vgradnja litija poteka v temperaturnem območju od -20°C do $+60^{\circ}\text{C}$.

1/2



Slika 1

2/2



Slika 2