

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKAÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: 2019-30
 (22) Přihlášeno: 21.01.2019
 (40) Zveřejněno: 05.08.2020
 (Věstník č. 32/2020)
 (47) Uděleno: 17.12.2020
 (24) Oznámení o udělení ve věstníku: 27.01.2021
 (Věstník č. 4/2021)

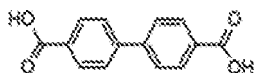
H01M 4/38 (2006.01)
 H01M 4/50 (2010.01)
 H01M 10/052 (2010.01)
 H01M 4/62 (2006.01)
 B82Y 30/00 (2011.01)

- (56) Relevantní dokumenty:
 Zheng, Fangcai, et al. "Porous MnO@C nanocomposite derived from metal-organic frameworks as anode materials for long-life lithium-ion batteries." Chemical Engineering Journal 327 (2017): 474-480; ISSN: 1385-8947; Khan, Nazmul Abedin, and Sung Hwa Jung. "Synthesis of metal-organic frameworks (MOFs) with microwave or ultrasound: Rapid reaction, phase-selectivity, and size reduction." Coordination Chemistry Reviews 285 (2015): 11-23; ISSN: 0010-8545; Sun, Qian, et al. "Atomic and Molecular Layer Deposition for Superior Lithium-Sulfur Batteries: Strategies, Performance, and Mechanisms." Batteries & Supercaps 1.2 (2018): 41-68; ISSN: 2566-6223. CN 108336308 A.

- (73) Majitel patentu:
 Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Zlín, CZ
 Vysoké učení technické v Brně, Brno, Veveří, CZ
 (72) Původce:
 Mgr. David Škoda, Ph.D., Fryšták, CZ
 Ing. Tomáš Kazda, Ph.D., Brno, Královo Pole, CZ
 (74) Zástupce:
 Ing. Jan Görig, Korábová 98, 763 16 Fryšták, Horní
 Ves

- (54) Název vynálezu:
**Elektroda lithium-sírové baterie s krycí
 vrstvou na bázi kompozitu oxidu
 manganatého a uhlíku a způsob její výroby**

- (57) Anotace:
 Řešením je způsob výroby lithium-sírové baterie s krycí vrstvou na bázi kompozitu oxidu manganatého a uhlíku, který zahrnuje vytvoření kompozitu mikrovlnnou syntézou prekurzoru manganu acetylacetonátu manganitého I a linkeru bifenyl-4,4-dikarboxylové kyseliny za vzniku metal organic framework produktu, který se po filtraci a sušení karbonizuje za vzniku kompozitu, který se nanese na sírovou elektrodu, která se po vysušení a zalisování opětovně suší v inertní atmosféře.



Elektroda lithium-sírové baterie s krycí vrstvou na bázi kompozitu oxidu manganatého a uhlíku a způsob její výroby

5 Oblast techniky

Vynález se týká elektrody lithium-sírové baterie s krycí vrstvou na bázi kompozitu oxidu manganatého a uhlíku. Tato krycí vrstva výrazně zvyšuje kapacitu výsledné baterie a její stabilitu. Oxid manganatý zabraňuje tzv. shuttle efektu, který je jedním z největších problémů Lithium-sírových akumulátorů (baterií). Dále se vynález týká způsobu přípravy uvedené elektrody lithium-sírové baterie s krycí vrstvou na bázi kompozitu oxidu manganatého a uhlíku.

Dosavadní stav techniky

15 V porovnání s běžnými akumulátory Lithium-iontovými (Li-ion) je výroba Lithium-sírových (Li-S) akumulátorů levnější, jelikož odpadá proces syntézy sloučenin lithia a oxidu kovu používaných jako elektrodový materiál. Tyto sloučeniny jsou nahrazeny čistou sírou. Další výhodou je menší cena síry v porovnání s prvky obsaženými v těchto aktivních materiálech.

20 Akumulátory Li-S jsou z pohledu budoucího použití velmi perspektivní i z pohledu ekologie, jelikož se kladná elektroda skládá především ze síry a uhlíku, což jsou materiály, které jsou v zemské kůře hojně zastoupeny – na rozdíl od prvků, jako je kobalt nebo nikl obsažených v aktivních materiálech Li-ion akumulátorů. Nepřináší s sebou také taková ekologická a zdravotní rizika.

30 Z důvodů vysoké teoretické hustoty energie, nízkých nákladů i příznivých ekologických aspektů mají Li-S akumulátory perspektivu další generace akumulátorových zařízení. Problémem současných řešení Li-S je ale rychlý pokles kapacity v důsledku tzv. kyvadlového efektu polysulfidových iontů a nepravidelného ukládání vytvářených sloučenin (Li_2S / Li_2S_2). Tyto problémy v současné době limitují větší rozšíření Li-S akumulátorů v komerčních aplikacích.

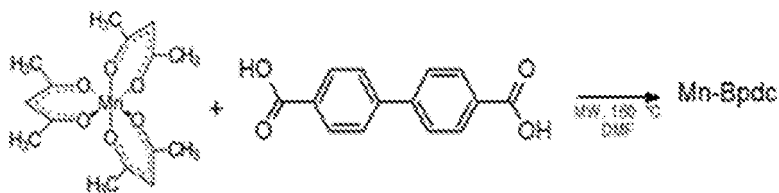
35 K určitému zlepšení těchto nedostatků vedlo použití kompozitů mikro-mezoporézního uhlíku a oxidu manganatého (MnO/MPC). Tyto kompozity byly syntetizovány metodou impregnace za mokra a aplikovány jako součást katodového materiálu. Díky polárním MnO nanočásticím mohou být rozpustné lithium polysulfidy (Li_2S_n , kde $2 < n < 8$) účinně adsorbovány na hostitelském materiálu a ukládání Li_2S a Li_2S_2 může být rovněž regulováno a kontrolováno. Tyto potenciální možnosti nejsou ale v konkrétní struktuře kompozitů mikro-mezoporézního uhlíku a MnO syntetizovaných metodou impregnace za mokra optimálně využity (hlavně díky

40 nehomogenitě výsledného kompozitu a velikosti MnO částic, která dosahuje 338 nm a vyšší) a v důsledku toho není ani počáteční kapacita akumulátoru ani zachování jeho kapacity v čase na optimální úrovni.

45 Podstata vynálezu

K odstranění výše uvedených nedostatků přispívá elektroda lithium-sírové baterie s krycí vrstvou na bázi kompozitu oxidu manganatého a uhlíku podle vynálezu. Podstata vynálezu spočívá v tom, že kompozit krycí vrstvy sírové elektrody tvořený uhlíkovou maticí, ve které jsou

50 rozptýleny nanočástice oxidu manganatého, je připravitelný karbonizační metal organic framework (MOF) prekursoru (Mn-Bpdc), který je produktem mikrovlnné syntézy prekursoru manganu – acetylacetonátu manganitého (Mn(III)(Acac)_3) a linkeru – bifenyl-4,4-dikarboxylové kyseliny podle rovnice I



(I)

Podstata způsobu výroby elektrody lithium-sírové baterie podle vynálezu spočívá v tom, že se nejprve ve dvou krocích připraví elektrodová krycí vrstva sírové elektrody tvořená kompozitem oxidu manganatého a uhlíku tak, že se

a) v prvním kroku v reakční nádobě mikrovlnného reaktoru přidá k roztoku acetylacetonátu manganitého bifenyl-4,4-dikarboxylová kyselina, načež se provede mikrovlnná reakce za vzniku metal organic framework produktu (Mn-Bpdc), který se následně separuje filtrací a suší,

b) potom se ve druhém kroku připravený metal organic framework produkt (Mn-Bpdc) karbonizuje v inertní atmosféře při teplotě minimálně 700 °C za vzniku kompozitu oxidu manganatého a uhlíku.

Pak se následně na sírovou elektrodu tvořenou kovovou fólií s nánosem pasty skládající se ze síry, uhlíku a polymerního pojiva nanese povlak kompozitu oxidu manganatého a uhlíku jemně rozptýleného, případně i spolu s pojivem, v rozpouštědle, vysuší se a zalisuje. Takto vyrobená elektroda potažená vrstvou kompozitu oxid manganatý – uhlík se pak ještě opětovně suší v inertní atmosféře.

Kompozit MnO/uhlík podle vynálezu byl připraven inovativní nově vyvinutou metodou z tzv. metal organic framework (MOF) produktu, která umožňuje získat homogenní porézní materiál. MOF materiály se vyznačují uspořádanou strukturou a jejich stechiometrie je stejná v celém objemu. Tudíž je i výsledný kompozit získaný z tohoto prekursoru homogenní, což vylepšuje jeho vlastnosti.

Syntéza kompozit MnO/uhlík byla prováděna v mikrovlnném reaktoru a právě využití mikrovln při syntéze přináší nesporné výhody, jako například rychlý a fokusovaný ohřev reakční směsi. Jako prekursor manganu byl použit acetylacetonát manganitý – Mn(III)(Acac)₃. Tento prekursor je oproti zavedeným prekursorům manganu (chloridy, dusičnany a sírany manganaté) velmi výhodný z důvodu lepší rozpustnosti v organických rozpouštědlech a také z hlediska jeho teploty tání.

Kompozit MnO/uhlík podle vynálezu zlepšuje stabilitu kladných elektrod pro akumulátory Li-S, což vede k prodloužení počtu cyklů, které je tento akumulátor schopen vykonat a prodlužuje se tedy jeho životnost. Současně dochází ke zlepšení vodivosti povrchu elektrody, což vede ke zlepšení odvodu náboje a zvýšení kapacity, takto upravené elektrody. Navíc, jak je zmíněno výše, díky MnO nanočásticím mohou být rozpustné lithium polysulfidy (Li₂S_n, kde 2 < n < 8) účinně adsorbovány na tomto hostitelském materiálu, čímž dochází k zabránění tzv. shuttle (kyvadlovému) efektu. Nový způsob přípravy kompozitu MnO/uhlík tedy vede k úpravě vlastností tohoto v současnosti prakticky nepoužívaného systému a zvyšuje šanci jeho budoucího úspěšného praktického využití.

Objasnění výkresů

K bližšímu objasnění podstaty vynálezu slouží přiložené výkresy, kde představuje

obr. 1 – Znázornění struktury metal organic framework materiálu,

obr. 2 – XRD difraktogram MnO/uhlík nanokompozitu,

5 obr. 3 – SEM snímky A: Mn-Bpdc produkt, B,C,D: MnO/uhlík nanokompozit,

obr. 4 – Kapacity jednotlivých elektrod během cyklování při zatížení od 0,2 °C do 2 °C,

10 obr. 5 – Porovnání kapacit dosažených při dlouhodobém cyklování klasické elektrody a elektrody s nánosem MnO/uhlík kompozitu po dobu sta cyklů proudem 0,2 °C.

Příklady uskutečnění vynálezu

15 **Příklad 1 – Syntéza kompozitu MnO/uhlík**

V teflonové reakční nádobě mikrovlnného reaktoru byla v 60 ml N,N-dimethylformamidu rozpuštěna navážka acetylacetonátu manganitého (0,293 g). Následně byla přidána navážka bifenyl-4,4-dikarboxylové kyseliny (0,386 g). Teflonová nádobka s reakční směsí byla umístěna
20 do mikrovlnného reaktoru (Ertec Magnum II) a následně byla zahřívána na teplotu 160 °C při mikrovlnném výkonu 50 % (300 W). Tato mikrovlnná reakce probíhala ve dvou dvacetiminutových krocích s prodlevou pět minut. Výsledný produkt reakce byl separován filtrací na Büchnerově fritě a sušen při 90 °C. Takto byl získán tzv. metal organic framework produkt označený jako Mn-Bpdc. Vznik jeho struktury při syntéze je schematicky znázorněn na
25 obr. 1.

Mn-Bpdc produkt byl následně použit pro finální přípravu kompozitu MnO/uhlík. Navážka Mn-Bpdc produktu byla umístěna do trubkové pece a zahřívána v proudu dusíku rychlostí 5 °C min⁻¹ na teplotu 700 °C a ponechána při této teplotě 1 hodinu.
30 Během tohoto zahřívání docházelo k uvolnění těkavých vedlejších produktů a následné karbonizaci za vzniku uhlíkové matrice, ve které jsou rozptýleny nanočástice oxidu manganitého.

Příklad 2 – Charakterizace MnO/uhlík kompozitu

35 Výsledný nanokompozitní MnO/uhlík produkt byl charakterizován práškovou XRD difrakční analýzou (Rigaku Miniflex 600, Co zdroj $\lambda = 1,7903$ Å). Jak je patrné z XRD difraktogramu na obr. 2, byly pozorovány difrakční linie oxidu manganitého. Difrakce se shodují s referenční knihovní kartou (JCPDS karta číslo 075-6876).

40 Obsahy manganu, uhlíku a kyslíku ve vzorku MnO/uhlík nanokompozitu byly sledovány EDX elementární analýzou (FEI Nova NanoSEM, EDS platforma Octane plus). Z naměřených dat je vidět, že MnO/C kompozit obsahuje cca 62 % hmotn. uhlíku, 27 % hmotn. manganu a 11 % hmotn. kyslíku. Přesnější obsah prvků C, Mn a O je uveden v tabulce 1.

45 **Tabulka 1 Obsahy Mn, C a O prvků v MnO/uhlík nanokompozitu.**

materiál	EDX % hmotn.			EDX at %		
	C	Mn	O	C	Mn	O
MnO/C	61,8	27,4	10,9	81,4	8,3	10,3

50 Morfologie MnO/uhlík nanokompozitu byla studována skenovací elektronovou mikroskopií. Na obrázku 3 jsou zobrazeny SEM snímky – Mn-Bpdc MOF materiálu, který slouží jako výchozí

struktura pro přípravu MnO/uhlík kompozitu (obr. 3A) a dále SEM snímky MnO/uhlík kompozitu při různých zvětšeních (obr. 3B, 3C, 3D). Ze SEM snímku jsou vidět MnO nanočástice či malé shluky MnO nanočástic deponované na uhlíkové matici.

5 Příklad 3 – Příprava Li-S elektrody s MnO/uhlík elektrodovou krycí vrstvou a její aplikace

Příprava elektrod – v prvním kroku přípravy elektrod byla vytvořena pasta skládající se ze síry, uhlíku Super P a pojiva PVDF (Polyvinylidenfluorid). Hmotnostní zastoupení jednotlivých složek bylo 60 %, 30 % a 10 %. Tyto složky byly rozmíchány pomocí magnetické míchačky v 1 ml NMP (1-methyl-2-pyrrolidon) a následně nanášeny na Al fólii pomocí bar coatingu s tloušťkou vrstvy 200 μm . Nános byl vysušen ve vakuu a následně zalisován. Z takto potažené fólie byly vyseknuty elektrody o průměru 18 mm.

Část těchto elektrod byla takto ponechána a využita jako referenční elektrody. Na zbylé elektrody byl pomocí bar coatingu nanášen povlak MnO/uhlík kompozitu jemně rozptýleného v isopropylalkoholu. Povlak byl následně vysušen při teplotě 60 °C po dobu 24 hodin a pak zalisován.

Elektrody potažené tenkou vrstvou MnO/uhlík kompozitu i referenční elektrody byly vloženy do rukavicového boxu s argonovou atmosférou a zde opětovně vysušeny v sušárně při 60 °C.

Obdobnou metodou byl vytvořen další typ elektrody za účelem porovnání s elektrodou obsahující MnO/uhlík kompozit. V této elektrodě byl jako materiál povrchové vrstvy využit oxid grafenu (GO).

Následně byly elektrody vloženy do elektrochemické testovací cely ELcell s kovovým lithiem na straně záporné elektrody a elektrolytem složeným z lithných solí 0,25 mol l^{-1} dusičnanu lithného (LiNO_3) + 0,7 mol l^{-1} lithium bis(tri-fluormethansulfonyl)imidu (LiTFSI) rozpuštěných v 1,2-dimethoxyethanu (DME) a 1,3-dioxolanu (DOL), poměr rozpouštědel byl DME:DOL 2:1 v/v.

Další metody potahování povrchu, které je možné použít, jsou například, airbrush nebo dip coating. Do disperze kompozitu MnO/uhlík může být také přidáno pojivo, které zlepší soudržnost částic a přichycení nanášené vrstvy k povrchu elektrody.

Na následujícím obr. 4 jsou znázorněny kapacity jednotlivých elektrod během cyklování při zatížení od 0,2 °C do 2 °C. Jak je zde patrné, nejvyšší kapacity bylo dosaženo u elektrody s povrchovou vrstvou z MnO/uhlík kompozitu. Na začátku cyklování byla kapacita elektrody s MnO/uhlík kompozitu 899 mAh/g. Kapacita elektrody s GO ochrannou vrstvou byla 615 mAh/g a kapacita klasické elektrody 577 mAh/g. Také při zvyšování zatížení až na 2 °C dosahovala nejvyšší kapacity elektroda s povrchovou vrstvou z MnO/uhlík kompozitu.

Pokles kapacity po cyklování při různém zatížení byl u vzorku s MnO/uhlík kompozitem 15,2 %, u vzorku s GO vrstvou byl celkový pokles 23,8 % a u klasické elektrody byl pokles kapacity 27,2 %. U elektrod s povrchovou vrstvou docházelo k menšímu poklesu kapacity, přičemž nejlepších parametrů bylo dosaženo u elektrody s MnO/uhlík povlakem. Tento povlak tedy zvyšuje vodivost a odvod náboje a blokuje přechod polysulfidů z elektrody, čímž zvyšuje stabilitu elektrody při cyklování.

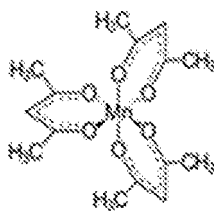
Na posledním obr. 5 je znázorněno porovnání kapacit dosažených při dlouhodobém cyklování (po dobu sta cyklů proudem 0,2 °C) klasické elektrody a elektrody s nánosem MnO/uhlík kompozitu. Je zde patrné, že kapacita neupravené elektrody klesá poměrně rapidně, avšak elektroda s povlakem MnO/uhlík kompozitu si zachovává kapacitu podstatně lépe – po sto cyklech u ní kapacita klesla o 19 %. Naproti tomu u klasické elektrody byl pokles roven 84,2 %.

Tento výsledek opětovně potvrzuje, že povlak MnO/uhlík kompozitu dokáže zlepšit stabilitu elektrody a zvýšit její životnost.

PATENTOVÉ NÁROKY

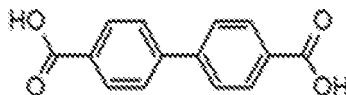
1. Způsob výroby elektrody lithium-sírové baterie s krycí vrstvou na bázi kompozitu tvořeného
 5 uhlíkovou maticí, ve které jsou rozptýleny nanočástice oxidu manganatého, **vyznačující se tím**,
 že se nejprve ve dvou krocích připraví elektrodová krycí vrstva sírové elektrody tvořená
 kompozitem oxidu manganatého a uhlíku tak, že se

a) v prvním kroku připraví metal organic framework (MOF) prekursor (Mn-Bpdc) tak, že se v
 10 reakční nádobě mikrovlnného reaktoru přidá k roztoku acetylacetonátu manganitého bifeny-4,4-
 dikarboxylová kyselina, načež se provede mikrovlnná syntéza prekursoru manganu
 acetylacetonátu manganitého I



15 (I)

a linkeru bifeny-4,4-dikarboxylové kyseliny II

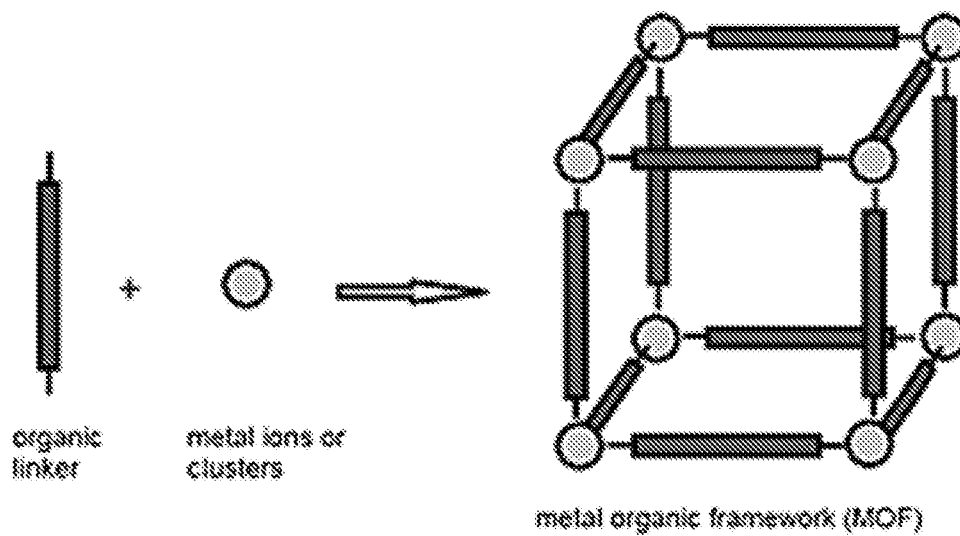


20 (II)

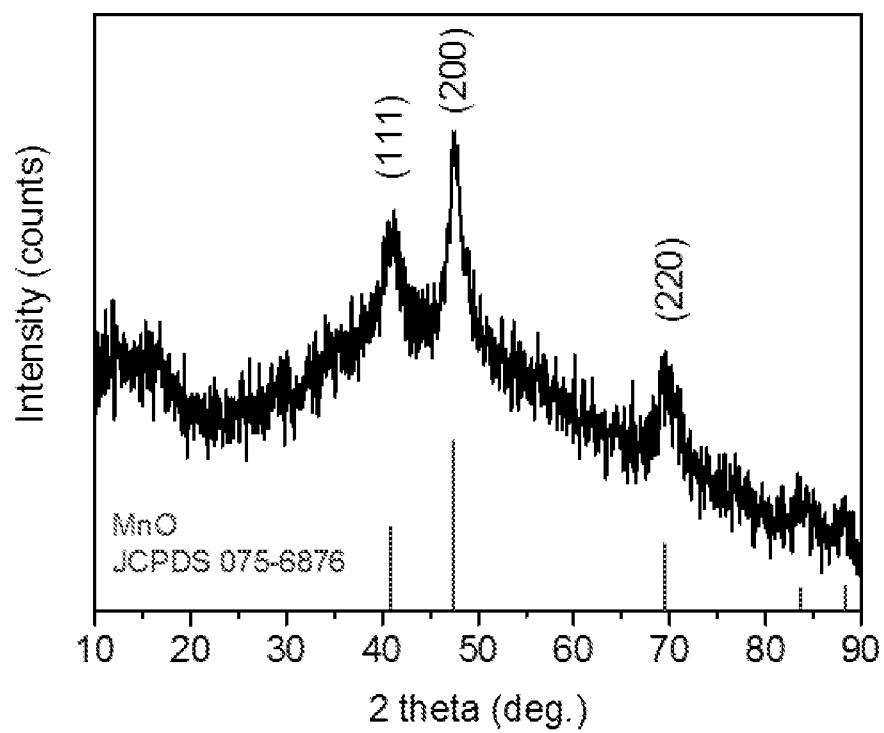
s tím, že vzniklý metal organic framework produkt (Mn-Bpdc) se následně separuje filtrací a suší,

b) a ve druhém kroku se připravený metal organic framework produkt (Mn-Bpdc) karbonizuje v
 25 inertní atmosféře při teplotě minimálně 700 °C za vzniku kompozitu oxidu manganatého a
 uhlíku,
 načež se pak následně na sírovou elektrodu tvořenou kovovou fólií s nánosem pasty skládající se
 ze síry, uhlíku a polymerního pojiva nanese povlak kompozitu oxidu manganatého a uhlíku
 jemně rozptýleného, případně i spolu s pojivem, v rozpouštědle, vysuší se, zalisuje a takto
 30 vyrobená elektroda potažená vrstvou kompozitu oxid manganatý – uhlík se pak ještě opětovně
 suší v inertní atmosféře.

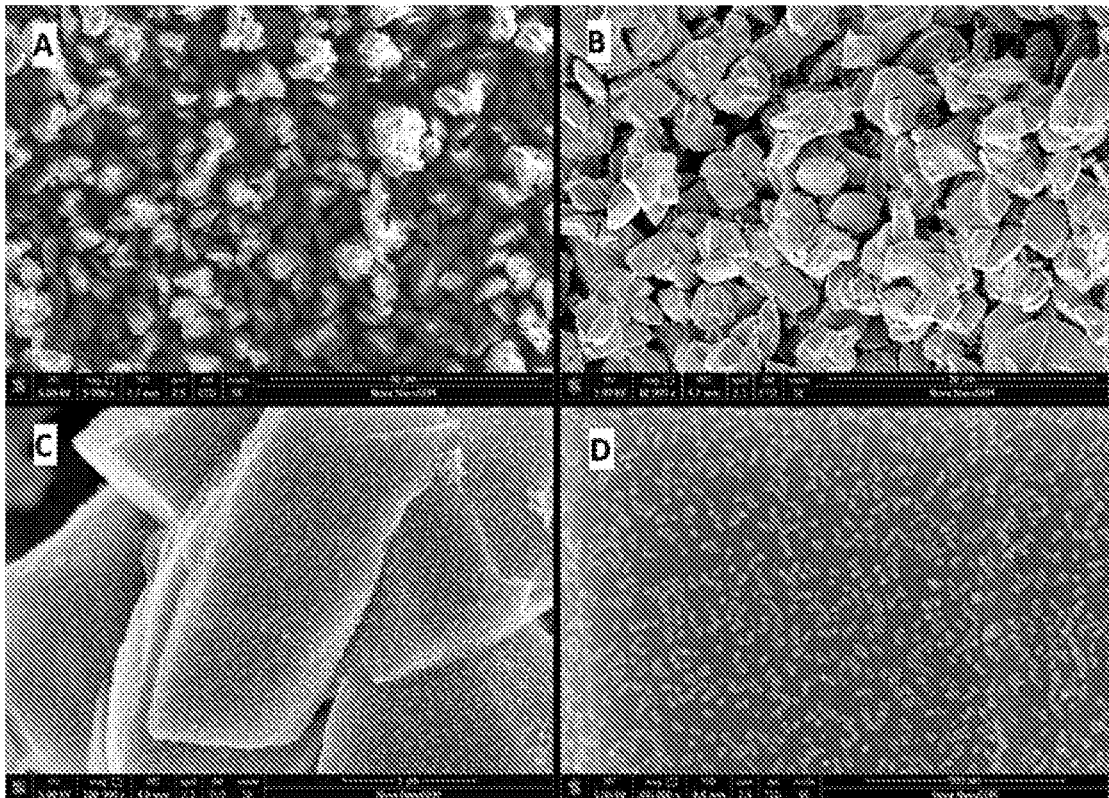
3 výkresy



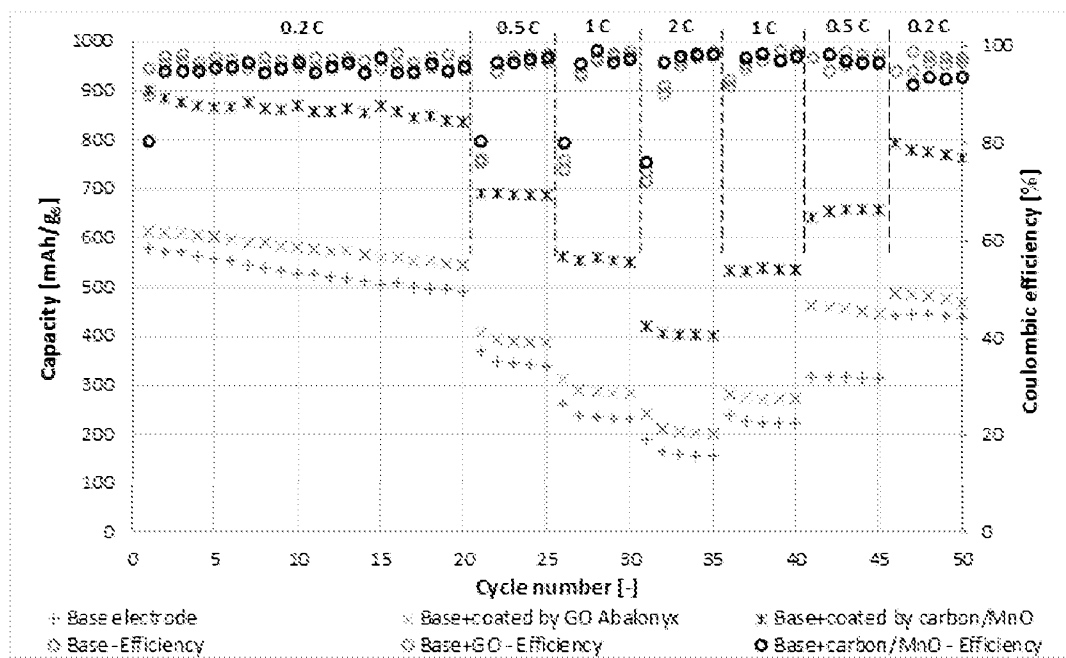
Obr. 1



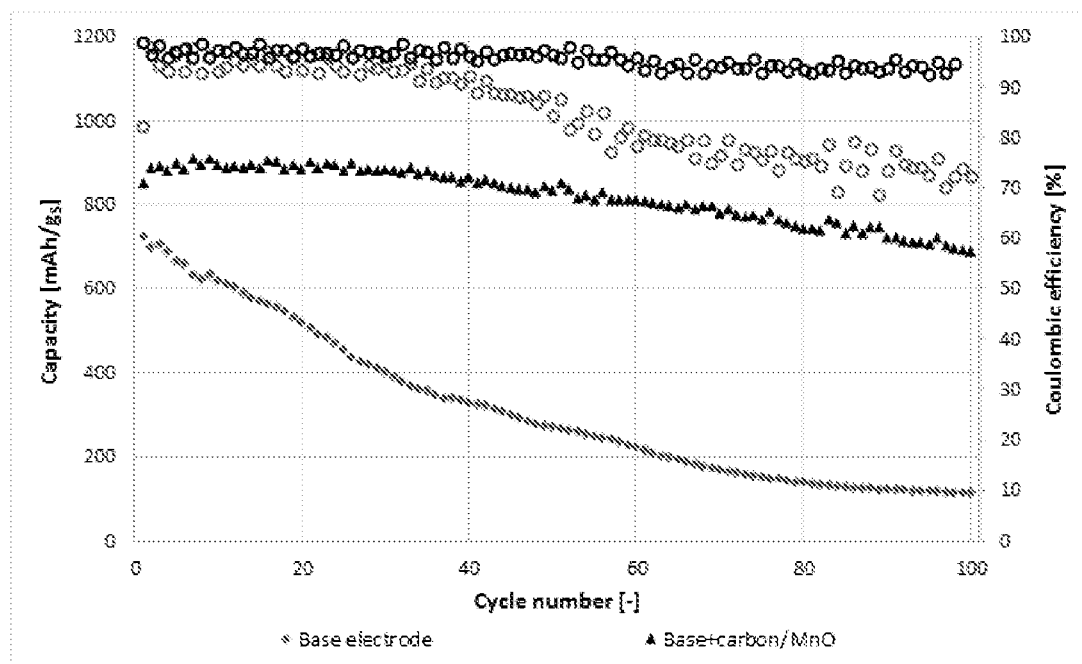
Obr. 2



Obr. 3



Obr. 4



Obr. 5