



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

H01M 4/58 (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01)
H01M 4/62 (2006.01)
H01M 4/04 (2006.01)
H01M 10/0525 (2010.01)
H01M 4/139 (2010.01)
H01M 4/136 (2010.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2012136180/04, 28.01.2011

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
28.01.2011

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
28.01.2010 EP 10151986.6

(43) Дата публикации заявки: 10.03.2014 Бюл. № 7

(45) Опубликовано: 27.05.2015 Бюл. № 15

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: WO 2008067677 A1, 12.06.2008. EP 2075864 A2, 01.07.2009. US 2009061314 A1, 05.03.2009. Di Zhang et al, Effect of milling method and time on the properties and electrochemical performance of LiFePO₄/C composites prepared by ball milling and thermal treatment, Electrochimica Acta, 55 (2010) 2653-2661. RU 2003119145 A, 27.12.2004

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на национальной фазе: 28.08.2012

(86) Заявка РСТ:
EP 2011/051203 (28.01.2011)

(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2011/092283 (04.08.2011)

Адрес для переписки:
109012, Москва, ул. Ильинка, 5/2, ООО
"Союзпатент", О.И.Воль

(72) Автор(ы):

ПАТУ Себастьян (FR),
МАРТИНЭ Себастьян (FR),
ЛОНУА Себастьян (FR),
ГУРГ Ален (BE),
ЖЕРМО Ален (BE),
ВИЛЛЕМС,Изабель (BE)

(73) Патентообладатель(и):

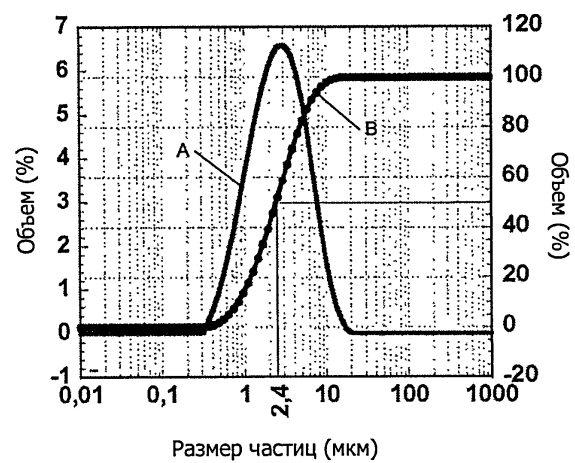
ПРЭЙОН (BE),
КОММИССАРИАТ А Л'ЭНЕРЖИ
АТОМИК (FR)

(54) ЛИТИЕВЫЕ БАТАРЕИ, СОДЕРЖАЩИЕ ЛИТИЙ-НЕСУЩИЙ ФОСФАТ ЖЕЛЕЗА И УГЛЕРОД

(57) Реферат:

Изобретение относится к литий-несущему фосфату железа в форме микрометрических смешанных агрегатов нанометрических частиц, к электроду и элементу, образованным из них, к способу их производства, который характеризуется стадией наноразмола, на которой посредством микроковки образуются микрометрические смешанные агрегаты нанометрических частиц. Также изобретение

относится к электродам и Li-ионному электрохимическому элементу. Использование настоящего изобретения позволяет производить электродные материалы, с которыми можно достигнуть практической плотности энергии больше чем 140 Вт ч/кг в литий-ионном элементе, из которого могут быть сформированы толстые электроды в промышленном масштабе. 6 н. и 20 з.п. ф-лы, 7 ил., 1 табл., 6 пр.



RU 2551849 C2

RU 2551849 C2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

H01M 4/58 (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01)
H01M 4/62 (2006.01)
H01M 4/04 (2006.01)
H01M 10/0525 (2010.01)
H01M 4/139 (2010.01)
H01M 4/136 (2010.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2012136180/04, 28.01.2011**(24) Effective date for property rights:
28.01.2011

Priority:

(30) Convention priority:
28.01.2010 EP 10151986.6(43) Application published: **10.03.2014** Bull. № 7(45) Date of publication: **27.05.2015** Bull. № 15(85) Commencement of national phase: **28.08.2012**(86) PCT application:
EP 2011/051203 (28.01.2011)(87) PCT publication:
WO 2011/092283 (04.08.2011)

Mail address:

**109012, Moskva, ul. Il'inka, 5/2, OOO "Sojuzpatent",
O.I.Vol'**

(72) Inventor(s):

**PATU Sebast'en (FR),
 MARTINEh Sebast'en (FR),
 LONUA Sebast'en (FR),
 GURG Alen (BE),
 ZhERMO Alen (BE),
 VILLEMS,Izabel' (BE)**

(73) Proprietor(s):

**PREhJON (BE),
 KOMMISSARIAT A L'EhNERZhI ATOMIK
 (FR)**

(54) **LITHIUM BATTERIES, CONTAINING LITHIUM-CARRYING IRON PHOSPHATE AND CARBON**

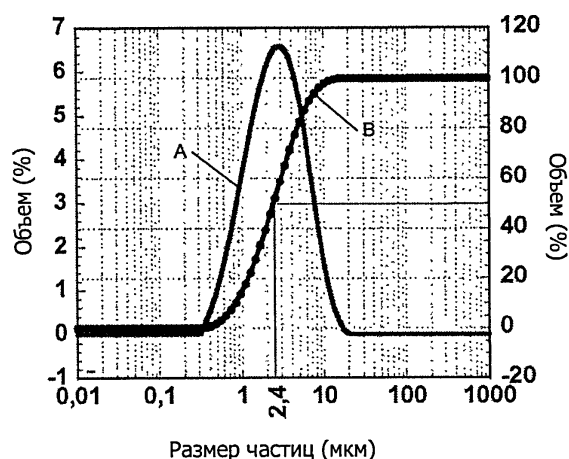
(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to lithium-carrying iron phosphate in the form of micrometric mixed aggregates of nanometric particles, to an electrode and element, formed from them, to a method of their production, characterised by the stage of nano-milling, at which the micrometric mixed aggregates of the nanometric particles are formed by means of micro-forging. The invention also relates to electrodes and a Li-ionic electrochemical element.

EFFECT: application of claimed invention makes it possible to produce electrode materials making it possible to achieve practical energy density, which is higher than 140 W h/kg, in the lithium-ionic element which can be used to form thick electrodes at the industrial scale.

26 cl, 7 dwg, 1 tbl, 6 ex



Изобретение относится к способу производства композиционного электродного материала, включающего литерованный фосфат железа и углерод, к вышеуказанному электродному материалу, а также к литиевой батарее, включающей, по меньшей мере, два электрода, на основе различных активных материалов, один из которых основан на указанном электродном материале, включающем литерованный фосфат железа и электролит, через который катионы Li^+ имеют возможность мигрировать от одного электрода к другому в зависимости от использования.

Литиевые батареи все более и более широко используются как автономные источники энергии, в особенности, в переносной аппаратуре, где они постепенно заменяют никель-кадмиевые (NiCd) и никель-металлгидридные (NiMH) батареи. Это развитие объясняют непрерывным улучшением рабочих характеристик литиевых батарей, таким образом, сообщая им значительно большие плотности энергии, чем плотности энергии, предлагаемые NiCd и NiMH секторами промышленности. Новые поколения литиевых батарей уже разрабатываются для еще более разнообразных приложений (гибридный или полностью электрифицированный автомобиль, запасание энергии от фотовольтаических элементов).

Более конкретно, активными соединениями электродов, используемых в коммерческих батареях, являются, для положительного электрода, слоистые соединения, такие как LiCoO_2 , LiNiO_2 и смешанные соединения $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}, \text{Al})\text{O}_2$ или соединения структуры шпинели с составом, близким к LiMn_2O_4 . Отрицательным электродом является обычно углерод (графит, кокс и др.) или необязательно шпинель $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ или металл, образующий сплав с литием (Sn, Si и др.). Упомянутая теоретическая и практическая удельная емкость соединений положительного электрода составляет приблизительно 275 мАч/г и 140 мАч/г для оксидов слоистой структуры (LiCoO_2 и LiNiO_2) и 148 мАч/г и 120 мАч/г для шпинели LiMn_2O_4 , соответственно. В каждом случае получают рабочее напряжение относительно металлического лития, близкое к 4 вольтам.

Под термином "теоретическая удельная емкость" понимают, в контексте изобретения, удельную емкость, выраженную в мАч/г, рассчитанную по следующей теоретической формуле: число молей теоретически обмененных ионов Li^+ между положительным электродом и отрицательным электродом (то есть число ионов Li^+ , теоретически извлеченных обратимо из активного соединения положительного электрода), умноженное на один Фарадей (96 500 С) разделенный на 3600 секунд и разделенный на молярную массу соединения в г/моль.

Под термином "практическая удельная емкость" понимают в контексте изобретения, фактическую удельную емкость, измеренную в мА ч на грамм соединения.

При появлении литиевых батарей последовательно появились несколько поколений электродных материалов Тараскон и др. Проблемы, стоящие перед перезаряжающимися литиевыми батареями [J.-M. Tarascon и M. Armand, Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries, Nature, 414 (2001) 359-367:]. Понятие вхождения/извлечения лития в/из электродных материалов было распространено несколько лет назад на пространственные структуры, построенные из полианионных объектов типа XO_n^{m-} ($\text{X}=\text{P}, \text{S}, \text{Mo}, \text{W}$ и др.), так, что материалы, например, со структурой типа оливина, дали начало настоящему буму. Например, патент FR2848205 заявил использование литированного фосфата железа, допированного бором, в качестве активного материала положительного электрода, такого как $\text{LiFe}_{0.95}\text{B}_{0.033}\text{PO}_4$.

Чтобы соответствовать новым рынкам гибридного и электрического автомобилей, и фотовольтаической солнечной энергии, например, разработка литий-ионных батарей, обычно на основе пары LiCoO_2 /графит (положительный электрод/отрицательный электрод), должна быть модифицирована. Ограничения по стоимости и по уровню
 5 производства на мощностные рабочие характеристики и безопасность, налагают отказ от, среди прочего, активного соединения положительного электрода, LiCoO_2 (и его производного), используемого до сих пор. В этой перспективе фосфат железа и лития или литированный фосфат железа LiFePO_4 и его производные, со структурой типа
 10 оливина, теперь, по существу, рассматривают как альтернативу LiCoO_2 и другому обычному слоистому материалу и оксидам шпинели в качестве материала положительного электрода для литий-ионных батарей.

В настоящее время существует много способов получения фосфата лития-железа LiFePO_4 , таких, например, как способ, описанный в документе EP 1261050. Этот
 15 документ описывает смесь водного раствора нитрата железа (III) с фосфатом лития в эквимольном количестве. Смесь затем подвергают испарению, чтобы получить однородную смесь предшественников, содержащую Li, Fe и PO_4 в количестве, соответствующем стехиометрии LiFePO_4 . Железо (III) затем восстанавливают в железо (II) во время стадии отжига необязательно с размолом. Соединение LiFePO_4 , полученное
 20 отжигом, находится в форме частиц, размеры которых различаются в зависимости от температуры отжига.

LiFePO_4 затем смешивают с ацетиленовой сажей, и полученный продукт размалывают в лабораторной шаровой мельнице с получением частиц LiFePO_4 , покрытых углеродом.
 25 Практическая удельная емкость полученного порошка составляет 114 мАч/г, и остается очень низкой для скорости зарядки/разрядки C/5.

Существуют также другие способы получения этого катодного материала. Однако сегодня, ни один из этих методов не может использоваться для эффективного по
 стоимости промышленного производства, чтобы производить катодный материал,
 30 имеющий электрохимические рабочие характеристики, которые могут использоваться в требуемых применениях. Фактически, либо способ получения не может быть применим в промышленности, либо полученный материал не обладает требуемыми характеристиками и, конечно, не применим в толстых электродах. Литированный фосфат железа уже использовался в течение нескольких лет в определенных
 35 коммерческих батареях для переносных инструментов. Несмотря на их ценные качества, эти фосфаты железа еще не позволяют достичь высокой плотности энергии. Объявленные рабочие характеристики указывают на 100-120 Вт ч/кг в масштабе литий-ионного элемента (то есть батареи, в которой литиевый ион катода обратимо обменивается между катодом и анодом, посредством использования электролита,
 40 включающего литиевую соль) (положительный электрод на основе LiFePO_4 , и отрицательный электрод на основе углерода), против 160-180 Вт ч/кг для обычного элемента (то есть единая батарея с литий-кобальт оксид/углерод).

Следовательно, существует потребность в производстве композиционного
 45 электродного материала из литированного фосфата железа и углерода, с которым можно достигнуть практической плотности энергии больше чем 140 Вт ч/кг в литий-ионном элементе, из которого могут быть сформированы толстые электроды, и это осуществляют в промышленном масштабе в отличие от производственных методов в лабораторном масштабе.

Настоящее изобретение, следовательно, относится к способу производства композиционного электродного материала на основе литированного фосфата железа и углерода, включающего стадии:

образование смеси предшественников, содержащей, по меньшей мере, фосфат лития, фосфат железа (II) и материал, содержащий углерод, в инертной атмосфере,

размол указанной полученной смеси предшественников и

прокаливание указанной размолотой смеси, во время которого происходит пиролиз материала, содержащего углерод, и образование кристаллов литированного фосфата железа.

Аналогичный способ производства, например, известен из документа EP 1 195 827. Этот документ описывает добавление углерода, например, сажи или графита, на любой стадии перед прокаливанием, а стадию прессования выполняют между размолом и прокаливанием.

Далее, этот документ описывает, что время размола составляет приблизительно 10 часов, в зависимости от различных произведенных катодных материалов. Однако при таком времени размола невозможно промышленно производить материал электрода, но это вполне может быть сделано в лабораторном масштабе, в особенности, с учетом представления существующей экономической ситуации, требующей снижать потребление энергии и выброс загрязнений. Следовательно, существует потребность в разработке способа производства материала электрода, который является менее энергозатратным и, поэтому, применимым в промышленности, давая возможность достижения удовлетворительных электрохимических рабочих характеристик, таких как характеристики композиционного электродного материала на основе литированного фосфата железа и углерода, с которым можно достигнуть практической плотности энергии больше чем 140 Вт ч/кг в литий-ионных элементах.

Другим документом, который раскрывает вышеупомянутые стадии, является документ W02009/117871. Этот документ описывает стадию спекания предшественников на основе лития, железа, фосфата и углерода и затем смешивание материала, содержащего углерод, с первым продуктом спекания. Затем вторую стадию спекания выполняют при второй температуре смеси, чтобы получить требуемый материал. Таким образом, углерод, который может действовать как восстановитель во время первого спекания, равномерно распределяется среди химических предшественников перед первым спеканием. Второе добавление углерода дает возможность создать покрытие поверхности и, тем самым, сформировать кристаллы литированного фосфата железа. Это углеродистое покрытие обеспечивает проводящую поверхность и способствует ограничению размера кристаллов литированного фосфата железа и поддерживает требуемую однородность размера кристалла. Этот документ, далее, описывает, что между стадиями спекания, предпочтительно выполнять стадии размола и путем осуществления различных возможных операций размола от ручного размола до шаровой мельницы и в частотах вращения 30-400 об/мин. В примерах, выполняют стадию размола предшественников, в которой обычную шаровую мельницу используют в течение приблизительно 10-12 часов, чтобы получить размер частиц от 1 до 3 мкм.

Этот тип размола, как упомянуто выше, не пригоден для производства в промышленном масштабе материала катода, имеющего плотность энергии больше чем 140 Вт ч/кг, что имеет место при производстве толстых электродов.

Другим документом является документ EP 1193783, который описывает литированный фосфат железа, имеющий размер частиц меньше чем 3,1 мкм, с целью получения удельной поверхности БЭТ, которая больше чем 10,3 м²/г. Согласно описанию этого документа,

это позволяет улучшить площадь поверхности соприкосновения между произведенным материалом катода и электропроводящим материалом, чтобы улучшить электронную электропроводность фактического катодного материала. К сожалению, согласно этому документу производство литированного фосфата железа выполняют в лабораторном масштабе, и продукт был испытан только в батарее таблеточного типа.

Следовательно, все еще существует потребность в производстве литированного фосфата железа в промышленном масштабе, который может обеспечить плотность энергии больше чем 140 Вт ч/кг даже в форме толстых электродов.

Чтобы решить эту задачу и, следовательно, получить композиционный материал электрода литированного фосфата железа и углерода, с которым может быть получена плотность энергии больше чем 140 Вт ч/кг, который может быть произведен в промышленном масштабе, то есть создать способ производства, который позволяет достичь определенной эффективности по стоимости и который предпочтительно является непрерывным, необходимо оптимизировать способ производства композиционного материала, чтобы быть в состоянии оптимизировать стадии производства электродов и электрохимических элементов.

В конце способа производства уместно получить композиционный материал электрода, физико-химические характеристики которого позволят профилировать электроды, в частности, толстые электроды.

Действительно, как упомянуто выше, в дополнение к экономической выгоды и, следовательно, к возможности промышленного выполнения, способ по изобретению должен дать возможность создания толстых электродов, имеющих высокую

поверхностную емкость (в мАч/см²). Например, поверхностная емкость от 0,5 до 1 мАч/см² может быть выведена из примеров, описанных в патенте EP 1195827, который является недостаточным для производства на его основе композиционного электродного материала, литий-ионного элемента с высокой плотностью энергии. Этот элемент определяет внутренние рабочие характеристики батареи; в особенности, плотность энергии. В отличие от LiCoC₂, соединение LiFePO₄ является, например, обычно не

пригодным для изготовления таких электродов. Литированный фосфат железа или LiFePO₄ обычно означает любое соединение на основе литированного фосфата железа, либо одного, либо в смеси, или, дополнительно, частично замещенного, такого как допированные литированные фосфаты железа. Примером, в контексте изобретения, такого допированного литированного фосфата железа является литированный фосфат железа, допированный бором.

Следовательно, существует потребность в получении композиционного электродного материала, из которого могут быть сделаны толстые электроды, имеющие высокую поверхностную емкость, чтобы создать электрохимический элемент с высокой практической плотностью энергии и способ производства которого выполним в промышленности.

С этой целью, способ по изобретению характеризуется тем, что указанный размол является промышленным высокоэнергетическим наноразмол в течение заранее определенного времени, достаточного для того, чтобы придать достаточную механическую энергию активации смеси предшественников, чтобы получить микрометрические смешанные агрегаты нанометрических частиц.

Термины "высокоэнергетический шаровой наноразмол", "механосинтез", "механохимическая активация или синтез", "наноразмол", "нанопропитка" или далее "механическое легирование", которые могут использоваться в настоящем описании

взаимозаменяемо, означают любой способ, в котором перемешивание среды размола (обычно шариков) производит сильное воздействие не только приводящее к механическому растрескиванию зерен порошка в нанометрическом масштабе (получение нанометрических частиц), но также и к их повторному соединению на уровне атомов по механизму микроковки или диффузионной сварки (образование микрометрических смешанных агрегатов нанометрических частиц). Следовательно, наноразмол по изобретению должен быть выполнен так, чтобы это был действительно высокоэнергетический наноразмол, то есть размол, не приводящий к забиванию так, что наноразмол передает энергию, приданную шарикам, материалу, подлежащему размолу, а не так, что воздействия будут неэффективными из-за забивки.

Далее, согласно изобретению, наноразмол является стадией промышленного наноразмола, которой катодный материал по изобретению может быть произведен в промышленном масштабе малозатратным способом, то есть дающий возможность производить материал с производительностью больше чем 1 кг/час, и предпочтительно, по меньшей мере, 3 кг/час, или даже, по меньшей мере, 5 кг/час, или даже, по меньшей мере, 10 кг/час и наиболее предпочтительно, по меньшей мере, 15 кг/час.

Во время высокоэнергетического размола на шаровой мельнице, размол, следовательно, придает порошку большую энергию за единицу времени, которая может быть оценена как больше чем 125 кДж/ч, предпочтительно больше чем 150 кДж/ч, более предпочтительно больше чем 175 кДж/ч, более конкретно приблизительно 200 кДж/ч, на кг порошка, подлежащего помолу, чтобы достигнуть образования микрометрических смешанных агрегатов нанометрических частиц, обычно меньше чем за два часа, поддерживая удельную емкость материала больше чем 150 мАч/г в конце процесса.

Среднее время размола смеси предшественников по изобретению, поэтому, зависит от относительной скорости шариков и от количества материала. В отсутствие забивки, если рассматривают максимальную относительную скорость шариков 8 м/с, нужно будет принимать в расчет приблизительно 30 минут размола, максимальная относительная скорость, близкая к 6 м/с будет требовать времени размола приблизительно 45 минут, в то время как относительная скорость шариков от приблизительно 11 м/с до 14 м/с будет требовать времени размола от 10 до 20 минут. Время размола, упомянутое здесь, является только временем, необходимым для того, чтобы получить механохимическую активацию, вне которой доля энергии, потребляемая размолом, не обеспечивает дополнительной характеристики размолотому продукту.

Конечно, возможно осуществление размола в течение более длительного времени, выходящего за упомянутые выше значения, при условии, что оптимальная энергия не является решающим фактором. В определенных случаях относительная скорость шариков составляет от 2 до 3 м/с в течение 2-4 часов, что также было бы приемлемым компромиссом для затраты энергии на этой стадии наноразмола, при условии, что энергия, поставляемая в единицу времени материалу, подлежащему размолу, является достаточной, чтобы размол мог быть описан, как высокоэнергетический размол, и для того, чтобы, таким образом, придать порошку достаточную энергию для разделения его на наночастицы и объединения их в микрометрические агрегаты.

Время, достаточное для получения требуемых условий размола, то есть микрометрических смешанных агрегатов нанометрических частиц, следовательно, называют в контексте изобретения "предварительно определенным временем размола, достаточным для придания смеси предшественников достаточной механической энергии активации, чтобы получить микрометрические смешанные агрегаты нанометрических частиц". Это предварительно определенное время, следовательно, зависит от типа

мельницы (максимальная скорость шариков, геометрия мельницы, эффективность переноса энергии материалу, используемая среда размолла, и т.д.). В любом случае, время размолла будет обычно составлять от 5 минут до 5 часов в зависимости от используемых мельниц.

5 Высокоэнергетический промышленный наноразмол по изобретению, следовательно, выполняют в высокоэнергетической мельнице, выбранной из группы шаровых мельниц ATR или PULVIS, механоплавильных мельниц NOBILTA или AMS, продаваемых Hosokawa Alpine, мельниц Attritor, продаваемых Union Process, мельниц LME или LMZ, продаваемых Netzsch и, мельниц Simoloyer® продаваемых Zoz GmbH.

10 Термин "относительная скорость шариков" означает в контексте изобретения, линейную скорость шариков относительно системы отсчета, связанную с камерой размолла, причем последняя может быть закреплена или перемещаться в зависимости от типа мельницы.

Термин "микрометрические смешанные агрегаты нанометрических частиц" означает
15 в контексте агрегаты по изобретению, для которых средний размер (D50), измеренный лазерным измерением зернистости в метаноле, составляет от 0,5 до 60 мкм, предпочтительно от 1 до 45 мкм и больше, предпочтительно от 2 до 15 мкм, химический состав которых в масштабе агрегата идентичен от одного агрегата к другому, и составляет ансамбль частиц нанометрических размеров из всех порошков смеси
20 предшественников, подлежащих размолу, когда термины используют для описания морфологии продукта перед стадией прокаливания, или составляет ансамбль частиц нанометрических размеров композиционного материала электрода, когда термины используют для описания морфологии продукта после стадии прокаливания.

Термин "нанометрическая частица" означает, в контексте изобретения, частицы, для
25 которых максимальный размер, измеренный микроскопией пропускания, составляет меньше чем 50 нм.

Такой размол, например, получают устройством, описанным в патенте US 5464163. Таким образом, размол дает энергию размолла вследствие столкновения частиц и дает
30 возможность получения более тонких нанометрических частиц и значительно быстрее, чем в обычных стадиях размолла. Эти столкновения также позволяют наночастицам соединяться вместе с получением агрегатов, размер которых зависит от статистического равновесия между частотой расщепляющих столкновений и частотой соединяющих столкновений.

Таким образом, агрегатами являются порошковые структуры особенно оптимально
35 размолотые, для того чтобы получить предварительную форму, которая позволит на последующей стадии производить более толстые электроды, чем электроды уровня техники. Таким образом, так как оба фактора (истинная плотность порошка и толщина) достигают оптимальных значений, емкость площади поверхности, которая зависит линейно от их произведения, является также оптимальной и в любом случае значительно
40 выше, описанной в уровне техники.

Действительно, емкость площади поверхности (которая является результатом
произведения удельной емкости в мАч/г на объемную плотностью в г/см³ и толщину электрода в см) считают удовлетворительной, когда и объемная плотность в г/см³ и
45 толщина электрода достигают оптимальных значений. Поверхностную емкость будет рассматриваться как удовлетворительная, когда она будет больше чем 2 мАч/см², предпочтительно больше чем 3 мАч/см².

Эти агрегированные микрометрические зерна нанометрических частиц, следовательно,

дают возможность получения более высоких плотностей композиционного материала по изобретению поэтому, позволяют достигнуть лучших характеристик как электрода, так и элемента, и далее производить их менее энергозатратным способом, который требует уменьшенного времени размол (например, от 10 часов до меньше чем 4 часа, предпочтительно меньше чем 2 часа), так как энергетический выход для мельницы, допускающей наноразмол, больше, чем выход обычных мельниц, которые не допускают наноразмол при нормальных условиях использования (приемлемое время размол, затраты энергии).

Энергетический выход стадии наноразмола может зависеть от геометрии мельницы, от размера шариков, от материала шариков, от среды размол, от максимальной относительной скорости среды размол. Например, если принимают во внимание параметр "максимальная относительная скорость среды размол", это является преимущественным, если эта высокая "относительная скорость" позволяет создать генерацию воздействий достаточной энергии, чтобы избежать образования отложений (забивки) на элементах среды размол (стенки камеры размол, шарики и, в случае необходимости перемешивания, консоли или лопасти). Образование таких отложений значительно снижает эффективность размол по следующим причинам:

- так как количество свободного порошка уменьшается, число столкновений шарик/шарик или шарик/стенка без зерен порошка увеличивается, что увеличивает долю рассеивания тепла, генерируемого столкновениями;

- порошки, захваченные такими отложениями, получают меньше механической энергии, чем порошки, остающиеся свободными, так как отложения могут рассеивать часть энергии столкновения (затухание или передача субстрату);

- порошки, захваченные такими отложениями, сложно регенерировать, и это обычно требует ручного вмешательства, которое значительно снижает полезное время использования мельницы, или неисправности ограничивают количество регенерируемого порошка.

Если стадию наноразмола комбинируют с другими методиками, позволяющими удалять забивки мельницы, в этом случае, например, использование высокоэнергетической мельницы наноразмола при более низких максимальных относительных скоростях среды размол, таких как от 2 до 4 м/с, является возможным, при условии, что энергия, приданная порошку во время стадии размол, является достаточной для обеспечения расщепляющих столкновений и соединяющих столкновений, чтобы получить микрометрические смешанные агрегаты нанометрических частиц катодного материала, все это за время размол, используемое в промышленности.

В предпочтительном варианте осуществления способа по изобретению, указанную стадию размол выполняют в течение меньше чем полтора часа, и предпочтительно в течение приблизительно 15 минут, что позволяет достичь дальнейшего улучшения в экологичности и снижения энергозатрат способа по изобретению.

В определенных вариантах осуществления изобретения микрометрические зерна нанометрических частиц имеют средний размер (D50), измеренный лазерным измерением зернистости в метаноле, от 30 до 60 мкм. В этом случае, после прокаливании продукта дополнительную стадию обычного размол выполняют так, чтобы разбить агломераты микрометрических зерен нанометрических частиц. Эти агломераты образуют материал, который не трудно размалывать, простой размол, такой как размол путем столкновений в сочетании с классификацией является достаточным.

Преимущественно, указанная стадия прокаливании имеет продолжительность меньше чем 2 часа, предпочтительно меньше чем 1 час и более предпочтительно меньше чем

полчаса.

Из этого следует, что в дополнение к, по существу, укороченной стадии размола, которая более эффективна по стоимости и с точки зрения энергетического выхода, эффект, полученный в результате более мелких зерен электродного материала перед прокаливанием также позволяет значительно снижать продолжительность стадии прокаливания, приводящей, таким образом, к менее энергозатратному способу производства. Для практических целей, следует упомянуть, что многие способы прокаливания имеют продолжительность, по существу, равную интервалу времени между 5 и 10 часами.

В предпочтительном варианте осуществления способа по изобретению, указанная смесь предшественников также содержит источник бора, такой как фосфат бора, карбид бора или их смесь, и указанный композиционный материал литированного фосфата железа и углерода является композиционным материалом допированного бором литированного фосфата железа и углерода.

В этом случае, формула полученного продукта предпочтительно имеет вид $\text{LiFe}_{\beta}\text{B}_{\gamma}\text{PO}_4/\text{C}$, где $0 < \gamma/\beta \leq 0,1$ и $\gamma + \beta < 1$.

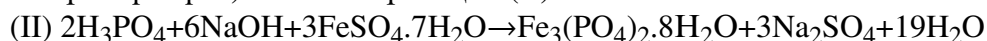
Бор затем вводят в кристаллическую структуру LiFePO_4 с заменой части атомов железа, генерируя таким образом несколько катионных пустот в пределах материала ($\gamma + \beta < 1$). Эта структурная модификация LiFePO_4 приводит к замечательному улучшению электропроводности материала.

В предпочтительном варианте осуществления по изобретению способ включает перед образованием указанной смеси предшественников, стадии синтеза фосфата лития нейтрализацией гидроксида лития фосфорной кислотой в водной среде и при комнатной температуре, согласно реакции (I).



Например, и предпочтительно, гидроксид лития получают растворением гидроксида лития в воде, в то время как фосфорную кислоту постепенно добавляют с контролируемой скоростью при перемешивании. Полученный фосфат лития затем декантируют, отфильтровывают, промывают и, наконец, высушивают.

Например, в способе по изобретению, указанный фосфат железа(II) синтезируют при комнатной температуре реакцией в водной среде сульфата железа(II) с DSP (динатрий фосфат) согласно реакции (II).



Следует заметить, что динатрий фосфат, например, получают *in situ* частичной нейтрализацией фосфорной кислоты соответствующим количеством гидроксида натрия и водный раствор сульфата железа(II) добавляют с контролируемой скоростью при перемешивании. Предпочтительно, pH непрерывно регулируют добавлением гидроксида натрия. В варианте по изобретению гидроксид натрия заменяют другим обычным основанием. Более предпочтительно, среду реакции поддерживают при перемешивании после добавления реагентов. Таким образом, полученный осадок фосфата железа(II) декантируют, отфильтровывают, промывают и высушивают в вакууме, и температуру продукта поддерживают ниже 60°C.

Особенно предпочтительный способ по изобретению включает дегазацию воды продувкой аргона и инертзацию используемого оборудования, чтобы избежать окисления железа(II) в железо(III). Например, реакционный сосуд, сухой фильтр для сушки образованного осадка также размещают под инертной атмосферой с аргоном или необязательно азотом, или далее необязательно с диоксидом углерода.

Предпочтительно, размол также выполняют в инертной атмосфере (аргон, CO_2 или азот) или под статическим вакуумом (меньше чем 0,1 мбар), чтобы сохранить фосфат железа, в основном, в восстановленном состоянии ($\% \text{Fe(II)} > \% \text{Fe(III)}$), ограничивая его окисление, которое промотируется теплотой, выделяемой во время операции размола (тепловое рассеяние столкновений, реабсорбция испаренной воды из предшественников и др.) присутствием пара от испарения воды, содержавшейся в предшественниках. Сохраняя фосфат железа, в основном, в восстановленном состоянии в конце размола, возможно ограничить количество предшественника углерода, который будет потребляться как восстановитель во время прокаливания и, следовательно, ограничить количество предшественника углерода, подлежащего добавлению к смеси, подлежащей размолу, и избежать, в случае недостаточного количества предшественника углерода, получения примесей в конечном композиционном материале, что имело бы негативные последствия для электрохимических характеристик композиционного материала.

Преимущественно, в способе по изобретению, прокаливание выполняют под инертной атмосферой аргона, чтобы избежать максимально возможной степени окисления фосфата железа(II) в начале прокаливания и дать возможность получить восстанавливающие условия во время термического разложения предшественника углерода (выделение CO и H_2). Прокаливание имеет место преимущественно при температуре от 550°C до 800°C и преимущественно при приблизительно 600°C в течение 10-20 минут и предпочтительно в течение 15 минут. В любом случае, температура прокаливания должна быть меньше, чем температура плавления одного из предшественников.

Предпочтительно, указанным материалом, содержащим углерод, является целлюлоза, с которой возможно, из-за природы источника углерода, добавленного во время синтеза, ограничить рост кристаллов зерен $\text{LiFe}_\beta\text{B}_\gamma\text{PO}_4$ и придать некоторую пористость материалу. Действительно, разложение целлюлозы во время стадии прокаливания, предпочтительно очень короткой, позволяет углероду распределяться очень однородно в полученном таким образом композиционном электродном материале и улучшает, таким образом, удельную, электропроводность и, следовательно, электрохимические характеристики композиционного материала по изобретению.

Другие варианты осуществления способа по изобретению упомянуты в приложенной формуле изобретения.

Настоящее изобретение также относится к электродному материалу, имеющему следующую формулу $\text{Li}_\alpha\text{Fe}_\beta\text{B}_\gamma\text{PO}_4/\text{C}$, в которой $0,85 \leq \alpha \leq 1,08$, $0 \leq \gamma/\beta \leq 0,1$ и $\gamma + \beta \leq 1$. Этот электродный материал характеризуется тем, что он формируется как микрометрические смешанные агрегаты нанометрических частиц, причем указанные нанометрические частицы, имеющие максимальный размер, как измерено микроскопией пропускания меньше чем 50 нм, а указанные микрометрические смешанные агрегаты имеют средний размер (D_{50}), измеренный лазерным измерением зернистости в метаноле, от 0,5 до 60 мкм, предпочтительно от 1 до 45 мкм, более предпочтительно от 2 до 15 мкм, более предпочтительно от 3 до 8 мкм.

Эта характеристика электродного материала по изобретению, например, полученного способом, упомянутым выше, дает возможность получения электродов, которые могут быть использованы в промышленности, так как они могут быть произведены эффективным по стоимости способом. Далее, способ позволяет формировать толстые или тонкие электроды, которые имеют оптимальные физико-химические характеристики, в особенности, практическую удельную емкость, причем этому материалу предназначено

блестящее будущее. Более конкретно, электродный материал по изобретению дает возможность обеспечить практическую удельную емкость электрода от 150 до 170 мАч/г, предпочтительно от 155 до 170 мАч/г и, обычно, от 155 до 165 мАч/г, для

поверхностной емкости меньше чем 2 мАч/см² и обеспечить практическую удельную емкость электрода больше чем 150 мАч/г для поверхностной емкости от 2 до 4 мАч/см².

С настоящим изобретением, следовательно, возможно получить промышленным способом композиционный электродный материал, который может придать электроду, сформированному из этого материала, высокую поверхностную емкость, с морфологией, полученной высокоэнергетическим размолом, в особенности формированием микрометрических агрегатов нанометрических частиц. Действительно, как упомянуто ранее, чтобы получить высокую поверхностную емкость электрода, которая является пропорциональной толщине электрода, важно, чтобы это значение имело тенденцию к максимуму, который имеет место преимущественно при размолу по изобретению, который является менее энергозатратным, чем обычные способы размолу.

Действительно, неожиданно было обнаружено, что стадия размолу по изобретению, особенно короткой продолжительности (комбинированная со стадией прокаливания, необязательно, также очень короткой продолжительности) дает возможность получения высокой практической удельной емкости за счет микрометрической структуры смешанных агрегатов нанометрических частиц, полученных 'способом с пониженными издержками производства, не загрязняющим и не энергозатратным.

Преимущественно, электродный материал по изобретению имеет следующую формулу $\text{LiFe}_\beta\text{B}_\gamma\text{PO}_4/\text{C}$, в которой $\gamma+\beta<1$, в особенности $\text{LiFe}_{0.95}\text{B}_{0.033}\text{PO}_4/\text{C}$. Таким образом, бор внедряют в кристаллическую структуру LiFePO_4 путем замены части атомов железа, генерируя несколько катионных пустот в пределах материала ($\gamma+\beta<1$). Эта структурная модификация LiFePO_4 привела к замечательному улучшению электропроводности материала.

Электродный материал по изобретению имеет плотность приблизительно 3,6 г/см³, измеренную рентгенодиффракционным анализом, и плотность, измеренную гелиевой пикнометрией, приблизительно 3,4 г/см³.

В предпочтительном варианте осуществления электродного материала по изобретению остаточное содержание углерода составляет от 1 до 3 вес.%, в расчете на общий вес электродного материала.

С помощью настоящего изобретения, следовательно, можно получить электродный материал, имеющий пониженное содержание углерода, с особенно полезными электрохимическими характеристиками, подобными характеристикам, полученным, например, в уровне техники, для электродов с более высоким содержанием углерода, среди прочего, из-за использования пониженного времени прокаливания, которое обязательно требует использования углерода в качестве более слабого ингибитора роста кристаллов.

Действительно, углерод используется для двух целей при прокаливании. Во-первых, он используется в качестве ингибитора роста кристаллов, и, во-вторых, он позволяет улучшать удельную емкость электродного материала. Снижением времени прокаливания снижают содержание углерода, требуемое для достижения нужной удельной емкости, и, следовательно, можно получать большее количество активного материала по сравнению со способами, где содержание углерода является более высоким.

Следовательно, без снижения содержания активного материала, улучшают электропроводность.

Далее, снижением содержания углерода до 1-3 вес.%, в расчете на общий вес электродного материала, зерна с кристаллической структурой $\text{LiFe}_3\text{B}_7\text{PO}_4$ дискретно покрывают углеродом, а часть углерода может также быть диспергирована в пределах главного порошка.

Электродный материал по изобретению в конечном состоянии (после размола и прокаливания) имеет насыпную плотность от 0,8 до 1,5 г/см³ и предпочтительно приблизительно 1,1 г/см³.

Термин "насыпная плотность" в контексте настоящего изобретения, означает кажущуюся плотность порошка, измеренную согласно стандартам Американского общества по испытанию материалов ASTM B527 и D4164.

Преимущественно, электродный материал по изобретению имеет удельную площадь поверхности согласно методу БЭТ от 12 до 24 м²/г, предпочтительно от 16 до 22 м²/г, в особенности от 18 до 20 м²/г.

Предпочтительно, электродный материал по изобретению имеет средний размер (D50) агрегатов, измеренных лазерным измерением зернистости в метаноле, от 3 до 8 мкм.

Другие варианты осуществления электродного материала описаны в приложенной формуле изобретения.

Изобретение также относится к электроду из композиционного материала литерованный фосфат железа и углерод, имеющему поверхностную емкость меньше чем 2 мАч/см², практическую удельную емкость больше чем 150 мАч/г, предпочтительно больше чем 155 мАч/г и меньше чем 170 мАч/г.

Изобретение также относится к электроду из композиционного материала литерованный фосфат железа и углерод, имеющему поверхностную емкость от 2 до 4 мАч/см², и предпочтительно порядка 3 мАч/см², практическую удельную емкость больше чем 150 мАч/г и меньше чем 170 мАч/г.

Следует заметить, что электрод имеет особенно высокую поверхностную емкость, независимо от того, является ли он тонким электродом (имеющем поверхностную емкость меньше чем 2 мАч/см²) или толстым электродом (имеющем поверхностную емкость от 2 до 4 мАч/см²), в частности, из-за высокой плотности композиционного порошка, полученного в конце размола и микрометрических смешанных агрегатов нанометрических частиц, также полученных в конце размола, с которыми может быть достигнута высокая толщина электрода. Учитывая, что удельная емкость является функцией произведения плотности порошка и толщины электродов, очевидно, что, получением максимальных значений для обоих из этих величин, можно получить оптимальную удельную поверхностную емкость для электрода по изобретению.

В другом варианте осуществления электрод дополнительно включает одну или несколько электропроводящих добавок и один или несколько органических связующих компонентов.

Предпочтительно, указанные одну или несколько электропроводящих добавок выбирают из группы, состоящей из углеродных волокон, сажи, углеродных нанотрубок или подобных материалов.

Предпочтительно, указанный электродный материал присутствует в количестве от

80 до 92 вес.%, в расчете на общий вес электрода.

Преимущественно, указанные одна или несколько электропроводящих добавок присутствуют в количестве от 4 до 14 вес.%, в расчете на общий вес электрода, для того чтобы гарантировать компромисс между удельной электропроводностью (чтобы

5 гарантировать электронную перколяцию) и плотностью электрода: присутствие углерода снижает плотность, но промотирует получение хорошей практической емкости через улучшение удельной электропроводности. В преимущественном варианте осуществления указанные один или несколько органических связующих компонентов присутствуют в количестве от 4 до 10 вес.%, в расчете на общий вес электрода.

10 Предпочтительно, пористость электрода составляет от 15 до 25%.

Другие варианты конструкции электрода по изобретению приведены в приложенной формуле изобретения.

Настоящее изобретение также относится к литий-ионному электрохимическому элементу, включающему электрод по изобретению, а также, необязательно,

15 отрицательный угольный электрод и Li^+ -ион-проводящий электролит.

Электрохимический элемент по изобретению преимущественно имеет плотность энергии от 160 до 180 Вт ч/кг.

Другие варианты осуществления конструкции электрохимического элемента по изобретению указаны в приложенной формуле изобретения.

20 Другие особенности, детали и преимущества изобретения станут очевидными из описания, следующего далее с ссылкой на приложенные чертежи и примеры, и приведены не в качестве ограничения.

Фиг.1 является графиком, показывающим диаграмму дифракции рентгеновских лучей ($\lambda_{\text{CuK}\alpha}$) порошком $\text{LiFe}_{0.95}\text{B}_{0.033}\text{PO}_4/\text{C}$, содержащим 2,5 вес.% углерода, по изобретению (А). Вертикальные символы (В) соответствуют Брэгговским положениям, вычисленным для пространственной группы Pnma , и для параметров кристаллической решетки $a=10,326(3)\text{\AA}$, $b=6,006(2)\text{\AA}$ и $c=4,695(2)\text{\AA}$. Кривые (D) и (C) соответствуют модельным диаграммам и разности между экспериментальными и модельными

25 диаграммами, соответственно.

Фиг.2 является графиком, показывающим распределение по размерам зерен порошка $\text{LiFe}_{0.95}\text{B}_{0.033}\text{PO}_4/\text{C}$, содержащего 2,5 вес.% углерода по изобретению. Анализ зернистости был выполнен лазерной дифракцией. Кривая (А) представляет объемную долю для каждого соответствующего интервала зернистости. Кривая (В) представляет

30 накопленную объемную долю, и читается слева направо.

Фиг.3 показывает микрофотографии порошка $\text{LiFe}_{0.95}\text{B}_{0.033}\text{PO}_4/\text{C}$, содержащего 2,5 вес.% углерода по изобретению, полученному сканирующей электронной микроскопией (SEM) в режиме рассеянных назад электронов.

Фиг.4 является графиком, показывающим кривую заряд/ разряд в гальваностатическом режиме (условие разряда: C/5; 20°C) порошка $\text{LiFe}_{0.95}\text{B}_{0.033}\text{PO}_4/\text{C}$, содержащего 2,5 вес.% углерода по изобретению. Теоретическая емкость пары $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$ составляет 170 мАч/г. Углерод, присутствующий в композите LiFePO_4/C , понижает это значение на несколько миллиампер-часов на грамм.

Фиг.5 показывает зависящее от времени изменение удельной емкости порошка $\text{LiFe}_{0.95}\text{B}_{0.033}\text{PO}_4/\text{C}$, содержащего 2,5 вес.% углерода по изобретению, в зависимости от наложенных условий скорости циклинга.

Фиг.6 показывает зависящее от времени изменение удельной емкости порошка $\text{LiFe}_{0.985}\text{B}_{0.015}\text{PO}_4/\text{C}$, содержащего 2,5 вес.% углерода по изобретению, в зависимости

от наложенных условий скорости циклирования.

Фиг.7 показывает зависящее от времени изменение удельной емкости порошка $\text{LiFe}_{0.985}\text{V}_{0.010}\text{PO}_4/\text{C}$, содержащего 2,5 вес.% углерода, полученного по другому варианту способа по изобретению, в зависимости от наложенных условий скорости циклирования.

На этих фигурах идентичные или подобные элементы имеют одни и те же ссылочные номера.

Как упомянуто выше, существующее изобретение относится к способу синтеза оптимизированного композита LiFePO_4/C , позволяющему получать толстые электроды, и затем производить литий-ионные батареи с плотностью энергии больше чем 140 Вт ч/кг (140-180 Вт ч/кг).

Для получения порошка композитного материала LiFePO_4/C предусмотрены три главных стадии. Этот порошок содержит, по меньшей мере, 96 масс.% LiFePO_4 и меньше чем 3 масс.% углерода. Углерод предпочтительно получают термическим разложением целлюлозы. Ниже указаны три главные стадии, приводящие к композиту LiFePO_4/C :

1) синтез в водном растворе предшественника $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} (n \sim 8)$,

2) механохимическая активация (наноразмол или наноструктурирование), позволяющая гомогенно смешивать предшественник $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} (n \sim 8)$ с Li_3PO_4 и целлюлозой, высокоэнергетическим размолем на шаровой мельнице в течение времени, достаточного чтобы обеспечить смесь предшественников достаточной механической энергией активации, для получения, например, микрометрических смешанных агрегатов нанометрических частиц,

3) быстрая термическая обработка под контролируемой (инертной) атмосферой.

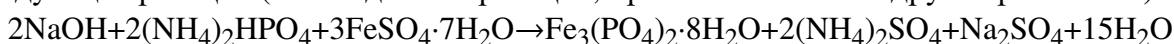
Теоретическая емкость литированного фосфата железа LiFePO_4 составляет 170 мАч/г. Рабочее напряжение системы $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$ (3,45 V относительно Li^+/Li) и плотность

(3,5 кг/л) ниже, чем для $\text{LiCoO}_2/\text{Li}_{0.45}\text{CoO}_2$ (~4,0 V относительно Li^+/Li и 5,0 кг/л). С

другой стороны, фосфат железа имеет очень низкую стоимость, очень длинный срок циклирования (то есть число циклов зарядки и разрядки без какой-либо значительной потери, при известности того, что, по меньшей мере, 20% начальной емкости сохраняется, будучи значительными потерями емкости) и элемент обеспечения безопасности значительно больше, чем компонент слоистых оксидов, особенно в заряженном состоянии (большая тепловая и химическая реакционная способность Li_xCoO_2 ; $0 \leq x \leq 1$).

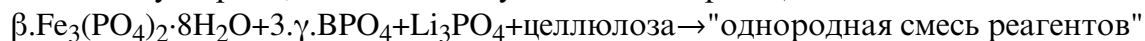
Способ синтеза композиционного электродного материала LiFePO_4/C по настоящему изобретению включает несколько последовательных стадий, включая стадию механохимической активации менее энергозатратную по сравнению с обычными стадиями размола/ механохимической активации. Этот путь синтеза, оптимизированный в различном (лаборатория, макетирование, допромышленный масштаб) масштабе, позволяет получать композит LiFePO_4/C , пригодный для приготовления толстых электродов и литий-ионных элементов с большой массовой плотностью энергии (140-180 Вт ч/кг), обеспечивая композиционный электродный материал, имеющий высокую плотность вследствие малого размера нанометрических зерен и формирования микрометрических агрегатов в конце размола.

Первая стадия синтеза состоит из получения предшественника железа (II) согласно следующей реакции (или подобной реакции, при использовании других реактивов):



Этот синтетический фосфат железа (II), состава $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, подобен минералу вивианит. Его получают осаждением из водного раствора согласно реакции со стехиометрическим отношением между ионами Fe^{2+} и частицами PO_4^{3-} (иллюстративный вариант 1).

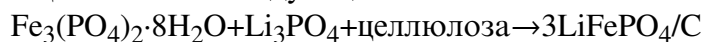
Вторая стадия синтеза включает размол полученного таким образом предшественника из соединения железа, из источника лития, и, необязательно, из бора и источника углерода, согласно следующей общей реакции:



в котором $0 \leq \gamma/\beta \leq 0.1$ и $\gamma + \beta \leq 1$.

Эта вторая стадия состоит в механохимической активации различных предшественников, которые образуются после термической обработки, целевым является композит $\text{LiFePO}_4/\text{углерод}$ (иллюстративный вариант 2).

Третья стадия состоит из осуществления быстрой термической обработки (порядка 15-30 минут) предшественников под инертной атмосферой (аргон), чтобы образовать композит LiFePCVC . Температура обычно составляет от 550 до 650°C. Суммарная реакция является следующей:



(~97/3 по массе)+вода+альдегиды+другие продукты разложения целлюлозы.

После получения целевого порошка могут быть изготовлены электроды на основе LiFePO_4 . Для их получения применяют указанный порошок, одну или несколько электропроводящих добавок (углеродные волокна, сажа и др.) и органический связующий компонент в следующих соотношениях (соответственно) (по массе) от 80 до 92%, от 4 до 14% и от 4 до 10%. Основной вес (или поверхностная емкость) электрода изменяется в зависимости от применения от 2 до 4 мАч/см², а его пористость составляет от 50 до 25%.

Объединение такого электрода с отрицательным угольным электродом и Li^+ -ионным проводящим электролитом дает возможность создания любого типа Li^+ -ионного элемента требуемой формы (таблеточный элемент, призматический элемент, цилиндрический элемент и др.) и требуемой емкости (от нескольких миллиампер-часов до нескольких десятков миллиампер-часов). Плотность энергии таким образом собранных элементов может достигать 160-180 Вт ч/кг.

Примеры

Пример 1. Получение фосфата железа.

Два литра деионизированной воды помещают в лабораторный стакан с магнитным перемешиванием при комнатной температуре. Кислород из воды удаляют барботированием аргона через фритту. Это барботирование начинают, по меньшей мере, за 15 минут до введения реагентов и поддерживают в течение синтеза.

Затем, 20,1 г гидроксида натрия (NaOH) растворяют в этих 2 л воды. Когда растворение заканчивается, добавляют 66,84 г диаммонийгидрофосфата ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$) и растворяют в реакционной среде. Затем, устанавливают pH приблизительно 11.

В полученный раствор при перемешивании постепенно добавляют 211,14 г тонко измельченного сульфата железа (II) ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$). Образуется светло-серый осадок.

После завершения добавления сульфата железа (II), реакционную среду поддерживают при перемешивании и барботировании аргона в течение 16 ч.

Барботирование и перемешивание затем останавливают, чтобы осадок осел на дно

стакана. Жидкую фазу удаляют. Осадок затем промывают дистиллированной водой и центрифугируют: суспензию, содержащую осадок, помещают в стеклянные пробирки на 100 мл и центрифугируют, чтобы более полно отделить осадок от жидкой фазы (50-80 мл деионизированной и обескислороженной воды вводят заранее в каждую пробирку, и затем перемешивают). Операцию повторяют, по меньшей мере, дважды. Осадок промывают в последний раз ацетоном. Наконец, осадок высушивают в динамическом вакууме (Buchi...): в первой фазе вакуум применяют при комнатной температуре в течение одного часа, и затем нагревают до 60°C в течение 16 ч, поддерживая вакуум. Полученный продукт имеет состав $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n \sim 8$), и имеет синий цвет.

Пример 2. Получение композиционного электродного материала, допированного бором согласно изобретению

35 г $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, 8,42 г фосфата лития Li_3PO_4 , 0,73 г фосфата бора BPO_4 и 3,45 г целлюлозы вводят в камеру размолла из карбида вольфрама (W-Co) C) на 250 мм с 14 шариками из карбида вольфрама (диаметр 20 мм). Камеру помещают в перчаточный бокс для работы в аргоне (содержание $\text{O}_2 < 2$ ч/млн, $\text{H}_2\text{O} < 10$ ч/млн). Камеру закрывают (крышку герметизируют изоляционной лентой) так, чтобы атмосфера внутри не содержала кислорода во время размолла. Вне перчаточного бокса камеру размещают на высокоэнергетической лабораторной мельнице (планетарная мельница "Pulverisette 4", доступная от Fritsch GmbH). Размол начинают, частота вращения составляет +400/-400 оборотов в минуту, с целью выполнения энергетически эффективного размолла. Фактическая продолжительность размолла составляет 1 ч, выполненный за четыре цикла по 15 минут, разделенных паузами по 5 минут для того, чтобы предотвратить нагревание камеры, воздушное охлаждение которой недостаточно для размолла без перерыва. Камеру затем снова помещают в защитный бокс с перчатками. Размолотый порошок регенерируют. Предшественники синтеза теперь активированы (наноструктурная тщательно перемешанная смесь). Порошок можно хранить под аргоном в ожидании термической обработки.

Чтобы выполнить термическую обработку прокаливания или пиролиза, 2 г порошка, механохимически активированного размоллом, вносят в золотую лодочку, которую помещают в запаянную кварцевую трубку (с объемом 440 мм - наружный диаметр 30 мм, длина 500 мм). Вне перчаточного бокса кварцевую трубку вводят на 15 минут в сушильный шкаф, предварительно нагретый до 600°C. Трубку затем вынимают из сушильного шкафа (~воздушная закалка). Таким образом, порошок очень быстро достигает температуры синтеза и только остается там в течение короткого момента. Как только трубка охлаждается, порошок регенерируют на воздухе и хранят после рекондиционирования под аргоном. Получают композит $\text{LiFe}_{0.95}\text{B}_{0.033}\text{PO}_4/\text{C}$. Композит содержит меньше чем 3 вес.% углерода, в расчете на общий вес композиционного материала электрода.

Как может быть замечено на фиг.1, фаза $\text{LiFe}_{0.95}\text{B}_{0.033}\text{PO}_4/\text{C}$ является полностью кристаллической. Средний размер агрегатов составляет 2,4 мкм, как это можно видеть на фиг.2.

Как можно видеть на фиг.3, агрегаты состоят из компактного микрометрического ансамбля наночастиц.

Именно эта прочная компактность дает возможность достижения заданной плотности для последующего формирования электрода.

Пример 3. Формирование металлической литиевой батареи

Металлическая литиевая батарея типа "таблеточный элемент" состоит из

- отрицательного электрода (анод) из лития (диаметр 16 мм, толщина 130 мкм), нанесенного на никелевый диск, используемом как токосниматель,

- положительного электрода (катод), состоящего из диска диаметром 14 мм, установленного на композитной пленке толщиной 25 мкм, включающей материал по изобретению, полученный согласно примеру 2 (80 масс.%), сажу (10 масс.%) в качестве проводника и поливинилиденгексафторид (10 масс.%) в качестве связующего компонента, все нанесенные на токосниматель из алюминия (лист толщиной 20 мкм),

- сепаратор, пропитанный с жидким электролитом, на основе соли LiPF_6 (1 мол/л) в растворе в смеси этиленкарбоната и диметилкарбоната.

При комнатной температуре в условиях скорости циклирования C/5 (C представляет зарядку или разрядку и 5 представляет число часов), эта система выдает емкость приблизительно 160 мАч/г и среднее напряжение 3,4 V, как это можно видеть на фиг.4 и 5.

Пример 4. Формирование Li-ионной батареи

Li-ионную батарею составляют из положительного электрода, содержащего композит $\text{LiFe}_{0.95}\text{B}_{0.03}\text{PO}_4/\text{C}$ по изобретению, из отрицательного угольного электрода и из коммерческого сепаратора на основе полипропилена и полиэтилена, пропитанного жидким электролитом, состоящим из LiPF_6 (1 моль/л) в растворе смеси

пропиленкарбоната, диметилкарбоната и этиленкарбоната.

Предпочтительно положительный электрод состоит из 90 масс.% $\text{LiFe}_{0.95}\text{B}_{0.03}\text{PO}_4/\text{C}$, 4 масс.% углерода (углеродные волокна и сажа в идентичной пропорции) и 6 масс.% поливинилиден гексафторида в качестве связующего компонента. Смешивание выполняют в растворе N-метилпирролидона. Сформированный краситель наносят на токосниматель в алюминии так, чтобы поверхностная емкость была 3,8 мАч/см². После испарения растворителя электрод прокатывают, чтобы достигнуть пористости 35%.

При комнатной температуре эта батарея имеет номинальную энергию, которая может превышать 160 Вт ч/кг.

Пример 5. Формирование указанного композиционного электродного материала по изобретению согласно промышленной стадии механосинтеза

1500 г $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, 366 г фосфата лития Li_3PO_4 , 31 г фосфата бора BPO_4 и 150 г целлюлозы вводят в переносную емкость на 5 литров (например: стеклянную бутылку, пробку которой заменяют на клапан), также используемую в качестве измерительного сосуда и сосуда для предварительного перемешивания. Содержимое сосуда инертизируют продувкой аргоном в течение 10 минут с объемной скоростью потока 6 л/мин и затем закрывают. Сосуд вручную перемешивают приблизительно в течение 2 минут, чтобы смешать порошки, пока не получают смесь однородного цвета.

Перемешанный порошок переносят, закрытым способом и под аргоном в камеру размолла высокоэнергетической мельницы Simoloyer®, доступной от Zoz GmbH, посредством плотной системы соединений. Камера, изготовленная из нержавеющей стали, имеет внутренний объем 20 литров, оборудована стеллитовым ротором и частично заполнена 25 кг шариков из стали 100C6 диаметром 5 мм. Камеру поддерживают под статическим аргоном. В случае необходимости после подачи энергии, камеру повторно инертизируют (трижды применяют вакуум и закачивают аргон) так, чтобы атмосфера внутри была обескислороженной во время размолла.

Камеру охлаждают циркуляцией воды со скоростью 12 литров в минуту в рубашке, образующей ее стены. Включают размол, частота вращения ротора составляет 750 оборотов в минуту с целью достижения энергетически эффективного размолла.

Продолжительность размол составляет 15 минут. Выгрузку порошка выполняют закрытым способом и с продувкой аргоном, выпускное отверстие камеры соединяют с сосудом регенерации на 3 литра. Частота вращения ротора составляет 750 оборотов в минуту во время выгрузки, которая длится 15 минут.

Предшественники синтеза теперь активированы (наноструктурное тщательное смешивание). Порошок может быть сохранен под аргоном в ожидании термической обработки.

Образец, взятый после 15 минут размол (перед выгрузкой) и образец, взятый в конце выгрузки (то есть 30 минут фактического размол), термически обрабатывают согласно методам прокаливания по примеру 2, помещают в металлическую литиевую батарею и тестируют согласно методам примера 3.

При комнатной температуре, в условиях разряда C/10, соответствующие батареи выдают удельную емкость 157 мАч/г (в течение 15 минут размол) и 155 мАч/г (в течение 15 минут размол плюс 15 минут выгрузки).

Пример 6. Формирование указанного композиционного электродного материала по изобретению, согласно подходящей для промышленности стадии механосинтеза 4500 г $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, 1152 г фосфата лития Li_3PO_4 , 30 г фосфата бора BPO_4 и 464 г целлюлозы помещают в камеру размол высокоэнергетической мельницы типа мельница тонкого помола, доступной от Union Process. Камера изготовлена из нержавеющей стали, имеет внутренний объем 35 литров, оборудована мешалкой из нержавеющей стали и заполнена шариками из стали 100C6.

Камеру непрерывно охлаждают. Включают размол, частота вращения мешалки составляет 230 оборотов в минуту с целью получения энергетически эффективного размол. Продолжительность размол составляет 2 часа.

Предшественники синтеза теперь активизированы (наноструктурное тщательное смешивание). Порошок может быть сохранен под аргоном в ожидании термической обработки.

Типичный образец, взятый из разгруженной партии, термически обрабатывают согласно методам прокаливания по примеру 2, помещают в металлическую литиевую батарею и тестируют согласно методам примера 3.

При комнатной температуре в условиях разряда C/10 электрический аккумулятор выдает удельную емкость 158 мАч/г.

Сравнительные примеры.

Пример 3 был воспроизведен несколько раз за исключением того, что тип и продолжительность размол были изменены для смеси предшественников. Данные сравнительных примеров сравнивали с данными, полученными в примерах 2, 5 и 6.

Таблица ниже группирует значения удельной емкости, измеренной в условиях разряда C/10 для тонких и толстых электродов, изготовленных и проверенных в металлической литиевой батарее типа "таблеточный элемент" согласно примеру 3.

Сравнительный пример No	Мельница	Шарики	Максимальная относительная скорость шариков (м/с)	Время размол	Удельная емкость при C/10 для тонкого электрода порядка 0,4 мАч/см ² (мАч/г)	Удельная емкость при C/10 для толстого электрода порядка 4 мАч/см ² (мАч/г)
EC1	Шарики	Карбид вольфрама	2.6	4×1 час	154	143
Ex2			5.2	1 час	160	158
EC2	Мельница тонкого помола	Нержавеющая сталь	1.0	4 часа	143	127
EC3		Нержавеющая сталь	1.0	10 часов	158	143
Ex6		Нержавеющая сталь	2.85	2 часа	158	153
EC4		Simoloyer ®	3.75	4 часа	136	124

EC5		Нержавеющая сталь	3.75	16 часов	153	148
Ex5		Нержавеющая сталь	11.25	15 мин	157	152

Для мельниц, где инерция шариков играет доминирующую роль (таких как планетарные мельницы и Simoloyer®, в отличие от мельниц тонкого помола), природа шариков, выявленная через плотность их материала (карбид вольфрама: 14 г/см^3 , сталь $7,8 \text{ г/см}^3$), оказывает влияние на время размола для достижения того же самого морфологического состояния порошка (размер и компактность микрометрических смешанных агрегатов и размер нанометрических частиц). Это состояние, главным образом, зависит от полной энергии размола, переданной порошку, который в первом приближении изменяется пропорционально:

- плотности материала шариков размола;
- квадрату максимальной относительной скорости шариков размола;
- времени размола (в отсутствие забивки).

Как можно видеть, сравнительный пример 1 не дает возможность промышленного производства литированного фосфата железа, допированного бор/С, с одной стороны, поскольку тест был выполнен в мельнице лабораторного планетарного типа, имеющей максимальную емкость 250 мл. После проведения сравнительного примера 1, происходит забивка, вероятно вследствие природы используемых предшественников, которые содержали воду. Камера планетарной мельницы подвергалась ручной прочистке несколько раз (каждый час), которая, однако, не является достаточной и несет повышенный риск возможного загрязнения продукта. Соответственно, энергия, переданная шариками предшественникам, вероятно, не была достаточно высока.

Поверхностная емкость 143 мАч/г для толстого электрода порядка мАч/см^2 при С/10 не достаточна для использования согласно потребностям рынка для этой полученной структуры.

Пример 2 показал возможность получения удовлетворительных тонких и толстых электродов со временем размола, сниженным до 1 часа, в планетарной мельнице. Это является особенно неожиданным, учитывая, что время размола, известное из уровня техники, обычно составляет от 8 до 10 часов. К сожалению, лабораторные планетарные мельницы не дают возможности производить электродный материал в промышленном масштабе, но этот пример является хорошим сравнением характеристик продукта по изобретению. Далее, шарики были выполнены из карбида вольфрама, который позволил улучшить эффективность размола и получение достаточной механохимической энергии, чтобы получить катодный материал, имеющий ценные электрохимические характеристики согласно изобретению и находящиеся в форме микрометрических смешанных агрегатов нанометрических частиц.

Сравнительные примеры 2 и 3 проводили на мельнице тонкого помола емкостью 2,5 литров со стальными шариками. Максимальная относительная скорость шариков составила 1 м/сек. Скрепер использовался для непрерывной прочистки содержимого мельницы тонкого помола. Несмотря на эту постоянную прочистку, энергия, сообщенная предшественникам, не была достаточной для образования удовлетворительного продукта для применения в тонких или толстых электродах. Далее, в сравнительном примере 3, время размола было увеличено до 10 часов для предотвращения потери энергии, полученной предшественниками во время размола, без этого являющейся недостаточной для того, чтобы поверхностная емкость CSE была удовлетворительной, даже если величина CSF (поверхностная емкость тонкого электрода) была удовлетворительной.

Сравнительные примеры 4 и 5 проводили на мельнице Simoloyer® с максимальной относительной скоростью шариков 3,75 м/сек. Однако наблюдалась значительная забивка и даже увеличенная продолжительность времени размола не была способна предотвратить против потери энергии, полученной предшественникам, содержащимся в мельнице. Далее, для таких мельниц, которые потребляют большое количество энергии, время размола 4 часа и даже больше чем 16 часов, не является приемлемым в крупномасштабном, эффективном по стоимости производстве. Эти сравнительные примеры не могут быть применимы в промышленности, не говоря уже о том факте, что электрохимические характеристики не являются удовлетворительными, касается ли это толстых электродов или тонких электродов.

Пример 5 по изобретению выполняли в тех же самых условиях, что и сравнительные примеры 4 и 5, за исключением того, что время размола было снижено до 15 минут, и что максимальная относительная скорость шариков составила 11,25 м/сек. Как видно, значения удельной емкости при C/10 для тонкого электрода порядка 0,4 мАч/см² (мАч/г) и значения удельной емкости при C/10 для толстого электрода порядка 4 мАч/см² (мАч/г) были 157 и 152 мАч/г, соответственно, что является весьма удовлетворительным для требований рынка. Далее, способ может быть осуществлен в промышленности, так как расход за 15 минут стадии размола при 11,25 м/сек не очень высок, и этот тип мельницы существует в промышленном масштабе и может быть использован в способе производства.

Пример 6 по изобретению выполняли в тех же самых условиях, что и сравнительные примеры 2 и 3, за исключением того, что время размола было снижено до 2 часов и что максимальная относительная скорости шариков составляла 2,85 м/сек, непрерывная прочистка была такой же, как в сравнительных примерах 2 и 3.

Так можно видеть, значения удельной емкости при C/10 для тонкого электрода порядка 0,4 мАч/см² (мАч/г) и значения удельной емкости C/10 для толстого электрода порядка 4 мАч/см² (мАч/г) были 158 и 153 мАч/г соответственно, которые являются весьма удовлетворительным для требований рынка и являются применимыми в промышленности.

Совершенно понятно, что настоящее изобретение ни в коем случае не ограничивается вариантами осуществления конструкции, описанными выше, и что возможно множество изменений, не отступая от объема приложенной формулы изобретения.

Формула изобретения

1. Способ производства композиционного материала литированного фосфата железа и углерода, включающий стадии:

- образования смеси предшественников, содержащей, по меньшей мере, фосфат лития, фосфат железа(II) и материал, содержащий углерод, под инертной атмосферой,
 - размола полученной смеси предшественников и
 - прокаливания, во время которого происходит пиролиз материала, содержащего углерод, и образование кристаллов литированного фосфата железа,
- отличающийся тем, что указанный размол представляет собой промышленный высокоэнергетический шаровой наноразмол в течение заранее определенного времени, достаточного для придания смеси предшественников механической энергии активации, достаточной для получения микрометрических смешанных агрегатов нанометрических частиц, которые имеют максимальный размер, измеренный микроскопией пропускания, меньше чем 50 нм, и указанные микрометрические смешанные агрегаты имеют средний

размер (D50), измеренный лазерным измерением зернистости в метаноле, от 0,5 до 60 мкм, предпочтительно от 1 до 45 мкм и более предпочтительно от 2 до 15 мкм, и прокаливанию подвергают указанную размолотую смесь микрометрических смешанных агрегатов нанометрических частиц.

5 2. Способ по п. 1, в котором указанное заранее определенное время составляет, по меньшей мере, четыре часа, преимущественно приблизительно два часа, более предпочтительно меньше чем полтора часа и предпочтительно приблизительно 15 минут.

3. Способ по п. 1 или 2, в котором шарики имеют максимальную относительную скорость больше чем 2 м/с, предпочтительно больше чем 4 м/с, более предпочтительно больше чем 6 м/с и более предпочтительно больше чем 8 м/с.

4. Способ по п. 1 или 2, включающий дополнительную стадию размола, выполняемую после прокаливания предшественников.

5. Способ по п. 1 или 2, в котором указанная стадия прокаливания имеет продолжительность меньше чем 2 часа, предпочтительно меньше чем один час и более предпочтительно меньше чем полчаса.

6. Способ по п. 1 или 2, в котором указанная смесь предшественников дополнительно содержит источник бора, такой как фосфат бора, карбид бора или их смесь, и в котором указанный композиционный материал литированного фосфата железа и углерода представляет собой композиционный материал литированного фосфата железа, допированного бором, и углерода.

7. Способ по п. 1 или 2, в котором указанный размол и/или прокаливание выполняют в инертной атмосфере, например, аргона.

8. Способ по п. 1 или 2, в котором указанным материалом, содержащим углерод, является целлюлоза.

9. Электродный материал, имеющий формулу $\text{Li}_\alpha\text{Fe}_\beta\text{B}_\gamma\text{PO}_4/\text{C}$, в которой $0,85 \leq \alpha \leq 1,08$, $0 \leq \gamma/\beta \leq 0,1$ и $\gamma + \beta \leq 1$, характеризующийся тем, что он имеет вид микрометрических смешанных агрегатов нанометрических частиц, полученных микроковкой, причем указанные нанометрические частицы имеют максимальный размер, измеренный микроскопией пропускания, меньше чем 50 нм, и указанные микрометрические смешанные агрегаты имеют средний размер (D50), измеренный лазерным измерением зернистости в метаноле, от 0,5 до 60 мкм, предпочтительно от 1 до 45 мкм и более предпочтительно от 2 до 15 мкм.

10. Электродный материал по п. 9, имеющий формулу $\text{LiFe}_\beta\text{B}_\gamma\text{PO}_4/\text{C}$, в которой $\gamma + \beta < 1$, в частности $\text{LiFe}_{0,95}\text{B}_{0,033}\text{PO}_4/\text{C}$.

11. Электродный материал по п. 9 или 10, в котором остаточное содержание углерода составляет от 1 до 3 вес. % в расчете на вес указанного электродного материала.

12. Электродный материал по п. 9 или 10, в котором насыпная плотность имеет значение от 0,8 до 1,5 и предпочтительно приблизительно 1,1 г/см³.

13. Электродный материал по п. 9 или 10, в котором удельная площадь поверхности, измеренная по методу БЭТ, имеет значение от 12 до 24 м²/г, предпочтительно от 16 до 22 м²/г, в особенности от 18 до 20 м²/г.

14. Электродный материал по п. 9 или 10, в котором средний размер частиц (D50), измеренный лазерным измерением зернистости в метаноле, составляет от 3 до 8 мкм.

15. Электрод, на основе композиционного материала литированного фосфата железа и углерода, имеющий поверхностную емкость меньше чем 2 мАч/см², практическую

удельную емкость электрода от 150 до 170 мАч/г, предпочтительно от 155 до 170 мАч/г.

16. Электрод на основе композиционного материала литированного фосфата железа и углерода, имеющий поверхностную емкость от 2 до 4 мАч/см², предпочтительно порядка 3 мАч/см², практическую удельную емкость больше чем 150 мАч/г и меньше чем 170 мАч/г.

17. Электрод, включающий, указанный электродный материал по любому из пп. 9-14.

18. Электрод по любому из пп. 15-17, дополнительно включающий одну или несколько электропроводящих добавок и один или несколько органических связующих компонентов.

19. Электрод по п. 18, в котором указанная одна или несколько электропроводящих добавок выбраны из группы, состоящей из углеродных волокон, сажи, углеродных нанотрубок и им подобных продуктов.

20. Электрод по п. 19, в котором указанный электродный материал присутствует в количестве от 80 до 92 вес. % в расчете на общий вес электрода.

21. Электрод по п. 17, в котором указанная одна или несколько электропроводящих добавок присутствуют в количестве от 4 до 14 вес % в расчете на общий вес электрода.

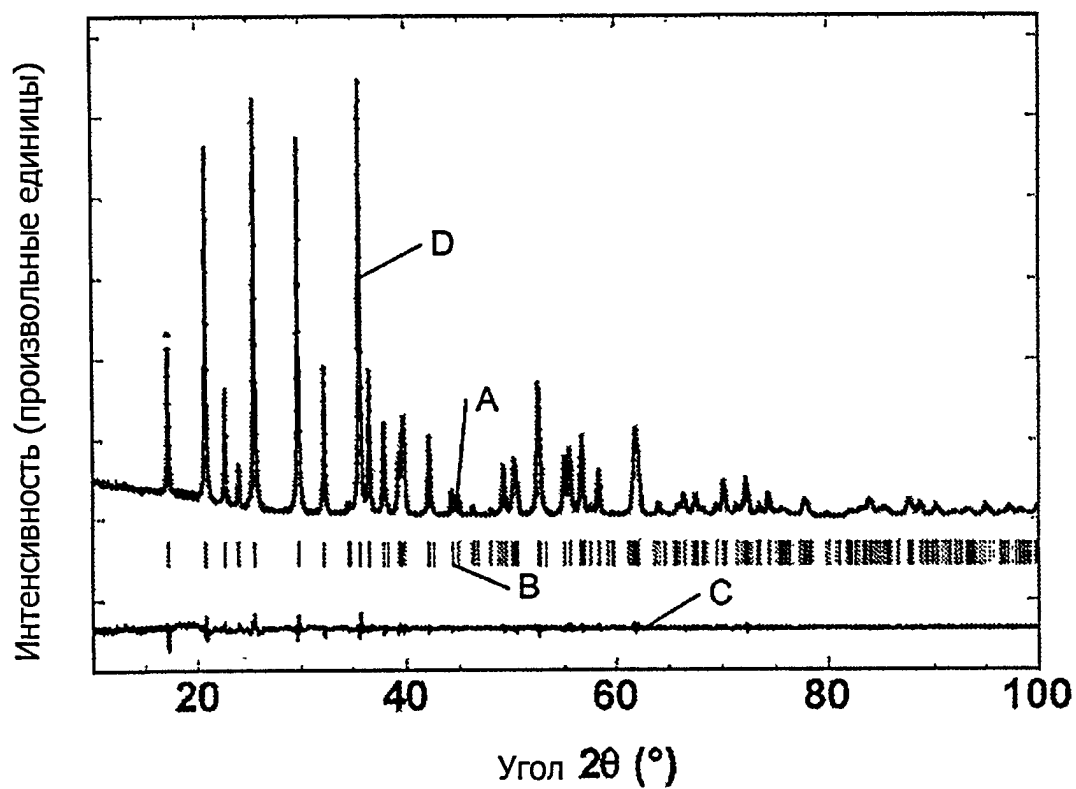
22. Электрод по п. 17, в котором указанный один или несколько органических связующих компонентов присутствуют в количестве от 4 до 10 вес. % в расчете на общий вес электрода.

23. Электрод по любому из пп. 15-17, который имеет пористость от 50 до 25%.

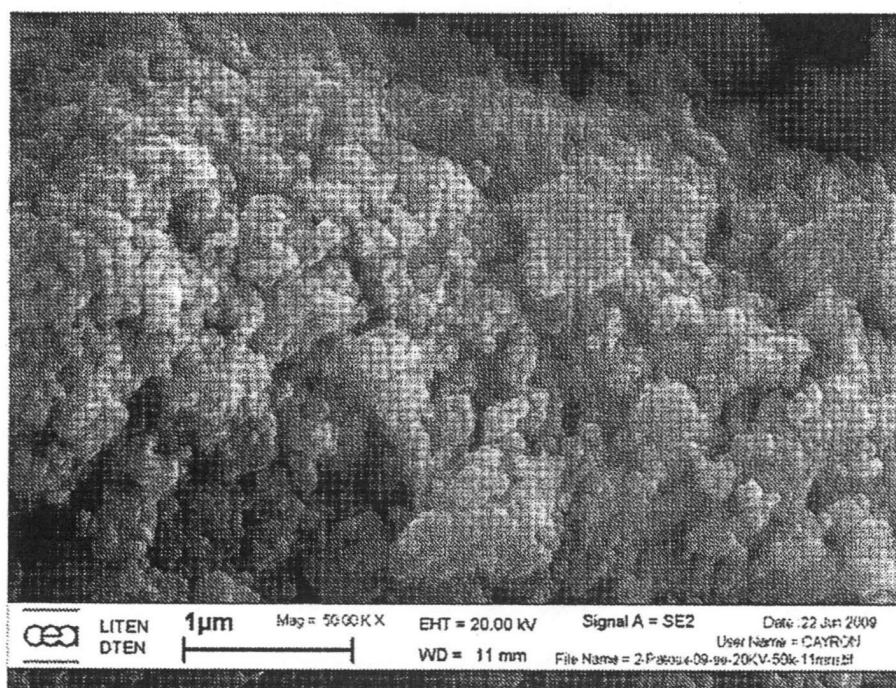
24. Li-ионный электрохимический элемент, включающий электрод по любому из пп. 15-23.

25. Электрохимический элемент по п. 24, дополнительно включающий отрицательный угольный электрод и Li⁺-ионный проводящий электролит.

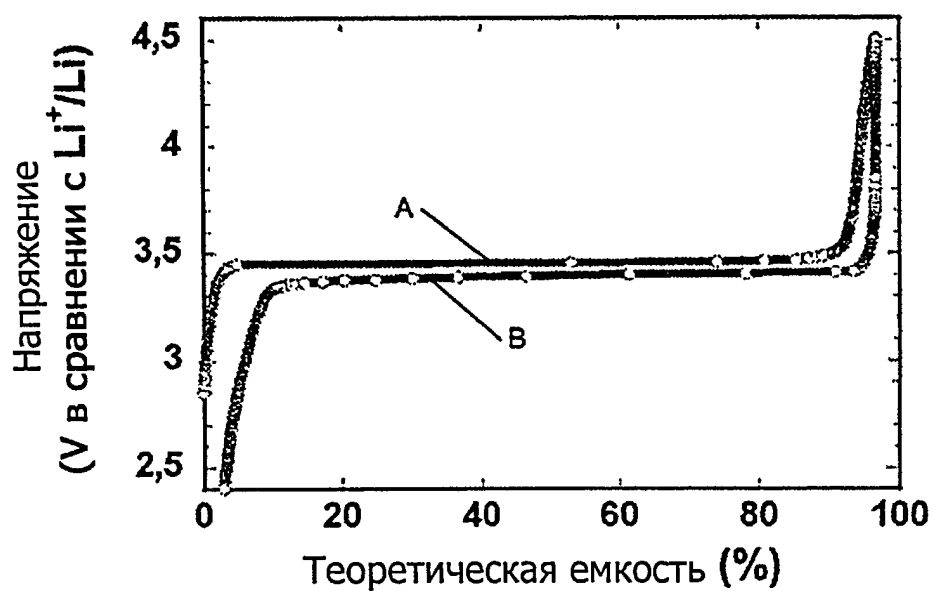
26. Электрохимический элемент по п. 24 или 25, который имеет массовую плотность энергии от 160 до 180 Втч/кг.



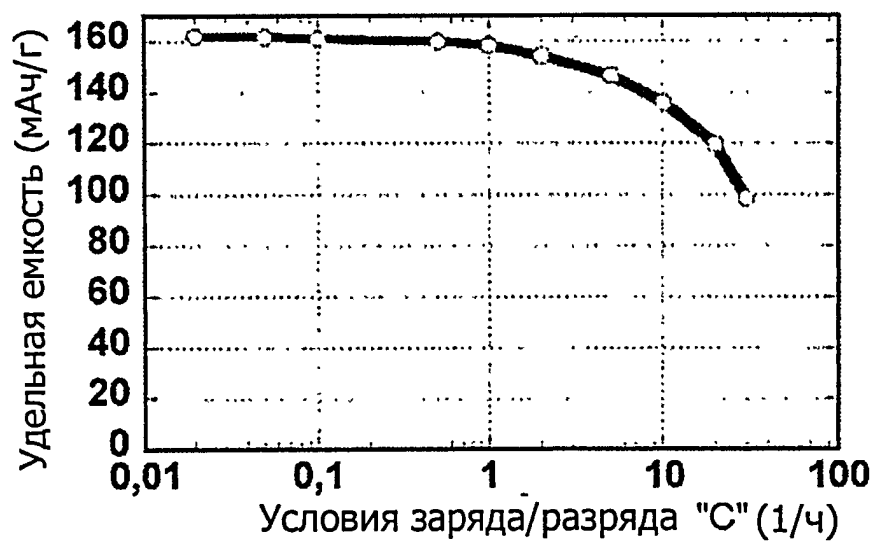
ФИГ. 1



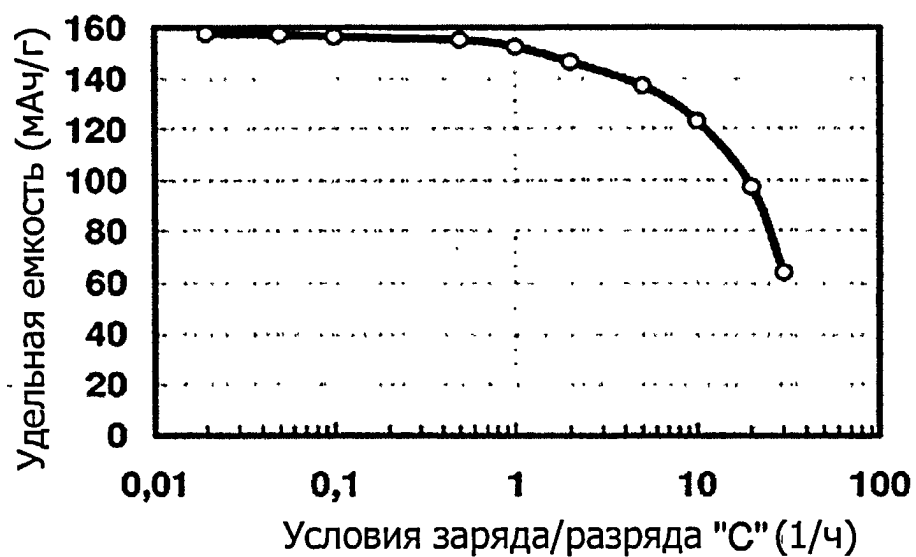
ФИГ. 3



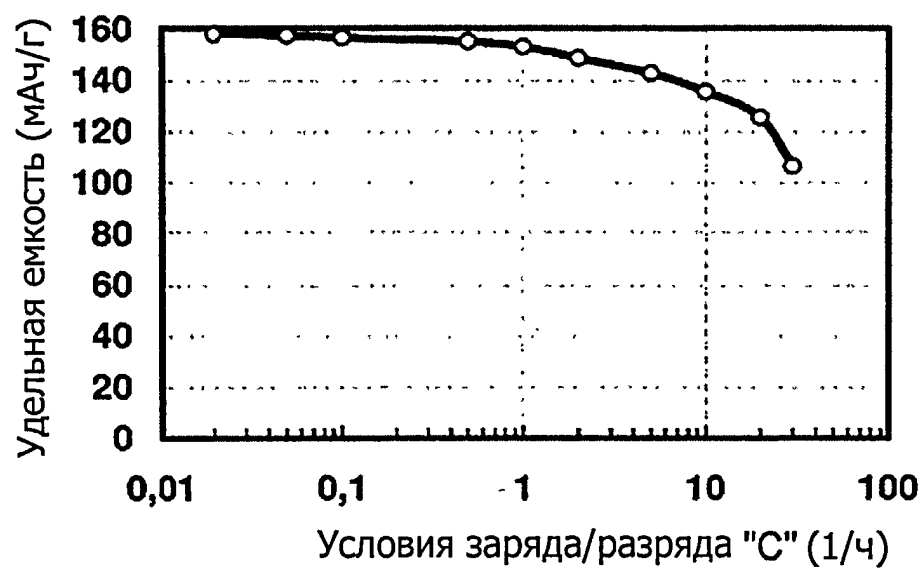
Фиг. 4



Фиг. 5



Фиг. 6



Фиг. 7