

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2684895

Способ получения высокомоощного катодного материала на основе твердого раствора $\text{LiFe}_{1-x}\text{yMnxCo}_y\text{PO}_4$ со структурой оливина для литий-ионных аккумуляторов

Патентообладатель: *Автономная некоммерческая образовательная организация высшего образования "Сколковский институт науки и технологий" (RU)*

Авторы: *АБАКУМОВ Артем Михайлович (RU), ДРОЖЖИН Олег Андреевич (RU), СТИВЕНСОН Кит (RU), АНТИПОВ Евгений Викторович (RU), СУМАНОВ Василий Дмитриевич (RU)*

Заявка № 2018117736

Приоритет изобретения 15 мая 2018 г.

Дата государственной регистрации в Государственном реестре изобретений Российской Федерации 16 апреля 2019 г.

Срок действия исключительного права на изобретение истекает 15 мая 2038 г.

Руководитель Федеральной службы по интеллектуальной собственности

 Г.П. Ивлиев





(51) МПК
H01M 4/58 (2010.01)
H01M 10/0525 (2010.01)
C01B 25/45 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) **ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

(52) СПК
H01M 10/0525 (2018.08); *H01M 4/58* (2018.08); *C01B 25/45* (2018.08)

(21) (22) Заявка: 2018117736, 15.05.2018

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
 15.05.2018

Дата регистрации:
 16.04.2019

Приоритет(ы):
 (22) Дата подачи заявки: 15.05.2018

(45) Опубликовано: 16.04.2019 Бюл. № 11

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

(72) Автор(ы):

АБАКУМОВ Артем Михайлович (RU),
 ДРОЖЖИН Олег Андреевич (RU),
 СТИВЕНСОН Кит (RU),
 АНТИПОВ Евгений Викторович (RU),
 СУМАНОВ Василий Дмитриевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Автономная некоммерческая
 образовательная организация высшего
 образования "Сколковский институт науки
 и технологий" (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете
 о поиске: US 2015349343 A1, 03.12.2015.
 S.AKIMOTO ET AL. "Synthesis and
 characterization of LiCo 1/3 Mn 1/3 Fe 1/3 PO
 4/C nanocomposite cathode of lithium batteries
 with high rate performance", Journal of power
 sources, p.627-630, 2013. RU 2613979 C2,
 22.03.2017. WO 2014004386 A2, 03.01.2014.

RU 2 684 895 C 1

(54) Способ получения высокоомощного катодного материала на основе твердого раствора $\text{LiFe}_{1-x}\text{-yMn}_x\text{Co}_y\text{PO}_4$ со структурой оливина для литий-ионных аккумуляторов

(57) Формула изобретения

1. Способ получения материала, имеющего формулу $\text{LiFe}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{PO}_4$, где $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$ и сумма x и y не превышает 1, характеризующегося структурой оливина, включающий стадии, на которых:

а) получают частицы Li_3PO_4 путем внесения источников ионов Li^+ и PO_4^{3-} в водный растворитель;

б) выдерживают осадок, образовавшийся в реакционной смеси на стадии а), в течение по меньшей мере 1 часа;

в) в реакционную смесь, полученную на стадии б), вносят:
 - по меньшей мере одно соединение, которое является источником одного или нескольких из катионов Fe^{2+} , Mn^{2+} и Co^{2+} , где сумма мольных количеств катионов Fe, Mn и Co приблизительно равна мольному количеству Li_3PO_4 ; и

- по меньшей мере один органический соразтворитель, представляющий собой одноатомный или многоатомный органический спирт или смесь таких спиртов, в таком

количестве, чтобы массовое содержание соразтворителя в реакционной смеси составляло от 20% до 80%;

г) реакционную смесь, полученную на стадии в), нагревают при перемешивании в атмосфере инертного газа в автоклаве при температуре в диапазоне 190-210°C в течение по меньшей мере 1 часа.

2. Способ получения композитного материала, имеющего формулу $\text{LiFe}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{PO}_4/\text{C}$, где $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$ и сумма x и y не превышает 1, характеризующегося структурой оливина, включающий стадии, на которых:

а) получают частицы Li_3PO_4 путем внесения источников ионов Li^+ и PO_4^{3-} в водный растворитель;

б) выдерживают осадок, образовавшийся в реакционной смеси на стадии а), в течение по меньшей мере 1 часа;

в) в реакционную смесь, полученную на стадии б), вносят:
- по меньшей мере одно соединение, которое является источником одного или нескольких из катионов Fe^{2+} , Mn^{2+} и Co^{2+} , где сумма мольных количеств катионов Fe, Mn и Co приблизительно равна мольному количеству Li_3PO_4 ; и

- по меньшей мере один органический соразтворитель, представляющий собой одноатомный или многоатомный органический спирт или смесь таких спиртов, в таком количестве, чтобы массовое содержание соразтворителя в реакционной смеси составляло от 20% до 80%;

г) реакционную смесь, полученную на стадии в), нагревают при перемешивании в атмосфере инертного газа в автоклаве при температуре в диапазоне 190-210°C в течение по меньшей мере 1 часа;

д) вещество, полученное на стадии г), выделяют, смешивают с источником углерода и отжигают при 600-700°C в течение по меньшей мере 1 часа в атмосфере инертного газа.

3. Способ по п. 1 или 2, в котором $x+y$ меньше 1.

4. Способ по любому из пп. 1-3, в котором на стадии в) в реакционную смесь дополнительно вводят восстанавливающий агент, поддерживающий катионы Fe, Mn и Co в степени окисления +2.

5. Способ по любому из пп. 1-4, в котором источником ионов Li^+ является гидроксид лития, соли лития или гидраты этих веществ, наиболее предпочтительно LiOH или $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

6. Способ по любому из пп. 1-5, в котором источником ионов PO_4^{3-} является фосфорная кислота или дигидрофосфат лития.

7. Способ по любому из пп. 1-6, в котором водный растворитель содержит по меньшей мере 80% мас. воды, предпочтительно по меньшей мере 90% мас. воды, наиболее предпочтительно по меньшей мере 99% мас. воды, или состоит из воды.

8. Способ по любому из пп. 1-7, в котором на стадии б) осадок выдерживают в течение 3-5 часов.

9. Способ по любому из пп. 1-8, в котором по меньшей мере одно соединение, которое является источником одного или нескольких из катионов Fe^{2+} , Mn^{2+} и Co^{2+} , представляет собой соль железа, марганца и/или кобальта или гидрат такой соли.

10. Способ по п. 9, в котором по меньшей мере одно соединение, которое является источником одного или нескольких из катионов Fe^{2+} , Mn^{2+} и Co^{2+} , выбрано(ы) из группы, включающей сульфат железа (II), нитрат железа (II), хлорид железа (II), бромид

железа (II), ацетат железа (II), сульфат марганца (II), нитрат марганца (II), хлорид марганца (II), бромид марганца (II), ацетат марганца (II), сульфат кобальта (II), нитрат кобальта (II), хлорид кобальта (II), бромид кобальта (II), ацетат кобальта (II) и гидраты этих солей.

11. Способ по любому из пп. 1-10, в котором отношение суммы мольных количеств катионов Fe, Mn и Co к мольному количеству Li_3PO_4 находится в диапазоне от 0,9:1 до 1,1:1, предпочтительно от 0,95:1 до 1,05:1, наиболее предпочтительно равно 1:1.

12. Способ по любому из пп. 1-11, в котором органический соразтворитель выбран из одноатомных или многоатомных спиртов, включающих от 2 до 8 атомов углерода, или их смесей, предпочтительно из этилового спирта, бензилового спирта, этиленгликоля, пропиленгликоля или их смесей.

13. Способ по любому из пп. 1-12, в котором массовое содержание органического соразтворителя в реакционной смеси на стадии в) составляет от 30% до 70%, в частности от 40% до 60%.

14. Способ по любому из пп. 1-13, в котором на стадии г) нагрев осуществляют в течение периода времени длительностью от 2 до 6 часов, предпочтительно от 3 до 4 часов.

15. Способ по любому из пп. 1-14, в котором инертный газ выбран из азота и аргона.

16. Способ по любому из пп. 2-15, в котором на стадии д) источником углерода является сажа, графит, углеродные нанотрубки, графен, восстановленный оксид графита, аскорбиновая кислота, лимонная кислота, уксусная кислота, глюкоза и/или сахароза.

17. Способ по любому из пп. 2-16, в котором на стадии д) отжиг осуществляют в течение периода времени длительностью от 2 до 6 часов, предпочтительно от 3 до 4 часов.

18. Электродный материал для литий-ионного аккумулятора, полученный способом по п. 1.

19. Электродный материал для литий-ионного аккумулятора, полученный способом по п. 2.

20. Катод литий-ионного аккумулятора, содержащий материал по п. 18 или 19.

RU 2684895 C1