



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

H01M 10/052 (2024.01); H01M 4/36 (2024.01)

(21)(22) Заявка: 2023126732, 19.10.2023

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
19.10.2023

Дата регистрации:  
11.04.2024

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 19.10.2023

(45) Опубликовано: 11.04.2024 Бюл. № 11

Адрес для переписки:

620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, УрФУ,  
Центр интеллектуальной собственности,  
Маркс Т.В.

(72) Автор(ы):

Леонова Анастасия Максимовна (RU),  
Леонова Наталия Максимовна (RU),  
Баширов Олег Андреевич (RU),  
Гевел Тимофей Анатольевич (RU),  
Жук Сергей Иванович (RU),  
Суздальцев Андрей Викторович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное автономное  
образовательное учреждение высшего  
образования "Уральский федеральный  
университет имени первого Президента  
России Б.Н. Ельцина" (RU)

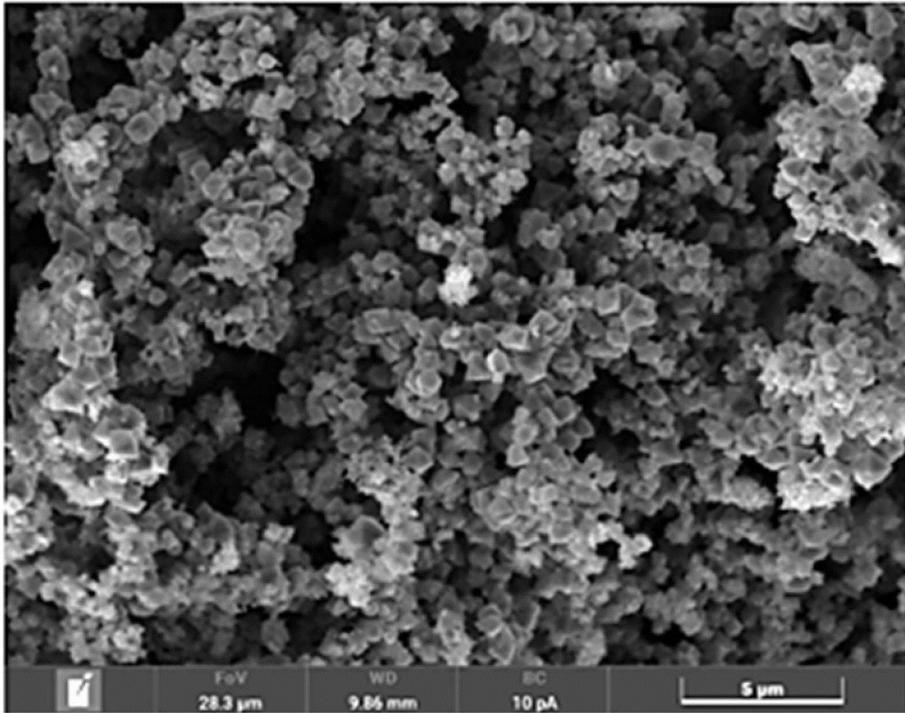
(56) Список документов, цитированных в отчете  
о поиске: Sh. Jiang, M. Mao, M. Pang, H. Yang,  
R. Wang, N. Li, Q. Pan, M. Pang, J. Zhao,  
Preparation and performance of a graphene-(Ni-  
NiO)-C hybrid as the anode of a lithium-ion  
battery // New Carbon Materials, 2023, Vol. 38(2),  
pp. 356-365. CN 103500828 B, 27.01.2016. CN  
102169987 B, 24.12.2014. CN 107611359 A,  
19.01.2018. RU 177383 U, 20.02.2018.

(54) АНОДНЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННОГО ИСТОЧНИКА ТОКА

(57) Реферат:

Изобретение относится к распределенной энергетике, в частности к портативным устройствам накопления электрической энергии с улучшенными энергетическими характеристиками. Анодный материал для литий-ионного источника тока состоит из смеси частиц углеродсодержащего материала и оксида никеля, полученного из ацетата никеля, при этом для приготовления смеси в качестве углеродсодержащего материала используют

графитовый порошок со средним размером частиц не более 15 мкм и порошок оксида никеля в виде частиц кубической формы со средним размером не более 1 мкм, полученный одностадийным термическим разложением ацетата никеля. Техническим результатом является упрощение приготовления и снижение стоимости анодного материала в составе литий-ионного источника тока при одновременном повышении его удельной емкости. 2 ил.



Фиг. 1



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.  
*H01M 10/052* (2010.01)  
*H01M 4/36* (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC  
*H01M 10/052 (2024.01); H01M 4/36 (2024.01)*

(21)(22) Application: **2023126732, 19.10.2023**

(24) Effective date for property rights:  
**19.10.2023**

Registration date:  
**11.04.2024**

Priority:

(22) Date of filing: **19.10.2023**

(45) Date of publication: **11.04.2024** Bull. № 11

Mail address:  
**620002, g. Ekaterinburg, ul. Mira, 19, UrFU, Tsentr  
intellektualnoj sobstvennosti, Marks T.V.**

(72) Inventor(s):

**Leonova Anastasiia Maksimovna (RU),  
Leonova Nataliia Maksimovna (RU),  
Bashirov Oleg Andreevich (RU),  
Gevel Timofei Anatolevich (RU),  
Zhuk Sergei Ivanovich (RU),  
Suzdaltsev Andrei Viktorovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federal State Autonomous Educational  
Institution of Higher Education Ural Federal  
University named after the first President of  
Russia B.N.Yeltsin (RU)**

(54) **ANODE MATERIAL FOR LITHIUM-ION CURRENT SOURCE**

(57) Abstract:

FIELD: distributed power engineering.

SUBSTANCE: invention relates to distributed power engineering, in particular to portable devices for accumulation of electric energy with improved energy characteristics. Anode material for a lithium-ion current source consists of a mixture of particles of carbon-containing material and nickel oxide obtained from nickel acetate, wherein graphite powder with average particle size of not more than 15 mcm and nickel oxide

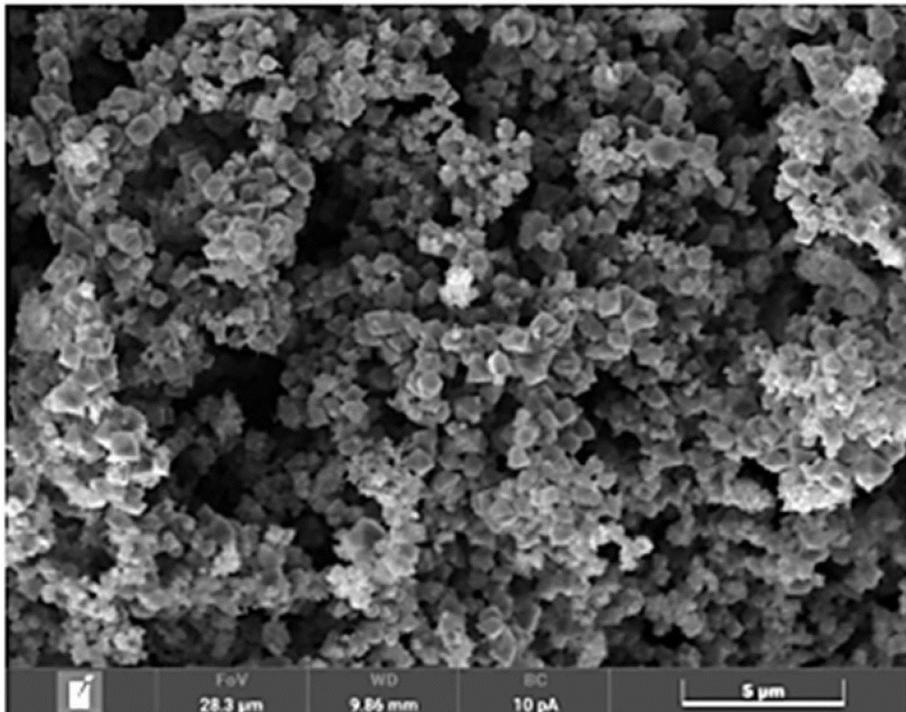
powder in form of cubic particles with average size of not more than 1 mcm, obtained by single-step thermal decomposition of nickel acetate, are used as carbon-containing material for mixture preparation.

EFFECT: simplification of preparation and reduction of cost of anode material in composition of lithium-ion current source with simultaneous increase of its specific capacity.

1 cl, 2 dwg

**RU 2 817 235 C1**

**RU 2 817 235 C1**



Фиг. 1

Изобретение относится к распределенной энергетике, в частности, к портативным устройствам накопления электрической энергии с улучшенными энергетическими характеристиками.

Одной из важных задач современной энергетики является снижение зависимости от углеводородных ресурсов и повышение доли использования возобновляемой энергии, для хранения которой могут быть использованы литий-ионные источники тока. В настоящее время ведется активный поиск более устойчивых электролитов и электродных материалов с увеличенной удельной емкостью. Например, в качестве альтернативы графитовым анодам с теоретической удельной емкостью по литию 372 мАч/г рассматриваются кремний (4200 мАч/г), германий, карбид кремния, оксиды переходных металлов (до 1100 мАч/г), а также различные композиции на основе вышеперечисленных компонентов. Одним из общих недостатков предлагаемых анодных материалов является высокое объемное расширение (до 300%) при литировании, которое в ходе эксплуатации литий-ионного источника тока приводит к быстрому разрушению анодного материала, нарушению электрического контакта анодного материала с токосъемником и резкому ухудшению характеристик устройства в целом. Снижение объемного расширения анодного материала может быть достигнуто за счет использования при его изготовлении субмикронных и наноразмерных частиц с высокой удельной поверхностью, однако в большинстве случаев управляемое получение таких частиц представляется сложным и дорогостоящим. Для достижения улучшенных эксплуатационных характеристик без существенного повышения стоимости литий-ионных источников тока требуется подбор наиболее дешевых материалов и способов получения частиц данных материалов с требуемой удельной поверхностью.

Одним из перспективных анодных материалов является доступный, экологически безопасный и относительно дешевый оксид никеля. Теоретическая удельная емкость оксида никеля составляет 718 мАч/г, что в 2-3 раза выше фактической емкости графита, а его объемное расширение при литировании не превышает 100%, что в 2-4 раза меньше аналогичного показателя для кремния и германия. Наряду с другими материалами оксид никеля рассматривается в качестве перспективного анодного материала литий-ионного источника тока с улучшенными эксплуатационными характеристиками. Однако синтез порошков оксида никеля с требуемым размером частиц осуществляется относительно сложными и дорогими методами, что приводит к повышению стоимости литий-ионного источника тока с данным анодным материалом.

Известен анодный материал для литий-ионного источника тока, состоящий из частиц оксида никеля на токоподводе, при этом частицы оксида никеля размерами от 0.15 до 0.6 мкм синтезируют путем пневматического распылительного пиролиза непосредственно на токоподводе из предварительно окисленной коммерческой пены никеля [1]. В ходе многократного литирования и делитирования емкость анодного материала составила до 572 мАч/г в зависимости от токов заряда. Недостатками такого материала являются использование относительно дорогого и редкого материала токоподвода, многостадийность приготовления частиц оксида никеля и использование относительно сложного оборудования. Более того, известный анодный материал не подразумевает использование электропроводящей добавки графита в составе, что не позволит эксплуатировать литий-ионный источник тока при необходимых скоростях заряда, а полученные значения емкости могут быть существенно завышены, поскольку не учтен оксид никеля, присутствующий на окисленном токоподводе.

Известен также анодный материал для литий-ионного источника тока, состоящий из частиц оксида никеля на токоподводе, при этом частицы оксида никеля столбчатой

морфологии с линейным размером грани от 0.1 до 0.4 мкм осаждают на медном токоподводе методом радиочастотного магнетронного напыления [2]. Анодный материал характеризуется относительно высокой (около 500 мАч/г) и стабильной емкостью после 1000 циклов литирования-делитирования. Недостатками анодного материала являются сложность и высокая стоимость изготовления, а также невозможность одновременного нанесения электропроводящей добавки углерода в составе анодного материала для возможности эксплуатации литий-ионного источника тока при требуемых скоростях заряда.

Наиболее близким к заявленному по описанию является анодный материал для литий-ионного источника тока, состоящий из смеси частиц углерода и оксида никеля на токоподводе, при этом смесь синтезируют из водного раствора ацетата никеля и глюкозы, в который добавляют оксид графена, обрабатывают при температуре 180°C в течение 24 ч, карбонизируют в атмосфере аргона при 700°C в течение 3 ч и прокаливают в атмосфере воздуха при 300°C в течение 3 ч [3]. Полученный таким образом анодный материал содержит частицы оксида никеля размером около 25 нм, частицы углерода размером 6.5 нм, а также металлический Ni, который частично окислялся до оксида никеля во время прокаливания. Емкость анода составила 772 мАч/г после 300 циклов, а емкость подобного анода без добавления оксида графена до 149 мАч/г после 300 циклов. Таким образом, основной вклад в величину емкости и стабильность работы известного материала оказал оксид графена. Недостатками известного анодного материала являются использование относительно дорогого оксида графена, а также наличие металлического никеля непосредственно в анодном материале, который повышает массу литий-ионного источника тока и долю неиспользуемого при литировании материала.

Технической проблемой, на решение которой направлено изобретение, является разработка литий-ионного источника тока с эксплуатационными характеристиками.

Технический результат заключается в упрощении приготовления и снижении стоимости анодного материала в составе литий-ионного источника тока при одновременном повышении его удельной емкости.

Для решения проблемы предлагается анодный материал для литий-ионного источника тока, состоящий из смеси частиц углеродсодержащего материала и оксида никеля, при этом в качестве источника оксида никеля, как и в прототипе, выступает ацетат никеля. Анодный материал отличается тем, что его получают путем смешения в заданной пропорции порошка оксида никеля с частицами кубической формы средним размером 0.5-0.7 мкм, полученного одностадийным термическим разложением ацетата никеля, и порошка углеродсодержащего материала. При этом в качестве углеродсодержащего материала используют порошок графита со средним размером частиц до 15 мкм, который может быть добавлен как до, так и после термического разложения ацетата никеля.

В ходе термического разложения ацетат никеля предварительно очищается от кристаллически связанной влаги, после чего ступенчато разлагается при температуре 330°C до карбоната никеля и уксусной кислоты, а карбонат никеля. В свою очередь, карбонат никеля разлагается до оксида никеля и углекислого газа. Влага, уксусная кислота и углекислый газ переходят в газовую фазу, а оксид никеля остается в виде порошка.

Весь процесс получения можно описать следующими суммарными реакциями:





В отличие от прототипа в заявленном анодном материале не присутствует металлический никель, а при изготовлении материала вместо дорогостоящего оксида графена используют доступный графитовый порошок.

При литировании и делитировании заявленного анодного материала протекают обратимые реакции восстановления и окисления, включающие образование промежуточных продуктов – никеля, лития и никелата лития  $\text{LiNiO}_2$ .

Изобретение иллюстрируется Фигурами, где на Фигуре 1 представлена микрофотография порошка оксида никеля, полученного термическим разложением ацетата никеля, а на Фигуре 2 – зависимость изменения разрядной емкости образца анодного материала в составе полуэлемента литий-ионного источника тока.

Для подтверждения были изготовлены экспериментальные образцы анодного материала с содержанием электропроводящей графитовой добавки 10 и 15 мас.%, характеристики которых были определены в ходе многократного литирования-делитирования в составе анодного полуэлемента литий-ионного источника тока.

Для синтеза оксида никеля использовали водный ацетат никеля  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (квалификация ХЧ, фирма) который подвергали термическому разложению при  $500^\circ\text{C}$  в течение 5 часов. Полученный оксид никеля в заданной пропорции смешивали с графитом марки ГК-3 (ООО «Тайгинский карьер») со средним размером частиц от 5 до 15 мкм и связующим PVdF-NMP. Полученную анодную массу наносили на токоподвод из стали марки 08X18H10 и сушили в вакуумном сушильном шкафу при  $120^\circ$  в течение 12 часов. Сборку полуэлемента литий-ионного источника тока проводили в герметичном перчаточном боксе с атмосферой аргона и контролируемым содержанием примесей ( $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O} < 0,1 \text{ ppm}$ ). В качестве рабочего электрода использовали заявленный анодный материал, вспомогательным электродом и электродом сравнения служила литиевая фольга. Все электроды были разделены сепараторами и плотно помещены в ячейку, которая после размещения электродов была заполнена 1 мл электролита — 1 М  $\text{LiPF}_6$  в смеси этиленкарбонат/диметилкарбонат/диэтилкарбонат (1:1:1 по объему).

Электрохимические измерения проводили с использованием потенциостата Zive-SP5 (WonATech, Сеул, Республика Корея) и потенциостата-гальваностата Р-20X8 (Electrochemical Instruments, Россия). Фазовый состав реагентов и продуктов определяли методом рентгенофазового анализа (XRD) с использованием дифрактометра Tongda TDM-20 (Tongda, КНР). Морфологию и элементный состав полученных образцов исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа Tescan Vega 4 (Tescan, Чешская республика) с детектором Xplore 30 EDS (Оксфорд, Великобритания). Анализатором частиц Bettersizer S3 Plus (Bettersizer, КНР) был измерен средний размер частиц синтезированного оксида никеля.

В результате термического разложения ацетата никеля был получен порошок оксида никеля, микрофотография которого приведена на Фиг. 1. Полученный порошок представлял собой агломерированные частицы кубической формы с размерами грани от 0.5 до 0.7 мкм, состоящие из (мас.%) O – 16,39; Ni – 83,16. Согласно рентгенофазовому анализу порошок был представлен одной кристаллической фазой оксида никеля с гранецентрированной кубической структуре. Средний размер частиц оксида никеля, измеренный анализатором размеров частиц, составил около 2-3 мкм, что указывает на агломерацию мелких частиц порошка в более крупные.

На Фиг. 2 приведено изменение разрядной емкости и кулоновской эффективности работы образца анодного материала в составе полуэлемента литий-ионного источника

тока в ходе многократного литирования-делитирования. Как видно из графика на Фиг. 2, в ходе литирования-делитирования током 0.1С наблюдался рост емкости с 200 до 355 мАч/г к 40 циклу, при этом Кулоновская эффективность составила 99-100%.

Улучшение характеристик можно объяснить следующими причинами:

- 5 - графит позволяет обеспечить достаточное пространство для изменения объема частиц оксида никеля, препятствуя образованию межфазной границы между анодным материалом и электролитом на субмикронных частицах оксида;
- в ходе литирования происходит измельчение частиц оксида никеля и увеличение рабочей поверхности анодного материала.

- 10 Стабильность емкости была отмечена и при литировании обоих экспериментальных образцов токами до 2С, что указывает на возможность заряда литий-ионного источника тока с заявленным анодным материалом при высоких скоростях.

Из полученных экспериментальных результатов следует, что заявленный анодный материал для литий-ионного источника тока более прост и дешевле в изготовлении, при этом емкость экспериментальных образцов до оптимизации их исполнения выше емкости используемых в настоящее время графитовых анодов.

#### Источники

1. Zh. Tang, Y. Ou, Ch. Ma, Ch. Yao, L. Liu, J. Cheng, Nickel oxide thin film electrode synthesized by pneumatic spray pyrolysis with different NiCl<sub>2</sub> concentration // Ionics, 2022, Vol. 28, pp. 5129-5140.
2. Y. Xia, B. Sun, Sh. Zhu, Sh. Mao, X. Li, B. Guo, Y. Zeng, H. Wang, Y. Zhao, Binder and conductive additive-free NiO nanorod electrodes prepared by the sputtering method for Li-ion battery anodes with an ultra-long life cycle // Journal of Solid State Chemistry, 2019, Vol. 269, pp. 132-137.
- 25 3. Sh. Jiang, M. Mao, M. Pang, H. Yang, R. Wang, N. Li, Q. Pan, M. Pang, J. Zhao, Preparation and performance of a graphene-(Ni-NiO)-C hybrid as the anode of a lithium-ion battery // New Carbon Materials, 2023, Vol. 38(2), pp. 356-365.

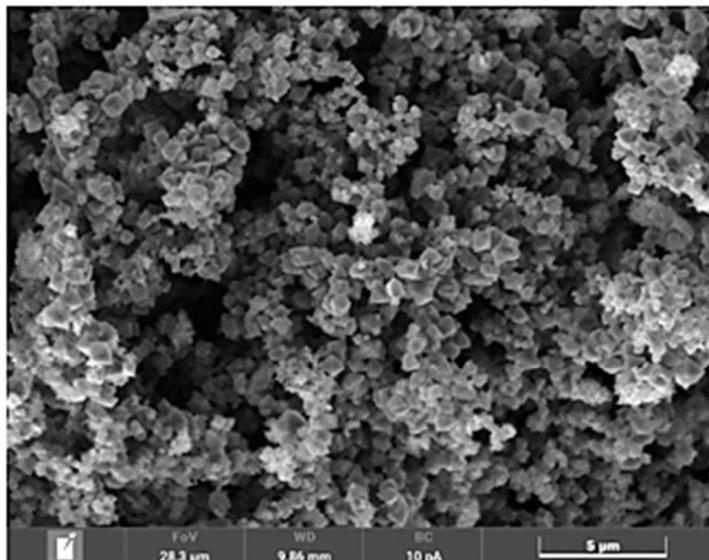
#### (57) Формула изобретения

- 30 Анодный материал для литий-ионного источника тока, состоящий из смеси частиц углеродсодержащего материала и оксида никеля, полученного из ацетата никеля, отличающийся тем, что для приготовления смеси в качестве углеродсодержащего материала используют графитовый порошок со средним размером частиц не более 15 мкм и порошок оксида никеля в виде частиц кубической формы со средним размером
- 35 не более 1 мкм, полученный одностадийным термическим разложением ацетата никеля.

40

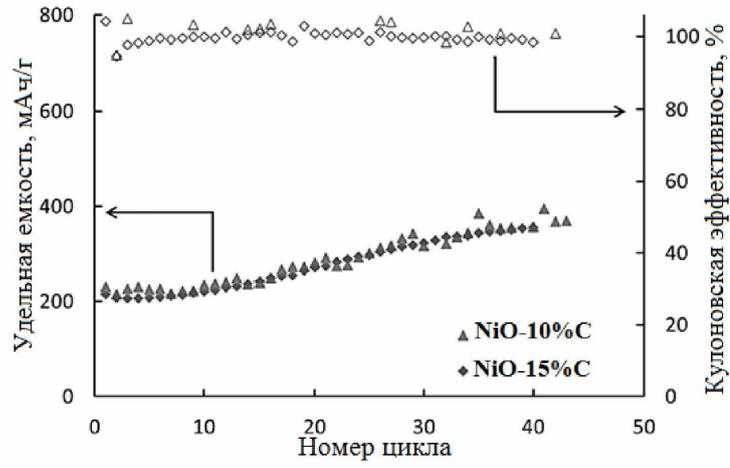
45

1



Фиг. 1

2



Фиг. 2