



(12) **CERERE DE BREVET DE INVENȚIE**

(21) Nr. cerere: **a 2018 00431**

(22) Data de depozit: **14/06/2018**

(41) Data publicării cererii:  
**30/12/2019** BOPI nr. **12/2019**

(71) Solicitant:  
• **UNIVERSITATEA DIN BUCUREȘTI,**  
*BD. MIHAIL KOGĂLNICEANU NR. 36-46,*  
*SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO*

(72) Inventatori:  
• **STAMATIN IOAN,** *STR. LACUL PLOPULUI*  
*NR. 2, BL. P65, SC. 1, AP. 13, SECTOR 5,*  
*BUCUREȘTI, B, RO;*  
• **ABDULLAH MUSTAFA Zaid ABDULLAH,**  
*STRADA DORNEASCĂ, NR.7, BLOC P75,*  
*SCARA 1, ET.5, AP.45, SECTOR 5,*  
*BUCUREȘTI, B, RO;*

• **AL TIMIMI MUHAMMAD HAMEED**  
**ABDULALLAH,** *STRADA ELENA, NR.4,*  
*BL.8D7B, AP.2, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B,*  
*RO;*  
• **BĂLAN ADRIANA ELENA,**  
*STR. FIZICIENILOR NR. 16, BL. N3, SC. 1,*  
*ET. 2, AP. 17, MĂGURELE, IF, RO;*  
• **NICHITA CORNELIA,** *STR.ȘTIRBEI VODĂ,*  
*NR.107, BL.C24, SC.1, ET.8, AP.29,*  
*SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;*  
• **STAMATIN ȘERBAN NICOLAE,**  
*STR. LACUL PLOPULUI, NR.2, BL. P65,*  
*SC.1, ET.4, AP.13, SECTOR5, BUCUREȘTI,*  
*B, RO*

(54) **MATERIALE NANOSTRUCTURATE PENTRU ELECTROZI  
ÎN BATERII SODIU ION, OBTINUTE PRIN PROCEDEU  
DE RECONSTRUCȚIE MOLECULARĂ**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unor materiale nanostructurate pentru electrozi în baterii Na-ion. Procedeu, conform invenției, constă în solubilizarea sărurilor de metale precursori de tip azotat de sodiu și acetat de mangan tetrahidrat în apă distilată, amestecarea soluțiilor, peste care se adaugă acid citric și uree în rapoarte molare 1:2, respectiv 1:1, față de cantitatea totală de ioni metalici, după care se adaugă acid azotic concentrat, cu încălzirea soluției la temperatura de 110...125°C, sub agitare timp de 3...4 h pentru evaporarea controlată a apei, rezultând o rășină care se usucă la 150...350°C timp de 6...7 h, se supune

procesului de măcinare, după care pulberea se calci-nează la temperatura de 700...800°C timp de 3...4 h, materialul nanostructurat de tip  $\text{NaMn}_2\text{O}_4$  rezultat având dimensiuni de cristalite submicronice și stoechiometrie controlată, stabilitate fizică și chimică în intervalul de temperatură 25...350°C, capacitate de încărcare/descărcare de 240 mAh/g și potențial în circuit deschis de 2,3...2,4 V a bateriei.

Revendicări: 3  
Figuri: 1

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



27

OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI
Cerere de brevet de invenție
Nr. a 2018 00431
Data depozit 14-06-2018

## MATERIALE NANOSTRUCTURATE PENTRU ELECTROZI ÎN BATERII SODIU-ION OBȚINUTE PRIN PROCEDU DE RECONSTRUCTIE MOLECULARĂ

Invenția se referă la obținerea unor noi tipuri de materiale nanostructurate de tip spinel și ferite sintetizate printr-o metodă proprie. Produsele prezintă stoechiometrie controlată și proprietăți electrochimice și capacități de inserție/dezinsertie a sodiului îmbunătățite, caracteristici specifice modului de funcționare a bateriilor similare cu Litiu-ion. Aceste proprietăți sunt superioare materialelor utilizate în prezent pentru terminalul pozitiv (catod) în baterii Na-ion.

Literatura de specialitate menționează faptul ca celulele electrochimice ne-apoase cu litiu includ, de regulă, un anod, un electrolit care conține o sare de litiu dizolvată în unul sau mai mulți solvenți organici și un catod dintr-un material activ din punct de vedere electrochimic, în mod tipic din clasa calcogenidelor ale unui metal de tranziție [1-3]. Astfel de celule, într-o stare inițială, nu sunt încărcate. Pentru a fi utilizate în furnizarea de energie electrochimică, acestea trebuie să fie încărcate pentru a transfera litiu către anod dinspre catodul care conține litiu. În timpul încărcării inițiale, ionii de litiu sunt extrași din catod și transferați către anod. În timpul descărcării, ionii de litiu din anod trec prin electrolitul lichid către materialul catodic activ electrochimic al catodului, unde ionii sunt preluați cu eliberarea simultană a energiei electrice. În timpul încărcării, fluxul de ioni este inversat astfel încât ionii de litiu trec de la materialul electrochimic activ prin electrolit și sunt plasați înapoi pe anod. La încărcarea și descărcarea ulterioară, ionii de litiu (Li) sunt transportați între electrozii. Astfel de baterii reîncărcabile, care nu au nici o specie metalică liberă, se numesc baterii reîncărcabile. Înlocuirea litiului cu sodiu și a materialelor catodice pe baza de sodiu rezultă baterii sodiu-ion cu mare potențial de a înlocui tehnologiile actuale din bateriile litiu-ion.

Capacitățile de reversibilitate ale materialelor catodice sunt extrem de importante în funcționarea bateriilor. Au fost testate multe materiale catodice, cum ar fi  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  [4],  $\text{NaCrO}_2$  [5],  $\text{NaNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{O}_2$  [6],  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  [7],  $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  [8],  $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$  [9],  $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$  [10],  $\text{P2-Na}_x\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$  [11],  $\text{NaMnO}_2$  [12] și  $\text{Na}_4\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$  [13]. Cu toate acestea, cele mai multe dintre ele prezintă capacități de reversibilitate reduse.

Materialele catodice active pot avea următoarea formulă generală în timpul utilizării:  $\text{A}_x\text{M}_y\text{O}_z$ , în care A este Na sau un amestec de Na și unul sau mai multe elemente dintre Li, K,

Be, Mg și Ca, unde  $x$  se află în intervalul de la 0 la 1 inclusiv, înainte de utilizare și în intervalul de la 0 la 10 inclusiv, în timpul utilizării;  $M$  cuprinde oricare unul sau mai multe metale de tranziție, unde  $y$  este în intervalul de la 1 la 3, inclusiv; preferabil între 1,5 și 2,5 inclusiv; și  $O$  este oxigen, în care  $Z$  este cuprins între 2 și 7 inclusiv; preferabil în intervalul de la 3,5 până la 4,5 inclusiv. În anumite materiale catodice active cu formula generală  $A_xM_yO_z$ , ionii Na se intercalează / dezintercalează în mod reversibil în timpul ciclului de descărcare-încărcare a dispozitivului de stocare a energiei. Astfel, cantitatea  $x$  (corespunzătoare atomului de Na sau un amestec de Na cu unul sau mai multe elemente dintre Li, K, Be, Mg și Ca) în formula materialului catodic activ se modifică în timp ce dispozitivul este în uz.

#### Bibliografie

- [1] H. Chen, T. N. Cong, W. Yang, C. Tan, Y. Li, Y. Ding, Progress in electrical energy storage system: A critical review, Progress in Natural Science 19 (2009) 291–312.
- [2] S.W. Kim, D.H. Seo, X. Ma, G. Ceder, K. Kang, Advanced Energy Materials, 2 (2012), pp. 710-721
- [3] P. Barpanda, S. Nishimura, A. Yamada, Advanced Energy Materials, 2 (2012), pp. 841-859
- [4] R. Berthelot, D. Carlier, C. Delmas, Nat. Mater., 10 (2011), pp. U73-U74
- [5] S. Komaba, C. Takei, T. Nakayama, A. Ogata, N. Yabuuchi, Electrochem. Commun., 12 (2010), pp. 355-358
- [6] D. Kim, E. Lee, M. Slater, W.Q. Lu, S. Rood, C.S. Johnson, Electrochem. Commun., 18 (2012), pp. 66-69
- [7] Z. Jian, L. Zhao, H. Pan, Y.-S. Hu, H. Li, W. Chen, L. Chen, Electrochem. Commun., 14 (2012), pp. 86-89
- [8] J.F. Qian, M. Zhou, Y.L. Cao, X.P. Ai, H.X. Yang, Adv. Energy Mater., 2 (2012), pp. 410-414
- [9] Y. Kawabe, N. Yabuuchi, M. Kajiyama, N. Fukuohara, T. Inamasu, R. Okuyama, I. Nakai, S. Komaba, Electrochem. Commun., 13 (2011), pp. 1225-1228
- [10] E. Hosono, T. Saito, J. Hoshino, M. Okubo, Y. Saito, D. Nishio-Hamane, T. Kudo, H.S. Zhou, J. Power Sources, 217 (2012), pp. 43-46
- [11] N. Yabuuchi, M. Kajiyama, J. Iwatate, H. Nishikawa, S. Hitomi, R. Okuyama, R. Usui, Y. Yamada, S. Komaba, Nat. Mater., 11 (2012), pp. 512-517
- [12] X.H. Ma, H.L. Chen, G. Ceder, J. Electrochem. Soc., 158 (2011), pp. A1307-A1312
- [13] M. Nose, H. Nakayama, K. Nobuhara, H. Yamaguchi, S. Nakanishi, H. Iba, J. Power Sources, 234 (2012), pp. 175-179
- [14] Michael D. Slater, Donghan Kim, Eungje Lee, Christopher S. Johnson Sodium-Ion Batteries, Adv. Funct. Mater. 2013, 23, 947–958

Sunt cunoscute procedee de obținere a materialelor nanostructurate pentru electrozi în baterii: (a) directe- calcinare și sinterizare a compusilor precursori pentru formare a de oxizi (carbonați, acetati, nitrati) sau a oxizilor în intervalul de temperatură 700-1100°C și (b) indirecte-intermediere în mediu de săruri a compusilor precursori pentru oxizi cu scopul de a micșora temperaturile de calcinare. Aceste metode pot fi considerate doar parțial de reconstrucție moleculară, pentru ca în timpul procesului sărurile se descompun în oxizi, continuând cu formarea de complecși oxidici într-un mod necontrolabil din punct de vedere al stoechiometriei.

Produsele cunoscute și procedeele de obținere a acestora prezintă o serie de dezavantaje cum ar fi: neomogenitate, instabilitate fizică și chimică în intervalul de temperatură de operare, creșterea necontrolată a cristalitelor și lipsa controlului stoechiometric ceea ce afectează proprietățile electrochimice, cum ar fi capacitate de încărcare/descărcare a bateriei legată direct de procesul de inserție/dezinsertie a sodiului.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în aceea că se obțin materiale nanostructurate pentru electrozi în baterii cu capacitatea de încărcare/descărcare și potențial în circuit deschis îmbunătățite, printr-o metodă combinatorială în care se folosesc procese sol-gel și de auto combustie (SHC- self heating combustion), rezultând astfel materiale nanostructurate cu stoechiometrie controlată, omogene, stabile fizic și chimic printr-un procedeu special conceput, prin sinteze sol-gel în combinație cu auto combustie, care permite eliminarea inconvenientelor menționate.

Anumiți acizi carboxilici (acid citric, acid tartric, acid ascorbic, etc.) mono, bi și trifuncționali pot lega ioni ai metalelor prin metoda liganzilor sau a chelatorilor. În același timp, sărurile acizilor carboxilici (citrați de sodiu, cobalt, nichel, mangan) pot polimeriza formând oligomeri care la rândul lor pot reticula formând soluții vâscoase cunoscute ca rășini. Conținutul în carbon și hidrogen din aceste rășini poate juca rol de combustibil. Pe baza acestor considerente, a fost realizat un nou procedeu constând din următoarele etape:

1. Solubilizarea sărurilor de metale-precursori cu trecerea ionului metalic în soluție apoasă din care cel puțin una din ele este un nitrat sau nitrit. Ionul de nitrat este un oxidant ce participă la inițierea și propagarea autocombustiei
2. Ionul metalic din soluție combinat cu un acid carboxilic în funcție de pH formează citrați, tartrați, ascorbați precursori pentru polimerizare/reticulare

3. Adăugarea de sursă de combustibil prin compuși cu exces de hidrogen și azot, cum ar fi ureea, formează compuși amino-carboxilici ai metalelor
4. Oxidantul este ionul de nitrat sau nitrit provenit din sărurile metalice de nitrați sau nitriți
5. Acidul azotic are rol în reglarea pH-ului și ca supliment de nitrați
6. Evaporarea controlată duce la formarea de rășini autocombustibile care la temperaturi de 150-350°C, în funcție de raportul uree: acid carboxilic (citric preferabil în această invenție) se „aprinde”, acesta fiind un proces de combustie auto inițiată cu formarea unui compus polimeric anorganic cu stoechiometrie predefinită de compusul oxidic care se dorea sintetizat.
7. Creșterea/nucleația cristalelor compușilor oxidici cu stoechiometrie prestabilită în timpul tratamentului termic la temperaturi moderate ( 700-900°C)

Se prepară astfel compuși de tipul  $\text{NaCoO}_2$ ,  $\text{NaMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NaNi}_x\text{Mn}_y\text{O}_z$ , spineli cu o capacitate mare de inserție/dezinsertie a sodiului, fiind astfel adecvate ca material pentru electrozi în baterii Na-ion.

Procedeul conform invenției înlătură dezavantajele produselor prin aceea că este îmbunătățită omogenitatea, materialul obținut având dimensiuni de cristalite și stoechiometrie controlate, fiind stabil fizic și chimic în intervalul de temperatură de operare, proprietăți demonstrate prin investigații de difracție de raze X, microscopie electronică de baleiaj, spectroscopie de raze X cu dispersie după energie, analiza termogravimetrică, masuratori electrochimice.

Procedeul conform invenției înlătură dezavantajele procedeelelor cunoscute prin aceea că folosește o metoda combinatorială în care sunt implicate procese sol-gel și de sinteză prin auto combustie realizate prin etape care cuprind solubilizarea sărurilor metalice, adaosul de acid citric pentru formarea de citrați precursori pentru polimerizare/reticulare, adăugarea de agenți de auto combustie, adăugarea acidului azotic cu rol în reglarea pH-ului și ca supliment de nitrați, evaporarea apei și eliberarea gazelor, măcinarea pulberii rezultate realizată în moara cu bile timp de 5... 15 min, la o frecvență de 10... 30 Hz, urmata de tratament termic la 700... 800°C timp de 3... 4 ore, care determină nucleația cristalelor compușilor oxidici cu stoechiometrie prestabilită rezultând astfel materiale nanostructurate cu proprietăți electrochimice superioare.

Avantajele produsului conform invenției constau în aceea că prezintă omogenitate, dimensiuni de cristalite submicronice și stoechiometrie controlată, stabilitate fizică și chimică în

intervalul de temperatură de operare, capacitate de încărcare/descărcare și potențial în circuit deschis a bateriei, îmbunătățite comparativ cu produsele existente.

Avantajele procedurii de obținere a materialelor nanostructurate pentru baterii Na-ion conform invenției constau în aceea că se obține produse cu dimensiuni de cristalite și stoechiometrie controlate, printr-un procedeu combinatorial special conceput, care cuprinde sinteze sol-gel în combinație cu sinterizare prin auto combustie.

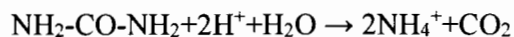
Rezultatele investigației fizico-chimice a materialelor nanostructurate cu dimensiuni de cristalite submicronice și stoechiometrie controlate și cu o capacitate de încărcare/descărcare de 240 mAh/g material catodic și potențial 3.5V realizate prin procedeu combinatorial de sinteză prin metode sol-gel și de sinterizare prin auto combustie permit utilizarea acestora în domeniul bateriilor Na-ion, acestea având aplicații în industria auto, tehnologiile de recuperare și valorificare a energiei regenerabile la scară mică și de producere a energiei electrice (cum ar fi rețelele de panouri solare, turbinele eoliene, motoarele Stirling micro și celulele de combustie cu oxizi solizi).

Se prezintă în continuare 1 exemplu de realizare a invenției.

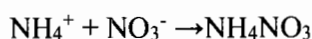
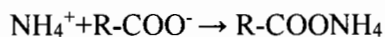
#### Metoda de sinteză a materialelor nanostructurate de tip $\text{NaMn}_2\text{O}_4$

10 g de azotat de sodiu ( $\text{NaNO}_3$ ) se adaugă în 100...200 ml apă distilată, 50...60 g de acetat de mangan tetra hidrat ( $\text{C}_4\text{H}_6\text{MnO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) se dizolvă în 100...200 ml apă distilată, apoi cele două soluții apoase se amestecă sub agitare magnetică. Peste amestecul rezultat se adaugă sub agitare continuă acid citric ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ) și uree ( $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ) în rapoarte molare de 1:2, respectiv 1:1 față de cantitatea totală de ioni metalici. Apoi se adaugă 2...3 ml acid azotic ( $\text{HNO}_3$ ) concentrat și se încălzește soluția rezultată la temperatura de 110...125°C sub agitare timp de 3...4 ore pentru evaporarea apei.

În timpul procesului de evaporare, ureea este hidrolizată în prezența ionilor de  $\text{H}^+$  proveniți de la acizii citric și azotic și transformată în ioni amoniu ( $\text{NH}_4^+$ ) cu eliberare de gaz  $\text{CO}_2$ , conform ecuației reacției chimice de mai jos:

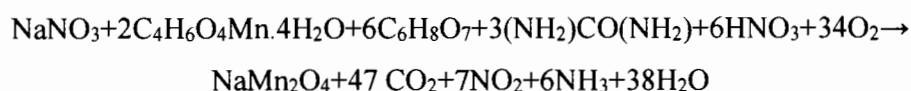


Ionii  $\text{NH}_4^+$  rezultați în acest proces reacționează cu ionii carboxil ( $\text{R-COO}^-$ ) și azotat ( $\text{NO}_3^-$ ) din azotatul metalic și din acidul azotic, formând carboxilați de amoniu și, respectiv, azotați de amoniu, conform ecuațiilor reacțiilor chimice de mai jos:



Sărurile de amoniu ale acidului citric susțin procesul de combustie datorita auto-aprinderii la temperaturi joase. Căldura rezultata din procesul de combustie a citratului de amoniu face ca durata procesului de sinteza sa scadă. Rășina rezultata se usucă la 150...350°C timp de 6...7 ore, se supune procesului de măcinare realizat in moara cu bile timp de 5...15 min, la o frecventa de 10...30 Hz si apoi pulberea rezultata se calcinează la temperatura de 700..800°C timp de 3...4 ore.

Reacția generala de formare a pulberii de  $\text{NaMn}_2\text{O}_4$  este descrisa in ecuația de mai jos:



Prin investigații de difracție de raze X a fost pusa in evidență structura cristalina a materialelor nanostructurate, dominanta fiind faza ortorombică  $\text{NaMn}_2\text{O}_4$  cu distanțele între planele cristalografice: (002), 5.541; (102), 4.708; (200), 4.453; (300), 2.616 Ångström. In plus, în diagrama de difracție de raze X nu a fost identificata prezența compusului rezidual  $\text{MnO}_2$ . Procesul de cristalizare în faza ortorombică este pus in evidență și prin imaginile de microscopie electronică de baleiaj în care se observă forma aciculară a cristalelor nanostructurate de  $\text{NaMn}_2\text{O}_4$ , la scala 2 micron (figura 1).

Prin măsurători de spectroscopie de raze X cu dispersie după energie s-a determinat raportul molar între ionii metalici, astfel  $\text{Na}:\text{Mn}=1:2$ , ceea ce confirmă raportul stoichiometric predefinit și controlat.

Analiza termogravimetrică a pus în evidență stabilitatea termică a materialului nanostructurat cu o pierdere masica de sub 3...5% în intervalul de temperatura 25-350°C.

Masuratorile electrochimice au determinat capacitatea de încărcare/descărcare de 240 mAh/g la potențial maxim de 3.7V, potențialul în circuit deschis al baterie fiind de 2.3-2.4V valoare apropiata de cea teoretică de 2.7 V.

Produsul are o largă aplicabilitate în industria auto, tehnologiile de recoltare a energiei regenerabile la scara mică și de producere a energiei electrice (cum ar fi rețelele de panouri solare, turbinele eoliene, motoarele Stirling micro și celulele de combustie cu oxizi solizi).

## REVENDICĂRI

1. Produsele materiale nanostructurate pentru electrozi în baterii Na-ion obținute prin procedeu de reconstrucție moleculară caracterizat prin aceea că prezintă dimensiuni de cristalite submicronice și stoechiometrie controlată, stabilitate fizică și chimică în intervalul de temperatură 25-350°C, capacitate de încărcare/descărcare de 240mAh/g... și potențial în circuit deschis de 2.3-2.4V a bateriei.
2. Produsele materiale nanostructurate pentru electrozi în baterii Na-ion obținute prin procedeu de reconstrucție moleculară, conform revendicării 1, obținute printr-un procedeu combinatorial de sinteză prin metode sol-gel și de sinterizare prin autocombustie.
3. Procedeu de obținere a materialelor nanostructurate prin reconstrucție moleculară pentru electrozi în baterii Na-ion printr-o metodă combinatorială în care sunt implicate procese sol-gel și de sinterizare prin auto combustie realizate prin etape care cuprind: solubilizarea sărurilor metalice, adăugarea de acid citric pentru formarea de citrați precursori pentru polimerizare/reticulare, adăugarea de agenți de auto combustie, adăugarea acidului azotic cu rol în reglarea pH-ului și ca supliment de nitrați sub agitare la o temperatură de 110...125°C timp de 3...4 ore, evaporarea apei și eliberarea gazelor la o temperatură de 150-350°C, timp de 6...7 ore, măcinarea pulberii rezultate realizată în moara cu bile timp de 5...15 min, la o frecvență de 10...30 Hz, urmată de tratament termic la 700...800°C timp de 3...4 ore, rezultând astfel materiale nanostructurate pentru electrozi în baterii Na-ion.



Figura 1. Imagine de microscopie electronica de baleiaj in care se evidentiaza forma aciculara a cristalelor nanostructurate de  $\text{NaMn}_2\text{O}_4$ , scala 2 micron

