



(12)

BREVET DE INVENȚIE

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

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

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **26/02/2021** BOPI nr. **2/2021**

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

(73) Titular:
• **UNIVERSITATEA DIN BUCUREȘTI,**
ȘOS.PANDURI NR.90, 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, SECTOR 5,
BUCUREȘTI, B, RO

(56) Documente din stadiul tehnicii:
HUNJUN ZHOU, Z. RYAN TIAN, SIMON S.
ANG, "IMPROVING THE CYCLING
STABILITY OF Na₃V₂(PO₄)₃
NANOPARTICLE IN AQUEOUS SODIUM
ION BATTERIES BY INTRODUCING
CARBON SUPPORT", MATERIALS FOR
RENEWABLE AND SUSTAINABLE
ENERGY, VOL. 5, 2016; WENCHAO DUAN,
ZHIQIANG ZHU, HAO LI, ZHE HU, KAI
ZHANG, FANGYI CHENGA AND JUN
CHEN, "Na₃V₂(PO₄)₃/C CORE-SHELL
NANOCOMPOSITES FOR
RECHARGEABLE SODIUM-ION
BATTERIES", JOURNAL OF MATERIALS
CHEMISTRY A., 2014; HAISHENG CHEN,
THANG NGOC CONG, WEI YANG,
CHUNQING TAN, YONGLIANG LI,
YULONG DING, "PROGRESS IN
ELECTRICAL ENERGY STORAGE
SYSTEM", PROGRESS IN NATURAL
SCIENCE, VOL. 19, PP. 291-312, 2009

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



RO 133804 B1

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

7 Sunt cunoscute din articolul **“Improving the cycling stability of $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ nanoparticle in aqueous sodium ion batteries by introducing carbon support”**, Hunjun
9 **Zhou, Z. Ryan Tian, Simon S. Ang, Materials for Renewable and Sustainable Energy, vol.5, 2016** performanțele electrochimice ale unui nanocompozit $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3 / \text{C}$ ca material
11 catodic pentru bateriile apoase de sodiu-ion, acest nanocompozit a demonstrat o stabilitate
de ciclism mult îmbunătățită, atribuită în principal pH-ului corect, capacitatea de estompare
13 s-a datorat în principal deteriorării cristalinității și structurii nanocompozitului cauzată de dife-
rite interacțiuni între nanocompozit și electrolit.

15 De asemenea, este cunoscut din articolul **“ $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ core-shell nanocomposites for rechargeable sodium-ion batteries”**- Wenchao Duan, Zhiqiang
17 **Zhu, Hao Li, Zhe Hu, Kai Zhang, Fangyi Chenga and Jun Chen, Journal of Materials Chemistry A, 2014** nanocompozitul preparat dintr-un miez de $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ cu o dimensiune
19 tipică de ~ 40 nm și o carcasă de carbon uniform amorfă cu grosimea câtorva nanometri,
performanța electrodului nanocompozitului miez-coajă este investigată și comparată cu cea
21 a NVP gol cu NVP / C, dintre probele examinate, nanocompozitul a arătat cea mai bună
durată de viață a ciclului și o capacitate inițială de 104,3 mA h g⁻¹, cu o capacitate remarcabila
23 de pastrare de 96,1% după 700 de cicluri.

25 Sunt cunoscute din articolul **“Progress in electrical energy storage system”** -
Haisheng Chen, Thang Ngoc Cong, Wei Yang, Chunqing Tan Yongliang Li, Yulong Ding, Progress in Natural Science, Vol. 19, 10 March 2009, Pag. 291-312 procedee de
27 stocare a energiei electrice pentru aplicații staționare, o atenție deosebită este acordată
stocării hidroelectrice pompate, stocării energiei aerului comprimat, bateriei, bateriei de flux,
29 celulei de combustibil, combustibilului solar, stocării energiei magnetice supraconductoare,
condensatorului/supercondensatorului și stocării energiei termice.

31 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-
33 un material activ din punct de vedere electrochimic, în mod tipic din clasa calcogenidelor ale
unui metal de tranziție. Astfel de celule, într-o stare inițială, nu sunt încărcate. Pentru a fi
35 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
37 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
39 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 elec-
41 trolit și sunt plasați înapoi pe anod. La încărcarea și descărcarea ulterioară, ionii de litiu (Li)
sunt transportați între electrozi. Astfel de baterii reîncărcabile, care nu au nici o specie meta-
43 lică liberă, se numesc baterii reîncărcabile. Înlocuirea litiului cu sodiu și a materialelor cato-
dice pe bază de sodiu rezultă baterii sodiu-ion cu mare potențial de a înlocui tehnologiile
45 actuale din bateriile litiu-ion.

RO 133804 B1

Capacitățile de reversibilitate ale materialelor catodice sunt extrem de importante în funcționarea bateriilor. Au fost testate multe materiale catodice, cum ar fi Na_xCoO_2 [R. Berthelot, D. Carier, C. Delmas, *Nat. Mater.*, **10** (2011), pp. U73-U74.], NaCrO_2 [S. Komaba, C. Takei, T. Nakayama, A. Ogata, N. Yabuuchi, *Electrochem. Commun.*, **12** (2010), pp. 355-358.], $\text{NaNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{O}_2$ [D. Kim, E. Lee, M. Slater, W.Q. Lu, S. Rood, C.S. Johnson, *Electrochem. Commun.*, **18** (2012), pp. 66-69], $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ [Z. Jian, L. Zhao, H. Pan, Y.-S. Hu, H. Li, W. Chen, L. Chen, *Electrochem. Commun.*, **14** (2012), pp. 86-89], $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ [J.F. Qian, M. Zhou, Y.L. Cao, X.P. Ai, H.X. Yang, *Adv. Energy Mater.*, **2** (2012), pp. 410-414.], $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ [Y. Kawabe, N. Yabuuchi, M. Kajiyama, N. Fukuhara, T. Inamasu, R. Okuyama, I. Nakai, S. Komaba, *Electrochem. Commun.*, **13** (2011), pp. 1225-1228], $\text{Na}_{0,44}\text{MnO}_2$ [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], $\text{P}_2\text{Na}_x\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ [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], NaMnO_2 [X.H. Ma, H.L. Chen, G. Ceder, *J. Electrochem. Soc.*, **158** (2011), pp.1307-1312]. și $\text{Na}_4\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ [M. Nose, H. Nakayama, K. Nobuhara, H. Yamaguchi, S. Nakanishi, H. Iba, *J. Power Sources*, **234** (2012), pp. 175-179]. 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 $\text{A}_x\text{M}_y\text{O}_z$, ionii Na se intercalează/deintercalează 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.

Sunt cunoscute procedee de obținere a materialelor nanostructurate pentru electrozi în baterii: (a) directe - calcinare și sinterizare a compușilor precursori pentru formarea de oxizi (carbonați, acetati, mtrați) sau a oxizilor în intervalul de temperatură 700-1100°C și (b) indirecte - intermediere în mediu de săruri a compușilor 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.

Problema tehnică pe care urmărește să o rezolve invenția, așa cum reiese din prezentarea descrierii și a revendicărilor constă în obținerea de materiale nanostructurate pentru electrozi în baterii cu capacitatea de încărcare/descărcare și potențial în circuit deschis îmbunătățite, printr-o metodă combinatorială.

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/deinserție a sodiului.

RO 133804 B1

1 Anumiți acizi carboxilici (acid citric, acid tartric, acid ascorbic etc) mono, bi și trifunc-
ționali pot lega ioni ai metalelor prin metoda liganzilor sau a chelatonlor. În același timp,
3 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. Conți-
5 nutul 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:

7 - solubilizarea sărurilor de metale-precursori cu trecerea ionului metalic în soluție
apoașă din care cel puțin una din ele este un nitrat sau nitrit. Ionul de nitrat este un oxidant
9 ce participă la inițierea și propagarea autocombustiei;

11 - ionul metalic din soluție combinat cu un acid carboxilic în funcție de pH formează
citrați, tartrați, ascorbați precursori pentru polimerizare/reticulare;

13 - adăugarea de sursă de combustibil prin compuși cu exces de hidrogen și azot, cum
ar fi ureea, formează compuși amino-carboxilici ai metalelor;

15 - oxidantul este ionul de nitrat sau nitrit provenit din sărurile metalice de nitrați sau
nitriți;

17 - acidul azotic are rol în reglarea pH-ului și ca supliment de nitrați;

19 - evaporarea controlată duce la formarea de rășini autocombustibile care la tempe-
raturi 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
21 sintetizat;

23 - creșterea/nucleația cristalelor compușilor oxidici cu stoechiometrie prestabilită în
timpul tratamentului termic la temperaturi moderate (700-900°C).

25 Se prepară astfel compuși de tipul NaCoO_2 , NaMn_2O_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.

27 Procedul conform invenției înlătură dezavantajele produselor prin aceea că este
îmbunătățită omogenitatea, materialul obținut având dimensiune de cristalite și stoechio-
29 metrie 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,
31 spectroscopie de raze X cu dispersie după energie, analiza termogravimetrică, măsurători
electrochimice.

33 Procedul conform invenției folosește o metodă combinatorială în care sunt implicate
procese sol-gel și de sinteză prin auto combustie realizate prin etape care cuprind
35 solubilizarea sărurilor metalice, adaosul de acid citric pentru formarea de citrați precursori
pentru polimerizare/reticulare, adăugarea de agenți de auto combustie, adăugarea acidului
37 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 mm, la o
39 frecvență de 10...30 Hz, urmată de tratament termic la 700...800°C timp de 3...4 h, care
determină nucleația cristalelor compușilor oxidici cu stoechiometrie prestabilită rezultând
41 astfel materiale nanostructurate cu proprietăți electrochimice superioare.

43 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
45 circuit deschis a bateriei, îmbunătățite comparativ cu produsele existente.

47 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
49 sinteze sol-gel în combinație cu sinterizare prin auto combustie.

RO 133804 B1

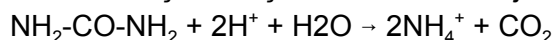
Rezultatele investigații fizico-chimice a materialelor nanostructurate cu dimensiuni de cristalite submicronice și stoechiometrie controlate și cu o capacitate de încărcare/descărcare de 240 mAh/g material catodic și potențial 3,5 V realizate prin procedeul combinatorial de sinteză prin metode sol-gel 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).

În continuare se prezintă un exemplu de realizare a invenției.

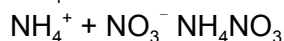
Exemplu

Sinteza materialelor nanostructurate de tip NaMn_2O_4 : 10 g de azotat de sodiu (NaNO_3) se adaugă în 100...200 ml apă distilată, 50...60 g de acetat de mangan tetrahidrat ($\text{C}_4\text{H}_6\text{MnO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 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 (HNO_3) concentrat și se încălzește soluția rezultată la temperatura de 110...125°C sub agitare timp de 3...4 h pentru evaporarea apei.

În timpul procesului de evaporare, ureea este hidrolizată în prezența ionilor de H^+ proveniți de la acizii citric și azotic și transformată în ioni amoniu (NH_4^+) cu eliberare de gaz CO_2 , conform ecuației reacției chimice de mai jos:



Ionii NH_4^+ rezultați în acest proces reacționează cu ionii carboxil (R-COO^-) și azotat (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 datorită auto-aprinderii la temperaturi joase. Căldura rezultată din procesul de combustie a citratului de amoniu face ca durata procesului de sinteză să scadă. Rășina rezultată se usucă la 150...350°C timp de 6...7 h, se supune procesului de măcinare realizat în moara cu bile timp de 5...15 min, la o frecvența de 10...30 Hz și apoi pulberea rezultată se calcinează la temperatura de 700...800°C timp de 3...4 h.

Reacția generală de formare a pulberii de NaMn_2O_4 este descrisă în ecuația de mai jos: $\text{NaNO}_3 + 2\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{Mn} \cdot 4\text{H}_2\text{O} + 6\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 + 3(\text{NH}_2)\text{CO}(\text{NH}_2) + 6\text{HNO}_3 + 34\text{O}_2 \rightarrow \text{NaMn}_2\text{O}_4 + 47\text{CO}_2 + 7\text{NO}_2 + 6\text{NH}_3 + 38\text{H}_2\text{O}$

Prin investigații de difracție de raze X a fost pusă în evidență structura cristalină a materialelor nanostructurate, dominantă fiind faza ortorombică NaMn_2O_4 cu distanțele între planele cristalografice: (002), 5,541; (102), 4,708; (200), 4,453; (300), 2,616 Ångström. În plus, în diagrama de difracție de raze X nu a fost identificată prezența compusului rezidual MnO_2 . Procesul de cristalizare în faza ortorombică este pus în evidență și prin imaginile de microscopie electronică de baleiaj în care se observă forma aciculară a cristalelor nanostructurate de NaMn_2O_4 , la scala 2 micron (fig. 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 stoechiometric predefinit și controlat.

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

RO 133804 B1

1 Măsurătorile electrochimice au determinat capacitatea de încărcare/descărcare de
240 mAh/g la potențial maxim de 3,7 V, potențialul în circuit deschis al bateriei fiind de 2,3-
3 2,4V valoare apropiată de cea teoretică de 2,7 V.

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

RO 133804 B1

Revendicări

1. Materiale nanostructurate pentru electrozi în baterii Na-ion obținute prin procedeu de reconstrucție moleculară, **caracterizate 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 240 mAh/g și potențial în circuit deschis de 2,3-2,4 V a bateriei. 3 5 7
2. Materiale nanostructurate pentru electrozi în baterii Na-ion obținute prin procedeu de reconstrucție moleculară, conform revendicării 1, **caracterizate prin aceea că**, sunt obținute printr-un procedeu combinatorial de sinteză prin metode sol-gel și de sinterizare prin autocombustie. 9 11
3. Procedeu de obtinere a materialelor nanostructurate pentru baterii Na-ion definite în revendicarea 1, **caracterizat prin aceea că**, procedeul consta din procese sol-gel și de sinterizare prin auto combustie și cuprinde urmatoarele etape: se solubilizează sărurile de metale precursori de tip azotat de sodiu și acetat de mangan tetrahidrat în apă distilată, peste amestecul rezultat, se adaugă acid citric și uree în rapoarte molare de 1:2, respectiv 1:1 față de cantitatea totală de ioni metalici, apoi se adaugă 2...3 ml acid azotic concentrat cu rol în reglarea pH-ului și ca supliment de nitrați, se încălzește soluția rezultată 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 o temperatură de 150...350°C, timp de 6...7 h, se macină pulberea rezultată în moara cu bile timp de 5...15 min, la o frecvență de 10...30 Hz, apoi pulberea rezultată se calcinează la temperatura de 700...800°C timp de 3...4 h, rezultând astfel materiale nanostructurate pentru electrozi în baterii Na-ion. 13 15 17 19 21 23

(51) Int.Cl.

H01M 10/05 (2010.01);

H01M 10/054 (2010.01)

