EE 05583 B1

(19) EESTI VABARIIK
PATENDIAMET

(11) EE 05583 B1

(51) Int.Cl.
C01B 31/02 (2012.01)
H01G 9/058 (2012.01)
H01M 4/134 (2012.01)

(12) PATENDIKIRJELDUS

(21) Patenditaotluse number: **P201000073**

(22) Patenditaotluse esitamise kuupäev: **13.09.2010**

(24) Patendi kehtivuse alguse kuupäev: **13.09.2010**

(43) Patenditaotluse avaldamise kuupäev: **16.04.2012**

(45) Patendikirjelduse avaldamise kuupäev: **15.10.2012**

(73) Patendiomanik:

OÜ Skeleton Technologies
Vabaõhumuuseumi tee 46, 13516 Tallinn, EE

(72) Leiutise autorid:

Jaan Leis
Riia 185, 51014 Tartu, EE

Mati Arulepp
Riia 185, 51014 Tartu, EE

(74) Patendivolinik:

Margus Sarap
Sarap ja Partnerid Patendibüroo
Riia 185A, 51014 Tartu, EE

(54) Meetod sünteetilise karbiidset päritolu süsinikmaterjali ja räni homodispersse komposiidi valmistamiseks ning selle kasutamine elektroodmaterjalina energiasalvestis

(57) Käesolev leiutis käsitleb meetodit sünteetilise karbiidset päritolu süsinikmaterjali ja räni homodispersse komposiidi valmistamiseks, kus süsinikmaterjali pulber dispergeeritakse esmalt mehaaniliselt ränipulbriga homodispersseks seguks, seejärel paagutatakse süsinikmaterjali ja räni homodispersne segu inertses keskkonnas temperatuuril 1200 kuni 1500°C sünteetiliseks ränikarbiidi ja räni homodispersseks komposiidiks Ränikarbiidi ja räni homodispersset komposiiti kuumutatakse inertses keskkonnas temperatuurivahemikus 800 kuni 1100°C ning seejärel kloreeritakse ränikarbiidi karbiidi ja räni homodispersset komposiiti temperatuuril 800 kuni 1100°C.

(57) The present invention concerns a method of manufacture of the homodispersed composite of the synthetic carbon material derived from carbide and silicon where the powder of the carbon material is first dispersed mechanically with the powder of silicon to homodispersed mixture, then the homodispersed mixture of the carbon material and silicon is sintered in an inert environment at a temperature between 1200 to 1500°C to synthetic homodispersed composite of the silicon carbide and silicon The homodispersed composite of the silicon carbide and silicon is heated in an inert environment at a temperature between 800 to 1100°C and then the homodispersed composite of the silicon carbide and silicon is chlorinated at a temperature from 800 to 1100°C

Meetod sünteetilise karbiidset päritolu süsinikmaterjali ja räni homodispersse komposiidi valmistamiseks ning selle kasutamine elektroodmaterjalina energiasalvestis

TEHNIKAVALDKOND

Käesolev leiutis käsitleb komposiitelektroodi hübriidkondensaatoritele ja laetavatele Li-ioon akudele. Leiutis käsitleb samuti karbiidse süsinikmaterjali ja räni komposiidi valmistamist, mis on kasutatav elektroodimaterjalina.

TEHNIKA TASE

Li-ioon elemendi summaarse mahtuvuse moodustavad anoodi mahtuvus ja katoodi mahtuvus. Katoodi erimahtuvus on üldjuhul ligikaudu 50% väiksem kui grafiitsel süsinikul baseeruva anoodi erimahtuvus. Kuna sobivate kõrgema mahtuvusega katoodimaterjalide leidmine on väga keeruline ja selliste materjalide loetelu piiratud, siis on suure jõudlusega Li-ioon elementide arendamisel peamiseks tingimuseks võtta kasutusele oluliselt kõrgema mahtuvusega anoodimaterjal kui seda on grafiit. Kui grafiidi teoreetiline erimahtuvus on 372 mAh g^{-1}, siis märgatavat Li-ioon elemendi jõudluse parendamist võimaldaks anood, mille erimahtuvus on vähemalt 1000 mAh g^{-1}. Võimalikke liitiumiga sulameid moodustavaid keemilisi elemente kui potentsiaalseid anoodimaterjale on otsitud selliste metallide hulgast nagu Sn, Pb, Al, Au, Pt, Zn, Cd, Ag ja Mg,. Suurimat potentsiaali nähakse siiski ränil (Si), mis on oma levikult maakeral auväärsel teisel kohal. Maksimaalselt võib räni mahutada Si-Li sulamites 4,4 Li aatomit, mis vastab keemilisele koostisele $Li_{22}Si_5$ ja mille teoreetiline liitiumi insertsioonmahtuvus on 4200 mAh g^{-1} [1].

Räni anoodi üheks eeliseks lisaks kõrgele teoreetilisele erimahtuvusele on asjaolu, et see töötab kitsas potentsiaalide vahemikus 0,0V ja 0,4V vahel, mis on sobiv Li-ioon elemendis töötamiseks. Puhtal Si anoodil on esimese

laadimis-tühjenemis tsükli kuloniline efektiivsus vaid ~35% ning elektrood lõpetab toimimise juba mõne tsükli jooksul. Põhjuseks on Si elektroodis laadimisel-tühjenemisel aset leidvad tohutud ruumalalised muutused. $Li_{22}Si_5$ sulami ruumala Si aatomi kohta on 4 korda suurem kui esialgsel Si aatomil, mis vastab 400%-lisele Si võre ruumalalisele paisumisele. See põhjustab elektroodi mõranemise ja lagunemise, mille tulemiks on nn aktiivse massi kadu - elektroonse kontakti vähenemine ning mahtuvuse hääbumine.

Ületamaks suurest ruumalalisest muutusest tulenevaid probleeme, suurendada kulonilist efektiivsust ning parandada Si anoodide tsükleeritavust – eluiga, on kasutatud mitmesuguseid meetodeid [2]. Üheks võimaluseks on anoodides kasutada Si mikro ja nanopulbreid [3], kus osakeste vahelised tühimikud puhverdavad Si osakeste paisumist. Teine võimalus on inkorporeerida Si osakesed aktiivses või inaktiivses maatriksis komposiitelektroodidesse [4]. Levinuimaks maatriksmaterjaliks on süsinik, mis puhverdab Si pinnal aset leidvatest keemilistest protsessidest tingitud ruumalalisi efekte elektroodis.

Si/C komposiitelektroodi materjali võib valmistada näiteks mitmesuguste polümetüülfenüülsiloksaanide pürolüüsil 900-1300 °C juures [4]. Sellised elektroodid omavad pöörduvat mahtuvust ~550 mAh g^{-1} ja pöördumatut mahtuvust ~300 mAh g^{-1}, kusjuures üldine tendents on, et pürolüüsi temperatuuri tõustes pöörduv mahtuvus suureneb ja mittepöörduv mahtuvus väheneb. Sellist efekti seostatakse kõrgemal temperatuuril aset leidva täieliku hapniku eemaldamise ja SiC moodustumisega. Anoodimaterjalidena on katsetatud ka mitmesuguseid multiprekursorite segust valmistatud siloksaani polümeere, millede puhul on ilmnenud, et hapniku sisalduse suurenemine komposiitelektroodis suurendab pöördumatut mahtuvust ja tühjakslaadimis-potentsiaali [5].

Sobiva Si/C vahekorra väljaselgitamiseks on uuritud epoksü-silaan komposiite, millede pürolüüs temperatuuril 1000 °C tekitab korrapäratu

struktuuriga kihistumata grafeenilehtedest süsiniku [6]. Sellised komposiidid omavad teatud juhtudel ~770 mAh g^{-1} pöörduvat mahtuvust, kuid oluliseks puuduseks on suur pöördumatu mahtuvuse osakaal. Analoogsed tulemused on saadud ka vaik-polüsilaan komposiitanoodidega.

Kuna hapniku juuresolek komposiidis suurendab pöördumatut mahtuvust, siis on nii räni kui süsiniku komponentide lähtematerjalidena katsetatud hapnikuvabu ühendeid – näiteks benseeni, $SiCl_4$ ja $(Me)_2Cl_2Si$. Sellise materjali iseloomulikud mahtuvuse karakteristikud on ~640 mAh g^{-1} pöörduv mahtuvus ja ~120 mAh g^{-1} pöördumatu mahtuvus. Si/C komposiitelektroodi võib valmistada silaani pürolüütilisel lagundamisel mesosüsiniku mikrosängidesse (carbon microbeds) [7]. Sellisel elektroodil on aga väga madal kuloniline efektiivsus (45%) võrreldes vastava puhta süsinikmaterjaliga (77,5%), mille põhjuseks arvatakse olevat SEI (solid electrolyte interface) kihi moodustumine, pöördumatu Li+ seondumine ja aktiivse materjali osakaalu vähenemine tsükleerimisel.

Samas, kui nano-Si sadestatakse pürolüütilisel töötlusel Timcal K-6 grafiiti, on tulemuseks suurepäraste tsükleerimisomadustega anood [8]. Peale 100-ndat tsüklit on mahtuvuse vähenemine ~1%.

Plasma-sadestusmeetodil on valmistatud fullereeniga (C_{60}) kaetud õhuke ränimembraan [9], mille korral peale 50-ndat tsüklit mõõdeti erimahtuvuseks 2000 mAh g^{-1} (voolutihedusel 500 μA cm^{-2}). Sellise materjali suurepärast tsükleeritavust põhjendatakse polümeerse fullereenikihiga, mis kaitseb SEI moodustumise eest.

USA patendis number 5,834,138, Yamada et al, 10.11.1998 on kirjeldatud tahke elektrolüüdiga negatiivse elektroodi materjali, mis sisaldab paagutatud ja söestatud kõrge molekulaarmassiga materjali, mis sisaldab lisaks metalset elementi. Kusjuures nimetatud materjal on võimeline siduma ja vabastama keemiliselt liitiumioone.

USA patendis number 5,451,477, Sony Corp, 19.09.1995 on kirjeldatud tahke elektrolüüdiga akut, mis sisaldab süsinikmaterjalist valmistatud anoodi, mis on võimeline siduma ja vabastama liitiumioone. Süsinikmaterjal on valmistatud grafiidist sisaldades samuti mitte grafiitset süsinikku.

LEIUTISE OLEMUS

Karbiidset päritolu süsinik (CDC), nagu ütleb nimetuski, on süsinikmaterjal, mis valmistatakse metalli või mittemetalli karbiidist karbiidi moodustavate aatomite (väljaarvatud süsiniku aatomid) ekstraheerimisel karbiidi kristallivõrest. Levinuimaks mooduseks on karbiidi töötlemine kloori või gaasilise vesinikkloriidiga kõrgel temperatuuril. Vastavat keemilist reaktsiooni iseloomustab reaktsioonivõrrand:

$MC_x + y/2\ Cl_2 \rightarrow xC + MCl_y$, kus

M on karbiidi moodustav metall (näiteks Ti, Al või Mo) või mittemetall (näiteks Si või B) ja C on CDC.

Vastavalt valitud karbiidile ja kloreerimise temperatuurile on võimalik valmistada süsinikmaterjali, mille mikrostruktuur on kas korrapäratu mikro(meso)poorne, amorfne grafiitne või mistahes esimeselt teisele ülemineku struktuur. Nimetatud fakt loob eeldused, et on võimalik valmistada CDC, mis on parimate puhverdavate omadustega aktiivseks maatriksiks kõrget Li insertsiooni mahtuvust omavatele Si aatomitele.

CDC/Si komposiite on seega võimalik valmistada kas nanopoorsete või varieeritava grafiitsuse astmega CDC pulbrite mehaanilisel segamisel räni pulbriga, mida järgnevalt paagutatakse temperatuuril ~1100 °C. Komposiidi omadused ja struktuur sõltuvad oluliselt kokkupaagutatavate osakeste suurusest ja kristalsusest. Komposiiti on võimalik valmistada nii mikronilise läbimõõduga kristalse räni osakestest kui ka amorfsetest nano-Si osakestest.

Võimalik on CDC/Si komposiitide valmistamine nano-Si sadestamisel gaasifaasist:

$C + SiH_4 \rightarrow C/Si(nano) + 2H_2$, kus C on CDC

Nano-Si sadestamist õpetatakse dokumendis Holzapfel et al. [10]. Samuti on võimalik valmistada nanoräni pulbri ja CDC komposiit mehaanilisel segamisel.

Lisaks CDC ja Si pulbrite mehaanilisele segamisele ning paagutamisele, kirjeldab käesolev leiutis keemilised meetodid mitmesuguste CDC/Si komposiitide valmistamiseks. Keemilised meetodid sisaldavad karbiidide kloreerimist vastavalt CDC valmistamise üldisele metoodikale. CDC/Si komposiit saadakse karbiidi ja ränipulbri homodispersse mehaanilise segu kloreerimisel temperatuuril, mis ei ületa 1000 °C või ei saavuta temperatuuri, mille juures Si reageeriks gaasilise klooriga. Meetodit kirjeldavad näiteks reaktsioonivõrrandid:

- $Al_4C_3 + Si + Cl_2 \rightarrow CDC/Si(amorf) + AlCl_3$
- $TiC + Si + Cl_2 \rightarrow CDC/Si(amorf) + TiCl_4$
- $Al_4C_3 + Si + CAT + Cl_2 \rightarrow CDC/Si(amorf) + AlCl_3$
- $TiC + Si + CAT + Cl_2 \rightarrow CDC/Si(amorf) + TiCl_4$

kus CAT on grafitisatsiooni katalüsaator, mis näiteks võib olla d-metalli (Fe, Ni, Co) kloriid või nende segu. CDC katmine in situ grafiitse süsinikuga (karbiidi katalüütiline kloreerimine). Yamazaki et al. [11] on näidanud, et süsinikmaterjalide katalüütiline pindmise kihi grafitisatsioon parandab märgatavalt süsiniku anoodset mahtuvust ning tsükleeritavust. CDC pindmise kihi grafitisatsiooni õpetatakse näiteks patenditaotluses P200800008 [12].

Käesolev leiutis kirjeldab samuti võimaluse, kus homodispersne karbiidi ja räni segu saavutatakse süsiniku ja räni paagutamisel ränikarbiidiks, kusjuures soovitav Si ja SiC suhe on äramääratud paagutatavasse segusse võetud Si liiaga. Vastavat CDC/Si komposiidi valmistamise kolmeetapilist meetodit kirjeldavad järgnevad skeemid:

- $C + Si \rightarrow SiC/Si + Cl_2 \rightarrow CDC/Si$
- $C + Si \rightarrow SiC/Si + CAT + Cl_2 \rightarrow CDC/Si$

SiC/Si komposiidi struktuur on reguleeritav kokkupaagutatavate süsiniku ja Si osakeste suurusega. Kui Si osakesed on suuremad kui C, siis on tendents Si osakeste kapseldumiseks SiC kesta. Kui C osakesed on suuremad kui Si, siis tekivad suurema tõenäosusega mittekapseldunud Si/SiC komposiidid. Esimesel juhul saavutatakse SiC/Si komposiidi kloreerimisel CDC-ga ümbritsetud Si osakesed nagu näidatud juurdelisatud joonisel, kusjuures CDC tagab komposiitelektroodis hea juhtivuse ja laadimisel tühjenemisel asetleidva ruumalalise muutuse puhvri. Teisel juhul on Si osakeste efektiivne pind suurem ja ligipääsetavus liitiumile parem, mis eeldatavasti annab vastavale anoodile parema mahtuvuse. Samas eksisteerib oht, et karbiidi mittekapseldunud Si viiakse komposiidist kloreerimisel välja.

Karbiidne süsinik (CDC) kuulub omadustelt mittegrafitiseeritavate ehk nn. kõvasüsinike hulka. On teada, et kõvasüsinik-anoodimaterjalid omavad Li-ioonpatarei elektroodis mitmeid eeliseid, kuid ka mitmeid puuduseid, võrreldes grafiitsete materjalidega näiteks mesocarbon micro-beads (MCMB). Eelisteks on suurem mahtuvus [13], pikem tsükleerimise iga [14], head võimsuslikud omadused ning üldjuhul ka madalamad tootmiskulud. Mittegrafitiseeritavad ehk kõvasüsinik anoodimaterjalid omavad ligikaudu kaks korda suuremat mahtuvust (gravimeetrilist) kui grafiitsed materjalid, mis tänapäeval on levinuimad Li-ioonpatareide anoodimaterjalid. Üheks

probleemiks kõvasüsinike korral on laadimise ja tühjenemise pingemuutuste vahel esinev hüsterees. On leitud, et hüsterees on korrelatsioonis pürolüüsi järgse jääkvesiniku hulgaga (<0.5 massi-%) ja on peaaegu täielikult elimineeritav, kui tõsta termilise töötluse temperatuur kõrgemale kui 1100 °C. Samas on aga kindlaks tehtud, et termilisel töötlusel, mis on teostatud kõrgemal kui 1100 °C, hakkavad materjalis olevad mikropoorid sulguma moodustades nn "sängitatud fullereene". Fullereen C_{60}-ga teostatud interkalatsiooni katsete tulemuste põhjal on leitud, et sängitatud fullereenid on liitiumile läbistamatud ning seega mikropoorse süsiniku kõrgtemperatuursel töötlusel liitiumi sisestuseks sobivate asukohtade arv väheneb.

Käesolevas leiutises kirjeldatud CDC/Si komposiidid võivad lisaks olla töödeldud, kas

- CDC/Si komposiidi kestev argoonis läbipuhumine temperatuuril 1000 – 1200 °C.

Kuna kõvasüsinikmaterjalides keemiliselt seotud jääk-vesinik on laadumise ja tühjenemise vahel asetleidva hüstereesi põhjus, siis võib arvata, et ka vesiniku abil teostatav CDC dekloreerimine suurendab hüstereesi. Dekloreerimist on mõningatel juhtudel teostatud ka CDC kõrgtemperatuursel kuumutamisel inertkeskkonnas (näiteks Ar), mis aga dekloreerimisprotsessi pöörduvuse tõttu ei pruugi lõhkuda kõiki C-Cl sidemeid. Käesolev leiutis ei kirjelda, kas ja kuivõrd negatiivselt mõjuvad Li-ioonaku anoodsele mahtuvusele ning selle pöörduvusele C-Cl sidemed. Siiski on Cl tuntud, kui hea elektronegatiivne lahkuv rühm, mis võib seetõttu suurendada anoodil pöördumatut mahtuvust.

- CDC/Si komposiidi leebetes tingimustes oksüdeerimine (õhu või CO_2 atmosfääris).

Süsiniku oksüdeerimisel õhu või CO_2 toimel eemaldatakse materjali pinnalt C-H sidemed, mis on sp^2 iseloomuga ning seetõttu Li suhtes keemiliselt aktiivsed. On teada, et teatud tingimustes tekivad oksüdeerimise tulemusena valdavalt C-O-C sidemed, mis on Li suhtes passiivsed.

- CDC/Si komposiidis amorfse CDC katmine pürolüütilise süsinikuga komposiidi kuumutamisel süsinikurikkas süsivesinikatmosfääris (näiteks C_2H_2 või CH_4).

On näidatud, et gaasifaasist kõvasüsinikmaterjalidele pürolüütilidelt sadestatud süsi (Carbon Black või grafitiseeruv nn. "pehme" süsi) vähendab olulisel määral Li-ioonaku anoodil pöördumatut mahtuvust [15]. Efekt on tingitud süsiniku aktiivse pinna blokeerimisest, mis vähendab Li vastasmõju süsiniku servadel olevate radikaalidega.

- CDC/Si komposiidis amorfse CDC katmine karbiidi kilega.

Karbiidi on edukalt rakendatud Si elektropassiivse karkassina [16]. Seega on põhjust arvata, et CDC pindmine karbidiseerimine näiteks $TiCl_4/H_2$ atmosfääris sobib hästi ka nanopoorse CDC keemiliselt aktiivse pinna passiveerimiseks.

JOONISTE LOETELU

Järgnevalt kirjeldatakse leiutise kohast meetodit viidetega juurdelisatud joonisele, kus on skemaatiliselt kujutatud leiutise kohase CDC/Si komposiidi valmistamise meetod, mille I - esimeses etapis räni ja süsiniku osakesed dispergeeritakse homogeenseks seguks, II - teises etapis tekib C ja Si dispersiooni paagutamise tulemina Si ja SiC komposiit ning III - kolmandas etapis ekstraheeritakse kloori atmosfääris karbiidist räniaatomid ning tekib CDC/Si komposiit.

TEOSTUSNÄITED

Alljärgnevad näited kirjeldavad leiutisekohase CDC/Si komposiitmaterjali valmistamise meetodit. Võrreldes tehnikatasemest tuntud karbiidi kloreerimist kasutava CDC valmistamise meetodiga, erineb käesolev leiutis selle poolest, et kloreeritakse mitte karbiidi pulbrit, vaid spetsiaalselt kloreerimise tarbeks valmistatavat räni ja süsiniku Si/C pulbrilist komposiiti, mis sõltuvalt Si ja C atomaarsetest hulkadest võib sisaldada ka ränikarbiidi. Teisest küljest erineb leiutisekohane CDC/Si komposiidi valmistamise metoodika samuti ka tehnikatasemest tuntud süsinik-räni komposiitide valmistamise metoodikatest selles osas, et leiutisekohast CDC/räni komposiiti ei valmistata mitte CDC ja räni mehaanilisel segamisel ega CDC pinnale räni sadestamise teel gaasifaasist või vedelast faasist või ränirikka keemilise ühendi sadestamise ja järgneva keemilise või termilise lagundamise teel CDC pinnal.

Näide 1

4,4g carbon black´i (Alfa Aesar, CB, acetylen, 99,9+%, 42nm) ja 10,3g ränipulbrit (Aldrich, 99%, -325 mesh) molaarses vahekorras 1:1 dispergeeriti etanoolis ning kuivatati seejärel temperatuuril 150 °C. Saadud tahke segu paagutati 1 tund horisontaalses grafiitreaktoris argooniatmosfääris temperatuuril 1450 °C. Produkti pulbriline röntgendifraktsioonanalüüs tõendas lähteainete 100%-lise konversiooni β-ränikarbiidiks. Saadud β-SiC pulber asetati kvartsalusel horisontaalsesse kvartsreaktorisse. Reaktori temperatuur tõsteti 1000 °C-ni, samal ajal voolutades reaktorist läbi argooni kiirusega ~1 l/min. Seejärel Ar suleti ja reaktorist juhiti läbi kloor kiirusega 1,5 l/min 60 minutit. Seejärel Cl_2 suleti ja reaktor jahutati toatemperatuurini argooni atmosfääris. Saagis oli 4,55 g pulbrilist materjali, mille pulbriline röntgendifraktsioonanalüüs tõendas β-SiC 100%-list konversiooni amorfseks süsinikmaterjaliks (carbide-derived-carbon ehk CDC). Produkti täielikuks dekloreerimiseks töödeldi saadud CDC pulbrit 2 tundi 800 °C juures vesiniku atmosfääris. Produkti lõplik saagis oli 92% teoreetilisest.

Tulemusest nähtus, et ca 8% süsinikku „põles“ kasutatud reaktsioonitingimustel CCl_4-ks. Õhu käes temperatuuril 800°C teostatud produkti tuhastamisanalüüs andis 0,3% jääktuhka, mis langeb suurepäraselt kokku võrdlusnäitena kommertsiaalse 99,9% puhtusastmega SiC analoogsetes tingimustes kloreerimise produkti tuhastamistulemustega. Samuti on suurepärane kokkulangevus poorsuse parameetrites (N_2 adsorptsioonil mõõdetud BET eripind [SBET], kogupoorsus [Vtot] ja mikropoorsus [V_μ]), mis on esitatud Tabelis 1.

Näide 2

Sama, mis Näide 1, erinedes selles, et omavahel dispergeeritud Si pulbri ja carbon black´i kogused olid vastavalt 11,8g ja 3,1g, mis vastab Si ja C molaarsele suhtele ~1,6:1. Lõppsaagiseks saadi 4,1g CDC/Si pulbrit. Võttes arvesse, et sellistel reaktsioonitingimustel nagu kirjeldatud Näites 1 tekib stöhhiomeetrilisest Si/C komposiidist süsinik saagisega 92%, saadi Näites 2 CDC/Si komposiitmaterjal, milles ränisisaldus oli ~30 massi-%. Produkti tuhastusanalüüsi ja poorsusanalüüsi tulemused on toodud Tabelis 1.

Näide 3

Sama, mis Näide 1, erinedes selles, et omavahel dispergeeritud Si pulbri ja carbon black´i kogused olid vastavalt 12,1g ja 2,6g, mis vastab Si ja C molaarsele suhtele 2:1. Lõppsaagiseks saadi 3,67g CDC/Si pulbrit. Võttes arvesse, et sellistel reaktsioonitingimustel nagu kirjeldatud Näites 1 tekib stöhhiomeetrilisest Si/C komposiidist süsinik saagisega 92%, saadi Näites 3 CDC/Si komposiitmaterjal, milles ränisisaldus oli ~35 massi-%. Produkti tuhastusanalüüsi ja poorsusanalüüsi tulemused on toodud Tabelis 1.

Näide 4

Sama, mis Näide 1, erinedes selles, et omavahel dispergeeritud Si pulbri ja carbon black´i kogused olid vastavalt 11,2g ja 3,3g, mis vastab Si ja C

molaarsele suhtele 1,45:1. Lisaks erines eksperiment selle poolest, et lisaetapina peale Si pulbri ja carbon black´i paagutamist immutati produkt grafitisatsiooni katalüsaatori lahusega (10mg/g Fe-Ni-Co katalüsaator etanoolis) ning aurutati kuivaks. Lõppsaagiseks saadi 3,7g CDC/Si pulbrit. Võttes arvesse, et sellistel reaktsioonitingimustel nagu kirjeldatud Näites 1 tekib stöhhiomeetrilisest Si/C komposiidist süsinik saagisega 92%, saadi Näites 4 CDC/Si komposiitmaterjal, milles ränisisaldus oli ~18 massi-%. Produkti tuhastusanalüüsi ja poorsusanalüüsi tulemused on toodud Tabelis 1.

Tabel 1. CDC/Si komposiitide koostis ja poorsuse karakteristikud

Teostusnäited	Lähte-aine	Si Massi-%	Ash %(g)	S_{BET} m^2/g	V_{tot} cm^3/g	V_{μ} cm^3/g
Võrdlusnäide 1	β-SiC	0	0,3	1144	0,57	0,47
Näide 1	Si/CB, 1:1	0	0,3	1145	0,52	0,49
Näide 2	Si/CB, 1,6:1	30	5,5	1177	0,55	0,50
Näide 3	Si/CB, 2:1	35	8,3	1186	0,58	0,48
Näide 4	Si/CB+CT 1,45:1	18	3,0	490	0,43	0,17
Võrdlusnäide 2	Si+CDC	27	31	851	0,43	0,35

Teostusnäidete 1 - 3 võrdlus kinnitab, et Si osakaalu muutus kloreeritavas Si/CB segus mõjutab oluliselt CDC/Si komposiidi element koostist ning reguleerib otseselt Si sisaldust CDC/Si komposiidis.

Teostusnäidete 2 ja 4 võrdlus kinnitab, et kloreerimistingimuste muutmise läbi (antud juhul katalüsaatori kasutamine) võib CDC/Si komposiidi struktuurseid ja poorseid parameetreid oluliselt muuta ja näiteks Si ümber valmistada kas nanopoorse amorfse või struktuurse korrapäraga (grafiitse) süsinikkesta.

Võrdlusnäide 1 kinnitab, et teostusnäidetes saadakse Si ja Carbon Black pulbrite paagutamisel keemiliselt ja struktuurselt puhas β-SiC ning seetõttu

võrdlusnäite 1 kloreerimisprodukti struktuursed ning poorsed omadused langevad kokku teostusnäite 1 produkti vastavate parameetritega. Võrdlusnäites 1 on β-SiC (H.C. Starck, Grade BF-12, ~1μm) pulber kloreeritud 1000 °C juures ja seejärel dekloreeritud vesiniku atmosfääris analoogsetel tingimustel kui teostusnäidetes 1-3.

Võrdlusnäide 2 kinnitab, et Si ja CDC pulbrite mehaanilisel segamisel ja paagutamisel temperatuuril 1100C, saadakse oluliselt erinevate struktuursete ja poorsete parameetritega Si/CDC komposiit, kui on lähedase Si sisaldusega Si/CDC komposiidis teostusnäites 2.

Viited

[1] Boukamp, B.A., Lesh, G.C., Huggins, R.A. All-solid lithium electrodes with mixed-conductor matrix. J. Electrochem. Soc. 1981, 128, 725-729.

[2] Kasavajjula, U., Wang, C., Appleby, A.J. Nano- and bulk-silicon-based insertion anodes for lithium-ion secondary cells. J. Power Sources 2007, 163, 1003-1039.

[3] Liu, W.-R., Guo, Z.-Z., Young, W.-S., Sheih, D.-Z., Wu, H.-Z., Yang, M.-H., Wu, N.-L. Effect of electrode structure on performance of Si anode in Li-ion batteries: Si particle size and conductive additive. J. Power Sources 2005, 140, 139-144.

[4] Wilson, a.M., Reimers, J.N., Fuller, E.W., Dahn, J.R. Lithium insertion in pyrolyzed siloxane polymers. Solid State Ionics 1994, 74, 249-254.

[5] Xing, W., Wilson, A.M., Zank, G., Eguchi, K., Dahn, J.R. Pyrolyzed polysiloxanes for use as anode materials in lithium-ion batteries. J. Electrochem. Soc. 1997, 144, 2410-2416.

[6] Xue, J.S., Myrtle, K., Dahn, J.R. An epoxy-silane approach to prepare anode materials for rechargeable lithium ion batteries. J. Electrochem. Soc. 1995, 142, 2927-2935.

[7] Xie, J., Cao, G.S., Zhao, X.B. Electrochemical performances of Si-coated MCMB as anode material in lithium-ion cells. Mater. Chem. Phys. 2003, 88, 295-299.

[8] Holzapfel, M., Buqa, H., Scheifele, W., Novak, P., Petrat, F.-M. A new type of nano-sized silicon/carbon composite electrode for reversible lithium insertion. Chem. Commun. 2005, 1566-1568.

[9] Arie, A.A., Song, J.O., Lee, J.K. Structural and electrochemical properties of fullerene-coated silicon thin film as anode materials for lithium secondary batteries. Mater. Chem. Phys. 2009, 113, 249-254.

[10] Holzapfel, M., Buqa, H., Scheifele, W., Novak, P., Petrat, F.-M. A new type of nano-sized silicon/carbon composite electrode for reversible lithium insertion. Chem. Commun. 2005, 1566-1568.

[11] [Yamazaki, Y., Ejiri, H. Surface graphitized carbon material and process for producing the same. US 6,022,518 (1996).

[12] Leis, J. et al., Meetod nanostruktuurse süsinikmaterjali valmistamiseks ning selle meetodiga saadud nanostruktuurne süsinikmaterjal. P200800008 (2008).

[13] Yamada et al., United States Patent No. 5,834,138 (1998).

[14] Omaru et al., United States Patent No. 5,451,477 (1995).

[15] Yoshio, M., Wang, H., Fukuda, K., Abe, T., Ogumi, Z. Soft carbon-coated hard carbon beads as a lithium-ion battery anode material. Chem. Lett. 2003, 32, 1130.

[16] Guo, Z.P., Zhao, Z.W., Liu, H.K., Dou, S.X. Lithium insertion in Si-TiC nanocomposite materials produced by high-energy mechanical milling. J. Power Sources 2005, 146, 190-194.

Patendinõudlus

1. Meetod sünteetilise karbiidset päritolu süsinikmaterjali ja räni homodispersse komposiidi valmistamiseks, mis **sisaldab** etappe, kus
   a) metalli või mittemetalli karbiidi ja räni homogeenset komposiiti kuumutatakse inertses keskkonnas temperatuurivahemikus 300 kuni 1100 °C
   b) seejärel töödeldakse metalli või mittemetalli karbiidi ja räni homogeenset komposiiti keemiliselt temperatuurivahemikus 300 kuni 1100 °C.
2. Meetod vastavalt punktile 1, mis **erineb** selle poolest, et keemiliseks töötluseks on metalli või mittemetalli karbiidi ja räni homogeensest komposiidist metalli või mittemetalli aatomite keemiline ekstraktsioon, mis teostatakse gaasilises halogeeni keskkonnas temperatuuril 300 kuni 1100 °C.
3. Meetod vastavalt punktile 2, mis **erineb** selle poolest, et keemiliseks töötluseks on metalli või mittemetalli karbiidi ja räni homogeense komposiidi kloreerimine temperatuuril 300 kuni 1100 °C.
4. Meetod vastavalt punktile 1, mis **erineb** selle poolest, et inertseks keskkonnaks on argoon.
5. Meetod vastavalt punktile 1, mis **erineb** selle poolest, et metalli või mittemetalli karbiidi ja räni homogeenne komposiit on metalli või mittemetalli karbiidi pulbri ja räni pulbri mehaaniliselt segatud homodispersne komposiit.
6. Meetod vastavalt punktile 1, mis **erineb** selle poolest, et metalli või mittemetalli karbiidi ja räni homogeenseks komposiidiks on sünteetiline karbiidi ja räni homodispersne komposiit, mis on valmistatud etappides, kus

a) süsinikmaterjali pulber dispergeeritakse mehaaniliselt ränipulbriga homodispersseks seguks,

b) seejärel paagutatakse süsinikmaterjali ja räni homodispersne segu inertses keskkonnas temperatuuril 1200 kuni 1500 °C.

7. Meetod vastavalt punktile 1, mis **erineb** selle poolest, et metalli või mittemetalli karbiidi ja räni homogeenseks komposiidiks on homogeenne mittestöhhiomeetriline ränikarbiid, milles räni aatomite arv on suurem kui süsiniku aatomite arv.

8. Meetod sünteetilise karbiidset päritolu süsinikmaterjali ja räni homodispersse komposiidi valmistamiseks vastavalt punktile 1, mis **sisaldab** etappe, kus

a) ränikarbiidi ja räni homodispersset komposiiti kuumutatakse inertses keskkonnas temperatuurivahemikus 800 kuni 1100 °C

b) seejärel kloreeritakse ränikarbiidi karbiidi ja räni homodispersset komposiiti temperatuuri 800 kuni 1100 °C.

9. Meetod vastavalt punktile 8, mis **erineb** selle poolest, et ränikarbiidi ja räni homodispersse komposiidi saamiseks

a) dispergeeritakse süsinikmaterjali pulber mehaaniliselt ränipulbriga homodispersseks seguks;

b) seejärel paagutatakse süsinikmaterjali ja räni homodispersne segu inertses keskkonnas temperatuuril 1200 kuni 1500 °C sünteetiliseks ränikarbiidi ja räni homodispersseks komposiidiks.

10. Meetod vastavalt punktile 8 või 9, mis **erineb** selle poolest, et sünteetilist karbiidset päritolu süsinikmaterjali ja räni homodispersset komposiiti töödeldakse peale halogeenimist redutseerivas keskkonnas temperatuuril 600 kuni 900 °C, eelistatult 800 °C.

11. Meetod vastavalt punktile 10, mis **erineb** selle poolest, et redutseerivaks keskkonnaks on vesinik või ammoniaak.

12. Meetod vastavalt punktile 8 või 9, mis **erineb** selle poolest, et sünteetilist karbiidset päritolu süsinikmaterjali ja räni homodispersset komposiiti töödeldakse peale halogeenimist inertses keskkonnas temperatuuril vähemalt 1000°C.

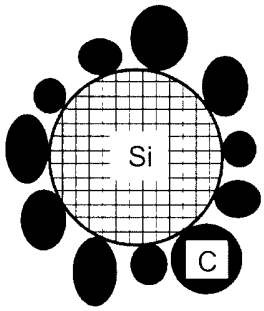
13. Meetod vastavalt punktile 12, mis **erineb** selle poolest, et inertseks keskkonnaks on argoon.

14. Meetod vastavalt punktile 8 või 9, mis **erineb** selle poolest, et sünteetilist karbiidset päritolu süsinikmaterjali ja räni homodispersset komposiiti töödeldakse peale halogeenimist oksüdatiivses keskkonnas temperatuuril 550 kuni 1000 °C.

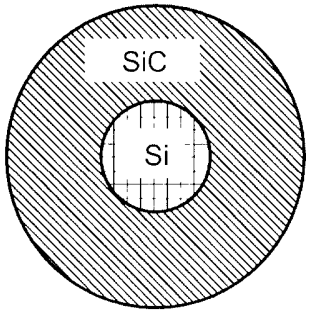
15. Meetod vastavalt punktile 14, mis **erineb** selle poolest, et oksüdatiivseks keskkonnaks on hapnik, vesi, õhk või süsihappegaas.

16. Meetod vastavalt punktile 8 või 9, mis **erineb** selle poolest, et sünteetilist karbiidset päritolu süsinikmaterjali ja räni homodispersset komposiiti dopeeritakse ja interkalkeeritakse peale halogeenimist keemiliste lisanditega, milleks on leelismetallid, oksiidid.

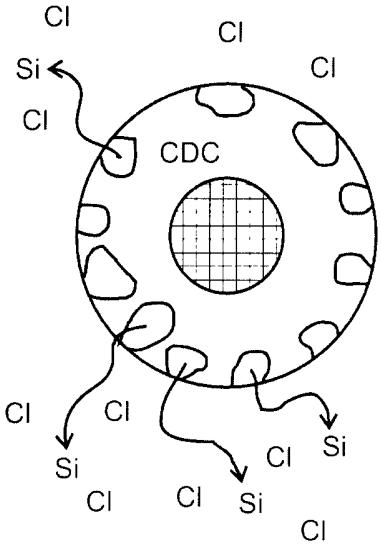
17. Sünteetilise süsiniku ja räni homodispersse komposiidi, mis on valmistatud vastavalt punktidele 8-16 kasutamine elektroodimaterjalina energiasalvestis.



I



II



III