



(51) МПК

H01M 4/26 (2006.01)

B82Y 99/00 (2011.01)

H01M 4/62 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ПОЛЕЗНОЙ МОДЕЛИ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2016151672, 28.12.2016

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
28.12.2016Дата регистрации:
21.06.2017

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 28.12.2016

(45) Опубликовано: 21.06.2017 Бюл. № 18

Адрес для переписки:

142432, Московская обл., г. Черноголовка, пр-кт
Академика Семенова, 1, ФГБУН Институт
проблем химической физики Российской
академии наук (ИПХФ РАН), директору
ИПХФ РАН, академику С.М. Алдошину

(72) Автор(ы):

Евщик Елизавета Юрьевна (RU),
Новиков Дмитрий Викторович (RU),
Левченко Алексей Владимирович (RU),
Берестенко Виктор Иванович (RU),
Добровольский Юрий Анатольевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт проблем
химической физики Российской академии
наук (ИПХФ РАН) (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: RU 2539318 C1 20.01.2015. RU
2537376 C1 10.01.2015. EP 2579366 A1
10.04.2013. US 7875388 B2 25.01.2011.

(54) Отрицательный электрод литий-ионного аккумулятора с твердополимерным электролитом в качестве сепаратора

(57) Реферат:

Полезная модель относится к области вторичных химических источников тока, а именно к отрицательным электродам литий-ионного аккумулятора, в котором в качестве сепаратора выступает твердополимерный электролит с униполярной проводимостью по ионам лития, и направлена на увеличение стабильности удельной емкости литий-ионного аккумулятора при циклическом заряде-разряде, уменьшение экологического риска и снижения взрывобезопасности. Указанный технический результат достигается тем, что в качестве активного материала используется нанопорошок кремния, а в качестве полимерного связующего используется литий-ионпроводящий полимерный электролит с униполярной проводимостью по ионам лития, который также обеспечивает перенос ионов лития между порошком кремния и сепаратором и не требует использования жидкого электролита. Отрицательный электрод литий-ионного аккумулятора с твердополимерным электролитом в качестве

сепаратора состоит из композита на основе нанопорошка кремния, электропроводящей сажи и полимерного связующего на основе литированного перфторированного сульфокатионитного полимера, пластифицированного органическими растворителями, нанесенного на токовый коллектор из медной фольги. Нанопорошок кремния является активным компонентом, в который осуществляется внедрение ионов лития при зарядном процессе и их экстракция при разрядном процессе, а сажа обеспечивает электрический контакт между кремнием и токовым коллектором. Литий-ионпроводящий полимерный электролит, вследствие хорошей адгезии к кремнию и токовому коллектору и собственной ионной проводимости, увеличивает стабильность разрядных характеристик (>1000 мАч/г за 50 циклов) и кулоновскую эффективность (>90%) при циклическом заряде-разряде.

Среди анодных материалов, предлагаемых для использования в литий-ионных аккумуляторах, большой интерес вызывают наноматериалы на основе аморфного и кристаллического кремния различной морфологии. Высокая теоретическая удельная емкость кремния (4200 мА ч/г), которая существенно превышает данный показатель для графита (372 мАч/г), доступность и относительная дешевизна делают его одним из самых привлекательных материалов для использования в массовом производстве литий-ионных аккумуляторов. Однако, из-за низкой стабильности разрядных характеристик при циклическом заряде-разряде, практического применения кремниевые аноды до сих пор не находят. Одной из основных причин быстрой деградации анодов на основе кремния при циклировании является значительное увеличение объема материала, вплоть до 300%, в процессе интеркаляции лития в кремний. Такие значительные механические деформации, сопровождающие процессы интеркаляции/деинтеркаляции ионов лития, приводят к быстрому разрушению кремниевого электрода после нескольких циклов заряда/разряда и, как результат, к потере контакта между частицами кремния и возникновению больших внутренних омических сопротивлений, дестабилизирующих электрод и снижающих его емкость.

Для минимизирования потери контакта между частицами кремния и токосъема и увеличения стабильности используют композиты на основе кремния или полимерные связующие, обладающие химической и электрохимической стабильностью, адгезией и пластичностью.

Известен способ изготовления отрицательного электрода литий-ионного аккумулятора (RU 109610), заключающийся в том, что материалом анода является нанокомпозит, состоящий из смеси наночастиц аморфного кремния и углеродных многослойных нанотрубок. Технический результат - увеличение удельной зарядной емкости отрицательного электрода, снижение необратимой емкости на первом зарядном цикле.

Известен способ изготовления отрицательного электрода литий-ионного аккумулятора (RU 2474011), заключающийся в том, что активным материалом является наноструктурированный кремний, покрытый двуокисью кремния. Техническим результатом предложенного изобретения является увеличение удельной емкости и повышение кулоновской эффективности отрицательных электродов в процессах заряда и разряда в литий - ионных аккумуляторах.

Известен способ изготовления отрицательного электрода литий-ионного аккумулятора (RU 2313858), заключающийся в том, что активным материалом является композит на основе углерода и наноструктурированного кремния, покрытого сложным оксидом на основе алюминия, кремния и лития. Техническим результатом предложенного изобретения является стабильность разрядных характеристик в течение 40 циклов на уровне 530 мАч/г.

Известен способ изготовления отрицательного электрода литий-ионного аккумулятора (RU 161876), в котором в качестве активного материала используют волокнистый кремний с поперечным размером волокон от 100 до 300 нм. Применение данного типа материала позволило получить отрицательный электрод на основе кремнийсодержащих нанокомпозитов с разрядной емкостью, превышающей 1000 мАч/г и стабильной на протяжении более 20 циклов.

В приведенных аналогах активный материал отрицательного электрода не обладает собственной ионной проводимостью, поэтому может использоваться только в составе литий-ионных аккумуляторов с жидким электролитом в качестве сепаратора, использование которого несет значительный экологический риск и повышенную взрыво-

и пожароопасность в случае механического повреждения литий-ионного аккумулятора и вытекания жидкого электролита.

Наиболее близким по технической сущности к заявляемому техническому решению является литий-ионный аккумулятор, отрицательный электрод которого содержит гель-полимерный электролит, обладающий собственной литий-ионной проводимостью (RU 2547819, RU 2564201, RU 148290). Использование гель-полимерного электролита позволило существенно улучшить мощность и емкость литий-ионного аккумулятора, а также уменьшить экологический риск и снизить взрывобезопасность при работе.

Недостатком прототипа является то, что основным материалом для внедрения и хранения ионов лития на отрицательном электроде являются углеродные материалы, ограничивающие предельно высокую удельную зарядную емкость, не выше 372 мАч/г. Другим недостатком является использование гель-полимерного электролита, в котором ионный перенос имеет биполярную природу вследствие наличия низкомолекулярной соли лития. При протекании электродных реакций это приводит к установлению в электролите градиента концентрации соли, т.е., к концентрационной поляризации ячейки и, соответственно, к увеличению поляризационного сопротивления ячейки, что критично для аккумуляторов высокой мощности.

Предлагаемое техническое решение представляет собой использование в качестве активного материала отрицательного электрода композит на основе нанопорошка кремния, углеродной сажи и полимерного электролита с униполярной проводимостью по ионам лития. Данное решение позволяет достичь более высокой разрядной емкости ($>1000 \text{ мАч г}^{-1}$), стабильной на протяжении 50 циклов, и высокой кулоновской эффективности ($>90\%$)

Указанный технический результат достигается тем, что основной матрицей внедрения ионов лития служит нанопорошок кремния, а используемый полимерный электролит, вследствие хорошей адгезии к кремнию и токовому коллектору и собственной ионной проводимости, обеспечивает электрический и ионный контакт между активным материалом и сепаратором.

Сущность полезной модели заключается в следующем.

На поверхности токового коллектора из медной фольги наносится композит на основе нанопорошка кремния, электропроводящей сажи и полимерного связующего на основе литированного перфторированного сульфокатионитного полимера с униполярной проводимостью по ионам лития, пластифицированного органическими растворителями. Нанопорошок кремния является активным компонентом, в который осуществляется внедрение ионов лития при зарядном процессе и их экстракция при разрядном процессе, а сажа обеспечивает электрический контакт между кремнием и токовым коллектором. Литий-ионпроводящий полимерный электролит, вследствие хорошей адгезии к кремнию и токовому коллектору, препятствуют изменению объема отрицательного электрода во время процесса интеркаляции/деинтеркаляции ионов лития и обеспечивает стабильность разрядных характеристик, а благодаря собственной ионной проводимости, обеспечивает транспорт ионов между кремнием и сепаратором и не требует использования жидкого электролита.

(57) Формула полезной модели

1. Отрицательный электрод литий-ионного аккумулятора, в котором в качестве сепаратора выступает полимерный электролит, содержащий токовый коллектор, на поверхности которого нанесен слой композита для обратимого внедрения ионов лития, отличающийся тем, что композит состоит из смеси нанопорошка кремния, углеродной

сажи и полимерного связующего.

2. Отрицательный электрод по п. 1, отличающийся тем, что полимерное связующее состоит из литированного перфторированного сульфокатионитного полимера с униполярной проводимостью по ионам лития.

5

10

15

20

25

30

35

40

45