



(51) МПК  
*H01M 4/26* (2006.01)  
*H01M 4/62* (2006.01)  
*H01M 10/28* (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ПОЛЕЗНОЙ МОДЕЛИ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2016151671, 28.12.2016

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
 28.12.2016

Дата регистрации:  
 22.06.2017

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 28.12.2016

(45) Опубликовано: 22.06.2017 Бюл. № 18

Адрес для переписки:

142432, Московская обл., г. Черноголовка, пр-кт  
 Академика Семенова, 1, Федеральное  
 государственное бюджетное учреждение науки  
 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),  
 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 2547819 C1 10.04.2015. RU  
 2467434 C1 20.11.2012. RU 2482572 C2  
 20.05.2013. WO 2016006945 A1 14.01.2016.

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

(57) Реферат:

Полезная модель относится к области вторичных химических источников тока, а именно к положительным 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 снижение взрывобезопасности. Указанный технический результат достигается тем, что в качестве полимерного связующего в материале положительного электрода на основе литийжелезофосфата и электропроводящей сажи вместо непроводящих полимеров или гель-полимерных электролитов с биполярной проводимостью используется литий-ионпроводящий полимерный электролит с униполярной проводимостью по ионам лития, который также обеспечивает эффективный

перенос ионов лития между активным материалом и сепаратором и не требует использования жидкого электролита. Положительный электрод литий-ионного аккумулятора с твердополимерным электролитом в качестве сепаратора состоит из композита на основе литийжелезофосфата, электропроводящей сажи и полимерного связующего на основе литированного перфторированного сульфокатионитного полимера, пластифицированного органическими растворителями, нанесенного на токовый коллектор из алюминиевой фольги. Литийжелезофосфат является активным компонентом, из которого осуществляется экстракция ионов лития при зарядном процессе и их внедрение в него при разрядном процессе, а сажа обеспечивает электрический контакт между литийжелезофосфатом и токовым коллектором. Литий-ионпроводящий полимерный электролит, вследствие хорошей адгезии к активному

материалу и токовому коллектору и собственной высокой ионной проводимости, увеличивает стабильность разрядных характеристик

положительного электрода ( $>150 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$  за 50 циклов) и его кулоновскую эффективность ( $>95\%$ ) при циклическом заряде-разряде.

R U 1 7 1 9 6 0 U 1

R U 1 7 1 9 6 0 U 1

Литий-ионные аккумуляторы характеризуются наибольшим номинальным напряжением, высокой теоретической удельной емкостью и удельной энергией, превосходящие характеристики других типов аккумуляторов. Использование в их составе наноразмерных соединений в качестве электродных материалов позволяет  
5 повысить скорость заряда и разряда, мощность литий-ионных аккумуляторов, снизить пагубное влияние процессов дегградации, связанных с изменением объема электродных материалов при интеркаляции и деинтеркаляции лития, и повысить их рабочую емкость. Наиболее распространенным материалом в качестве активного компонента положительного электрода является литийжелезофосфат, который обладает высокой  
10 удельной емкостью, высокой стабильностью при циклировании, а также низкой токсичностью и стоимостью. Для получения стабильных разрядных характеристик при изготовлении электрода используют полимерное связующее, обеспечивающее прочность электрода и хороший контакт при циклическом заряде-разряде.

Наиболее широко используемым связующим компонентом положительного электрода  
15 являются фторопласты, поливинилиденфторид и политетрафторэтилен, обеспечивающие достижение высокой удельной разрядной емкости и высокую стабильность (И.А. Кедринский, В.Г. Яковлев Li-ионные аккумуляторы. Красноярск.: ИПК "Платина". 2002. 266 с.).

Известен способ изготовления положительного электрода с использованием в  
20 качестве связующего водных суспензий фторполимеров (US 20100304270), что упрощает технологический процесс за счет отсутствия органических растворителей и приводит к получению электрода, обладающего стабильными разрядными характеристиками.

Известен способ изготовления положительного электрода, в котором в качестве связующего используют сшитые частицы полимера, полученные сополимеризацией  
25 виниловых мономеров, содержащих эпоксигруппы (WO 2010114119). Технический результат изобретения - улучшение адгезии активного материала к токовому коллектору и улучшенная стабильность разрядных характеристик.

Известен способ изготовления положительного электрода с использованием в качестве связующего водных растворов полиакрилатов и их сополимеров (RU 2390078),  
30 что приводит к упрощению технологического процесса.

Известен способ изготовления положительного электрода с использованием электропроводящего полимера (CN 101867037, CN 102280656), что способствует улучшению характеристик электрода за счет уменьшения омических потерь.

Известен способ изготовления положительного электрода, в котором в качестве связующего используют сшитые акриловые полимеры (WO 2016006945). Применение  
35 данного связующего позволило улучшить адгезию активного материала к токовому коллектору и циклируемость аккумулятора.

В приведенных аналогах материал положительного электрода не обладает собственной ионной проводимостью, поэтому может использоваться только в составе  
40 литий-ионных аккумуляторов с жидким электролитом, использование которого несет значительный экологический риск и повышенную взрывопожароопасность в случае механического повреждения литий-ионного аккумулятора и вытекания жидкого электролита.

Наиболее близким по технической сущности к заявляемому техническому решению  
45 является литий-ионный аккумулятор, положительный 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 в качестве ионпроводящего полимера используется композит на основе полимера и низкомолекулярной соли лития, в котором ионный перенос имеет биполярную природу. 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. Кроме того, вследствие биполярной природы проводимости, проводимость ионов лития невысока и ниже 1 мСм/см.

Предлагаемое техническое решение представляет собой использование в качестве активного материала положительного электрода композита на основе литийжелезофосфата, электропроводящей сажи и полимерного связующего на основе литированного перфторированного сульфокатионитного полимера с униполярной проводимостью по ионам лития, достигающей 2-4 мСм/см. Данное решение позволяет достичь высокой удельной емкости и стабильности при циклировании положительного электрода ( $>150 \text{ мА} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$  за 50 циклов) и высокой кулоновской эффективности ( $>95\%$ ) при циклическом заряде-разряде.

Указанный технический результат достигается тем, что в качестве связующего используется литированный перфторированный сульфокатионитный полимер с высокой униполярной проводимостью по ионам лития, обладающий хорошей адгезией к литийжелезофосфату и токовому коллектору, что обеспечивает электрический и ионный контакт между активным материалом и сепаратором.

Сущность полезной модели заключается в следующем.

На поверхности токового коллектора из алюминиевой фольги наносится композит на основе литийжелезофосфата, электропроводящей сажи и полимерного связующего на основе литированного перфторированного сульфокатионитного полимера с униполярной проводимостью по ионам лития, пластифицированного органическими растворителями. Литийжелезофосфат является активным компонентом, из которого осуществляется экстракция ионов лития при зарядном процессе и их внедрение в него при разрядном процессе, а сажа обеспечивает электрический контакт между литийжелезофосфатом и токовым коллектором. Литий-ионпроводящий полимерный электролит, вследствие хорошей адгезии к активному материалу и токовому коллектору обеспечивает стабильность разрядных характеристик положительного электрода, а благодаря собственной высокой ионной проводимости, обеспечивает эффективный транспорт ионов между литийжелезофосфатом и сепаратором и не требует использования жидкого электролита.

#### (57) Формула полезной модели

1. Положительный 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 литийжелезофосфата, углеродной сажи и полимерного связующего с униполярной проводимостью по ионам лития.

2. Положительный электрод по п. 1, отличающийся тем, что в качестве полимерного связующего используется литированный перфторированный сульфокатионитный полимер, пластифицированный органическими растворителями.