

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(21) 201900585 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2021.03.31(22) Дата подачи заявки
2019.12.27(51) Int. Cl. *H01M 10/0525* (2010.01)
H01M 4/137 (2010.01)
H01M 4/525 (2010.01)
H01M 4/60 (2006.01)
H01G 11/48 (2013.01)

(54) ЭЛЕКТРОД С ЗАЩИТНЫМ ПОДСЛОЕМ ДЛЯ ПРЕДОТВРАЩЕНИЯ РАЗРУШЕНИЯ ПРИ ВОЗГОРАНИИ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

(31) 2019128462

(32) 2019.09.10

(33) RU

(71) Заявитель:

ФЕДЕРАЛЬНОЕ
ГОСУДАРСТВЕННОЕ
БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО
ОБРАЗОВАНИЯ "САНКТ-
ПЕТЕРБУРГСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ" (СПбГУ) (RU)

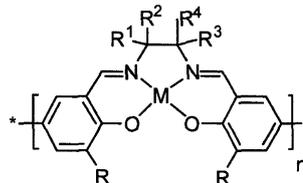
(72) Изобретатель:

Левин Олег Владиславович, Белецкий
Евгений Всеволодович, Лукьянов
Даниил Александрович (RU)

(74) Представитель:

Матвеев А.А., Матвеева Т.И., Леонов
И.Ф. (RU)

(57) Настоящее изобретение может быть использовано для изготовления как защитных подслоев и электродов, так и самих аккумуляторов, для повышения безопасности в процессе эксплуатации. Новизна изобретения заключается в том, что в конструкции электрода используется защитный подслой, который имеет толщину от 25 нм до 10 мкм и выполнен из полимера вида



включающего в себя основную цепь и боковые заместители, где R - заместитель из группы -H, $-(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$, $-\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$, где n находится в диапазоне от 0 до 12; R¹, R², R³ и R⁴ - заместители из группы -H, -CH₃, $-(\text{CH}_2)_4-$; M - переходный металл из группы Ni, Co, Cu, Pd. Техническим результатом является электрод, обладающий функциями защиты от перезаряда и вызванного этим разрушения и повышающий безопасность аккумулятора. Изобретение может быть использовано в литий-ионных, алюминий-ионных, натрий-ионных, калий-ионных аккумуляторах и других энергозапасующих элементах.

A1

201900585

201900585

A1

МПК: H01M10/4235, H01G11/48,
H01M10/0525, C08K2201/001,
H01M4/525

Электрод с защитным подслоем для предотвращения разрушения при возгорании литий-ионных аккумуляторов

Электрод с защитным подслоем для предотвращения разрушения при возгорании литий-ионных аккумуляторов относится к изделиям электротехнической промышленности и может быть использован для изготовления как защитных подслоев и электродов, так и самих аккумуляторов, для повышения безопасности в процессе их эксплуатации.

Известен аккумулятор, в котором для электрода в качестве защищающего от перезаряда подслоя используется композиционный материал, состоящий из полиэтилена, поливинилидендифторида и сажи и обладающий положительным температурным коэффициентом [1]. Однако, данное техническое решение не позволяет защитить аккумулятор на ранних стадиях перезаряда и избежать его повреждения.

Известен электрод, защищающий от перезаряда и обладающий положительным температурным коэффициентом, за счет использования в качестве подслоя поли(3-бутилтиофена) [2]. Однако, данное техническое решение не позволяет защитить аккумулятор на ранних стадиях перезаряда и избежать его повреждения.

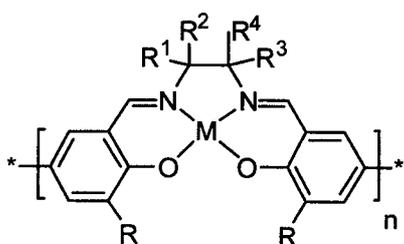
Наиболее близким к заявленному изобретению является электрод с положительным температурным коэффициентом (ПТК) [3], изготовленный в виде композита полимерного материала с различными неорганическими наполнителями. В качестве полимерной матрицы использовались полиэтилен, полипропилен, полиамиды, полиметилметакрилат, поливинилидендифторид и другие полимеры. В качестве наполнителей использовались допированные оксиды переходных металлов, допированный титанат бария. Сущность работы такого электрода состоит в обратимом резком повышении удельного электрического сопротивления защитного подслоя, находящегося между алюминиевым токоподводом и электроактивным слоем, при повышении температуры, вызываемой перезарядом аккумулятора.

Недостатком известного изобретения является недостаточная защищенность за счет того, что защитный подслой, используемый в известном устройстве, реагирует лишь при существенном изменении температуры аккумулятора, что приводит к сравнительно позднему срабатыванию защиты, к недостаточной безопасности аккумуляторов и в целом не защищает от их необратимого повреждения при перегреве.

Технической задачей данного изобретения является повышение безопасности аккумуляторов при перезаряде, которое выражается в отсутствии возгорания, вздутия и взрыва.

Техническим результатом изобретения является повышение безопасности и защита от необратимых повреждений при перезаряде заявляемого нового устройства, что обеспечивается за счет того, что при превышении допустимых значений напряжения происходит резкое увеличение сопротивления в цепи и обеспечивает защиту от перезаряда для аккумуляторов, работающих в диапазоне напряжений от 2,0 до 4,2 В, при превышении заданного диапазона, и уменьшающий ток разложения электролита в 2 раза.

Указанный технический результат достигается заявляемым устройством в виде нового электрода, в котором защитный слой имеет толщину от 25 нм до 10 мкм и выполнен из полимера вида:



включающего в себя основную цепь и боковые заместители, где R – заместитель из группы (-H, $-(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$, $-\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ где n находится в диапазоне от 0 до 12), R₁, R₂, R₃ и R₄ – заместители из группы (-H, -CH₃, $-(\text{CH}_2)_4-$), а M – переходный металл из группы (Ni, Co, Cu, Pd), а электроактивный слой состоит из композитного материала, включающего от 40 до 95 % активного катодного материала, от 1 до 30 % проводящей добавки и от 1 до 30 % связующего.

При этом, в качестве активного катодного материала используются смешанные оксиды состава $\text{Li}_a\text{M}^1_x\text{O}_2$ ($0 < a < 3$, $1 < x < 3$) и $\text{Li}_a\text{M}^1_x\text{M}^2_y\text{O}_2$ ($0 < x < 2$, $0 < y < 2$, $0 < a < 3$), фосфаты

состава – $\text{Li}_a\text{M}^1_x(\text{PO}_4)_y$ ($0 < a < 3$, $1 < x < 3$, $1 < y < 3$) и $\text{Li}_a\text{M}^1_x\text{M}^2_y\text{PO}_4$ ($0 < a < 3$, $0 < x < 1$, $0 < y < 2$), где M^1 и M^2 – металл как переменной, так и неперменной валентности.

Кроме этого, в качестве связующих используются поливинилидендифторид, фторопласт-42, политетрафторэтилен, карбоксиметилцеллюлозы натриевая соль, полиимиды, бутадиен-стирольные каучуки, полифенилсульфон, полиэтиленгликоль или их смеси.

Вместе с тем, в качестве проводящей добавки используются порошки металлов, оксидов металлов, сажу, графит или проводящие углеродные наноматериалы.

Сущность заявляемого изобретения иллюстрируются Фиг. 1 – 5, на которых представлены результаты проведенных исследований, подтверждающих достижение им указанного выше технического результата.

На Фиг. 1 представлена схема заявленного устройства, включающего защитный подслой.

Слой 1: активная масса катода толщины от 15 до 500 мкм

Слой 2: защитный подслой толщины от 25 нм до 10 мкм

Слой 3: токоподвод толщины от 5 до 50 мкм

На Фиг. 2 представлены фотографии алюминиевых токоподводов с нанесенным на них защитным подслоем.

На Фиг. 3 представлены зарядо-разрядные кривые электрода с активной массой состава 80% $\text{LiMn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{PO}_4$, 10% PVDF и 10% SuperP, нанесенной на чистый алюминиевый токовывод и алюминиевый токовывод с защитным подслоем. Зарядо-разрядные кривые были записаны в диапазоне напряжений 2,8 – 4,5 В при постоянном токе $I = 140$ мА/г, рассчитанном на массу активного вещества.

На Фиг. 4 представлены перезарядные кривые электрода с активной массой состава 80% LiFePO_4 , 10% PVDF и 10% SuperP, нанесенной на чистый алюминиевый токовывод и алюминиевый токовывод с защитным подслоем. Зарядные кривые были записаны в диапазоне напряжений 2,8 – 5,0 В при постоянном токе $I = 140$ мА/г, рассчитанном на массу активного вещества с последующей выдержкой при 5,0 В в течение 1 часа.

На Фиг. 5 представлены зависимости силы тока от времени, выраженной на массу активного вещества, полученные при выдержке в течение 1 часа при 5,0 В.

Заявленное изобретение было многократно апробировано в лабораторных условиях химического факультета Санкт-Петербургского государственного университета. Результаты проведенных исследований, подтверждающих достижение указанного технического результата, поясняются конкретными примерами реализации способа. В нижеприведенных примерах апробирование заявляемого защитного подслоя было проведено с использованием доступных реактивов следующих производителей: C-LiFePO₄ (Phostech Co., Канада), углеродная сажа SuperP (Timcal Ltd., Канада), поливинилиденфторид PVDF (MTI Co., Китай), LiMn_{0,5}Fe_{0,5}PO₄ (MTI Co., Китай).

Пример 1. Для подтверждения достижения технического результата были собраны образцы, в которых в качестве активного катодного материала выступали LiMn_{0,5}Fe_{0,5}PO₄ и LiFePO₄.

Подготовка токоподвода. Алюминиевую пластину с размерами 17*20*0,02 мм натерли графитовым стержнем так, чтобы вся его поверхность была покрыта графитом.

Нанесение ПЭК-слоя из раствора мономера [NiCH₃Salen]. В качестве растворителя использовался состав: диметилкарбонат/этиленкарбонат/диэтилкарбонат с объемным соотношением компонентов 1:1:1 с добавкой 2% винилкарбоната. Соль – 1 М LiPF₆. Концентрация мономера – 0,005 М. В качестве противозэлектрода и электрода сравнения выступала литиевая фольга.

Подготовленный электрод погрузили в ячейку с раствором мономера [NiCH₃Salen]



и осадили на нем слой полимера. Ячейка представляла собой цилиндрическую емкость диаметром 2,5 см и емкостью, 50 мл. Осаждение проводили потенциодинамической полимеризацией со скоростью развертки 5 мВ/с в диапазоне

потенциалов 2,8 – 4,2 В отн. лития, пока окислительная емкость не достигала 2 Кл, что соответствует 1 мкм толщины подслоя. Образцы промывали ацетонитрилом и высушивали.

Фотографии алюминиевых токоподводов с защитным подслоем, полученных таким способом, представлены на Фиг. 1.

Нанесение электроактивного слоя на основе $\text{LiMn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{PO}_4$ на подготовленный токоподвод. На подготовленный по процедуре, описанной в примере 1 токоподвод наносили электродную массу, состоящую из 80% $\text{LiMn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{PO}_4$, 10% PVDF и 10% SuperP по массе. Для этого суспензию 250 мг $\text{LiMn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{PO}_4$, 31,3 мг PVDF и 31,3 мг SuperP в 1 мл N-метилпирролидона измельчали в гомогенизаторе в течение 5 минут при скорости 8000 оборотов в минуту. Полученную пасту наносили слоем толщиной 400 мкм на алюминиевый токоподвод и сушили в вакууме (10-20 Па) при 40 – 50 °С в течение суток.

Нанесение электроактивного слоя на основе $\text{LiMn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{PO}_4$ на токоподвод с ПЭК-слоем. На подготовленный по процедуре, описанной в примере 2 токоподвод с ПЭК-слоем наносили электродную массу, состоящую из 80% $\text{LiMn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{PO}_4$, 10% PVDF и 10% SuperP по массе. Для этого суспензию 250 мг $\text{LiMn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{PO}_4$, 31,3 мг PVDF и 31,3 мг SuperP в 1 мл N-метилпирролидона измельчали в гомогенизаторе в течение 5 минут при скорости 8000 оборотов в минуту. Полученную пасту наносили слоем толщиной 400 мкм на алюминиевый токоподвод с ПЭК-слоем и сушили в вакууме (10-20 Па) при 40 – 50 °С в течение суток.

Нанесение электроактивного слоя на основе LiFePO_4 на подготовленный токоподвод. На подготовленный по процедуре, описанной в примере 1 токоподвод наносили электродную массу, состоящую из 80% LiFePO_4 , 10% PVDF и 10% SuperP по массе. Для этого суспензию 250 мг LiFePO_4 , 31,3 мг PVDF и 31,3 мг SuperP в 1 мл N-метилпирролидона измельчали в гомогенизаторе в течение 5 минут при скорости 8000 оборотов в минуту. Полученную пасту наносили слоем толщиной 400 мкм на алюминиевый токоподвод с ПЭК-слоем и сушили в вакууме (10-20 Па) при 40 – 50 °С в течение суток.

Нанесение электроактивного слоя на основе LiFePO_4 на токоподвод с ПЭК-слоем. На подготовленный по процедуре, описанной в примере 2 токоподвод с ПЭК-

слоем наносили электродную массу, состоящую из 80% LiFePO_4 , 10% PVDF и 10% SuperP по массе. Для этого суспензию 250 мг LiFePO_4 , 31,3 мг PVDF и 31,3 мг SuperP в 1 мл N-метилпирролидона измельчали в гомогенизаторе в течение 5 минут при скорости 8000 оборотов в минуту. Полученную пасту наносили слоем толщиной 400 мкм на алюминиевый токоподвод с ПЭК-слоем и сушили в вакууме (10-20 Па) при 40 – 50 °С в течение суток.

Изготовление макетов литий-ионных аккумуляторов на основе изготовленных электродов. Макеты литий-ионных аккумуляторов форм-фактора CR2032 собирали с использованием полученных по примерам 3-6 электродов в качестве катода, противоэлектрода из литиевой фольги в качестве анода, сепаратора из мембраны Celgard® и электролита, представляющего собой 1 М раствор LiPF_6 в смеси диметилкарбоната/этиленкарбоната/диэтилкарбоната с объемным соотношением компонентов 1:1:1 с добавкой 2% винилкарбоната.

Тестирование макетов литий-ионных аккумуляторов. Материал $\text{LiMn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{PO}_4$ был выбран потому, что его зарядо-разрядная характеристика имеет два плато, и одного зарядное плато располагается при напряжении 4,15 В, что и имитирует нежелательный процесс перезаряда (разложения электролита). Как видно на представленных кривых, в случае использования в составе аккумулятора электрода с ПЭК-слоем отсутствует второе зарядное плато при 4,15 В, что говорит об эффективной защите аккумулятора от перезаряда при данных условиях работы (Фиг.2). Заряд-разрядные кривые были записаны в диапазоне напряжений 2,8 – 4,5 В – для образцов с $\text{LiMn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{PO}_4$ при постоянном токе $I = 140$ мА/г, рассчитанном на массу активного вещества.

Измерение зависимости силы тока от времени, выраженной на массу активного вещества, проводили в течение 1 часа при напряжении 5,0 В на образцах с LiFePO_4 после заряда до напряжения 5,0 В постоянным током 140 мА/г, рассчитанным на массу активного вещества. На Фиг. 3 представлены перезарядные кривые для образцов, в которых в качестве активного вещества выступал LiFePO_4 , без ПЭК-слоя и с ним. Как видно, на образце без ПЭК-слоя начинается процесс разложения электролита, о чем свидетельствует начинающийся загиб кривой при 4,8 В. В образце с ПЭК-слоем такого не происходит, что говорит о возрастании сопротивления и смещения процесса

разложения электролита к более высоким значениям напряжения. На второй стадии перезаряда – выдержке в течение 1 часа при напряжении 5,0 В (Фиг. 4), было измерено изменение тока, протекающего через образец, от времени выдержки. Видно, что в образце с ПЭК-слоем ток падает более резко и в целом имеет значение, в 2 раза меньшее, чем в случае без ПЭК-слоя. Это говорит о том, что перезаряд происходит менее интенсивно в образце с ПЭК-слоем.

Кроме указанных примеров, электроактивный слой может быть выполнен из катодной массы для литий-ионных аккумуляторов любого известного состава.

Список использованной литературы:

[1] Патент Китая № CN108390113А, дата приоритета 10.08.2018, МПК H01M10/0525, H01M10/4235, H01M4/62, H01M4/66, «High-safety lithium-ion power battery».

[2] Haiyan Zhang, Jing Pang, Xinping Ai, Yuliang Cao, Hanxi Yang, Shigang Lu. Poly(3-butylthiophene)-based positive-temperature-coefficient electrodes for safer lithium-ion batteries // *Electrochimica Acta.* – 2016. Vol. 187. P. 173-178.

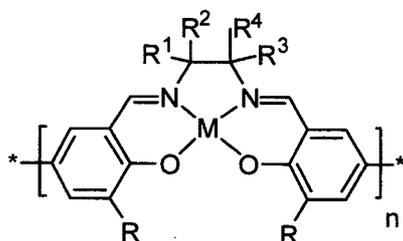
[3] Патент США № 9627722B1, дата приоритета 18.04.2017, МПК H01M10/4235, H01M10/5026, C09D109/06, C09D123/12, C09D127/16, C09D179/08, C09K21/00, C09K21/02, C09K21/12, H01M10/0525, H01M10/613, H01M4/525, C08K2003/2206, C08K2003/2237, C08K2201/001, C08K3/04, C08K3/22, C08K5/42, H01M2200/106

«Positive temperature coefficient film, positive temperature coefficient electrode, positive temperature coefficient separator, and battery comprising the same» (прототип).

Электрод с защитным подслоем для предотвращения разрушения при возгорании литий-ионных аккумуляторов

Формула изобретения

1. Электрод с защитным подслоем для предотвращения разрушения при возгорании литий-ионных аккумуляторов, состоящий из электропроводящего токоподвода, защитного слоя, нанесенного на токоподвод и электроактивного слоя, нанесенного на защитный слой, отличающийся тем, что защитный слой имеет толщину от 25 нм до 10 мкм и выполнен из полимера вида:



включающего в себя основную цепь и боковые заместители, где R – заместитель из группы (-H, $-(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$, $-\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ где n находится в диапазоне от 0 до 12), R₁, R₂, R₃ и R₄ – заместители из группы (-H, -CH₃, $-(\text{CH}_2)_4-$), а M – переходный металл из группы (Ni, Co, Cu, Pd), а электроактивный слой состоит из композитного материала, включающего от 40 до 95 % активного катодного материала, от 1 до 30 % проводящей добавки и от 1 до 30 % связующего.

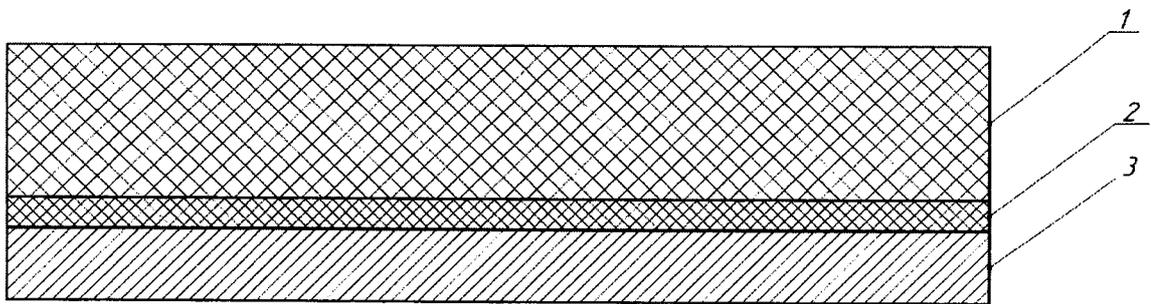
2. Электрод по п.1, отличающийся тем, что в качестве активного катодного материала используются смешанные оксиды состава $\text{Li}_a\text{M}^1_x\text{O}_2$ ($0 < a < 3$, $1 < x < 3$) и $\text{Li}_a\text{M}^1_x\text{M}^2_y\text{O}_2$ ($0 < x < 2$, $0 < y < 2$, $0 < a < 3$), фосфаты состава $-\text{Li}_a\text{M}^1_x(\text{PO}_4)_y$ ($0 < a < 3$, $1 < x < 3$, $1 < y < 3$) и $\text{Li}_a\text{M}^1_x\text{M}^2_y\text{PO}_4$ ($0 < a < 3$, $0 < x < 1$, $0 < y < 2$), где M₁ и M₂ – металлы как переменной, так и неперменной валентности.

3. Электрод по п.1, отличающийся тем, что в качестве связующих используются поливинилидендифторид, фторопласт-42, политетрафторэтилен, карбоксиметилцеллюлозы натриевая соль, полиимиды, бутадиен-стирольные каучуки, полифенилсульфон, полиэтиленгликоль или их смеси.

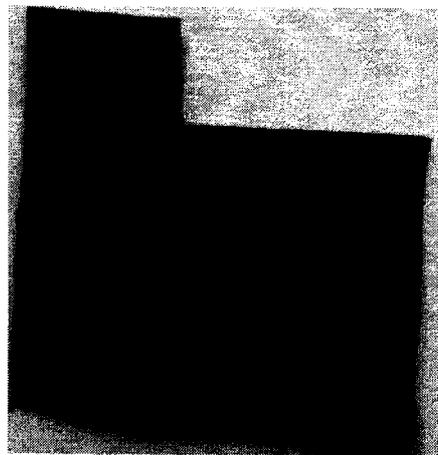
4. В электрод по п.1, отличающийся тем, что в качестве проводящей добавки используются порошки металлов, оксидов металлов, сажу, графит или проводящие углеродные наноматериалы.

Чертежи

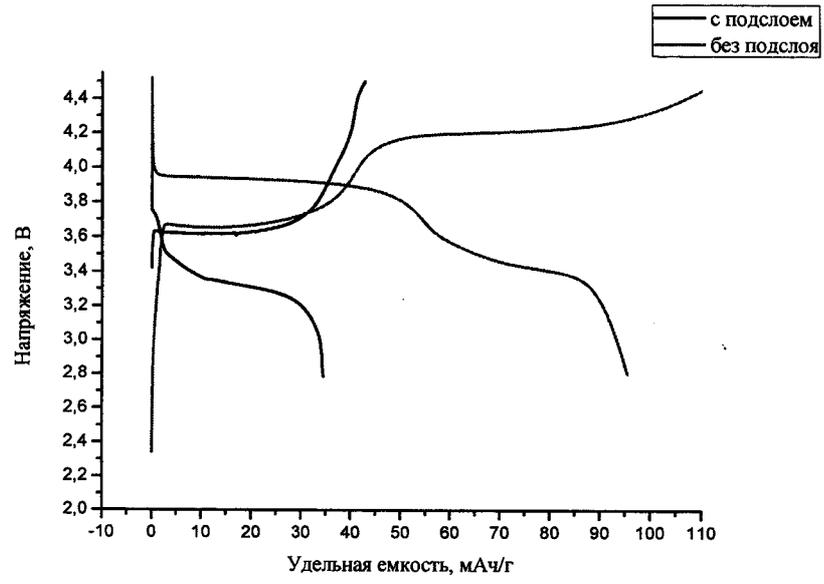
**Электрод с защитным подслоем для предотвращения
разрушения при возгорании литий-ионных аккумуляторов**



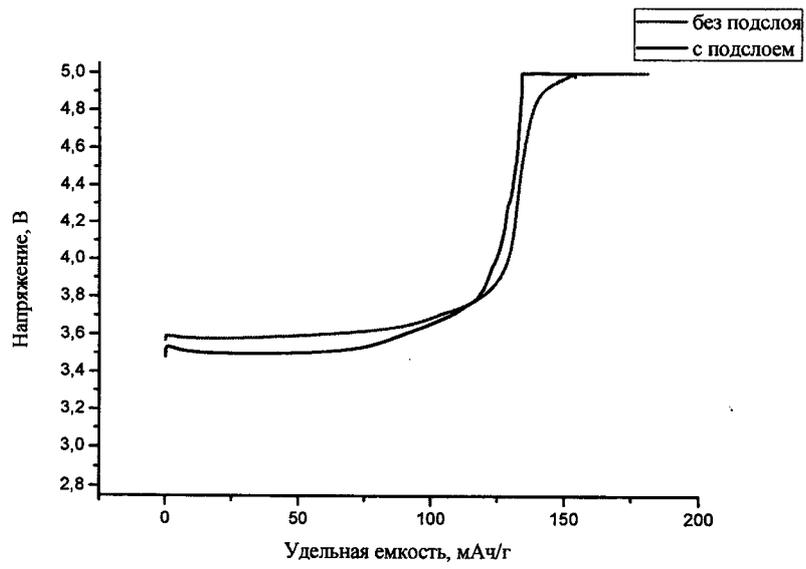
Фиг.1



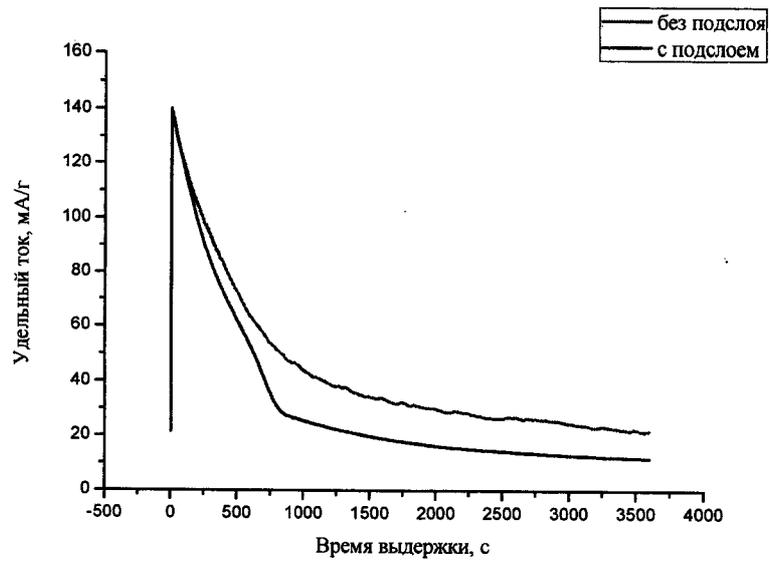
Фиг.2



Фиг.3



Фиг.4



Фиг.5

ОТЧЕТ О ПАТЕНТНОМ ПОИСКЕ
(статья 15(3) ЕАПК и правило 42 Патентной инструкции к ЕАПК)

Номер евразийской заявки:

201900585

А. КЛАССИФИКАЦИЯ ПРЕДМЕТА ИЗОБРЕТЕНИЯ: *H01M 10/0525 (2010.01)*
H01M 4/137 (2010.01)
H01M 4/525 (2010.01)
H01M 4/60 (2006.01)
H01G 11/48 (2013.01)

Согласно Международной патентной классификации (МПК)

Б. ОБЛАСТЬ ПОИСКА:

Просмотренная документация (система классификации и индексы МПК)

H01M 10/0525, H01M4/137, 4/131, 4/1391, 4/04, 4/36, 4/525, 4/60, 4/62, 4/66, H01G 11/48, 9/04

Электронная база данных, использовавшаяся при поиске (название базы и, если, возможно, используемые поисковые термины)
EAPATIS, PATENTSCOPE, ESPACENET, USPTO, REAXYS, Google Patents

В. ДОКУМЕНТЫ, СЧИТАЮЩИЕСЯ РЕЛЕВАНТНЫМИ

Категория*	Ссылки на документы с указанием, где это возможно, релевантных частей	Относится к пункту №
Y	US 9627722 B1 (AMERICAN LITHIUM ENERGY CORPORATION) 2017.04.18, описание, фиг.1, формула	1-4
Y	WO 2019/005411 A1 (POWERMERS INC.) 2019.01.03, [0002], [0008], [0009], [0016], [0018]-[0021], [0024]-[0025], [0034]-[0035], [0041]-[0044], [0045]-[0046], [0069], [0071]-[0072], фиг.4, примеры, формула.	1-4
A	RU 2675582 C2 (ПАУЭРМЕРС ИНК.) 2018.09.21, [0015]-[0020], [0022]-[0024], [0026]-[0027], [0031]-[0033], примеры 7-8, формула.	1-4
A	JP 2008091134 A (NIPPON CHEMICON) 2008.04.17, [0012], [0014], [0046]-[0052], формула.	1-4

последующие документы указаны в продолжении

* Особые категории ссылочных документов:

«А» - документ, определяющий общий уровень техники

«D» - документ, приведенный в евразийской заявке

«E» - более ранний документ, но опубликованный на дату подачи евразийской заявки или после нее

«O» - документ, относящийся к устному раскрытию, экспонированию и т.д.

"P" - документ, опубликованный до даты подачи евразийской заявки, но после даты испрашиваемого приоритета"

«Т» - более поздний документ, опубликованный после даты приоритета и приведенный для понимания изобретения

«X» - документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска, порочащий новизну или изобретательский уровень, взятый в отдельности

«Y» - документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска, порочащий изобретательский уровень в сочетании с другими документами той же категории

«&» - документ, являющийся патентом-аналогом

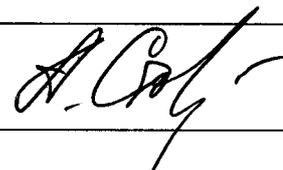
«L» - документ, приведенный в других целях

Дата проведения патентного поиска: **14/09/2020**

Уполномоченное лицо:

Заместитель начальника Управления экспертизы

Начальник отдела химии и медицины



А.В.Чебан