

(19)



Евразийское  
патентное  
ведомство

(11) 041848

(13) B1

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента  
2022.12.08

(21) Номер заявки  
201900585

(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

(43) 2021.03.31

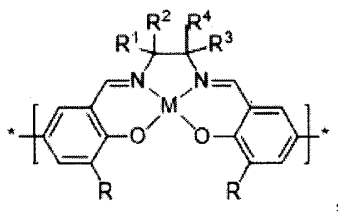
(71)(73) Заявитель и патентовладелец:  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ  
ГОСУДАРСТВЕННОЕ  
БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО  
ОБРАЗОВАНИЯ "САНКТ-  
ПЕТЕРБУРГСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ" (СПбГУ) (RU)

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

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

(56) US-B1-9627722  
WO-A1-2019005411  
RU-C2-2675582  
JP-A-2008091134

(57) 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 подслои, 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),  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$  и  $\text{R}^4$  - заместители из группы (-H,  $-\text{CH}_3$ ,  $-(\text{CH}_2)_4-$ ), а 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.

B1

041848

041848 B1

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.

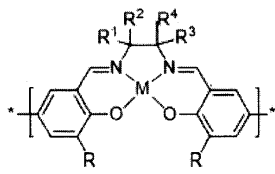
Наиболее близким к заявленному изобретению является электрод с положительным температурным коэффициентом (ПТК) [3], изготовленный в виде композита полимерного материала с различными неорганическими наполнителями. В качестве полимерной матрицы использовались полиэтилен, полипропилен, полиамиды, полиметилметакрилат, 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),  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$  и  $\text{R}^4$  - заместители из группы (-H,  $-\text{CH}_3$ ,  $-(\text{CH}_2)_4-$ ), 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  $\text{M}^1$  и  $\text{M}^2$  - металл как переменной, так и непременной 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. Заряд-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%  $\text{LiFePO}_4$ , 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 ч.

На фиг. 5 представлены зависимости силы тока от времени, выраженной на массу активного вещества, полученные при выдержке в течение 1 ч 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- $\text{LiFePO}_4$  (Phostech Co., Канада), углеродная сажа SuperP (Timcal Ltd., Канада), поливинилиденфторид PVDF (MTI Co., Китай),  $\text{LiMn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{PO}_4$  (MTI Co., Китай).

Пример 1. Для подтверждения достижения технического результата были собраны образцы, в которых в качестве активного катодного материала выступали  $\text{LiMn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{PO}_4$  и  $\text{LiFePO}_4$ .

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

Нанесение ПЭК-слоя из раствора мономера  $[\text{NiCH}_3\text{Salen}]$ . В качестве растворителя использовался состав: диметилкарбонат/этиленкарбонат/диэтилкарбонат с объемным соотношением компонентов 1:1:1 с добавкой 2% винилкарбоната. Соль - 1 М  $\text{LiPF}_6$ . Концентрация мономера - 0,005 М. В качестве противоэлектрода и электрода сравнения выступала литиевая фольга.

Подготовленный электрод погрузили в ячейку с раствором мономера  $[\text{NiCH}_3\text{Salen}]$



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 мин при скорости 8000 об/мин. Полученную пасту наносили слоем толщиной 400 мкм на алюминиевый токоподвод и сушили в вакууме (10-20 Па) при 40-50°C 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 мин при скорости 8000 об/мин. Полученную пасту наносили слоем толщиной 400 мкм на алюминиевый токоподвод с ПЭК-слоем и сушили в вакууме (10-20 Па) при 40-50°C в течение суток.

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

Нанесение электроактивного слоя на основе  $\text{LiFePO}_4$  на токоподвод с ПЭК-слоем. На подготовленный по процедуре, описанной в примере 2, токоподвод с ПЭК-слоем наносили электродную массу, состоящую из 80%  $\text{LiFePO}_4$ , 10% PVDF и 10% SuperP по массе. Для этого суспензию 250 мг  $\text{LiFePO}_4$ , 31,3 мг PVDF и 31,3 мг SuperP в 1 мл N-метилпирролидона измельчали в гомогенизаторе в течение 5 мин при скорости 8000 об/мин. Полученную пасту наносили слоем толщиной 400 мкм на алюминиевый токоподвод с ПЭК-слоем и сушили в вакууме (10-20 Па) при 40-50°C 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<sub>6</sub> в смеси диметилкарбоната/этиленкарбоната/диэтилкарбоната с объемным соотношением компонентов 1:1:1 с добавкой 2% винилкарбоната.

Тестирование макетов литий-ионных аккумуляторов. Материал LiMn<sub>0,5</sub>Fe<sub>0,5</sub>PO<sub>4</sub> 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 LiMn<sub>0,5</sub>Fe<sub>0,5</sub>PO<sub>4</sub> 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 ч при напряжении 5,0 В на образцах с LiFePO<sub>4</sub> 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<sub>4</sub>, 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 ч 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».

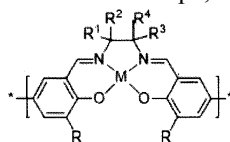
[2] Haiyan Zhang, Jing Pang, Xiping Ai, Yuliang Cao, Hanxi Yang, Shigang Lu. Poly(3-butylthiophene)-based positive-temperature-coefficient electrodes for safer lithium-ion batteries // *Electrochimica Acta.* – 2016. Vol. 187. P. 173-178.

[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).

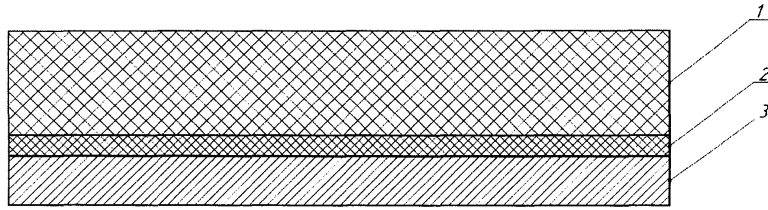
## ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

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, состоящего из мономерных звеньев вида:

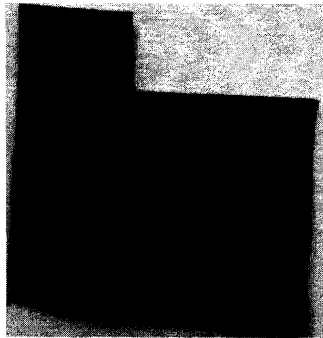


включающего в себя основную цепь и боковые заместители, где R - заместитель из группы, состоящей из -H, -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>CH<sub>3</sub>, -O(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>CH<sub>3</sub>, где n находится в диапазоне от 0 до 12, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> и R<sup>4</sup> - заместители из группы, состоящей из -H, -CH<sub>3</sub>, -(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-, а M - переходный металл из группы, состоящей из Ni, Co, Cu, Pd, а электроактивный слой состоит из композитного материала, включающего от 40 до 95 мас.% активного катодного материала, от 1 до 30 мас.% проводящей добавки и от 1 до 30 мас.% связующего.

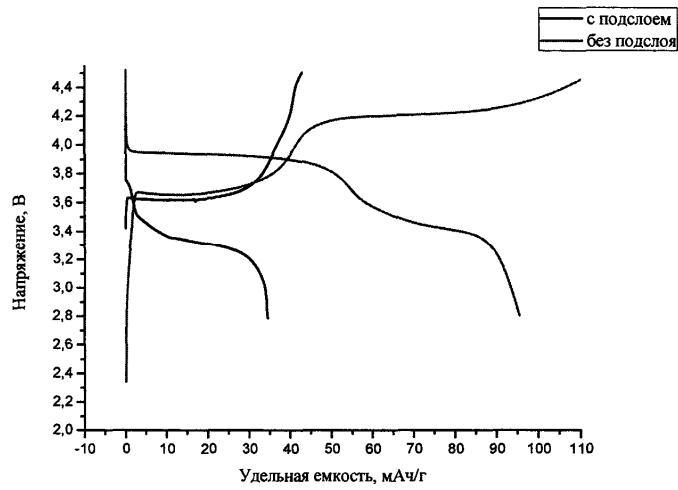
2. Электрод по п.1, отличающийся тем, что в качестве активного катодного материала используются смешанные оксиды состава Li<sub>a</sub>M<sup>1</sup><sub>x</sub>O<sub>2</sub>, где 0<a<3, 1<x<3, и Li<sub>a</sub>M<sup>1</sup><sub>x</sub>M<sup>2</sup><sub>y</sub>O<sub>2</sub>, где 0<x<2, 0<y<2, 0<a<3, фосфаты состава - Li<sub>a</sub>M<sup>1</sup><sub>x</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>y</sub>, где 0<a<3, 1<x<3, 1<y<3, и Li<sub>a</sub>M<sup>1</sup><sub>x</sub>M<sup>2</sup><sub>y</sub>PO<sub>4</sub>, где 0<a<3, 0<x<1, 0<y<2, где M<sup>1</sup> и M<sup>2</sup> - металл как переменной, так и неперменной валентности.



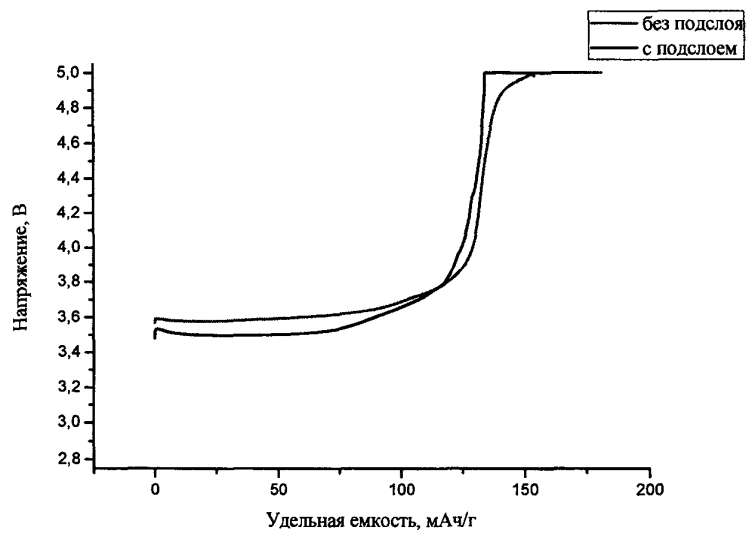
Фиг. 1



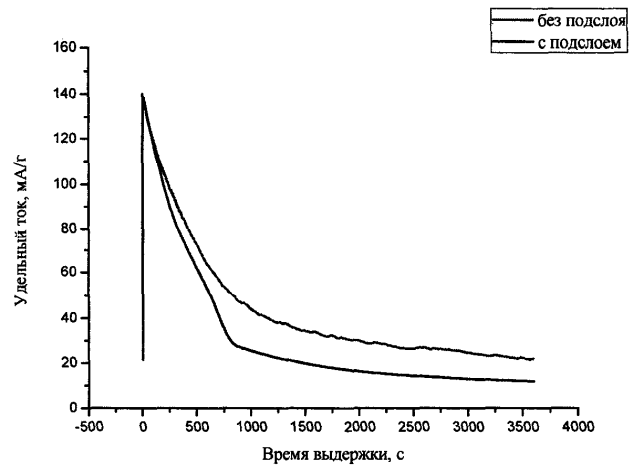
Фиг. 2



Фиг. 3



Фиг. 4



Фиг. 5