

Οργανισμός
Βιομηχανικής
Ιδιοκτησίας (OBI)



(21) Αριθμός αίτησης:

GR 20160100371

(12)

ΑΙΤΗΣΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΥΡΕΣΙΤΕΧΝΙΑΣ (A)

(41) Ημ/νία Δημοσίευσής: **05.01.2018**

(11) Αριθμός Χορήγησης:

(22) Ημ/νία Κατάθεσης: **05.07.2016**

(51) Διεθνής Ταξινόμηση (Int. Cl.):

H01M 10/052 ^(2017.01)

H01M 10/0569 ^(2017.01)

H01M 4/134 ^(2017.01)

H01M 10/0564 ^(2017.01)

H01M 4/13 ^(2017.01)

(43) Ημ/νία Δημοσίευσης της Αίτησης:
30.03.2018 ΕΔΒΙ 1/2018

(71) Αρχικός (οί) Καταθέτης (ες):

ΔΗΜΟΚΡΙΤΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΡΑΚΗΣ-ΔΠΘ; Βασιλίσσης Σοφίας 12, 67100 ΞΑΝΘΗ (ΞΑΝΘΗΣ) - GR. **ΕΘΝΙΚΟ ΚΕΝΤΡΟ ΕΡΕΥΝΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΗΣ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ-ΕΚΕΤΑ**; 6ο χλμ Χαριλάου-Θέρμης ΤΘ30361, 57001 ΘΕΡΜΗ (ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ) - GR. **THE EUROPEAN SPACE AGENCY**; Mario Nikis Street 8-10, 75015 PARIS - FR. **ΦΑΡΜΑΚΗΣ ΦΙΛΙΠΠΟΣ ΒΑΣΙΛΕΙΟΥ**; Λεωφόρος Στρατού 3ε, 67131 ΞΑΝΘΗ - GR. **ΕΛΜΑΣΙΔΗΣ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ ΑΝΑΣΤΑΣΙΟΥ**; Αγίας Λαύρας 21, 67100 ΞΑΝΘΗ (ΞΑΝΘΗΣ) - GR. **ΓΕΩΡΓΟΥΛΑΣ ΝΙΚΟΛΑΟΣ ΑΝΑΣΤΑΣΙΟΥ**; Φαναρίου 8, 64200 ΧΡΥΣΟΥΠΟΛΗ (ΚΑΒΑΛΑΣ) - GR.

(72) Εφευρέτης (ες):

ΦΑΡΜΑΚΗΣ ΦΙΛΙΠΠΟΣ ΒΑΣΙΛΕΙΟΥ; , GR. **ΕΛΜΑΣΙΔΗΣ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ ΑΝΑΣΤΑΣΙΟΥ**; , GR. **ΓΕΩΡΓΟΥΛΑΣ ΝΙΚΟΛΑΟΣ ΑΝΑΣΤΑΣΙΟΥ**; , GR. **ΤΣΙΠΛΑΚΙΔΗΣ ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ**; , GR. **ΜΠΑΛΩΜΕΝΟΥ ΣΤΥΛΙΑΝΗ**; , GR. **ΝΕΣΤΟΡΙΔΗ ΜΑΡΙΑ**; , FR.

(73) Δικαιούχος (οι):

ΔΗΜΟΚΡΙΤΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΡΑΚΗΣ-ΔΠΘ; Βασιλίσσης Σοφίας 12, 67100 ΞΑΝΘΗ (ΞΑΝΘΗΣ) - GR. **ΕΘΝΙΚΟ ΚΕΝΤΡΟ ΕΡΕΥΝΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΗΣ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ-ΕΚΕΤΑ**; 6ο χλμ Χαριλάου-Θέρμης ΤΘ30361, 57001 ΘΕΡΜΗ (ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ) - GR. **THE EUROPEAN SPACE AGENCY**; Mario Nikis Street 8-10, 75015 PARIS - FR. **ΦΑΡΜΑΚΗΣ ΦΙΛΙΠΠΟΣ ΒΑΣΙΛΕΙΟΥ**; Λεωφόρος Στρατού 3ε, 67131 ΞΑΝΘΗ - GR. **ΕΛΜΑΣΙΔΗΣ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ ΑΝΑΣΤΑΣΙΟΥ**; Αγίας Λαύρας 21, 67100 ΞΑΝΘΗ (ΞΑΝΘΗΣ) - GR. **ΓΕΩΡΓΟΥΛΑΣ ΝΙΚΟΛΑΟΣ ΑΝΑΣΤΑΣΙΟΥ**; Φαναρίου 8, 64200 ΧΡΥΣΟΥΠΟΛΗ (ΚΑΒΑΛΑΣ) - GR.

(74) Πληρεξούσιος:

ΠΑΝΑΓΙΩΤΙΔΟΥ ΕΥΦΗΜΙΑ ΜΙΧΑΗΛ; Αριστοτέλους 3, 54624 ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ (ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ).

(54) Τίτλος (Ελληνικά)

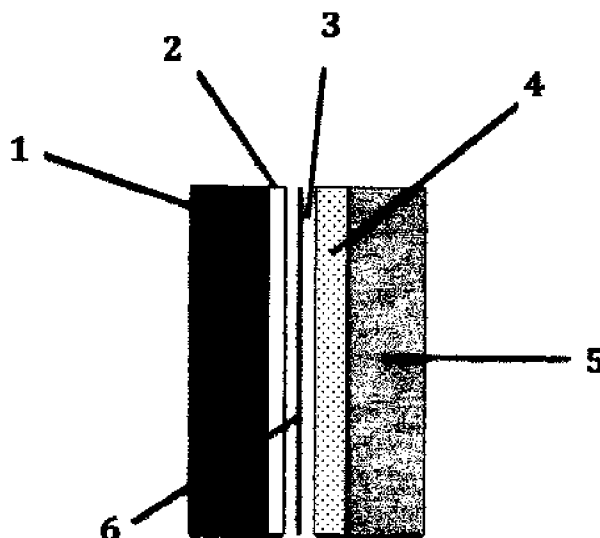
ΕΠΑΝΑΦΟΡΤΙΖΟΜΕΝΟ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΟ ΚΕΛΙ ΙΟΝΤΩΝ ΛΙΘΙΟΥ

(54) Τίτλος (Αγγλικά)

ELECTROMECHANICAL RECHARGEABLE LITHIUM-ION CELL

(57) Περίληψη

Η παρούσα εφεύρεση περιγράφει ένα επαναφορτιζόμενο ηλεκτροχημικό κελί αποθήκευσης ενέργειας τεχνολογίας ιόντων Λιθίου, το οποίο συνδυάζει ενεργά υλικά (άνοδο, ηλεκτρολύτη και κάθοδο) με τρόπο τέτοιο, ώστε να μπορεί να λειτουργεί με μεγάλη ενεργειακή πυκνότητα (μεγαλύτερη από 200 Wh/kg) και υψηλή απόδοση κατά τη διάρκεια φόρτισης και εκφόρτισης σε μεγάλο εύρος θερμοκρασιών και πιο συγκεκριμένα σε θερμοκρασίες κάτω από τους -20 βαθμούς Κελσίου και τουλάχιστον μέχρι -40 βαθμούς Κελσίου. Η παρούσα εφεύρεση εξυπηρετεί συστήματα και διατάξεις, που απαιτούν συσσώρευση υψηλής πυκνότητας ενέργειας και επομένως χαμηλού βάρους και λειτουργία σε συνθήκες χαμηλής θερμοκρασίας με ταυτόχρονη μικρή κατανάλωση ενέργειας. Η παρούσα εφεύρεση βρίσκει εφαρμογή στην Τεχνολογία του Διαστήματος, σε στρατιωτικές εφαρμογές, καθώς και στην αυτοκινητοβιομηχανία, που το ενδιαφέρον εστιάζεται σε μπαταρίες χαμηλού βάρους και ικανές να λειτουργήσουν αποδοτικά σε χαμηλές θερμοκρασίες.



GR 20160100371

ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ**Επαναφορτιζόμενο ηλεκτροχημικό κελί ιόντων λιθίου**

Η παρούσα εφεύρεση ανήκει στο πεδίο της αποθήκευσης ηλεκτρικής
5 ενέργειας με ηλεκτροχημικό τρόπο και πιο συγκεκριμένα στις
επαναφορτιζόμενες μπαταρίες ιόντων Λιθίου.

Είναι ευρέως αποδεκτό ότι η χαμηλή απόδοση των επαναφορτιζόμενων
μπαταριών ιόντων Λιθίου σε χαμηλές θερμοκρασίες σχετίζεται με: χαμηλή
10 αγωγιμότητα ηλεκτρολύτη, αργή κινητική μεταφοράς φορτίου, υψηλή
αντίσταση στη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου - ηλεκτρολύτη και αργή διάχυση
ιόντων Λιθίου μέσα από τα επιφανειακά ατομικά επίπεδα και της κύριας
μάζας των ενεργών υλικών των σωματιδίων των ηλεκτροδίων. Προς
επίλυση αυτού του προβλήματος, στην τρέχουσα στάθμη της τεχνικής
15 έχουν προταθεί δύο λύσεις: (i) τροποποίηση των διεπιφανειακών
ιδιοτήτων, έτσι ώστε να ελαττωθεί η υψηλή ενέργεια ενεργοποίησης της
κινητικής μεταφοράς φορτίου με επιφανειακή επικάλυψη ή αλλάζοντας τη
σύσταση του ηλεκτρολύτη και (ii) αύξηση του εμβαδού της διεπιφάνειας
χρησιμοποιώντας νανοδομημένα ηλεκτρόδια ή ηλεκτρόδια διαφορετικής
20 μορφολογίας. Επιπλέον, ιδιαίτερη έμφαση δίνεται στη θερμοκρασιακή
περιοχή λειτουργίας του ηλεκτρολύτη, αφού η αγωγιμότητα των ιόντων
λιθίου στον ηλεκτρολύτη φαίνεται να είναι το βραδύ βήμα σε θερμοκρασίες
χαμηλότερες του 0 °C. Ως εκ τούτου, πολύ λίγες πληροφορίες μπορούν να
εντοπιστούν στην βιβλιογραφία σχετικά με τη συμπεριφορά των
25 ηλεκτροδίων, ανόδου και καθόδου, σε αυτές τις συνθήκες.

Το πρόβλημα της μειωμένης απόδοσης σε χαμηλές θερμοκρασίες επιχειρεί
να επιλύσει το δίπλωμα ευρεσιτεχνίας US 6,399,255 B2, το οποίο
περιγράφει ένα επαναφορτιζόμενο ηλεκτροχημικό κελί ιόντων λιθίου το
οποίο περιλαμβάνει έναν ηλεκτρολύτη αποτελούμενο από άλας λιθίου
30 διαλυμένου σε μη - υδατικό διαλύτη, τουλάχιστον ένα θετικό ηλεκτρόδιο
και τουλάχιστον ένα αρνητικό ηλεκτρόδιο αποτελούμενο από μία μορφή
άνθρακα που επιτρέπει την είσοδο ιόντων Λιθίου στην κύρια μάζα του και
ένα συνδετικό υλικό το οποίο είναι πολυμερές που δεν περιέχει φθόριο. Ο
διαλύτης του ηλεκτρολύτη περιέχει τουλάχιστον έναν κορεσμένο κυκλικό

ανθρακικό αλκυλεστέρα και τουλάχιστον ένα γραμμικό εστέρα ενός κορεσμένου αλειφατικού μονοκαρβοξυλικού οξέος. Τα κελιά με ηλεκτρολύτες που περιέχουν οξικό αιθυλεστέρα (EA) ή μεθυλικό βουτυλεστέρα (MB) έδωσαν καλύτερα αποτελέσματα στους -20°C από τα
 5 κελιά που δεν περιείχαν EA ή MB. Στους -40°C εξακολουθούσαν να δίνουν τα τρία τέταρτα της αρχικής τους χωρητικότητας σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Αν και η εκφόρτιση του κελιού γίνεται σε χαμηλή θερμοκρασία, η φόρτιση του κελιού λάμβανε χώρα πάντα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος περιορίζοντας αισθητά τις δυνατότητες αξιοποίησης των
 10 συγκεκριμένων κελιών.

Επίσης το πρόβλημα της μειωμένης απόδοσης σε χαμηλές θερμοκρασίες επιχειρεί να επιλύσει το δίπλωμα ευρεσιτεχνίας US 7,722,985B2 το οποίο περιγράφει ένα μίγμα διαλυτών για τη χρήση τους σε ηλεκτρολύτη συσσωρευτών ιόντων Λιθίου. Το μίγμα των διαλυτών αποτελείται από 50
 15 έως 95% κατ' όγκο ενός γραμμικού εστέρα κορεσμένου οξέος με αριθμό ατόμων άνθρακα από C2 έως C8 και 5 έως 50% κατ' όγκο ενός κορεσμένου κυκλικού ανθρακικού εστέρα (C3 έως C6) και ενός κορεσμένου γραμμικού ανθρακικού εστέρα, με μόνο έναν από τους δύο εστέρες να υποκαθίστανται από τουλάχιστον ένα άτομο αλογόνου. Σύμφωνα με αυτό το δίπλωμα
 20 ευρεσιτεχνίας η μπαταρία είναι ικανή να λειτουργήσει σε χαμηλές θερμοκρασίες μέχρι -60°C και πάλι όμως μόνο για την διαδικασία της εκφόρτισης και όχι της φόρτισης, η οποία θα πρέπει να πραγματοποιηθεί σε υψηλή θερμοκρασία ($\sim 25^{\circ}\text{C}$).

Το ίδιο πρόβλημα της μειωμένης απόδοσης σε χαμηλές θερμοκρασίες
 25 επιχειρούν να επιλύσουν τα διπλώματα ευρεσιτεχνίας US 8,920,981 B2 και US 2009/0253046 A1 τα οποία περιγράφουν έναν ηλεκτρολύτη για χρήση σε ηλεκτροχημικά κελιά ιόντων λιθίου που λειτουργούν και σε χαμηλές θερμοκρασίες. Ο ηλεκτρολύτης αποτελείται από ένα μίγμα από ανθρακικό αιθυλεστέρα (ethylene carbonate, EC), ανθρακικό αιθυλ-μεθυλ-εστέρα
 30 (ethyl-methyl-carbonate, EMC), έναν επιπλέον εστέρα και ένα άλας λιθίου. Ο εστέρας συνίσταται από μεθανικό προπυλεστέρα, αιθανικό προπυλεστέρα, μεθανικό βουτυλεστέρα, αιθανικό βουτυλεστέρα, προπανικό βουτυλεστέρα ή βουτανικό βουτυλεστέρα. Ένα ηλεκτροχημικό κελί που αποτελείται από μία άνοδο, μία κάθοδο και τον ηλεκτρολύτη που
 35 περιγράφηκε προηγουμένως με ένα άλας λιθίου, λειτουργεί, όσον αφορά την παροχή της αποθηκευμένης ενέργειας (εκφόρτιση), σε μια

θερμοκρασιακή περιοχή από -60 έως 60 °C, με την προϋπόθεση ότι η φόρτιση λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Έχει προταθεί ακόμη (Electrochimica Acta 136 (2014) 182) η χρήση τριών ειδών συμπολυμερών πολυδιμεθυλοσιλοξάνης (PDMS) ως πρόσθετα σε 5 συνηθισμένο διάλυμα υγρού ηλεκτρολύτη για την βελτίωση της απόδοσης μπαταρίας ιόντων Λιθίου σε χαμηλές θερμοκρασίες. Διαλύματα υγρών ηλεκτρολυτών βασιζόμενα σε PDMS συμπολυμερή είναι ηλεκτροχημικώς σταθερά μέχρι τα 5 V και παρουσιάζουν ικανοποιητική ιοντική αγωγιμότητα στους -20 °C. Ως αποτέλεσμα, η προσθήκη PDMS 10 συμπολυμερών ως προσθέτων σε υγρούς ηλεκτρολύτες οδηγούν στη διατήρηση της χωρητικότητας και της λειτουργίας σε υψηλούς ρυθμούς εκφόρτισης μπαταριών ιόντων λιθίου σε χαμηλές θερμοκρασίες (π.χ. 79% στους -20 °C). Και σε αυτήν την περίπτωση μόνο η εκφόρτιση λαμβάνει 15 °C.

Έχει προταθεί ακόμη (Int. J. Electrochem. Sci., 8 (2013) 8502) η τροποποίηση της σύστασης του ηλεκτρολύτη σε κελιά όπου η ενεργός ύλη της καθόδου αποτελούνταν κυρίως από LiFePO_4 με σκοπό τη βελτίωση της απόδοσης του κελιού σε χαμηλές θερμοκρασίες. Η βελτίωση της αγωγιμότητας του 20 ηλεκτρολύτη πραγματοποιήθηκε μέσω της βελτιστοποίησης της αναλογίας των διαλυτών του ηλεκτρολύτη. Επιτεύχθηκε η τροποποίηση της διεπιφάνειας του ανοδικού ηλεκτροδίου με τον ηλεκτρολύτη με την προσθήκη του Li_2CO_3 στον υψηλής αγωγιμότητας ηλεκτρολύτη με σύσταση LiPF_6 - EC/PC/EMC (0.14/0.18/0.68). Για κελιά με καθοδικό 25 ηλεκτρόδιο LiFePO_4 και λειτουργία στους -30 °C επιτεύχθηκε η λήψη μόλις του 51.5% της ονομαστικής χωρητικότητας σε θερμοκρασία περιβάλλοντος με την προσθήκη 4% Li_2CO_3 στον ηλεκτρολύτη. Επιπλέον, και για τα κελιά αυτά οι κύκλοι φόρτισης-εκφόρτισης δεν πραγματοποιήθηκαν εξολοκλήρου στην επιθυμητή θερμοκρασία 30 λειτουργίας (-30 °C) καθώς η φόρτισή τους έγινε σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Έπειτα από θεωρητική και πειραματική μελέτη, έχει αναφερθεί (Journal of The Electrochemical Society, 160 (2013) A636) ότι η λειτουργία της 35 μπαταρίας ιόντων Λιθίου στις χαμηλές θερμοκρασίες και συγκεκριμένα στους -20 °C για χαμηλούς ρυθμούς εκφόρτισης εξαρτάται από την κινητική της μεταφοράς φορτίου η οποία αποτελεί και τον περιοριστικό παράγοντα

στη λειτουργία του. Βελτιστοποίηση των σχεδιαστικών παραμέτρων του κελιού και των ιδιοτήτων των υλικών οδήγησαν σε τιμή χωρητικότητας 1.55 Ah στους -20 °C με χωρητικότητα, σε σύγκριση με τα 2.2 Ah σε θερμοκρασία δωματίου. Στο έγγραφο αυτό δεν παρουσιάζονται
 5 αποτελέσματα για την λειτουργία σε θερμοκρασίες μικρότερες από -40 °C. Και σε αυτήν την περίπτωση η φόρτιση του κελιού λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασία δωματίου.

Σε άλλη δημοσίευση (*Journal of The Electrochemical Society*, 157 (2010) A1361) παρουσιάζεται η βελτίωση τόσο της εκφόρτισης όσο και της
 10 λειτουργίας σε υψηλούς ρυθμούς εκφόρτισης κελιών ιόντων Λιθίου, σε χαμηλές θερμοκρασίες (μέχρι -60°C) με τη χρήση ηλεκτρολυτών μιγμάτων εστέρων με ανθρακικά άλατα. Πιο συγκεκριμένα, επιτεύχθηκε βελτιωμένη απόδοση με τη χρήση ηλεκτρολυτών της ακόλουθης σύστασης 1.0 M LiPF₆ σε EC + EMC + X (20:60:20 v/v %) [όπου X = προπιονικός μεθυλεστέρας
 15 (MP), προπιονικός αιθυλεστέρας (EP), βουτυρικός μεθυλεστέρας (MB), βουτυρικός αιθυλεστέρας (EB), βουτυρικός προπυλεστέρας (PB), Βουτυρικός βουτυλεστέρας (BB)]. Επίσης έδειξαν ότι ένα πρωτότυπο κελί που περιλαμβάνει ηλεκτρολύτη με σύσταση 1.0 M LiPF₆EC + EMC + MP (20:60:20 v/v %) είναι ικανό να αποδώσει πάνω από 6 φορές τη
 20 χωρητικότητα που αποδίδει το κελί με τη χρήση ηλεκτρολύτη μόνο με μίγμα ανθρακικών αλάτων (χωρίς εστέρα). Επιπλέον, το κελί ήταν ικανό να υποστηρίξει μέτριους ρυθμούς εκφόρτισης σε χαμηλές θερμοκρασίες (-50 °C και -60°C). Η χωρητικότητα εκφόρτισης στους -40°C ήταν ~77% της χωρητικότητας σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Αν και το αποτέλεσμα
 25 κρίνεται ικανοποιητικό, παρ'όλα αυτά πρέπει να τονιστεί ότι η φόρτιση των κελιών λαμβάνει χώρα στη θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Κοινό χαρακτηριστικό όλων των παραπάνω εργασιών είναι ότι μόνον η εκφόρτιση του κελιού γίνεται σε χαμηλή θερμοκρασία ενώ η φόρτιση του κελιού λάμβανε χώρα πάντα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Η
 30 συγκεκριμένη συνθήκη φόρτισης αποτελεί και το βασικό μειονέκτημα των προτεινόμενων λύσεων καθώς καθιστά αναγκαία τη θέρμανση του κελιού στη θερμοκρασία περιβάλλοντος (συνήθως με τη βοήθεια αντιστατών) και κατά συνέπεια την κατανάλωση σημαντικής ποσότητας ενέργειας κατά τη διάρκεια της φόρτισης. Η ανάγκη κατανάλωσης ενέργειας κατά τη διάρκεια
 35 της φόρτισης περιορίζει τις δυνατότητες αξιοποίησης των συγκεκριμένων κελιών ειδικά σε εφαρμογές όπου η διαθέσιμη ενέργειας φόρτισης είναι

περιορισμένη, ενώ επίσης αυξάνει το κόστος κατασκευής του συνολικού συστήματος.

Εν συντομία, η παρούσα εφεύρεση περιγράφει ένα ηλεκτροχημικό κελί αποθήκευσης ενέργειας τεχνολογίας ιόντων Λιθίου το οποίο συνδυάζει 5 ενεργά υλικά (άνοδο, κάθοδο και ηλεκτρολύτη) με τρόπο τέτοιο ώστε να μπορεί να λειτουργεί με μεγάλη ενεργειακή πυκνότητα ($>200 \text{ Wh/kg}$) και υψηλή απόδοση σε φόρτιση και σε εκφόρτιση σε μεγάλο εύρος θερμοκρασιών και πιο συγκεκριμένα σε θερμοκρασίες κάτω από τους -20°C και τουλάχιστον -40°C , σε αντίθεση με την υπάρχουσα τεχνολογία που 10 δεν μπορούν να φορτίσουν σε χαμηλότερες από τους -20°C .

Τα πλεονεκτήματα που παρουσιάζει η παρούσα εφεύρεση σε σύγκριση τις υπάρχουσες τεχνολογίες είναι η υψηλή ενεργειακή πυκνότητα των κελιών ($>200 \text{ Wh/kg}$) καθώς και η δυνατότητα φόρτισης στις χαμηλές θερμοκρασίες (τουλάχιστον -40°C) με χωρητικότητα μεγαλύτερη από 70% 15 σε σχέση με τη χωρητικότητα του κελιού σε θερμοκρασία δωματίου.

Στα σχέδια απεικονίζονται, εν συντομία, τα εξής:

Το σχέδιο 1 απεικονίζει τη γενική διάταξη του ηλεκτροχημικού κελιού ιόντων λιθίου.

Το σχέδιο 2 απεικονίζει σε διάγραμμα την αγωγιμότητα των ηλεκτρολυτών 20 που παρουσιάζονται στον Πίνακα 1 σε θερμοκρασία δωματίου, -10°C και -40°C .

Το σχέδιο 3 απεικονίζει σε διάγραμμα την ειδική ενεργειακή απόδοση της μπαταρίας όταν μειώνεται η θερμοκρασία διαδοχικά από θερμοκρασία δωματίου (RT) σε -20°C και -40°C .

25 Το σχέδιο 4 απεικονίζει σε διάγραμμα την τάση του κελιού ως προς το χρόνο κατά τη φόρτιση και την εκφόρτιση της μπαταρίας σε διάφορες θερμοκρασίες.

Ακολουθεί ένα παράδειγμα εφαρμογής της παρούσας εφεύρεσης με αναλυτική περιγραφή και αναφορά στα συνημμένα σχέδια.

30 Όπως φαίνεται στο σχέδιο 1 το ηλεκτροχημικό κελί ιόντων λιθίου αποτελείται από τα παρακάτω στοιχεία:

Τουλάχιστον ένα λεπτό μεταλλικό φύλλο (1) το οποίο χρησιμεύει ως συλλέκτης ρεύματος για την άνοδο. Το μεταλλικό λεπτό φύλλο (1) μπορεί να είναι από χαλκό ή από άλλο μέταλλο.

Υμένιο μικροκρυσταλλικού ή άμορφου πυριτίου (2) σε κοκκώδη ή/και
5 κολωνοειδή μορφή το οποίο αποτίθεται τουλάχιστον στη μία από τις δύο πλευρές του λεπτού μεταλλικού φύλλου (1) με τεχνικές όπως Physical Vapor Deposition (PVD), Chemical Vapor Deposition (CVD), spin coating, spray pyrolysis, ή άλλες παρόμοιες τεχνικές. Το ανοδικό υλικό (2) πρέπει να παρέχει υψηλή ενεργό επιφάνεια με υψηλή ειδική χωρητικότητα σε λίθιου,
10 μεγαλύτερης από 1500 mAh/g.

Ηλεκτρολύτη (3) ο οποίος αποτελείται από εξαφθοροφωσφορικό λίθιο (LiPF_6) και σε έναν μη-υδατικό οργανικό διαλύτη. Ο μη-υδατικός οργανικός διαλύτης συνίσταται από τρία μέρη

(I) ένα τριμερές ή και τετραμερές μείγμα από διαλύτες γραμμικούς και
15 κυκλικούς ανθρακικούς αλκυλεστέρες [ανθρακικός αιθυλεστέρας (ethylene carbonate, EC), ανθρακικός διμεθυλεστέρας (dimethyl carbonate, DMC), ανθρακικός διαιθυλεστέρας (diethyl carbonate, DEC), ανθρακικός αιθυλ-μεθυλ-εστέρας (ethyl-methyl-carbonate, EMC), ανθρακικός φθοροαιθυλεστέρας (fluoroethylene carbonate, FEC)],

20 (II) έναν συν-διαλύτη εστέρα χαμηλού σημείου πήξης, οξικό αιθυλεστέρα (ethyl acetate, EA) ή βουτυρικό μεθυλεστέρα (methyl butyrate, MB) και

(III) ανθρακικό βινυλεστέρα (vinylene carbonate, VC) ως πρόσθετο για την δημιουργία της διεπιφάνειας στερεού με υγρό ηλεκτρολύτη (Solid Electrolyte Interphase, SEI). Ως πρόσθετο θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί
25 και ο ανθρακικός φθοροαιθυλεστέρας (fluoroethylene carbonate, FEC).

Κάθοδος (4) κατασκευασμένη από υλικό το οποίο επιλέγεται είτε από ομάδα μικτών οξειδίων με δομή σπινελίου του γενικού τύπου $\text{Li}_{1-x}(\text{M}^1_y\text{M}^2_z\text{M}^{3_{1-y-z}})\text{O}_2$ ($0 \leq x < 1$, $0 \leq y, z < 1$) όπου M^1 , M^2 και M^3 μπορεί να είναι, συνδυαστικά, ένα από τα στοιχεία Ni, Co, Al, Fe και Mn είτε μεταλλικά
30 οξείδια ή φωσφορικό άλας δομής ολιβίνης με το γενικό τύπο LiMPO_4 όπου M είναι τουλάχιστον ένα από Co, Ni, Fe, και Mn. Τα καλύτερα αποτελέσματα παρουσιάζονται με κάθοδο της ομάδας γενικού τύπου $\text{Li}_{1-x}(\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Al}_{1-y-z})\text{O}_2$.

Τουλάχιστον ένα λεπτό φύλλο μετάλλου (5) το οποίο έχει το ρόλο του συλλέκτη ρεύματος για την κάθοδο, πάνω στο οποίο έχει εναποτεθεί, τουλάχιστον στη μία από τις δύο πλευρές, η ενεργή ύλη της καθόδου (4). Το μεταλλικό λεπτό φύλλο (5) μπορεί να είναι από αλουμίνιο ή από άλλο μέταλλο.

Τουλάχιστον ένα διαχωριστή (6) από πολυπροπυλένιο τοποθετημένου μεταξύ του ανοδικού (2) και του καθοδικού (4) ηλεκτροδίου έτσι ώστε να μην υπάρχει ηλεκτρική επαφή μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων. Ο διαχωριστής (6) διαβρέχεται από τον ηλεκτρολύτη (3).

10

Το επαναφορτιζόμενο ηλεκτροχημικό κελί ιόντων Λιθίου που περιγράφεται παραπάνω αποδίδει, σε όρους πυκνότητας ενέργειας, περισσότερα από 200 Wh/kg. Ο ηλεκτρολύτης που αναπτύχθηκε (3) παρουσιάζει υψηλή ιοντική αγωγιμότητα (>3 mS/cm) σε χαμηλές θερμοκρασίες, όπως -40 °C. Στον Πίνακα 1 παρουσιάζονται μια σειρά από διαφορετικούς ηλεκτρολύτες με βάση άλας εξαφθοροφωσφορικού λιθίου (LiPF_6) συγκέντρωσης 1M σε μη-υδάτινο διαλύτη που συνίσταται από (I) ένα τριμερές ή και τετραμερές μείγμα από διαλύτες γραμμικούς και κυκλικούς ανθρακικούς αλκυλεστέρες [ανθρακικός αιθυλεστέρας (ethylene carbonate, EC), ανθρακικός διμεθυλεστέρας (dimethyl carbonate, DMC), ανθρακικός διαιθυλεστέρας (diethyl carbonate, DEC), ανθρακικός αιθυλ-μεθυλ-εστέρας (ethyl-methyl carbonate, EMC)], (II) έναν συν-διαλύτη εστέρα χαμηλού σημείου πήξης, οξικό αιθυλεστέρα (ethyl acetate, EA) ή βουτυρικό μεθυλεστέρα (methyl butyrate, MB) και (III) ανθρακικό βινυλεστέρα (vinylene carbonate, VC) ως πρόσθετο που βοηθά στην ανάπτυξη σταθερής διεπιφάνειας στερεού με υγρό ηλεκτρολύτη (Solid Electrolyte Interphase, SEI).

Πίνακας 1

No.	EC	DMC	DEC	EMC	MB	EA	VC
1	1	1	0	0	30%	0	10%
2	1	1	0	0	60%	0	10%

3	1	1	0	0	0	30%	10%
4	1	1	0	0	0	60%	10%
5	1	0	1	0	30%	0	10%
6	1	0	1	0	60%	0	10%
7	1	0	1	0	0	30%	10%
8	1	0	1	0	0	60%	10%
9	1	0	0	1	30%	0	10%
10	1	0	0	1	60%	0	10%
11	1	0	0	1	0	30%	10%
12	1	0	0	1	0	60%	10%
13	1	1	3	0	30%	0	10%
14	1	1	3	0	60%	0	10%
15	1	1	3	0	0	30%	10%
16	1	1	3	0	0	60%	10%
17	1	1	0	3	30%	0	10%
18	1	1	0	3	60%	0	10%
19	1	1	0	3	0	30%	10%
20	1	1	0	3	0	60%	10%
21	1	0	1	3	30%	0	10%
22	1	0	1	3	60%	0	10%
23	1	0	1	3	0	30%	10%
24	1	0	1	3	0	60%	10%
25	1	0	3	1	30%	0	10%
26	1	0	3	1	60%	0	10%
27	1	0	3	1	0	30%	10%
28	1	0	3	1	0	60%	10%

29	1	3	1	0	30%	0	10%
30	1	3	1	0	60%	0	10%
31	1	3	1	0	0	30%	10%
32	1	3	1	0	0	60%	10%
33	1	3	0	1	30%	0	10%
34	1	3	0	1	60%	0	10%
35	1	3	0	1	0	30%	10%
36	1	3	0	1	0	60%	10%

Στο σχέδιο 2 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της αγωγιμότητας των παραπάνω ηλεκτρολυτών σε θερμοκρασία δωματίου, -10 °C, -40 °C. Οι ηλεκτρολύτες με διαλύτη EC, και τουλάχιστον έναν από τους DMC ή DEC καθώς και οξικό αιθυλεστέρα EA συγκέντρωσης τουλάχιστον >30% παρουσιάζουν αγωγιμότητα υψηλότερη από 3 mS/cm στη θερμοκρασία των -40 °C.

Το ανοδικό υπόστρωμα πυριτίου (2) συνδυάζει το μεγάλο εμβαδόν ενεργής επιφάνειας το οποίο διευκολύνει τη διάχυση Λιθίου στην κύρια μάζα του πυριτίου με την υψηλή ειδική χωρητικότητα. Το μεγάλο εμβαδό οφείλεται στην κοκκώδη ή/και κολωνοειδή μορφή του μικροκρυσταλλικού ή άμορφου πυριτίου. Ο συνδυασμός του ηλεκτρολύτη (3) με το ανοδικό υπόστρωμα πυριτίου (2) οδηγεί σε εξαιρετικούς ρυθμούς μεταφοράς φορτίου, στη διεπιφάνεια ηλεκτρολύτη - ανοδικού ηλεκτροδίου, σε θερμοκρασίες πολύ χαμηλότερες από το μηδέν, γεγονός που επιτρέπει να λαμβάνει χώρα η φόρτιση και εκφόρτιση του ηλεκτροχημικού συστήματος σε αυτές τις χαμηλές θερμοκρασίες, κυρίως λόγω της χαμηλής αντίστασης στη μεταφορά φορτίου σε σύγκριση με τα ηλεκτροχημικά συστήματα που έχουν εμφανιστεί στη βιβλιογραφία. Αποδείχθηκε πειραματικά ότι η χωρητικότητα του ηλεκτροχημικού συστήματος σε έναν κύκλο φόρτισης / εκφόρτισης στους -40°C ξεπερνάει το 70% και μπορεί να φτάσει μέχρι και το 80% της ονομαστικής χωρητικότητας του κελιού όπως ορίζεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (Σχέδιο 3 και Σχέδιο 4).

Η παρούσα εφεύρεση εφαρμόζεται με τον ίδιο τρόπο εάν στον ηλεκτρολύτη (3) δεν χρησιμοποιηθεί το άλας εξαφθοροφωσφορικό λίθιο

(LiPF_6) αλλά άλλο άλας όπως τετραφθοροβορικό λίθιο (LiBF_4), εξαφθοροαρσενικό λίθιο (LiAsF_6), υπερχλωρικό λίθιο (LiClO_4).

Η παρούσα εφεύρεση χρησιμοποιείται στην κατασκευή επαναφορτιζόμενων μπαταριών ιόντων λιθίου για την αξιοποίησή τους σε
5 εφαρμογές που απαιτούν (i) συστήματα συσσώρευσης υψηλής πυκνότητας ενέργειας και επομένως χαμηλού βάρους και (ii) λειτουργία σε συνθήκες χαμηλής θερμοκρασίας με ταυτόχρονη μικρή κατανάλωση ενέργειας κατά διάρκεια της φόρτισης. Κατά συνέπεια, η παρούσα εφεύρεση βρίσκει εφαρμογή στην Τεχνολογία του Διαστήματος, σε
10 στρατιωτικές εφαρμογές καθώς και στην αυτοκινητοβιομηχανία. Τα παραπάνω παραδείγματα εφαρμογής είναι αντιπροσωπευτικά και όχι αποκλειστικά.

ΑΞΙΩΣΕΙΣ

1. Επαναφορτιζόμενο ηλεκτροχημικό κελί λιθίου που περιλαμβάνει τουλάχιστον μία άνοδο, τουλάχιστον μία κάθοδο, ηλεκτρολύτη και τουλάχιστον ένα διαχωριστή, το οποίο χαρακτηρίζεται από το ότι

- 5 - η άνοδος (2) είναι κατασκευασμένη από υλικό υψηλού εμβαδού ενεργής επιφάνειας και υψηλής ειδικής χωρητικότητας μεγαλύτερη από 1500 mAh/g

και από το ότι ο ηλεκτρολύτης (3) αποτελείται από:

- 10 - ένα τουλάχιστον τριμερές μείγμα από διαλύτες,
- έναν τουλάχιστον συν-διαλύτη εστέρα χαμηλού σημείου πήξης,
- ένα τουλάχιστον πρόσθετο υλικό για την δημιουργία της διεπιφάνειας στερεού με υγρό ηλεκτρολύτη,
- τουλάχιστον ένα άλας λιθίου.

15 2. Επαναφορτιζόμενο ηλεκτροχημικό κελί λιθίου σύμφωνα με την αξίωση 1 που χαρακτηρίζεται από το ότι το τουλάχιστον τριμερές μείγμα διαλυτών του ηλεκτρολύτη (3) αποτελείται από γραμμικούς και κυκλικούς ανθρακικούς αλκυλεστέρες μεταξύ των ανθρακικού αιθυλεστέρα EC, ανθρακικού διμεθυλεστέρα DMC, ανθρακικού διαιθυλεστέρα DEC,
20 ανθρακικού αιθυλ-μεθυλ-εστέρα EMC, και ανθρακικού φθοροαιθυλεστέρα FEC.

3. Επαναφορτιζόμενο ηλεκτροχημικό κελί λιθίου σύμφωνα με την αξίωση 1 που χαρακτηρίζεται από το ότι ο τουλάχιστον ένας συν-διαλύτης εστέρα χαμηλού σημείου πήξης του ηλεκτρολύτη (3) είναι από οξικός
25 αιθυλεστέρας EA, βουτυρικός μεθυλεστέρας MB, ή μείγμα αυτών και συγκέντρωσης μεγαλύτερης από 30% κ.ό.

4. Επαναφορτιζόμενο ηλεκτροχημικό κελί λιθίου σύμφωνα με την αξίωση 1 που χαρακτηρίζεται από το ότι το ένα τουλάχιστον πρόσθετο του ηλεκτρολύτη (3) για την δημιουργία της διεπιφάνειας στερεού με υγρό
30 ηλεκτρολύτη (3) είναι ο ανθρακικός βινυλεστέρας VC.

5. Επαναφορτιζόμενο ηλεκτροχημικό κελί λιθίου σύμφωνα με την αξίωση 1 που χαρακτηρίζεται από το ότι το ένα τουλάχιστον πρόσθετο του ηλεκτρολύτη (3) για την δημιουργία της διεπιφάνειας στερεού με υγρό ηλεκτρολύτη (3) είναι ο ανθρακικός φθοροαιθυλεστέρας FEC.

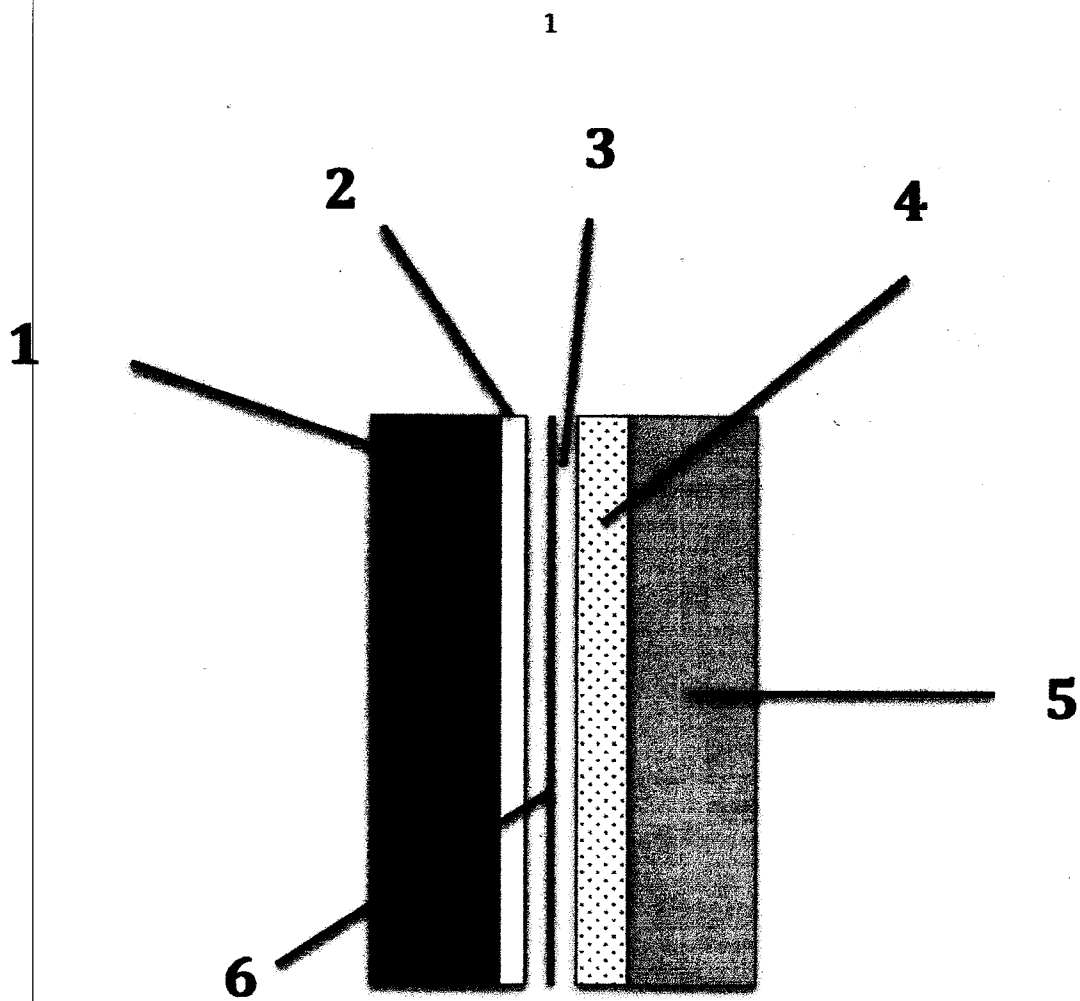
6. Επαναφορτιζόμενο ηλεκτροχημικό κελί λιθίου σύμφωνα με την αξίωση 1 που χαρακτηρίζεται από το ότι το ένα τουλάχιστον άλας λιθίου του ηλεκτρολύτη (3) είναι κατά προτίμηση μεταξύ των εξαφθοροφωσφορικό λίθιο (LiPF_6), τετραφθοροβορικό λίθιο (LiBF_4), εξαφθοροαρσενικό λίθιο (LiAsF_6), υπερχλωρικό λίθιο (LiClO_4).

7. Επαναφορτιζόμενο ηλεκτροχημικό κελί λιθίου σύμφωνα με την αξίωση 1 που χαρακτηρίζεται από το ότι η άνοδος (2) είναι κατασκευασμένη από υμένιο άμορφου ή μικροκρυσταλλικού πυριτίου σε κοκκώδη μορφή και αποτίθεται τουλάχιστον από την μία πλευρά πάνω στο λεπτό μεταλλικό φύλλο (1).

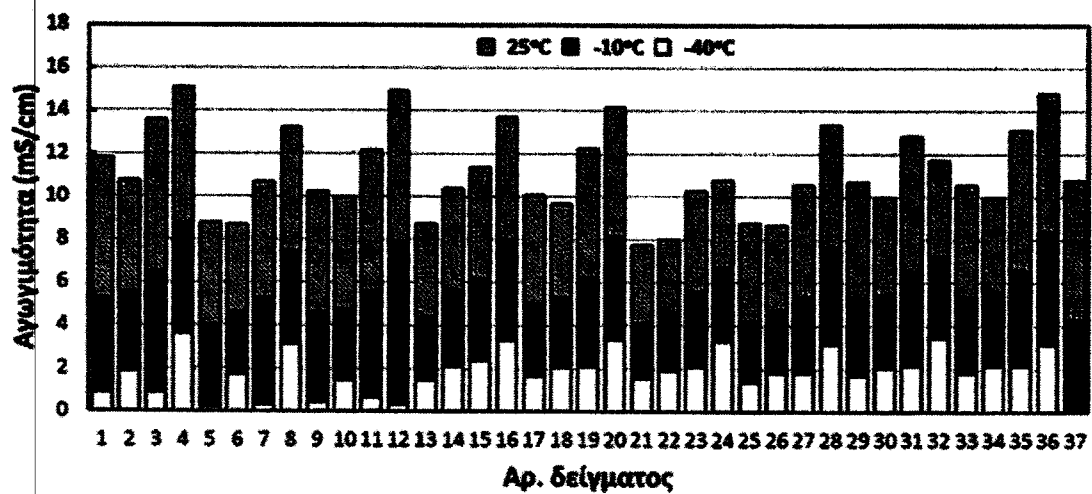
8. Επαναφορτιζόμενο ηλεκτροχημικό κελί λιθίου σύμφωνα με την αξίωση 1 που χαρακτηρίζεται από το ότι η άνοδος (2) είναι κατασκευασμένη από υμένιο άμορφου ή μικροκρυσταλλικού πυριτίου σε κολωνοειδή μορφή και αποτίθεται τουλάχιστον από την μία πλευρά πάνω στο λεπτό μεταλλικό φύλλο (1).

9. Επαναφορτιζόμενο ηλεκτροχημικό κελί λιθίου σύμφωνα με την αξίωση 1 που χαρακτηρίζεται από το ότι η κάθοδος (4) είναι κατασκευασμένη από υλικό της ομάδας γενικού τύπου $\text{Li}_{1-x}(\text{M}^1_y\text{M}^2_z\text{M}^{3_{1-y-z}})\text{O}_2$ ($0 \leq x < 1$, $0 \leq y, z < 1$) όπου M^1 , M^2 και M^3 είναι, συνδυαστικά, ένα από τα στοιχεία Ni, Co, Al, Fe, Mn και μεταλλικά οξείδια.

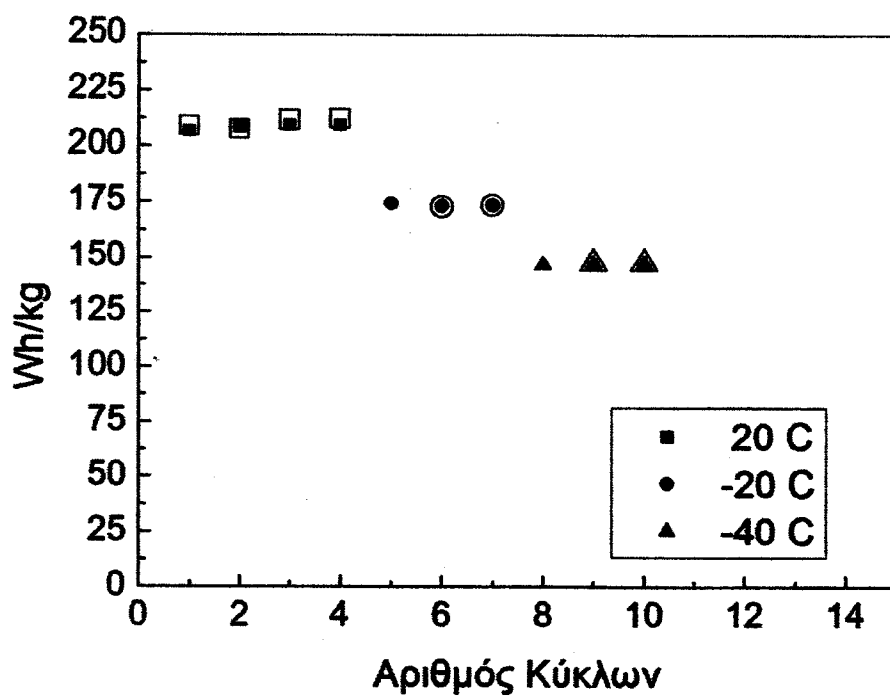
10. Επαναφορτιζόμενο ηλεκτροχημικό κελί λιθίου σύμφωνα με την αξίωση 1 που χαρακτηρίζεται από το ότι η κάθοδος (4) είναι κατασκευασμένη από φωσφορικό άλας δομής ολιβίνης με το γενικό τύπο LiMPO_4 όπου M είναι τουλάχιστον ένα από Co, Ni, Fe, και Mn.



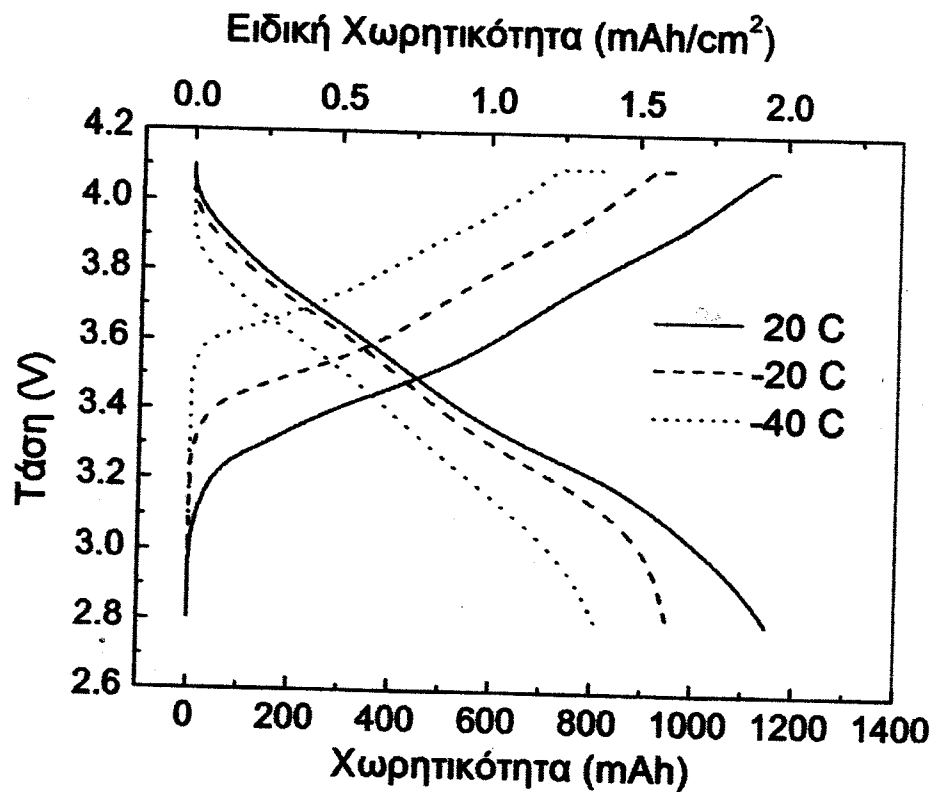
ΣΧΕΔΙΟ 1



ΣΧΕΔΙΟ 2



ΣΧΕΔΙΟ 3



ΣΧΕΔΙΟ 4



ΟΡΓΑΝΙΣΜΟΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΙΔΙΟΚΤΗΣΙΑΣ
(Ο.Β.Ι.)

ΤΕΛΙΚΗ ΕΚΘΕΣΗ ΕΡΕΥΝΑΣ

Αριθμός αίτησης
20160100371

ΕΓΓΡΑΦΑ ΘΕΩΡΟΥΜΕΝΑ ΩΣ ΣΧΕΤΙΚΑ			
Κατηγορία	Σχετικό έγγραφο με επισημάνση, όπου χρειάζεται, των σχετικών παραγράφων	Σχετικό με αξίωση	Διεθν. Ταξινόμηση Int. Cl. 01/01/2017(AL)
X	US20150024283 A1 / DEGUCHI 22.01.2015 *σελ. 1 παρ. [0001]-[0005], [0009], [0013]* *σελ. 2 παράγρ. [0013], [0019] * *σελ. 3 παράγρ. [0028] * *σελ. 4 παράγρ. [0038], [0040] * *σελ. 5 παρ. [0053], [0056], [0071] * *σελ. 6 παρ. [0071]-[0077], [0095]-[0097]*	1-6,9-10	H01M 10/052 H01M 10/0564 H01M 10/0569 H01M 4/13 H01M 4/134
X	US20160172709 A1 / PORTA GARCIA ET AL. 16.06.2016	1-6,9-10	
Y	*σελ. 1 παρ. [0007], [0008], [0012] * *σελ. 2 παρ. [0031] - [0032], [0039] * *σελ. 3 παρ. [0048]-[0049],[0058],[0063]* *σελ. 4 παρ. [0066], [077] * *σελ. 7 παράγρ. [0110] * *σελ. 8 παρ. [0121], [0128] - [0132] * *σελ. 9 παράγρ. [0139] *	7,8	
Y	GRXP2017064 / FARMAKIS F. ET AL. 2015 "High-Energy Micro-grain Silicon Anodes for Lithium-Ion Technology" 2015, 4th International conference on Modern Circuits and Systems Technologies Ανακτήθηκε από το Internet: "http://mcast.physics.auth.gr/images/NewPapers/PAPER_23F.compressed%201.pdf" *ολόκληρο το έγγραφο *	7	Τεχνικά πεδία που ερευνήθηκαν H01M
Y	GRXP2016065 / GREEN M. ET AL. 05.03.2003 "Structured Silicon Anodes for Lithium Battery Applications" Electrochemical and Solid-State Letters, τόμος 6 (5), σελ. A75 - A79 (2003) DOI:10.1149/1.1563094 *περίληψη *	8	

1/2

Ημερομηνία περάτωσης της έρευνας :	25/10/2017
ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΔΗΛΟΥΜΕΝΩΝ ΕΓΓΡΑΦΩΝ	
X: ιδιαίτερα σχετικό αν ληφθεί μεμονωμένα Y: ιδιαίτερα σχετικό αν συνδυαστεί με άλλο έγγραφο της ίδιας κατηγορίας A: τεχνολογικό υπόβαθρο O: μη έγγραφη αποκάλυψη P: ενδιάμεσο έγγραφο	T: βασική θεωρία ή αρχή στην οποία βασίζεται η εφεύρεση E: προγενέστερο δίπλωμα ευρεσιτεχνίας, το οποίο δημοσιεύτηκε την ημερομηνία κατάθεσης ή μετά από αυτήν D: έγγραφο αναφερόμενο στην αίτηση L: έγγραφο αναφερόμενο για άλλους λόγους Δ: μέλος της ίδιας οικογένειας ευρεσιτεχνιών, αντίστοιχο έγγραφο



ΟΡΓΑΝΙΣΜΟΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΙΔΙΟΚΤΗΣΙΑΣ
(Ο.Β.Ι.)

ΤΕΛΙΚΗ ΕΚΘΕΣΗ ΕΡΕΥΝΑΣ

Αριθμός αίτησης
20160100371

ΕΓΓΡΑΦΑ ΘΕΩΡΟΥΜΕΝΑ ΩΣ ΣΧΕΤΙΚΑ			
Κατηγορία	Σχετικό έγγραφο με επισήμανση, όπου χρειάζεται, των σχετικών παραγράφων	Σχετικό με αξίωση	Διεθν. Ταξινόμηση Int. Cl. 01/01/2017(AL)
	σελ.Α75, αριστερή στήλη, 3η παράγρ.		H01M 10/052 H01M 10/0564 H01M 10/0569 H01M 4/13 H01M 4/134
			Τεχνικά πεδία που ερευνήθηκαν
			H01M
2/2			
Ημερομηνία περάτωσης της έρευνας :		25/10/2017	
ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΔΗΛΟΥΜΕΝΩΝ ΕΓΓΡΑΦΩΝ			
X: ιδιαίτερα σχετικό αν ληφθεί μεμονωμένα Y: ιδιαίτερα σχετικό αν συνδυαστεί με άλλο έγγραφο της ίδιας κατηγορίας A: τεχνολογικό υπόβαθρο O: μη έγγραφη αποκάλυψη P: ενδιάμεσο έγγραφο			
T: βασική θεωρία ή αρχή στην οποία βασίζεται η εφεύρεση E: προγενέστερο δίπλωμα ευρεσιτεχνίας, το οποίο δημοσιεύτηκε την ημερομηνία κατάθεσης ή μετά από αυτήν D: έγγραφο αναφερόμενο στην αίτηση L: έγγραφο αναφερόμενο για άλλους λόγους B: μέλος της ίδιας οικογένειας ευρεσιτεχνιών, αντίστοιχο έγγραφο			



ΟΡΓΑΝΙΣΜΟΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΙΔΙΟΚΤΗΣΙΑΣ
(ΟΒΙ)

ΑΙΤΙΟΛΟΓΗΜΕΝΗ ΓΝΩΜΗ

Αρ. φακέλου:	Ημερομηνία κατάθεσης (ημέρα/μήνας/έτος)	Ημερομηνία προτεραιότητας (ημέρα/μήνας/έτος)	Αρ. αίτησης: 20160100371
	05.07.2016		
Διεθνής Ταξινόμηση Ευρεσιτεχνιών (IPC)	H01M 10/052, H01M 10/0564, H01M 10/0569, H01M 4/13, H01M 4/134		
Αιτών	ΔΗΜΟΚΡΙΤΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΡΑΚΗΣ Κ.Α.		

Η παρούσα γνώμη περιέχει επισημάνσεις αναφερόμενες στα ακόλουθα:

- ☒ Πλαίσιο αρ. I Θεμελίωση της γνώμης
- ☐ Πλαίσιο αρ. II Προτεραιότητα
- ☐ Πλαίσιο αρ. III Μη θεμελίωση της γνώμης όσον αφορά το νέον, το εφευρετικό βήμα και τη βιομηχανική εφαρμογή
- ☐ Πλαίσιο αρ. IV Έλλειψη ενότητας στην εφεύρεση
- ☒ Πλαίσιο αρ. V Αιτιολογημένη δήλωση αναφορικά με το νέον, το εφευρετικό βήμα ή τη βιομηχανική εφαρμογή· αναφορές και επεξηγήσεις της δήλωσης
- ☐ Πλαίσιο αρ. VI Ορισμένα αναφερόμενα έγγραφα
- ☐ Πλαίσιο αρ. VII Ορισμένες ελλείψεις στην αίτηση
- ☒ Πλαίσιο αρ. VIII Ορισμένες παρατηρήσεις στην αίτηση

Εξετ.: Ι. Πένταρη



ΟΡΓΑΝΙΣΜΟΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΙΔΙΟΚΤΗΣΙΑΣ
(OBI)

ΑΙΤΙΟΛΟΓΗΜΕΝΗ ΓΝΩΜΗ

Πλαίσιο αρ. I Θεμελίωση της παρούσας γνώμης

1. Η παρούσα γνώμη θεμελιώθηκε με βάση το τελευταίο σύνολο αξιώσεων που κατατέθηκε πριν την έναρξη της έρευνας (Αρ. 8, παρ. 3, Ν.1733/1987)
2. Αναφορικά με αλληλουχίες νουκλεοτιδίων και/ή αμινοξέων οι οποίες αποκαλύπτονται στην αίτηση, η παρούσα γνώμη θεμελιώθηκε με βάση:
 - α. Τύπος του υλικού
 - ☐ κατάλογος αλληλουχιών
 - ☐ πίνακας(ες) αναφερόμενος(οι) στον κατάλογο αλληλουχιών
 - β. Διαμόρφωση του υλικού
 - ☐ έντυπη
 - ☐ σε ηλεκτρονική μορφή
 - γ. Χρόνος κατάθεσης/παροχής
 - ☐ περιέχεται στην αίτηση όπως κατατέθηκε
 - ☐ κατατέθηκε μαζί με την αίτηση σε ηλεκτρονική μορφή
 - ☐ παρασχέθηκε στη συνέχεια για την έρευνα
3. ☐ Επιπλέον, στην περίπτωση κατάθεσης ή παροχής καταλόγου αλληλουχιών και/ή πίνακα που αναφέρεται σ' αυτόν σε περισσότερες από μία εκδόσεις ή περισσότερα από ένα αντίγραφα, παρασχέθηκαν αναλόγως οι απαιτούμενες δηλώσεις ότι οι πληροφορίες στα επακόλουθα ή επιπρόσθετα αντίγραφα ταυτίζονται με αυτές στην αίτηση όπως κατατέθηκε ή ότι δεν επεκτείνονται πέραν της αίτησης όπως κατατέθηκε.
4. Επιπλέον σχόλια:



ΟΡΓΑΝΙΣΜΟΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΙΔΙΟΚΤΗΣΙΑΣ
(ΟΒΙ)

ΑΙΤΙΟΛΟΓΗΜΕΝΗ ΓΝΩΜΗ

Πλαίσιο αρ. V	Αιτιολογημένη δήλωση αναφορικά με το νέο, το εφευρετικό βήμα ή τη βιομηχανική εφαρμογή· αναφορές και επεξηγήσεις της δήλωσης
----------------------	---

- | | | |
|----|------------------------------|---|
| 1. | Δήλωση | |
| | Νέο (N) | Ναι: Αξιώσεις 7-8
Όχι: Αξιώσεις 1-6,9-10 |
| | Εφευρετικό βήμα (ΕΒ) | Ναι: Αξιώσεις ...
Όχι: Αξιώσεις 7-8 |
| | Βιομηχανική εφαρμογή (ΒΕ) | Ναι: Αξιώσεις 1-10
Όχι: Αξιώσεις |
| 2. | Αναφορές και επεξηγήσεις | |
| | Δείτε ξεχωριστό φύλλο | |

Πλαίσιο αρ. VIII	Ορισμένες παρατηρήσεις στην αίτηση
-------------------------	---

Δείτε ξεχωριστό φύλλο



ΟΡΓΑΝΙΣΜΟΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΙΔΙΟΚΤΗΣΙΑΣ
(OBI)

ΑΙΤΙΟΛΟΓΗΜΕΝΗ ΓΝΩΜΗ

(ΞΕΧΩΡΙΣΤΟ ΦΥΛΛΟ)

Βλ. θέμα V

Αιτιολογημένη έκθεση για το νέον της εφεύρεσης, το εφευρετικό βήμα ή τη βιομηχανική εφαρμογή· αναφορές και επεξηγήσεις που στηρίζουν την παρούσα έκθεση.

Λαμβάνοντας υπ' όψιν τις παρατηρήσεις του καταθέτη (αρ. πρωτ.5172/20-09-2017) και με βάση το Ν. 1733 άρθρο 8 παράγρ. 6), γίνεται αναφορά στα παρακάτω έγγραφα που παρατίθενται:

1. Στάθμη της τεχνικής

D1: US20150024283 A1 (DEGUCHI)	22.01.2015
D2: US20160172709 A1 (PORTA GARCIA ET AL.)	16.06.2016
D3: GRXP2017064 (FARMAKIS F. ET AL.)	2015
D4: GRXP2017065 (M. GREEN ET AL.)	05.03.2003

2. Νέον της εφεύρεσης

Έγγραφο D1

Ανεξάρτητη αξίωση 1

Η κύρια αξίωση 1 της εξεταζόμενης αίτησης αποκαλύπτει ένα επαναφορτιζόμενο ηλεκτροχημικό κελί λιθίου που περιλαμβάνει τουλάχιστον: μία άνοδο, μια κάθοδο, ηλεκτρολύτη και ένα διαχωριστή και χαρακτηρίζεται ότι η άνοδος είναι κατασκευασμένη από υλικό ειδικής χωρητικότητας μεγαλύτερης από 1500 mAh/g και ότι ο ηλεκτρολύτης αποτελείται από : ένα τουλάχιστον τριμερές μίγμα διαλυτών, ένα τουλάχιστον συνδιαλύτη εστέρα , ένα τουλάχιστον πρόσθετο υλικό δημιουργίας διεπιφάνειας στερεού με υγρό ηλεκτρολύτη , τουλάχιστον ένα άλας λιθίου. Ο ορισμός «υλικό ειδικής χωρητικότητας μεγαλύτερης από 1500 mAh/g» είναι αρκετά ευρύς μπορεί να περιλαμβάνει διάφορα υλικά, οπότε ερευνήθηκε με βάση τα υλικά που αναφέρονται στην περιγραφή (σελ. 6 σειρές 4 – 10), δηλαδή το πυρίτιο, το οποίο πράγματι έχει ειδική χωρητικότητα μεγαλύτερη από 1500 mAh/g.



ΑΙΤΙΟΛΟΓΗΜΕΝΗ ΓΝΩΜΗ

Το έγγραφο D1 αποκαλύπτει ένα μη υδατικό ηλεκτρολύτη σε μπαταρίες ιόντων λιθίου. (σελ. 1 παρ. [0001] – [0005]) Η δευτεροταγής μπαταρία μη υδατικού ηλεκτρολύτη περιλαμβάνει μια άνοδο, μια κάθοδο και ένα μη υδατικό ηλεκτρολύτη (σελ. 1 παράγρ. [0009]) που περιέχει ένα μη υδατικό διαλύτη και ένα άλας λιθίου. Ο μη υδατικός διαλύτης περιλαμβάνει ένα κυκλικό ανθρακικό εστέρα, ένα γραμμικό ανθρακικό εστέρα, ένα φθοριωμένο αρωματικό υδρογονάνθρακα και ένα εστέρα καρβοξυλικού οξέος (παρ. [0013]). Ο μη υδατικός ηλεκτρολύτης μπορεί να περιλαμβάνει οποιοδήποτε πρόσθετο, ..., παραδείγματα περιλαμβάνουν... ανθρακικό βινυλενεστέρα, ... ανθρακικούς φθοροαιθυλενεστέρες, ... (σελ. 5 παρ. [0053]). Επιπλέον ... το πυρίτιο μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως ενεργό υλικό του αρνητικού ηλεκτροδίου (άνοδος) (σελ. 6 παρ. [0095]).

Τα ανωτέρω συνθέτουν το σύνολο των τεχνικών χαρακτηριστικών της κύριας αξίωσης 1, ως εκ τούτου το περιεχόμενό της δεν είναι νέο ως προς το έγγραφο D1.

Εξαρτημένες αξιώσεις 2-6, 9-10

Οι αξιώσεις 2-6 και 9-10 εξειδικεύουν τεχνικά χαρακτηριστικά του επαναφορτιζόμενου ηλεκτροχημικού κελιού λιθίου της κύριας αξίωσης 1.

Αξίωση 2 : το τουλάχιστον τριμερές μίγμα διαλυτών του ηλεκτρολύτη (3) αποτελείται από γραμμικούς και κυκλικούς ανθρακικούς αλκυλεστέρες μεταξύ των ανθρακικών: αιθυλενεστέρα (EC), διμεθυλεστέρα (DMC), διαιθυλεστέρα (DEC), αιθυλ-μεθυλεστέρα (EMC) και φθοροαιθυλενεστέρα(FEC)

Αξίωση 3 : ο τουλάχιστον ένας συν-διαλύτης εστέρας του ηλεκτρολύτη (3) είναι οξικός αιθυλεστέρας (EA), βουτυρικός μεθυλεστέρας (MB) ή μίγμα τους 30%

Αξίωση 4: το ένα τουλάχιστον πρόσθετο του ηλεκτρολύτη (3) είναι ο ανθρακικός βινυλενεστέρας (VC).

Αξίωση 5: το ένα τουλάχιστον πρόσθετο του ηλεκτρολύτη (3) είναι ο φθοροαιθυλενεστέρας (FEC)

Αξίωση 6: το ένα τουλάχιστον άλας λιθίου είναι κατά προτίμηση μεταξύ των : LiPF_6 , LiBF_4 , LiAsF_6 , LiClO_4

Αξίωση 9: η κάθοδος είναι κατασκευασμένη από υλικό του γενικού τύπου $\text{Li}_{1-x}(\text{M}^1_x\text{M}^2_z\text{M}^3_{1-y-z})\text{O}_2$ ($0 < x < 1$, $0 < y, z < 1$) όπου M^1 , M^2 και M^3 είναι, συνδυαστικά, ένα από τα Ni, Co, Al, Fe, Mn και μεταλλικά οξείδια

Αξίωση 10: η κάθοδος είναι κατασκευασμένη από φωσφορικό άλας του τύπου LiMPO_4 , δομής ολιβίνης, όπου M είναι τουλάχιστον ένα από τα Co, Ni, Fe, Mn



ΟΡΓΑΝΙΣΜΟΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΙΔΙΟΚΤΗΣΙΑΣ
(OBI)

ΑΙΤΙΟΛΟΓΗΜΕΝΗ ΓΝΩΜΗ

Στο έγγραφο D1:

Ο κυκλικός ανθρακικός εστέρας μπορεί να περιλαμβάνει μόνο ανθρακικό αιθυλενεστέρα (σελ. 2 παρ. [0019]). Παραδείγμα γραμμικών ανθρακικών εστέρων είναι ο ανθρακικός αιθυλ-μεθυλεστέρας (EMC) ο ανθρακικός διμεθυλεστέρας (DMC), ο ανθρακικός διαιθυλεστέρας (DEC). Αυτοί οι γραμμικοί ανθρακικοί εστέρες μπορεί να χρησιμοποιηθούν ... σε συνδυασμό δύο ή περισσότερων (σελ. 3 παρ. [0028]). Παραδείγματα εστέρων γραμμικών καρβοξυλικών οξέων είναι... οξικός αιθυλεστέρας ..και βουτυρικός μεθυλεστέρας... Αυτοί οι εστέρες καρβοξυλικών οξέων μπορεί να χρησιμοποιηθούν μεμονωμένα ή σε συνδυασμό Το περιεχόμενο των εστέρων καρβοξυλικών οξέων...είναι κατά προτίμηση 80% κ.β. ... (σελ. 4 παρ. [0038], [0040]). Ο μη υδατικός ηλεκτρολύτης μπορεί να περιλαμβάνει οποιοδήποτε πρόσθετο, ..., παραδείγματα περιλαμβάνουν... ανθρακικό βινυλενεστέρα, ... ανθρακικούς φθοροαιθυλενεστέρες, ... (σελ. 5 παρ. [0053]). Παραδείγματα του άλατος λιθίου περιλαμβάνουν ... όπως LiPF_6 , LiBF_4 , ... (σελ. 5 παρ. [0076]). Το ενεργό υλικό του θετικού ηλεκτροδίου μπορεί να είναι ... κατά προτίμηση οξειδία λιθίου-μετάλλων μεταπτώσεως ... δομής ολιβίνης ... του γενικού τύπου $\text{Li}_x\text{M}^a_{1-y}\text{M}^b_y\text{O}_2$, $0.9 < x < 1.1$, $0 < y < 0.7$, M^a επιλεγόμενο από Ni, Co, Fe, Mn, ή του γενικού τύπου $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}^b_y\text{O}_2$ με $0.9 < x < 1.1$, $0 < y < 0.7$ και M^b επιλεγόμενο από Ni, Co, Fe, Mn ... Παραδείγματα ενεργού υλικού θετικού ηλεκτροδίου με δομή ολιβίνης περιλαμβάνουν LiFePO_4 , LiCoPO_4 και LiMnPO_4 (σελ. 5 παρ. [0071] – σελ. 6 παρ. [0077]).

Το έγγραφο D1 περιλαμβάνει όλα τα τεχνικά χαρακτηριστικά των αξιώσεων 2-6 και 9-10. Συνεπώς το περιεχόμενο των αξιώσεων 2-6, και 9-10 δεν μπορεί να θεωρηθεί νέο ως προς το έγγραφο D1.

Έγγραφο D2

Ομοίως το έγγραφο D2 περιέχει όλα τα τεχνικά χαρακτηριστικά των αξιώσεων 1-6 και 9-10 (βλ. παράγραφοι [0007]-[0008], [0012], [0031]- [0032], [0039], [008]-[0049], [0058], [0063], [0077], [0110], [0121], [0128]-[0131], [0139])

Συνεπώς το περιεχόμενο των αξιώσεων 1-6, και 9-10 δεν μπορεί να θεωρηθεί νέο ως προς το έγγραφο D2.

Εξαρτημένες αξιώσεις 7,8

Οι αξιώσεις 7, 8 εξειδικεύουν τεχνικά χαρακτηριστικά του επαναφορτιζόμενου ηλεκτροχημικού κελιού λιθίου της κύριας αξίωσης 1.

Αξίωση 7: Η άνοδος είναι κατασκευασμένη από υμένιο άμορφου ή μικροκρυσταλλικού πυριτίου σε κοκκώδη μορφή που έχει αποτεθεί τουλάχιστον από τη μία πλευρά σε λεπτό μεταλλικό φύλλο.



ΟΡΓΑΝΙΣΜΟΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΙΔΙΟΚΤΗΣΙΑΣ
(OBI)

ΑΙΤΙΟΛΟΓΗΜΕΝΗ ΓΝΩΜΗ

Αξίωση 8: Η άνοδος είναι κατασκευασμένη από υμένιο άμορφου ή μικροκρυσταλλικού πυριτίου σε κολωνοειδή μορφή που έχει αποτεθεί τουλάχιστον από τη μία πλευρά σε λεπτό μεταλλικό φύλλο.

Το έγγραφο D2 είναι το πλησιέστερο έγγραφο της στάθμης της τεχνικής για τις αξιώσεις 7 και 8. Αποκαλύπτει πρόσθετα για ηλεκτρολύτες σε μπαταρίες ιόντων λιθίου του τύπου (I). Τα ηλεκτροχημικά κελιά περιλαμβάνουν μια άνοδο, μια κάθοδο και σύνθεση ηλεκτρολύτη (Α) (παράγρ. [0007], [0008]) που περιέχει (i) τουλάχιστον ένα απρωτικό οργανικό διαλύτη, (ii) τουλάχιστον ένα αγωγίμο άλας, (iii) τουλάχιστον μια ένωση του τύπου (I). Η σύνθεση περιέχει κατά προτίμηση τουλάχιστον δύο απρωτικούς οργανικούς διαλύτες, και κατά μία ενσωμάτωση ... μπορεί να περιέχει μέχρι δέκα απρωτικούς οργανικούς διαλύτες, οι οποίοι κατά προτίμηση επιλέγονται (σελ. 2 παραγρ. [0031] – [0032]) από (g)..εστέρες καρβοξυλικών οξέων, (σελ. 2 παράγρ. [0039]), το αγωγίμο άλας κατά προτίμηση είναι ένα άλας λιθίου ([0063]) και οι ενώσεις του τύπου (I) είναι κατάλληλες για το σχηματισμό φιλμ - διεπιφάνειας - σε ηλεκτροχημικά κελιά ([0012], [0121]). Επιπλέον ένα πιθανό ενεργό υλικό ανόδου (για το ηλεκτροχημικό κελί) είναι το πυρίτιο ... Το Si μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε διάφορες μορφές, π.χ. στη μορφή νανοσυρμάτων, νανοσωλήνων, νανοσωματιδίων, υμενίων, νανοπορώδους Si ή νανοσωλήνων Si... Λεπτά φιλμ (υμένια) πυριτίου μπορεί να εναποτεθούν σε μεταλλικά φύλλα (σελ. 9 παράγρ. [0139]).

Το έγγραφο D2 διαφέρει από την αξίωση 7 στο ότι δεν αναφέρεται ως υλικό ανόδου άμορφο ή μικροκρυσταλλικό Si σε κοκκώδη μορφή και από την αξίωση 8 στο ότι δεν αναφέρεται ως υλικό ανόδου άμορφο ή μικροκρυσταλλικό Si σε κολωνοειδή μορφή. Συνεπώς το αντικείμενο των αξιώσεων 7 και 8 είναι νέον ως προς το έγγραφο D2.

Το πρόβλημα που λύνεται στις αξιώσεις 7 και 8 είναι η απαίτηση για μεγάλο εμβαδό ενεργής επιφάνειας στην άνοδο Si. Αυτό επιτυγχάνεται με τις προτεινόμενες μορφές (κοκκώδη και κολωνοειδή) του πυριτίου.

3. Εφευρετικό βήμα

Έγγραφο D3 – αξίωση 7

Στο έγγραφο D3 αποκαλύπτεται η χρήση μιας άνοδου μικρο - κοκκώδους δομημένου άμορφου Si που έχει εναποτεθεί ..σε ειδικό φύλλο χαλκού (βλ. π.χ. περίληψη και συμπεράσματα).

Με βάση το έγγραφο D3 είναι προφανές στον ειδικό ότι ως υλικό ανόδου που περιγράφεται στο έγγραφο D2 μπορεί να χρησιμοποιηθεί άμορφο πυρίτιο δομημένο σε μικρο – κοκκώδη μορφή. Συνεπώς αντικείμενο της αξίωσης 7 δεν μπορεί να θεωρηθεί ότι εμπεριέχει εφευρετικό βήμα ως προς το έγγραφο D3.



ΟΡΓΑΝΙΣΜΟΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΙΔΙΟΚΤΗΣΙΑΣ
(ΟΒΙ)

ΑΙΤΙΟΛΟΓΗΜΕΝΗ ΓΝΩΜΗ

Έγγραφο D4 – αξίωση 8

Το έγγραφο D4 αποκαλύπτει ανόδους δομημένου πυριτίου για εφαρμογές μπαταριών (συσσωρευτών) λιθίου. Κατασκευάστηκαν σειρές στηλών (κολώνες) σε υπόστρωμα Si και δοκιμάστηκαν ως εν δυνάμει άνοδοι για μπαταρίες λιθίου ... Αναφέρονται ηλεκτρόδια με χαρακτηριστικά σειράς ...διαμέτρου 580 ± 150 nm..., ύψους 810 nm... Τα δομημένα ηλεκτρόδια των στηλών (κολωνοειδής δομή) Si διατήρησαν την ακεραιότητα της δομής τους ... (βλ. περίληψη). ... Πρέπει να κατασκευαστούν δομημένα ηλεκτρόδια αποτελούμενα από στήλες Si διαμέτρου μικρότερης του μm ... (σελ. A75, αριστερή στήλη, 3^η παράγραφος).

Με βάση το έγγραφο D4 είναι προφανές στον ειδικό ότι ως υλικό ανόδου που περιγράφεται στο έγγραφο D2 μπορεί να χρησιμοποιηθεί πυρίτιο δομημένο σε κολωνοειδή μορφή. Συνεπώς το αντικείμενο της αξίωσης 8 δεν μπορεί να θεωρηθεί ότι εμπεριέχει εφευρετικό βήμα ως προς το έγγραφο D4.

4. Βιομηχανική Εφαρμογή

Η εφεύρεση είναι επιδεκτική βιομηχανικής εφαρμογής, διότι αφορά επαναφορτιζόμενο ηλεκτροχημικό κελί (μπαταρία) λιθίου.

Βλ. θέμα VIII

Ορισμένες παρατηρήσεις στην αίτηση

1. Οι όροι «υψηλού εμβαδού...», «υψηλής ειδικής ...», «χαμηλού σημείου πήξης» που αναφέρονται στη διατύπωση της αξίωσης 1 είναι ασαφείς, ως εκ τούτου δεν ελήφθησαν υπ' όψιν.
2. Στην αξίωση 3 η αναφερόμενη % κατ' όγκον περιεκτικότητα δεν υποστηρίζεται σε κανένα σημείο της περιγραφής. Από την περιγραφή δεν είναι σαφές αν η περιεκτικότητα του συν-διαλύτη είναι % κατ' όγκον ή % κατά βάρος και αν είναι σε σχέση με το σύνολο του ηλεκτρολύτη ή σε σχέση με το τριμερές μίγμα διαλυτών.
3. Στις αξιώσεις 2 και 5 χρησιμοποιείται λανθασμένη ορολογία: η ένωση ανθρακικός αιθυλεστέρας = ethyl carbonate αντιστοιχεί με την ένωση diethylcarbonate (DEC) ενώ EC= ethylene carbonate= 1,3-dioxolan-2-one. Επίσης δεν βρέθηκε η ένωση ανθρακικός φθοροαιθυλεστέρας (FEC) αλλά ο ανθρακικός φθοροαιθυλενεστέρας (FEC). Στις αξιώσεις 2 και 5 ερευνήθηκαν οι ενώσεις ανθρακικός αιθυλενεστέρας (EC) και ανθρακικός φθοροαιθυλενεστέρας (FEC).