



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2014148083/07, 17.12.2014

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
17.12.2014

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 17.12.2014

(43) Дата публикации заявки: 10.07.2016 Бюл. № 19

(45) Опубликовано: 27.08.2016 Бюл. № 24

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: EP 0715366 A1, 05.06.1996. US
20130236764 A1, 12.09.2013. RU 2105392 C1
20.02.1998. CN 1885595 A, 27.12.2006. CN
101136468 A, 05.03.2008. CN 102054961 A,
11.05.2011. CN 103456983 A, 18.12.2013. JP
2012009200 A, 12.01.2012.

Адрес для переписки:

143026, Москва, территория инновационного
центра "Сколково", ул. Луговая, 4, оф. 402.1, ООО
"Центр интеллектуальной собственности
"Сколково"

(72) Автор(ы):

Семенов Дмитрий Александрович (RU),
Цыганков Петр Анатольевич (RU),
Белова Алина Игоревна (RU),
Иткис Даниил Михайлович (RU),
Кривченко Виктор Александрович (RU),
Рац Никита Александрович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

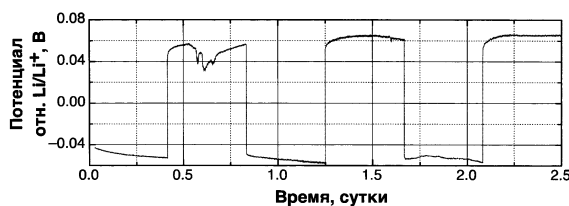
ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ
ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ "ЛИТИОН" (RU)

(54) АНОДНЫЙ МАТЕРИАЛ

(57) Реферат:

Изобретение относится к анодному материалу с покрытием и к аккумулятору с металлическим анодом с покрытием. Техническим результатом изобретения является повышение прочности литиевого слоя анодного материала и снижение электрохимически неактивной массы. Анодный материал выполнен в виде металлической фольги

с токоотводами с возможностью нанесения на ее поверхность слоя металлического лития путем напыления или прикатывания литиевой фольги и последующего напыления на слой металлического лития защитного слоя. 5 з.п. ф-лы, 3 ил., 2 пр.



Фиг. 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(19) **RU** (11) **2 596 023** (13) **C2**

(51) Int. Cl.

H01M 4/02 (2006.01)

H01M 10/052 (2010.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: 2014148083/07, 17.12.2014

(24) Effective date for property rights:
17.12.2014

Priority:

(22) Date of filing: 17.12.2014

(43) Application published: 10.07.2016 Bull. № 19

(45) Date of publication: 27.08.2016 Bull. № 24

Mail address:

143026, Moskva, territorija innovatsionnogo tsentra
"Skolkovo", ul. Lugovaja, 4, of. 402.1, OOO "TSentr
intellektualnoj sobstvennosti "Skolkovo"

(72) Inventor(s):

Semenenko Dmitrij Aleksandrovich (RU),
TSygankov Petr Anatolevich (RU),
Belova Alina Igorevna (RU),
Itkis Daniil Mikhajlovich (RU),
Krivchenko Viktor Aleksandrovich (RU),
Rats Nikita Aleksandrovich (RU)

(73) Proprietor(s):

OBSHCHESTVO S OGRANICHENNOJ OTV
ETSTVENNOSTYU "LITION" (RU)

(54) ANODE MATERIAL

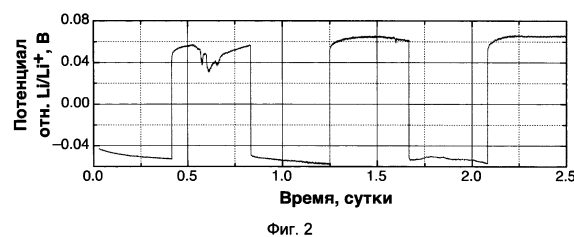
(57) Abstract:

FIELD: electricity.

SUBSTANCE: invention relates to coated anode material and to an accumulator with a coated metal anode. Anode material is made in form of metal foil with current taps can be applied on its surface layer of metallic lithium by sputtering or packing film and subsequent deposition on layer of metallic lithium protective layer.

EFFECT: high strength of lithium layer of anode

material and reduced electrochemically inactive mass.
6 cl, 3 dwg, 2 ex



Область техники

Изобретение относится к металлическому аноду с покрытием и может быть использовано в литиевых аккумуляторах.

Уровень техники

5 Из уровня техники известно, что в качестве защитных покрытий для литиевых электродов могут быть использованы полимерные, керамические или композитные полимер-керамические покрытия (US 2013/0236764 A1, опубл. 12.09.2013). В качестве полимеров для таких покрытий могут быть использованы сополимеры, включающие гидрофобные (полидиметилсилоксан) и гидрофильные (полиоксиметиленметакрилат
10 или полиоксиэтиленакрилат) полимерные блоки, имеющие низкую температуру стеклования. Удельная емкость литиевого аккумулятора, содержащего защищенный таким образом литиевый анод, тем не менее, не превышает 150 мА/г, а падение емкости за 30 циклов перезаряда достигает 30%.

Наиболее близким аналогом заявленной группы изобретения является анодный материал, раскрытый в источнике EP 0715366 A1, опубл. 05.06.1996, в котором качестве
15 защитного анодного покрытия использовали различные оксиды переходных металлов (W, Mo, Ti, V, Nb, Zr, Hf, Ta, и Cr). Растворы прекурсоров соответствующих металлов наносят на поверхность литиевого анода, высушивают растворитель и затем производят отжиг при температуре 300-500°C для формирования оксидного слоя. Помимо этого,
20 оксидные пленки могут быть сформированы путем напыления, химического осаждения из газовой фазы, испарения электронным пучком.

Данные покрытия позволяют предотвратить образование дендритов, однако использование литиевой фольги в качестве анода создает ряд трудностей при сборке аккумулятора, связанных с мягкостью металлического лития: присоединение токоотвода
25 к литиевой фольге и возможность его повреждения в процессе сборки, что может привести к нарушению целостности защитного слоя и формированию дендритов в ходе работы аккумулятора.

Раскрытие изобретения

Задача предлагаемого технического решения состоит в разработке анодного
30 материала для вторичных аккумуляторов с защитным покрытием, обладающего низкой электрохимически неактивной массой.

Техническим результатом изобретения является повышение прочности литиевого слоя анодного материала и снижение электрохимически неактивной массы.

Указанный технический результат достигается за счет того, что анодный материал,
35 выполненный в виде металлической фольги с токоотводами, выполненной с возможностью нанесения на ее поверхность слоя металлического лития путем напыления или прикатывания литиевой фольги и последующего напыления на слой металлического лития защитного слоя.

В качестве материала металлической фольги использованы Al, Ni, нержавеющая
40 сталь.

Толщина слоя металлического лития составляет от 50 нм до 50 мкм.

Толщина литиевой фольги составляет 50-500 мкм.

В качестве защитного слоя использованы керамические материалы, выбранные из группы: нитрид лития, литированный оксонитрид фосфора; полимерные материалы,
45 выбранные из группы: полиэтиленоксид, поливинилидендифторид, полиэтилен; оксидные материалы, выбранные из группы: титанат лития, оксид кремния; Si, Al, Ge, Au.

Толщина защитного слоя составляет от 10 нм до 10 мкм.

Краткое описание чертежей

Фиг. 1 - Разрядно-зарядная кривая аккумулятора, изготовленного согласно ЕР 0715366 А1.

Фиг. 2 - Разрядно-зарядная кривая аккумулятора, содержащего литиевый анод на никелевой фольге с напыленными слоями лития толщиной 10 мкм и кремния толщиной 50 нм, при плотности тока $0,15 \text{ мА/см}^2$ и глубине разряда $1,5 \text{ мАч/см}^2$.

Фиг. 3 - Разрядно-зарядная кривая аккумулятора, содержащего литиевый анод на алюминиевой фольге, на поверхность которой прикатана литиевая фольга толщиной 500 мкм и последующим напылением слоя германия толщиной 10 мкм, при плотности тока $0,15 \text{ мА/см}^2$ и глубине разряда $1,5 \text{ мАч/см}^2$.

Осуществление изобретения

Анодный материал, выполненный в виде металлической фольги с токоотводами, выполненной с возможностью нанесения на ее поверхность слоя металлического лития путем напыления или прикатывания литиевой фольги и последующего напыления на слой металлического лития защитного слоя.

В качестве материала металлической фольги использованы Al, Ni, нержавеющая сталь.

Толщина слоя металлического лития составляет от 50 нм до 50 мкм. Толщина напыленного литиевого слоя менее 50 нм будет недостаточным для осуществления необходимой глубины разряда аккумулятора; выше 50 мкм окажется избыточной и приведет к увеличению неактивной массы аккумулятора.

Толщина литиевой фольги составляет 50-500 мкм. Толщина литиевой фольги менее 50 мкм будет недостаточной для осуществления необходимой глубины разряда аккумулятора; выше 500 мкм окажется избыточной и приведет к увеличению неактивной массы аккумулятора.

В качестве защитного слоя использованы керамические, выбранные из группы: нитрид лития, литированный оксонитрид фосфора; полимерные, выбранные из группы: полиэтиленоксид, поливинилидендифторид, полиэтилен; оксидные материалы, выбранные из группы: титанат лития, оксид кремния; Si, Al, Ge, Au.

Толщина защитного слоя составляет от 10 нм до 10 мкм. При толщине защитного слоя больше 10 мкм затрудняется диффузия ионов лития из литиевого электрода в электролит, что может привести к уменьшению рабочего напряжения аккумулятора. Слой менее 10 нм может механически разрушаться при циклировании аккумулятора.

Напыление литиевого и защитного слоев осуществляют с помощью магнетронного напыления, температурно-индуцированного и плазменного химического осаждения из газовой фазы, распыления электронным пучком, кластерного ионного испарения.

Пример 1

На поверхность никелевой фольги с токоотводами наносят методом магнетронного напыления слой металлического Li толщиной 10 мкм. Поверх слоя из металлического слоя нанесен методом магнетронного напыления защитный слой из Si толщиной 50 нм. Полученный электрод может быть использован в качестве анода в литиевом аккумуляторе, содержащем катод и электролит. Из фиг. 1 видно, что при перезарядке аккумулятора литиевый слой анодного материала может разрушаться, или формируются дендриты, что приводит к ухудшению работы аккумулятора, следовательно, такой анодный материал имеет низкую прочность литиевого слоя и высокую электрохимически неактивную массу. Как показали эксперименты (см. фиг. 2), анод аккумулятора в виде никелевой фольги с токоотводами, на поверхность которой напылен слой металлического Li толщиной 10 мкм, поверх которого напылен защитный слой из Si толщиной 50 нм, перезарядается без разрушения литиевого слоя, т.е. имеет более

высокую прочность, что не приводит к ухудшению работы аккумулятора и образованию дендритов, а также позволяет снизить электрохимически неактивную массу. При этом прочность литиевого слоя увеличивается в 10 раз, а электрохимически неактивная масса снижается в 10 раз.

Пример 2

На поверхность алюминиевой фольги с токоотводами прикатывают литиевую фольгу толщиной 500 мкм. Поверх слоя из металлического слоя нанесен методом плазменного химического осаждения из газовой фазы слой из Ge толщиной 10 мкм. Полученный электрод может быть использован в качестве анода в литиевом аккумуляторе, содержащем катод и электролит. Из фиг. 1 видно, что при перезарядке аккумулятора литиевый слой анодного материала может разрушаться, или формируются дендриты, что приводит к ухудшению работы аккумулятора, следовательно, такой анодный материал имеет низкую прочность литиевого слоя и высокую электрохимически неактивную массу. Как показали эксперименты (см. фиг. 3), анод аккумулятора в виде алюминиевой фольги с токоотводами, на поверхность которой прикатана литиевая фольга толщиной 500 мкм, поверх которой напылен слой из Ge толщиной 10 мкм, перезаряжается без разрушения литиевого слоя, т.е. имеет более высокую прочность, что не приводит к ухудшению работы аккумулятора и образованию дендритов, а также позволяет снизить электрохимически неактивную массу. При этом прочность литиевого слоя увеличивается в 10 раз, а электрохимически неактивная масса снижается в 10 раз.

Таким образом, предлагаемое изобретение позволяет получить анодный материал с повышенной прочностью литиевого слоя и с пониженной электрохимически неактивной массой.

Изобретение было раскрыто выше со ссылкой на конкретный вариант его осуществления. Для специалистов могут быть очевидны и иные варианты осуществления изобретения, не меняющие его сущности, как она раскрыта в настоящем описании. Соответственно, изобретение следует считать ограниченным по объему только нижеследующей формулой изобретения.

Формула изобретения

1. Анодный материал, выполненный в виде металлической фольги с токоотводами, выполненной с возможностью нанесения на ее поверхность слоя металлического лития путем напыления или прикатывания литиевой фольги и последующего напыления на слой металлического лития защитного слоя.

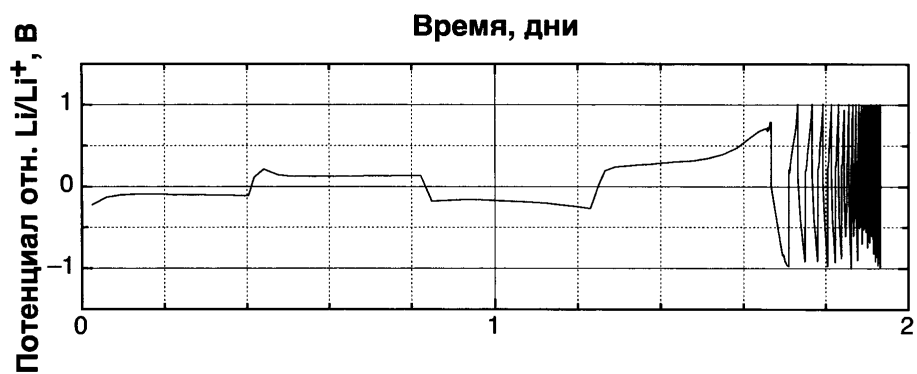
2. Материал по п. 1, характеризующийся тем, что в качестве материала металлической фольги использованы Al, Ni, нержавеющая сталь.

3. Материал по п. 1, характеризующийся тем, что толщина слоя металлического лития составляет от 50 нм до 50 мкм.

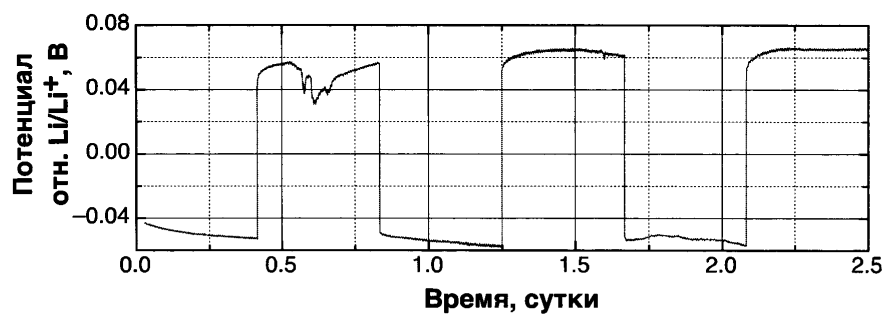
4. Материал по п. 1, характеризующийся тем, что толщина литиевой фольги составляет 50-500 мкм.

5. Материал по п. 1, характеризующийся тем, что в качестве защитного слоя использованы Si, Al, Ge, Au.

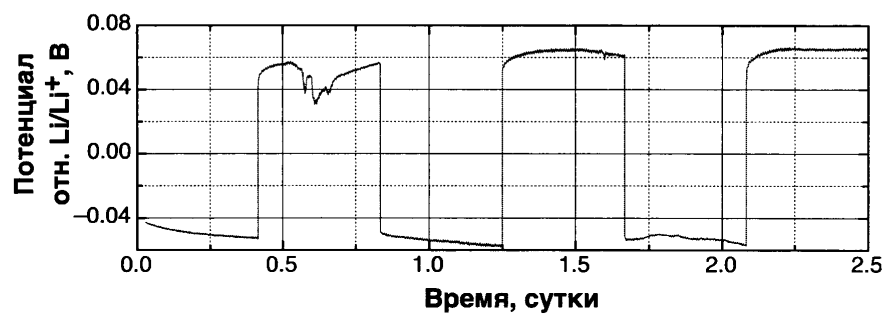
6. Материал по п. 5, характеризующийся тем, что толщина защитного слоя составляет от 10 нм до 10 мкм.



Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3