



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

**(12) ЗАЯВКА НА ИЗОБРЕТЕНИЕ**

(21)(22) Заявка: 2012122015/04, 07.06.2011

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:  
07.06.2010 GB 1009519.8

(43) Дата публикации заявки: 10.12.2013 Бюл. № 34

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на  
национальной фазе: 29.05.2012(86) Заявка РСТ:  
GB 2011/000856 (07.06.2011)(87) Публикация заявки РСТ:  
WO 2011/154692 (15.12.2011)Адрес для переписки:  
190000, Санкт-Петербург, ВОХ-1125,  
ПАТЕНТИКА

(71) Заявитель(и):

**НЕКСЕОН ЛИМИТЕД (GB)**

(72) Автор(ы):

**КУВАР Фазлил (GB),  
АБДЕЛЬСАЛАМ Мамдух Эльсаид (GB),  
ЛЭЙН Майкл Джонатан (GB)****(54) ДОБАВКА ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ ПЕРЕЗАРЯЖАЕМЫХ БАТАРЕЙ****(57) Формула изобретения**

1. Литий-ионная перезаряжаемая батарея, содержащая:

- анод, содержащий частицы, содержащие электроактивный материал, выбранные из:

а. частиц, имеющих на поверхности пространственно разделенные структурные элементы, причем наименьшее измерение структурных элементов на поверхности частиц составляет по меньшей мере 10 нм и меньше или равно 10 мкм, а аспектное соотношение (определенное как отношение наибольшего измерения структурного элемента к наименьшему измерению) составляет по меньшей мере 5;

б. частиц, которые содержат распределенные в них поры или полости, причем каждая пора или полость ограничена одной или более стенками, имеющими среднюю толщину  $\geq 10$  нм,с. частиц, содержащих фрагменты частиц, имеющих распределенные в них поры или полости, причем каждая пора или полость ограничена одной или более стенками, имеющими среднюю толщину  $\geq 10$  нм;

д. частиц, имеющих минимальное измерение по меньшей мере 10 нм и аспектное соотношение (отношение наибольшего измерения к наименьшему измерению) по меньшей мере 5;

е. частиц, содержащих столбчатые пучки из наностержней диаметром от 50 до 100 нм и длиной от 2 до 5 мкм, причем каждый наностержень имеет диаметр по меньшей

мере 10 нм;

f. войлокоподобных структур, образованных из частиц, описанных выше в (d);

g. каркасных структур, образованных из частиц, описанных выше в (d);

h. частиц подложки, содержащих дисперсию электроактивного материала на подложке в виде частиц, причем подложка в виде частиц образована из неэлектроактивного материала, проводящего материала или электроактивного материала, имеющего состав, отличный от состава электроактивного материала, распределенного на нем;

i. или их смесей;

- катод, содержащий активный материал, способный принимать литий, а также высвобождать литий электрохимически; и

- электролит;

при этом указанный электролит содержит от 0 до 8 масс.% циклического карбоната, содержащего винильную группу, и от 0 до 70 масс.% фторированного циклического карбоната, при условии, что общее количество циклического карбоната, содержащего винильную группу, и фторированного циклического карбоната находится в диапазоне от 3,5 масс.% до 70 масс.% от общей массы раствора электролита.

2. Литий-ионная перезаряжаемая батарея по п.1, отличающаяся тем, что электроактивный материал представляет собой кремнийсодержащий электроактивный материал.

3. Литий-ионная перезаряжаемая батарея по п.1, содержащая:

- анод, содержащий активный материал, содержащий кремнийсодержащие частицы, выбранные из:

a. частиц, имеющих на поверхности пространственно разделенные структурные элементы, причем наименьшее измерение структурных элементов на поверхности частиц составляет по меньшей мере 50 нм и меньше или равно 10 мкм, а аспектное соотношение (определяемое как отношение наибольшего измерения структурного элемента к наименьшему измерению) составляет по меньшей мере 5;

b. частиц, которые содержат по меньшей мере одну полость, причем каждая полость ограничена одной или более стенками, имеющими среднюю толщину  $\geq 50$  нм;

c. частиц, содержащих фрагменты частиц, которые содержат по меньшей мере одну полость, причем каждая полость ограничена одной или более стенками, имеющими среднюю толщину  $\geq 50$  нм;

d. частиц, имеющих минимальное измерение по меньшей мере 50 нм и аспектное соотношение (отношение наибольшего измерения к наименьшему измерению) по меньшей мере 5;

e. частиц, содержащих столбчатые пучки из наностержней диаметром от 50 до 100 нм и длиной от 2 до 5 мкм, при этом каждый наностержень имеет диаметр по меньшей мере 10 нм;

f. войлокоподобных структур, образованных из частиц, описанных выше в (d);

g. каркасных структур, образованных из частиц, описанных выше в (d);

h. или их смесей;

- катод, содержащий активный материал, способный принимать литий, а также высвобождать литий электрохимически, и

- электролит;

при этом указанный электролит содержит от 0 до 8 масс.% циклического карбоната, содержащего винильную группу, и от 0 до 70 масс.% фторированного циклического карбоната, при условии, что общее количество циклического карбоната, содержащего винильную группу, и фторированного циклического карбоната находится в диапазоне от 3,5 масс.% до 70 масс.% от общей массы раствора электролита.

4. Батарея по п.1, отличающаяся тем, что электродный материал, указанный в (a),

имеет наименьшее измерение не более 1000 нм.

5. Батарея по п.1, отличающаяся тем, что частицы, содержащие электроактивный материал, представляют собой волокна, выбранные из группы, включающей оловосодержащие волокна, галлийсодержащие волокна и кремнийсодержащие волокна диаметром 10-500 нм и длиной 1-150 мкм, при этом указанные волокна необязательно могут быть выполнены в виде каркаса или войлока, содержащих указанные волокна.

6. Батарея по п.5, отличающаяся тем, что частицы, содержащие электроактивный материал, представляют собой волокна, выбранные из группы, включающей оловосодержащие волокна, галлийсодержащие волокна и кремнийсодержащие волокна диаметром 50-250 нм и длиной 1-80 мкм, при этом указанные волокна необязательно могут быть выполнены в виде каркаса или войлока, содержащих указанные волокна.

7. Батарея по п.1, отличающаяся тем, что частицы, содержащие электроактивный материал, представляют собой трубки, выбранные из группы, включающей оловосодержащие трубки, галлийсодержащие трубки и кремнийсодержащие трубки с толщиной стенки  $\geq 10$  нм и длиной  $\geq 1$  мкм.

8. Батарея по п.7, отличающаяся тем, что частицы, содержащие электроактивный материал, представляют собой трубки, выбранные из группы, включающей оловосодержащие трубки, галлийсодержащие трубки и кремнийсодержащие трубки с толщиной стенки  $\geq 50$  нм и длиной  $\geq 1$  мкм.

9. Батарея по п.1, отличающаяся тем, что частицы, содержащие электроактивный материал, представляют собой ленты, выбранные из группы, включающей оловосодержащие ленты, галлийсодержащие ленты и кремнийсодержащие ленты, толщиной 50-200 нм, шириной от 500 нм до 1 мкм и длиной  $\geq 1$  мкм, или войлокоподобные структуры, содержащие указанные ленты.

10. Батарея по п.1, отличающаяся тем, что частицы, содержащие электроактивный материал, представляют собой хлопья, выбранные из группы, включающей оловосодержащие хлопья, галлийсодержащие хлопья и кремнийсодержащие хлопья, толщина которых составляет 50-200 нм, а два других измерения находятся в диапазоне от 1 до 20 мкм.

11. Батарея по п.2, отличающаяся тем, что кремнийсодержащие частицы представляют собой кремнийсодержащие столбчатые частицы, содержащие ядро на основе кремния диаметром 5-25 мкм со множеством прикрепленных к нему кремниевых столбиков диаметром не более 1000 нм и длиной от 1 до 5 мкм.

12. Батарея по п.11, отличающаяся тем, что кремнийсодержащие частицы представляют собой кремнийсодержащие столбчатые частицы, содержащие ядро на основе кремния диаметром 5-25 мкм со множеством прикрепленных к нему кремниевых столбиков диаметром 50-250 нм и длиной от 1 до 5 мкм.

13. Батарея по п.2, отличающаяся тем, что кремнийсодержащие частицы представляют собой кремнийсодержащие столбчатые частицы, при этом наибольшее измерение всей частицы, включая столбики, составляет менее 40 мкм.

14. Батарея по п.2, отличающаяся тем, что кремнийсодержащие частицы представляют собой кремнийсодержащие пористые частицы, причем каждая частица содержит сетчатую структуру из проходящих в ней полостей или пор.

15. Батарея по п.14, отличающаяся тем, что по меньшей мере некоторые стенки между соседними порами имеют толщину  $\geq 10$  нм и длину  $\geq 100$  нм, и при этом диаметр пористой частицы составляет 1-30 мкм.

16. Батарея по п.14, отличающаяся тем, что по меньшей мере некоторые стенки между соседними порами имеют толщину  $\geq 50$  нм и длину  $\geq 100$  нм, и при этом диаметр пористой частицы составляет 1-30 мкм.

17. Батарея по п.2, отличающаяся тем, что кремнийсодержащие частицы представляют

собой столбчатые пучки из наностержней диаметром от 50 до 100 нм и длиной от 2 до 5 мкм, причем наностержень имеет диаметр по меньшей мере 10 нм.

18. Батарея по п.2, отличающаяся тем, что кремнийсодержащие частицы представляют собой частицы подложки, содержащие дисперсию электроактивного материала на подложке в виде частиц, причем подложка в виде частиц образована из неэлектроактивного материала, имеющего состав, отличный от электроактивного материала, распределенного на нем.

19. Батарея по любому из пп.1-18, отличающаяся тем, что анод содержит активный материал, отличный от кремния и способный вступать в обратимую электрохимическую реакцию с литием.

20. Батарея по любому из пп.2-18, отличающаяся тем, что кремний покрыт углеродом.

21. Батарея по п.2, отличающаяся тем, что частицы кремния имеют чистоту кремния 90-99,990% по массе, например, 95-99,80% по массе.

22. Батарея по любому из пп.1-18, отличающаяся тем, что по существу весь активный материал анода представляет собой кремний.

23. Батарея по п.1, отличающаяся тем, что электролит изначально содержит растворенный  $\text{CO}_2$ .

24. Батарея по любому из пп.1-18, 21 или 23, отличающаяся тем, что электролит содержит как циклический карбонат, содержащий винильную группу, так и фторированный циклический карбонат.

25. Батарея по любому из пп.1-18, 21 или 23, отличающаяся тем, что количество фторированного циклического карбоната изначально составляет от 3,5 до 70 масс.% от общей массы раствора электролита.

26. Батарея по любому из пп.1-18, 21 или 23, отличающаяся тем, что электролит содержит указанный фторированный циклический карбонат в исходном количестве от 3,5 до 30 масс.% от общей массы электролита.

27. Батарея по любому из пп.1-18, 21 или 23, отличающаяся тем, что если количество циклического карбоната, содержащего винильную группу, составляет 0% от раствора электролита, то количество фторированного циклического карбоната составляет по меньшей мере 12 масс.% от общей массы раствора электролита и активный кремниевый материал анода содержит неструктурированный кремниевый материал, а также структурированный кремниевый материал, указанные выше.

28. Батарея по любому из пп.1-18, 21 или 23, отличающаяся тем, что электролит содержит по меньшей мере 1%, 2%, 3%, 5%, 10% или 15% по массе циклического карбоната, содержащего винильную группу.

29. Батарея по любому из пп.1-18, 21 или 23, отличающаяся тем, что электролит содержит от 3,5% до 8% по массе циклического карбоната, содержащего винильную группу.

30. Батарея по любому из пп.1-18, 21 или 23, отличающаяся тем, что исходное содержание циклического карбоната, содержащего винильную группу, в электролите составляет от 4,5% до 6% от общей массы электролита.

31. Батарея по любому из пп.1-18, 21 или 23, отличающаяся тем, что электролит содержит смесь циклического карбоната, содержащего винильную группу, и фторированного циклического карбоната, при этом исходное количество смеси составляет по меньшей мере 3,5% от общей массы электролита и может необязательно составлять по меньшей мере 5%.

32. Батарея по любому из пп.1-18, 21 или 23, отличающаяся тем, что содержание фторированного циклического карбоната в электролите составляет по меньшей мере 10% по массе.

33. Батарея по любому из пп.1-18, 21 или 23, отличающаяся тем, что содержание

фтормированного циклического карбоната в электролите составляет по меньшей мере 15% по массе.

34. Батарея по любому из пп.1-18, 21 или 23, отличающаяся тем, что содержание фтормированного циклического карбоната в электролите составляет по меньшей мере 30% по массе.

35. Батарея по любому из пп.1-18, 21 или 23, отличающаяся тем, что содержание фтормированного циклического карбоната в электролите составляет не более 50% по массе.

36. Батарея по любому из пп.1-18, 21 или 23, отличающаяся тем, что циклический карбонат, содержащий винильную группу, представляет собой винилкарбонат.

37. Батарея по любому из пп.1-18, 21 или 23, отличающаяся тем, что фтормированный циклический карбонат представляет собой фторэтиленкарбонат, дифторэтиленкарбонат или их смесь.

38. Батарея по любому из пп.1-18, 21 или 23, отличающаяся тем, что электролит изначально содержит от 0,05 масс.% до 0,25 масс.% растворенного  $\text{CO}_2$ .

39. Батарея по любому из пп.1-18, 21 или 23, отличающаяся тем, что электролит содержит циклический карбонат, содержащий винильную группу, фтормированный циклический карбонат и растворенный  $\text{CO}_2$ .

40. Батарея по п.39, отличающаяся тем, что анод, содержащий активный материал, дополнительно содержит неструктурированный кремниевый материал и структурированный кремниевый материал.

41. Батарея по п.40, отличающаяся тем, что циклический карбонат, содержащий винильную группу, представляет собой винилкарбонат, а фтормированный циклический карбонат представляет собой фторэтиленкарбонат, дифторэтиленкарбонат или их смесь.

42. Батарея по любому из пп.1-18, 21, 23, 40 или 41, отличающаяся тем, что раствор электролита дополнительно содержит  $\text{C}_{1-8}$  цепочечный карбонат.

43. Батарея по п.42, отличающаяся тем, что  $\text{C}_{1-8}$  цепочечный карбонат выбран из одного или более из диметилкарбоната, диэтил карбоната, этилметилкарбоната.

44. Батарея по любому из пп.1-18, 21, 23, 40, 41 или 43, отличающаяся тем, что раствор электролита дополнительно содержит циклический карбонат, отличный от циклического карбоната, содержащего винильную группу, или фтормированного циклического карбоната.

45. Батарея по п.44, отличающаяся тем, что циклический карбонат выбран одного или более из группы, включающей этиленкарбонат, пропиленкарбонат, бутиленкарбонат.

46. Батарея по п.44, отличающаяся тем, что отношение циклического карбоната (включая циклический карбонат, содержащий винильную группу, и/или фтормированный циклический карбонат) к цепочечному карбонату  $\text{C}_{1-8}$  находится в диапазоне от 30:70 до 50:50.

47. Батарея по любому из пп.45 или 46, отличающаяся тем, что цепочечный карбонат  $\text{C}_{1-8}$  представляет собой диметилкарбонат или этилметилкарбонат, или их смесь.

48. Батарея по любому из пп.45 или 46, отличающаяся тем, что циклический карбонат представляет собой этиленкарбонат.

49. Батарея по п.1, содержащая кремнийсодержащий электроактивный материал, катод, содержащий активный материал, способный принимать литий, а также высвободить литий электрохимически, и электролит, при этом (1) электролит содержит от 1 до 8 масс.% циклического карбоната, содержащего винильную группу, от 3 до 70 масс.% фтормированного циклического карбоната и от 0,05% до 0,25%  $\text{CO}_2$ ; и (2)

кремнийсодержащий материал содержит неструктурированный кремниевый материал и структурированный кремниевый материал, указанные в любом из пп.1-3.

50. Батарея по п.1-18, 21, 23, 40, 41, 43, 45, 46 или 49, отличающаяся тем, что электролит дополнительно содержит электролитную соль, которая растворена в растворе электролита до концентрации от 0,7 до 2 М.

51. Батарея по п.50, отличающаяся тем, что электролитная соль растворена в растворе электролита до концентрации 1 М.

52. Батарея по п.50, отличающаяся тем, что электролит содержит одну литийсодержащую электролитную соль или смесь литийсодержащих электролитных солей, выбранных из группы, включающей  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBOB}$ ,  $\text{LiClO}_4$  или их смесь.

53. Батарея по п.52, отличающаяся тем, что электролит содержит  $\text{LiPF}_6$  в концентрации 0,9 М и  $\text{LiBOB}$  в концентрации 0,1 М.

54. Литий-ионная перезаряжаемая батарея, содержащая:

- анод, содержащий кремнийсодержащий электроактивный материал;
- катод, содержащий активный материал, способный принимать литий, а также высвобождать литий электрохимически; и
- электролит;

при этом указанный электролит содержит по меньшей мере 1 масс.% циклического карбоната, содержащего винильную группу, и от 3 до 70 масс.% фторированного циклического карбоната от общей массы раствора электролита.

55. Способ зарядки батареи по любому из пп.1-54, включающий зарядку менее чем на 80% и предпочтительно не более чем на 60% от теоретического максимума заряда активной массы анода.

56. Способ по п.55, отличающийся тем, что активная масса анода образована по существу полностью из кремниевого материала, и указанный способ включает зарядку аккумулятора менее чем до 3400 мАч на грамм кремния, например, не более чем на 2500 мАч/г.