



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2012141517/07, 28.09.2012

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
28.09.2012

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 28.09.2012

(43) Дата публикации заявки: 10.04.2014 Бюл. № 10

(45) Опубликовано: 27.03.2016 Бюл. № 9

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: WO 2010100752 A1, 10.09.2010. KR 20120105736 A, 26.09.2012. CN 101752627 A, 23.06.2010. JP 2009170400 A, 30.07.2009. RU 2236067 C2, 10.09.2004.

Адрес для переписки:

124498, Москва, Зеленоград, пр-д 4806, 6, ООО
"ФМ Лаб"

(72) Автор(ы):

Семененко Дмитрий Александрович (RU),
Плешаков Егор Андреевич (RU),
Белова Алина Игоревна (RU),
Иткис Даниил Михайлович (RU)

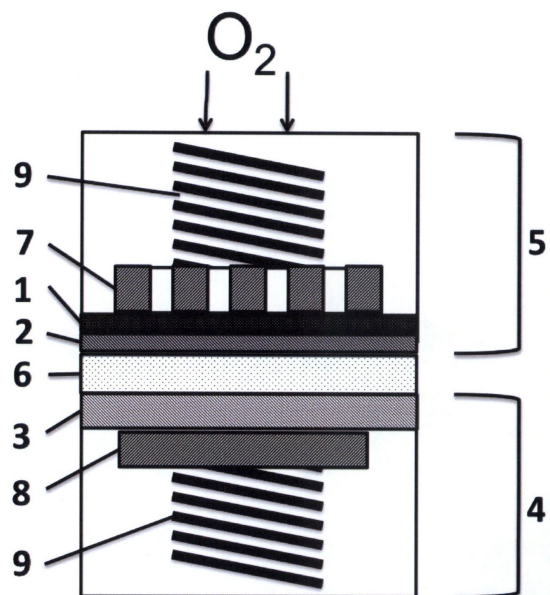
(73) Патентообладатель(и):

Общество с ограниченной ответственностью
"ФМ Лаб" (RU)**(54) ЛИТИЙ-ВОЗДУШНЫЙ АККУМУЛЯТОР И СПОСОБ ЕГО ИЗГОТОВЛЕНИЯ**

(57) Реферат:

Изобретение относится к области электротехники, а именно к литий-воздушному аккумулятору и способу его изготовления, и может быть использовано для электропитания различного оборудования. Сущность изобретения заключается в том, что литий-воздушный аккумулятор заполнен неводным литий-проводящим электролитом, катод и анод разделены твердым литий-проводящим электролитом в виде стеклокерамической мембраны на основе фосфатов германия и алюминия, при этом на токосъемник катода нанесен терморасширенный графит. Заявленный способ включает получение сухого

терморасширенного графита, дисперсии в органическом растворителе (например, ацетон, гептан, N-метил-2-пирролидон) и нанесение полученной суспензии на токосъемник катода (никелевая или нержавеющая сетка или фольга), а также сушку. Повышение удельной емкости и циклируемости аккумулятора за счет использования углеродного материала с низкой степенью аморфизации и малым числом дефектов является техническим результатом изобретения. Удельная емкость катодного материала составляет 1500 мА·ч/г при плотности тока 0,01 мА/см². 2 н.п. ф-лы, 4 ил.



Схематическое изображение литий-воздушного аккумулятора
Фиг. 1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

H01M 12/00 (2006.01)*H01M 12/06* (2006.01)*H01M 4/02* (2006.01)*H01M 4/58* (2010.01)(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2012141517/07, 28.09.2012**(24) Effective date for property rights:
28.09.2012

Priority:

(22) Date of filing: **28.09.2012**(43) Application published: **10.04.2014** Bull. № 10(45) Date of publication: **27.03.2016** Bull. № 9

Mail address:

**124498, Moskva, Zelenograd, pr-d 4806, 6, OOO
"FM Lab"**

(72) Inventor(s):

**Semenenko Dmitrij Aleksandrovich (RU),
Pleshakov Egor Andreevich (RU),
Belova Alina Igorevna (RU),
Itkis Daniil Mikhajlovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Obshchestvo s ogranichennoj otvetstvennostju
"FM Lab" (RU)**(54) **LITHIUM-AIR ACCUMULATOR AND PREPARATION METHOD THEREOF**

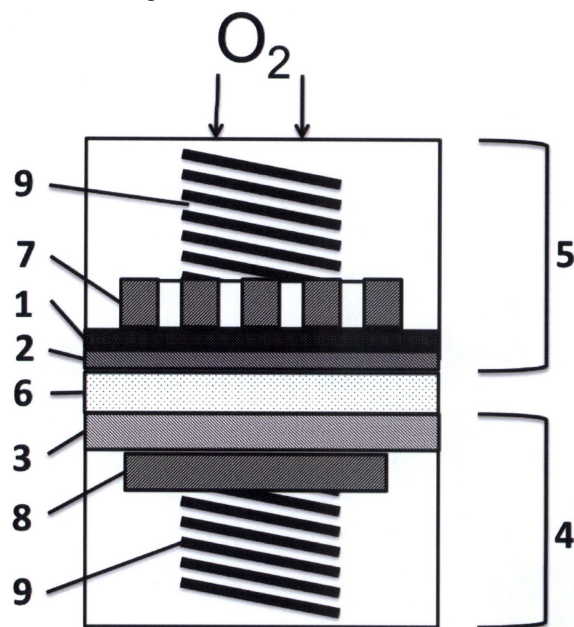
(57) Abstract:

FIELD: electrical engineering.

SUBSTANCE: invention relates to electrical engineering, namely to lithium-air accumulator and method of its production, and can be used for power supply of various equipment. Proposed method comprises production of dry thermally expanded graphite, dispersion in organic solvent (for example, acetone, heptane, N-methyl-2-pyrrolidone) and application of obtained suspension at cathode current collector (nickel or stainless mesh or foil), as well as drying. High specific capacity and number of cycles of accumulator owing to use of carbon material with low degree of amorphisation and small number of defects. Specific capacity of cathode material makes 1,500 mA·h/g at current density of 0.01 mA/cm².

EFFECT: this invention consists in fact that lithium-air accumulator is filled with non-aqueous lithium-conducting electrolyte, cathode and anode are separated by solid lithium-conducting electrolyte in form of glass-ceramic membrane germanium and aluminium phosphate-based, at cathode current collector is thermally expanded graphite.

2 cl, 4 dwg



Схематическое изображение литий-воздушного аккумулятора
Фиг. 1

Настоящее изобретение относится к области перезаряжаемых химических источников тока и применяется для обеспечения электропитанием различных устройств, включая портативную электронику, электроинструмент, медицинскую технику и электротранспорт.

Из существующего уровня техники известен литий-воздушный аккумулятор, который состоит из металлического литиевого анода, находящегося в герметичной камере, заполненной литий-проводящим электролитом, устойчивым к металлическому литию (алкилкарбонаты, ионные жидкости, диоксолан и т.д.), и пористого катода, находящегося в катодной камере, имеющей доступ к кислороду и заполненной неводным литий-проводящим электролитом (глимы, эфиры, лактоны, сульфоны, ионные жидкости и т.д.). Катод и анод разделены твердым газоплотным литий-проводящим электролитом (стеклокерамическим, керамическим, полимеркерамическим и т.д.). Катод представляет собой токосъемник (никелевая или нержавеющая сетка или фольга), на который нанесен слой пористого активного материала: смеси или композита проводящей углеродной матрицы (графита, ацетиленовой сажи, активированного угля, углеродных нанотрубок и т.д.) с каталитическими оксидами переходных металлов, благородными металлами (US20110223494, опубл. 15.09.2011), макроциклическими комплексами переходных металлов (US20110305974, опубл. 15.12.2011). Недостатком данного технического решения является то, что большинство каталитических добавок имеют низкую электронную проводимость и рабочая площадь поверхности катода сокращается до площади границы фазового раздела между каталитическим и углеродным материалом, что значительно снижает эффективность работы катода.

Наиболее близким к заявленному техническому решению является литий-воздушный аккумулятор, в котором в качестве каталитического катодного материала используется непосредственно углеродная матрица (ацетиленовая сажа, графит, углеродные нанотрубки, мезопористый углерод и т.д.; US 20110305974, опубл. 15.12.2011), которая обладает одновременно электронной проводимостью, пористостью и способностью к адсорбции и восстановлению молекулярного кислорода. Недостатком данного технического решения является то, что коммерчески доступные углеродные материалы зачастую имеют высокую степень аморфизации и содержат большое количество дефектов, что снижает их устойчивость к окислению кислородом воздуха и приводит к существенной потере емкости аккумулятора даже после небольшого числа циклов.

Задачей, на решение которой направлено заявляемое изобретение, является повышение удельной емкости и циклируемости аккумулятора за счет использования углеродного материала с низкой степенью аморфизации и малым числом дефектов.

Поставленная задача достигается в результате того, что в литий-воздушном аккумуляторе, состоящем из металлического литиевого анода, находящегося в герметичной камере, заполненной неводным литий-проводящим электролитом, катода и токосъемника, находящихся в катодной камере, имеющей доступ к кислороду и заполненной неводным литий-проводящим электролитом, перегородки на основе фосфатов германия и алюминия, на токосъемник катода нанесен терморасширенный графит, имеющий соотношение интенсивностей D- и G-линий в спектре комбинационного рассеяния от 0,05 до 0,5.

Для этого в стакан емкостью не менее 300 мл помещают 40 мл концентрированной (95%) серной кислоты и растворяют в ней персульфат аммония (15 г), к раствору добавляют 20 мг графита и выдерживают 10 мин при перемешивании, затем в стакан добавляют 150 мл дистиллированной воды и перемешивают, через 1,5 часа полученный продукт интеркаляции серной кислоты в графит отфильтровывают, промывают

дистиллированной водой до достижения pH 5-6, порошок сушат при 80°C в течение часа, сухой гидросульфат графита (1 г) помещают в кварцевый реактор, предварительно нагретый до 900°C, и выдерживают 5 минут, после чего реактор вынимают и охлаждают на воздухе, а полученный сухой терморасширенный графит при помощи ультразвуковой обработки диспергируют в органическом растворителе (например, ацетон, гептан, N-метил-2-пирролидон), наносят полученную суспензию на токосъемник катода (никелевая или нержавеющая сетка или фольга), высушивают при температуре в диапазоне от 60° до 80°C, определяют степень аморфизации углеродного материала по соотношению интенсивностей D- и G-линий в его спектре комбинационного рассеяния и получают терморасширенный графит со степенью аморфизации от 0,05 до 0,5.

Сущность изобретения поясняется чертежами, на которых изображено:

На фиг.1 представлено схематическое изображение предлагаемого аккумулятора, где:

- 1 - катод;
- 2 - токосъемник;
- 3 - литиевый анод;
- 4 - анодная камера;
- 5 - катодная камера;
- 6 - твердый литий-проводящий электролит;
- 7 - перфорированный поршень;
- 8 - поршень;
- 9 - пружина.

На Фиг.2 - микрофотография РЭМ терморасширенного графита.

На Фиг.3 - спектр комбинационного рассеяния терморасширенного графита (длина волны лазера 514 нм).

На Фиг.4 - гальваностатические кривые заряда-разряда литий-воздушного аккумулятора (8 циклов, плотность тока 0.01 мА/см²).

Литий-воздушный аккумулятор состоит из металлического литиевого анода 3, находящегося в герметичной камере 4, заполненной неводным литий-проводящим электролитом (1 М раствор LiClO₄ в смеси пропиленкарбоната и 1,2-диметоксиэтана), и вышеописанного катода 1, находящегося в катодной камере 5, имеющей доступ к кислороду и заполненной неводным литий-проводящим электролитом (1 М раствор бис-трифторметилсульфонилимида лития в тетраглиме). Катод и анод разделены твердым литий-проводящим электролитом 6 (например, стеклокерамическая мембрана на основе фосфатов германия и алюминия толщиной 450 мкм и диаметром 2,5 см). Катод и анод прижимаются к мембране с помощью поршня 8 (7) (перфорированного в случае катода) и пружины 9.

Работает устройство следующим образом. При заряде аккумулятора литиевый анод растворяется и ионы лития посредством электролитов поступают в катод. Кислород воздуха восстанавливается на терморасширенном графите катода в присутствии ионов лития, образуя пероксид лития. При заряде образовавшийся пероксид лития электрохимически разлагается с выделением в электролит ионов лития и молекулярного кислорода. Образовавшиеся ионы лития восстанавливаются на аноде до металлического лития.

Таким образом, в результате применения предлагаемого изобретения достигается высокая удельная емкость аккумулятора (1500 мАч/г катодного материала при плотности тока 0.01 мА/см²), уменьшающаяся не более чем на 10% за 10 циклов

перезаряда.

Формула изобретения

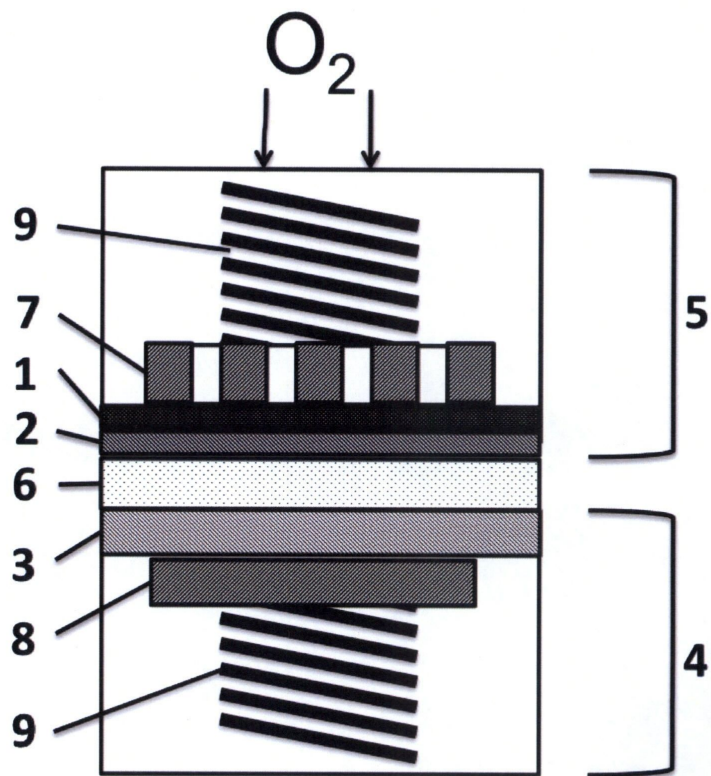
1. Литий-воздушный аккумулятор, состоящий из металлического литиевого анода, находящегося в герметичной камере, заполненной неводным литий-проводящим электролитом, катода и токосъемника, находящихся в катодной камере, имеющей доступ к кислороду и заполненной неводным литий-проводящим электролитом, перегородки на основе фосфатов германия и алюминия, отличающийся тем, что на токосъемник катода нанесен терморасширенный графит, имеющий соотношение I_D/I_G от 0,05 до 0,5,

где I_D - интенсивность D-линии в спектре комбинационного рассеяния терморасширенного графита;

I_G - интенсивность G-линии в спектре комбинационного рассеяния терморасширенного графита;

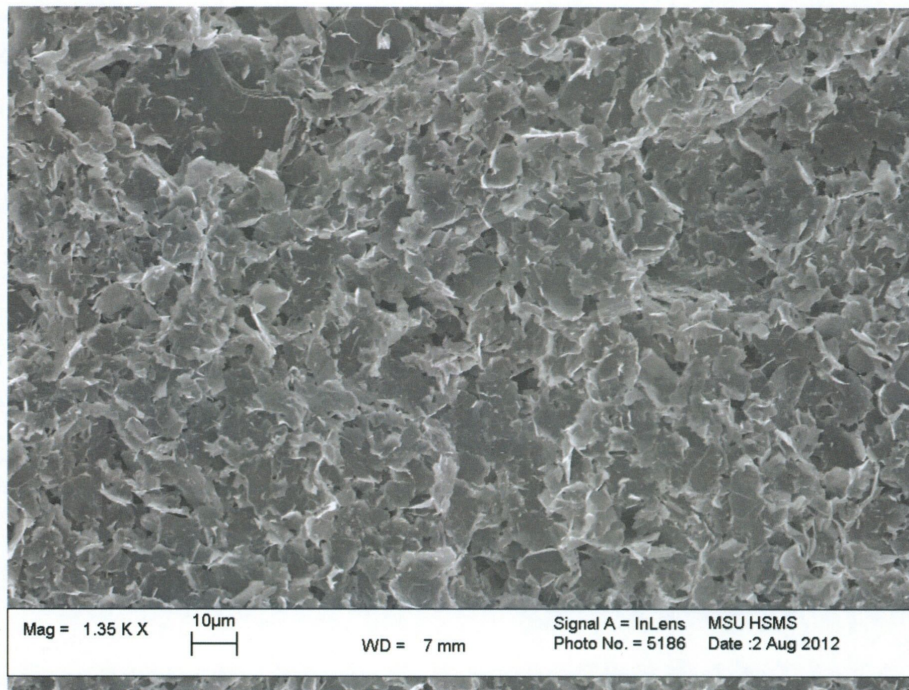
2. Способ изготовления литий-воздушного аккумулятора по п.1, отличающийся тем, что в стакан емкостью не менее 300 мл помещают 40 мл концентрированной (95%) серной кислоты и растворяют в ней персульфат аммония (15 г), к раствору добавляют 20 мг графита и выдерживают 10 мин при перемешивании, затем в стакан добавляют 150 мл дистиллированной воды и перемешивают, через 1,5 часа полученный продукт интеркаляции серной кислоты в графит отфильтровывают, промывают дистиллированной водой до достижения pH 5-6, порошок сушат при 80°C в течение часа, сухой гидросульфат графита (1 г) помещают в кварцевый реактор, предварительно нагретый до 900°C, и выдерживают 5 минут, после чего реактор вынимают и охлаждают на воздухе, а полученный сухой терморасширенный графит при помощи ультразвуковой обработки диспергируют в органическом растворителе (например, ацетон, гептан, N-метил-2-пирролидон), наносят полученную суспензию на токосъемник катода (никелевая или нержавеющая сетка или фольга), высушивают при температуре в диапазоне от 60° до 80°C, определяют степень аморфизации углеродного материала по соотношению интенсивностей D- и G-линий в его спектре комбинационного рассеяния и получают терморасширенный графит, имеющий степень аморфизации от 0,05 до 0,5.

Литий-воздушный аккумулятор
и способ его изготовления

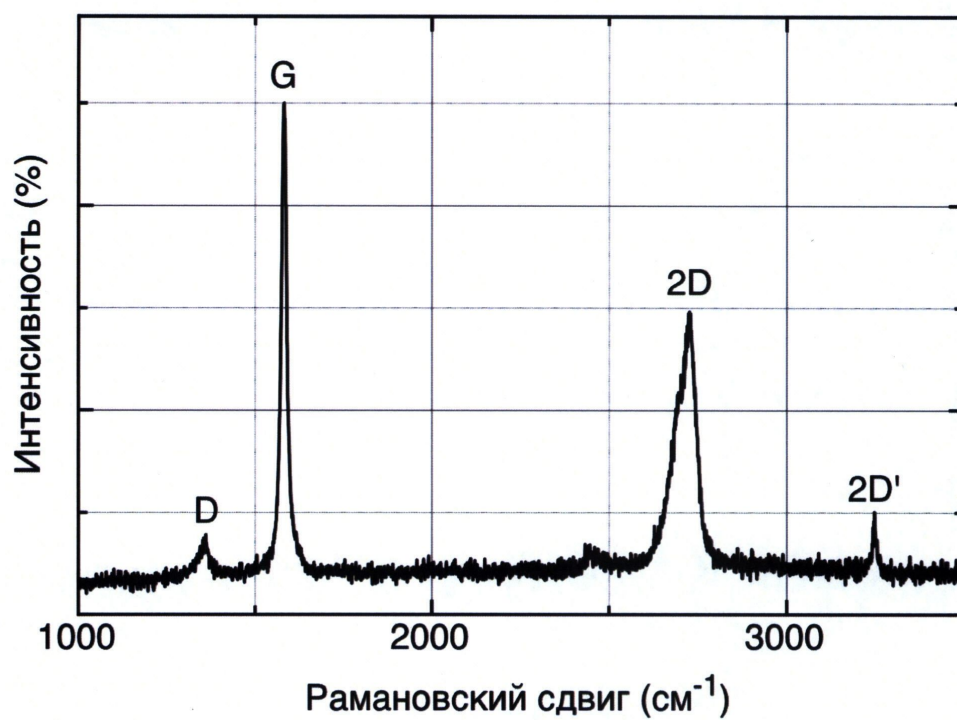


Фиг. 1. Схематическое изображение литий-воздушного аккумулятора

**Литий-воздушный аккумулятор
и способ его изготовления**

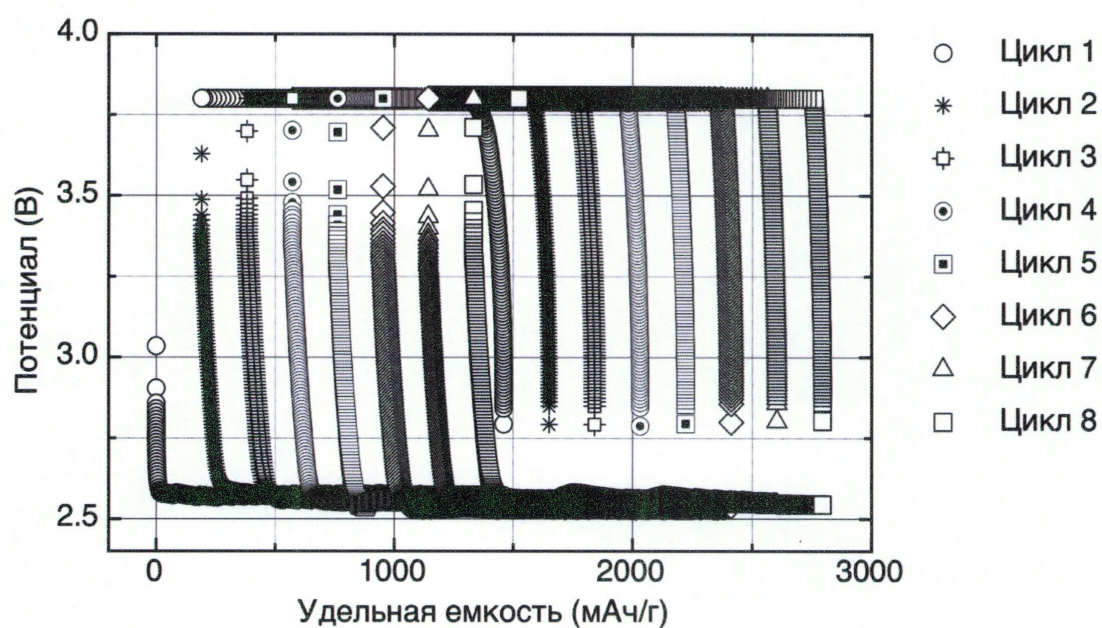


Фиг. 2. Микрофотография РЭМ терморасширенного графита



Фиг. 3. Спектр комбинационного рассеяния терморасширенного графита
(длина волны лазера 514 нм)

Литий-воздушный аккумулятор
и способ его изготовления



Фиг. 4. Гальваностатические кривые заряда-разряда литий-воздушного аккумулятора (8 циклов, плотность тока 0.01 мА/см²)