



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2012141276/04, 27.09.2012

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
27.09.2012

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 27.09.2012

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

(45) Опубликовано: 20.07.2016 Бюл. № 20

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: US 2011305974 A1, 15.12.2011. US
2011223494 A1, 15.09.2011. RU 2323506 C2,
27.04.2008.

Адрес для переписки:

124498, Москва, Зеленоград, проезд 4806, 6, ООО
"ФМ Лаб"

(72) Автор(ы):

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

(73) Патентообладатель(и):

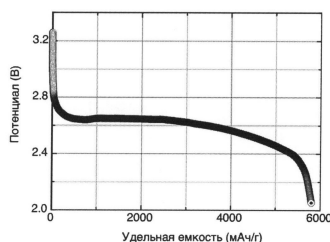
Общество с ограниченной ответственностью
"ФМ Лаб" (RU)

(54) ЛИТИЙ-ВОЗДУШНЫЙ АККУМУЛЯТОР И СПОСОБ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ

(57) Реферат:

Изобретение относится к литий-воздушному аккумулятору, состоящему из металлического литиевого анода, находящегося в герметичной камере, заполненной неводным литий-проводящим электролитом, катода, находящегося в катодной камере, имеющей доступ к кислороду и заполненной неводным литий-проводящим электролитом. Аккумулятор характеризуется тем, что токосъемник катода покрыт восстановленным оксидом графита с соотношением углерода к кислороду от 5 до 10, при этом разделительная перегородка выполнена

из твердого литий-проводящего электролита, катод и анод прижимаются к мембране с помощью поршня (перфорированного в случае катода) и пружины. Также изобретение относится к способу получения аккумулятора. Использование настоящего изобретения позволяет достичь высокой удельной емкости аккумулятора 6000 мАч/г катодного материала при плотности тока 0,01 мА/см², что позволяет увеличить время работы аккумулятора без подзарядки. 2 н. и 2 з.п. ф-лы, 3 ил.



Гальваностатическая разрядная кривая литий-воздушного аккумулятора с катодом, содержащим восстановленный оксид графита (плотность тока 0,01 мА/см²)

Фиг. 3



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

H01M 10/058 (2010.01)*H01M 10/052* (2010.01)*H01M 10/056* (2010.01)*H01M 8/22* (2006.01)(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2012141276/04, 27.09.2012**(24) Effective date for property rights:
27.09.2012

Priority:

(22) Date of filing: **27.09.2012**(43) Application published: **10.04.2014** Bull. № 10(45) Date of publication: **20.07.2016** Bull. № 20

Mail address:

**124498, Moskva, Zelenograd, proezd 4806, 6, OOO
"FM Lab"**

(72) Inventor(s):

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

(73) Proprietor(s):

**Obshchestvo s ogranichennoj otvetstvennostyu
"FM Lab" (RU)**(54) **LITHIUM-AIR ACCUMULATOR AND METHOD FOR PRODUCTION THEREOF**

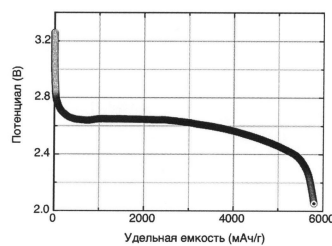
(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to lithium-air accumulator, which consists of metal lithium anode located in sealed chamber filled with non-aqueous lithium-conducting electrolyte, cathode, located in cathode chamber, having access to oxygen and filled with non-aqueous lithium-conducting electrolyte. Accumulator is characterised by that cathode current collector is coated with recovered graphite oxide with carbon to oxygen ratio from 5 to 10, wherein partition wall is made of solid electrolyte conducting lithium, cathode and anode are pressed to membrane by means of piston (perforated in case of cathode) and spring. Invention also relates to method of accumulator producing.

EFFECT: use of present invention enables to achieve high specific capacitance of 6000 mAh/g of cathode material at current density of 1/100 mA/cm², which increases battery life without charging.

4 cl, 3 dwg



Гальваностатическая разрядная кривая литий-воздушного аккумулятора с катодом, содержащим восстановленный оксид графита (плотность тока 0.01 mA/cm²)

Фиг. 3

Литий-воздушный аккумулятор и способ его получения

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 неводным 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 (US 20110223494, опубл. 15.09.2011), макроциклическими комплексами переходных металлов (US 20110305974, опубл. 15.12.2011). Недостатками данного технического решения является то, что каталитические добавки зачастую 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 не обладают достаточно высокой каталитической активностью, и их использование в литий-воздушном аккумуляторе не позволяет достичь высокой удельной емкости. Это может быть связано с недостаточным количеством находящихся на поверхности углеродных материалов кислородных функциональных групп, являющихся активными центрами, на которых происходит восстановления кислорода.

Задачей, на решение которой направлено заявляемое изобретение, является увеличение времени работы аккумулятора без подзарядки за счет увеличения емкости аккумулятора.

Указанная задача достигается тем, что в литий-воздушном аккумуляторе, состоящем из металлического литиевого анода, находящегося в герметичной камере, заполненной неводным литий-проводящим электролитом, катода, находящегося в катодной камере, имеющей доступ к кислороду и заполненной неводным литий-проводящим электролитом,

токосъемник катода покрыт восстановленным оксидом графита с соотношением углерода к кислороду от 5 до 10, при этом разделительная перегородка выполнена из твердого литий-проводящего электролита, катод и анод прижимаются к мембране с помощью поршня (перфорированного в случае катода) и пружины;

анодная камера заполнена неводным литий-проводящим электролитом,

представляющим собой 1 М раствор LiClO_4 в смеси пропиленкарбоната и 1,2-диметоксиэтана;

катодная камера заполнена неводным литий-проводящим электролитом, представляющим собой 1 М раствор бис-трифторметилсульфонилимида лития в тетраглиме;

для этого оксид графита, полученный методом Хаммера, восстанавливают химически раствором аскорбиновой кислоты, отфильтровывают, промывают дистиллированной водой и высушивают при температуре в диапазоне от 60° до 80°C , затем сухой восстановленный оксид графита при помощи ультразвуковой обработки диспергируют в органическом растворителе (например, ацетон, гептан, N-метил-2-пирролидон), наносят полученную суспензию на токосъемник катода и высушивают при температуре в диапазоне от 60° до 80°C , что позволяет получить большее количество функциональных кислородных групп.

Сущность изобретения поясняется чертежами, на которых

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 восстановленного оксида графита;

На фиг. 3 - гальваностатическая разрядная кривая литий-воздушного аккумулятора с катодом, содержащим восстановленный оксид графита (плотность тока 0.01 мА/см^2).

Работает устройство следующим образом. При заряде аккумулятора литиевый анод 3 растворяется и ионы лития посредством электролитов поступают в катод 1. Кислород воздуха восстанавливается на катоде, 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.

В результате применения в качестве катода электрода из восстановленного оксида графита с соотношением углерода к кислороду 7, полученного диспергированием восстановленного оксида графита в N-метилпирролидоне, нанесенного на токосъемник и высушенного при 80°C , и использовании в качестве твердого литий-проводящего электролита стеклокерамической мембраны на основе фосфатов германия и алюминия, достигнута высокая удельная емкость аккумулятора (6000 мАч/г катодного материала при плотности тока 0.01 мА/см^2), что позволяет увеличить время работы аккумулятора без подзарядки.

Формула изобретения

1. Литий-воздушный аккумулятор, состоящий из металлического литиевого анода, находящегося в герметичной камере, заполненной неводным литий-проводящим электролитом, катода, находящегося в катодной камере, имеющей доступ к кислороду и заполненной неводным литий-проводящим электролитом, отличающийся тем, что токосъемник катода покрыт восстановленным оксидом

графита с соотношением углерода к кислороду от 5 до 10, при этом разделительная перегородка выполнена из твердого литий-проводящего электролита, катод и анод прижимаются к мембране с помощью поршня (перфорированного в случае катода) и пружины.

5 2. Литий-воздушный аккумулятор по п. 1, отличающийся тем, что анодная камера заполнена неводным литий-проводящим электролитом, представляющим собой 1 М раствор LiClO_4 в смеси пропиленкарбоната и 1,2-диметоксиэтана.

3. Литий-воздушный аккумулятор по п. 1, отличающийся тем, что катодная камера
10 заполнена неводным литий-проводящим электролитом, представляющим собой 1 М раствор бис-трифторметилсульфонилимида лития в тетраглиме.

4. Способ получения литий-воздушного аккумулятора по пп. 1, 2, 3, отличающийся тем, что оксид графита, полученный методом Хаммерса, восстанавливают химически раствором аскорбиновой кислоты, отфильтровывают, промывают дистиллированной
15 водой и высушивают при температуре в диапазоне от 60 до 80°C, затем сухой восстановленный оксид графита при помощи ультразвуковой обработки диспергируют в органическом растворителе, наносят полученную суспензию на токосъемник катода и высушивают при температуре в диапазоне от 60 до 80°C, что позволяет получить большее количество функциональных кислородных групп.

20

25

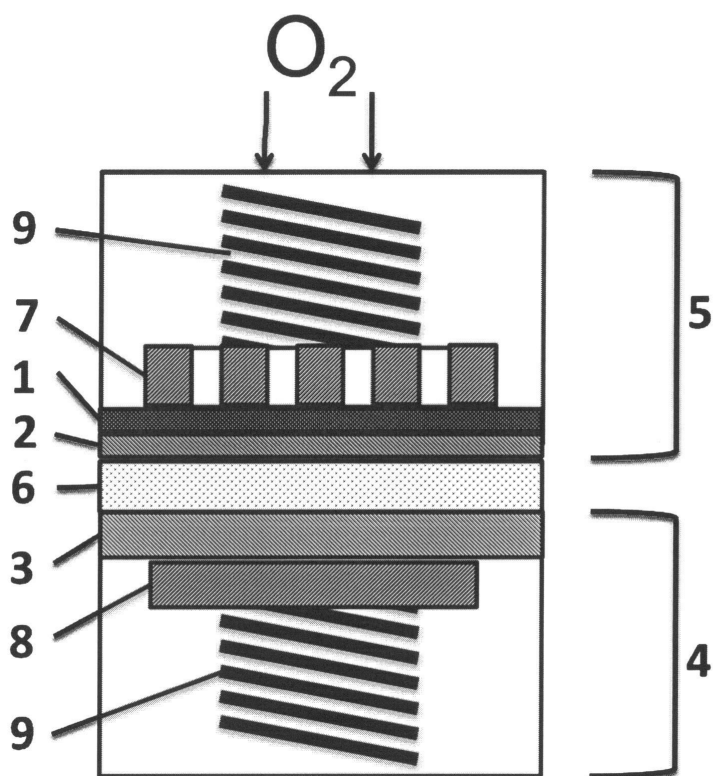
30

35

40

45

Литий-воздушный аккумулятор
и способ его получения



Фиг. 1. Схематическое изображение литий-воздушного аккумулятора

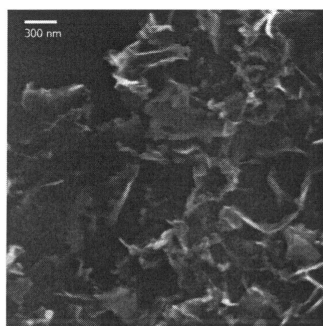
Авторы:

Иткис Даниил Михайлович

Семенов Дмитрий Александрович

Белова Алина Игоревна

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



Фиг. 2. Микрофотография РЭМ восстановленного оксида графита

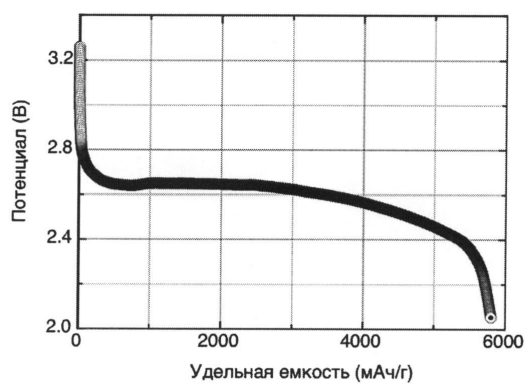
Авторы:

Иткис Даниил Михайлович

Семенов Дмитрий Александрович

Белова Алина Игоревна

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



Фиг. 3. Гальваностатическая разрядная кривая литий-воздушного аккумулятора с катодом, содержащим восстановленный оксид графита (плотность тока 0.01 mA/cm^2)

Авторы:

Иткис Даниил Михайлович

Семененко Дмитрий Александрович

Белова Алина Игоревна