



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

H01M 4/13 (2024.01)

(21)(22) Заявка: 2023130308, 22.11.2023

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
22.11.2023

Дата регистрации:
09.10.2024

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 22.11.2023

(45) Опубликовано: 09.10.2024 Бюл. № 28

Адрес для переписки:

620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, УрФУ,
Центр интеллектуальной собственности,
Маркс Т.В.

(72) Автор(ы):

Леонова Анастасия Максимовна (RU),
Леонова Наталия Максимовна (RU),
Павленко Ольга Борисовна (RU),
Парасотченко Юлия Александровна (RU),
Суздальцев Андрей Викторович (RU),
Зайков Юрий Павлович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего
образования "Уральский федеральный
университет имени первого Президента
России Б.Н. Ельцина" (RU)

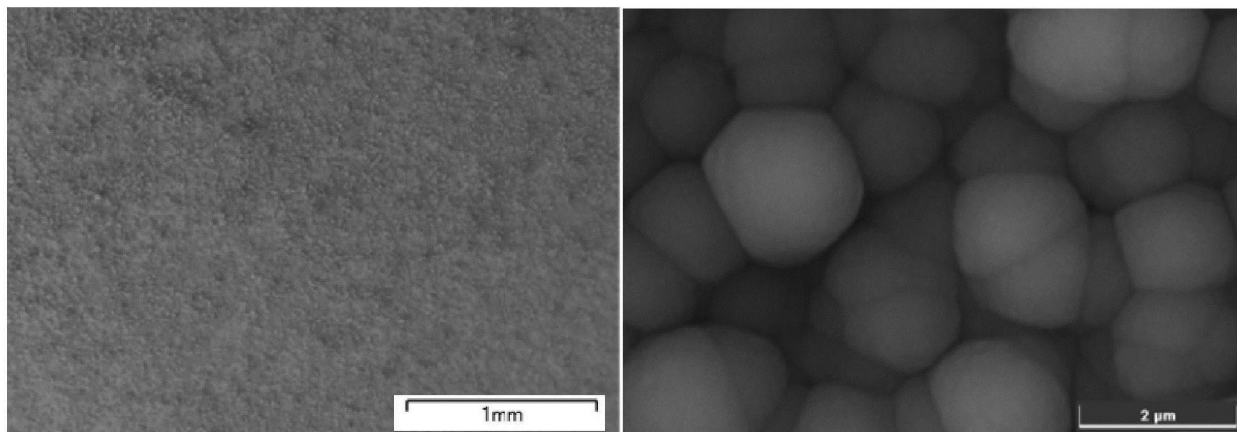
(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: Xie H., Zhao H., Liao J., Yin H., Bard
A.J. Electrochemically controllable coating of a
functional silicon film on carbon materials //
Electrochimica Acta, 2018, Vol. 269, p. 610-616.
RU 161876 U1, 10.05.2016. RU 2759843 C1,
18.11.2021. CN 113948677 A, 18.01.2022. US
2015364754 A1, 17.12.2015.

(54) Способ изготовления литий-ионного источника тока с анодом на основе кремния

(57) Реферат:

Изобретение относится к распределенной энергетике, в частности к портативным устройствам накопления электрической энергии с улучшенными энергетическими характеристиками. Способ изготовления литий-ионного источника тока с анодом на основе кремния включает электроосаждение сплошной пленки кремния из расплавленного электролита на графитовый токоподвод и использование полученной композиции в качестве анода с токоподводом в элементарной ячейке литий-ионного источника тока, при этом

электроосаждение сплошной пленки кремния толщиной от 1 до 8 мкм на графитовый токоподвод осуществляют из хлоридно-фторидного расплавленного электролита LiCl-KCl-CsCl-K₂SiF₆ при температуре не выше 650°C. Технический результат заключается в снижении затрат на производство анодного материала литий-ионного источника тока, расширении диапазона допустимых материалов токоподвода к аноду, уменьшении кислорода в составе анода литий-ионного источника тока и повышении его удельной емкости. 2 ил.



Фиг. 1

RU 2828331 C1

RU 2828331 C1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC
H01M 4/13 (2024.01)

(21)(22) Application: **2023130308, 22.11.2023**

(24) Effective date for property rights:
22.11.2023

Registration date:
09.10.2024

Priority:

(22) Date of filing: **22.11.2023**

(45) Date of publication: **09.10.2024** Bull. № 28

Mail address:
**620002, g. Ekaterinburg, ul. Mira, 19, UrFU, Tsentr
intellektualnoj sobstvennosti, Marks T.V.**

(72) Inventor(s):

**Leonova Anastasiia Maksimovna (RU),
Leonova Nataliia Maksimovna (RU),
Pavlenko Olga Borisovna (RU),
Parasotchenko Iuliia Aleksandrovna (RU),
Suzdaltsev Andrei Viktorovich (RU),
g. Ekaterinburg, pos. Sovkhoznyi, ul. Razlivnaia,
50, kv. 149 (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federal State Autonomous Educational
Institution of Higher Education Ural Federal
University named after the first President of
Russia B.N.Yeltsin (RU)**

(54) **METHOD OF MAKING LITHIUM-ION CURRENT SOURCE WITH ANODE BASED ON SILICON**

(57) Abstract:

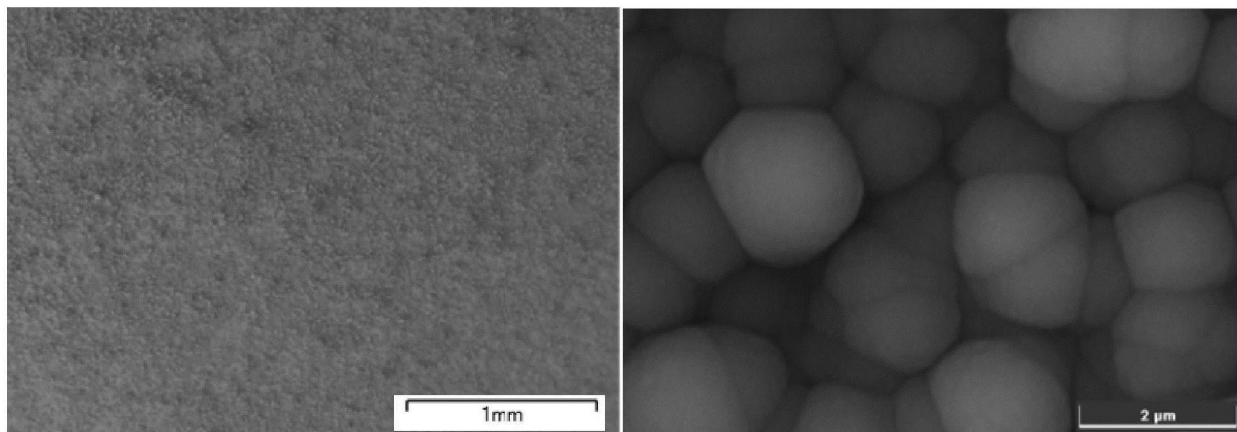
FIELD: distributed power engineering.

SUBSTANCE: invention relates to portable electric energy storage devices with improved energy characteristics. Method of making a lithium-ion current source with an anode based on silicon involves electrodeposition of a solid film of silicon from a molten electrolyte on a graphite current lead and use of obtained composition as anode with current lead in unit cell of lithium-ion current source, note here that electrodeposition of 1–8 mcm thick silicon film on

graphite current lead is performed from molten chloride-fluoride electrolyte $\text{LiCl-KCl-CsCl-K}_2\text{SiF}_6$ at temperature not higher than 650 °C.

EFFECT: reduction of costs for production of anode material of lithium-ion current source, expansion of range of permissible materials of current lead to anode, reduction of oxygen in composition of anode of lithium-ion current source and increase of its specific capacity.

1 cl, 2 dwg



Фиг. 1

RU 2828331 C1

RU 2828331 C1

Изобретение относится к распределенной энергетике, в частности, к портативным устройствам накопления электрической энергии с улучшенными энергетическими характеристиками.

В настоящее время все больше внимания уделяется разработке накопителей энергии с улучшенными эксплуатационными характеристиками и повышенной удельной плотностью энергии. Такие накопители широко востребованы в энергетике для нивелирования суточных спадов энергопотребления, электротранспорте, беспилотных аппаратах, оборонной и авиакосмической промышленности. Благодаря наименьшему радиусу и наибольшей подвижности лития в ряду щелочных и щелочноземельных металлов одними из самых перспективных накопителей энергии по-прежнему остаются литий-ионные вторичные источники тока. Однако, несмотря на все преимущества литий-ионных источников тока, поиск новых электролитов, электродных и конструкционных материалов с улучшенными характеристиками не просто продолжается, а становится все более активным. Это обусловлено, в том числе, теоретическими представлениями. Ярким примером является тот факт, что теоретическая удельная емкость используемых в настоящее время графитовых анодов (372 мАч/г) более чем на порядок меньше емкости кремниевых анодов (4200 мАч/г).

В источниках патентной, научно-технической и научно-популярной информации показано достижение экспериментальной удельной емкости кремниевых анодов величиной от 400 до 3900 мАч/г при количестве циклирований от 5 до 3000. Такой разброс вызван различиями в: морфологии и чистоте используемого кремния; способе синтеза кремния; конструкциях и конструкционных материалах экспериментальных образцов; методиках изготовления и испытания экспериментальных образцов.

Из общих наблюдений о работе кремниевых анодов в составе литий-ионных источников тока можно отметить достоверно повышенную удельную емкость, а также нестабильность этой емкости при многократном циклировании вследствие объемного расширения кремния и постепенного нарушения электрического контакта в объеме анода и между анодом и токоподводом. Повышению стабильности способствует использование в качестве анода смесей кремния с электропроводящей добавкой (например, графит), субмикронного и нано-размерного кремния и композиционных материалов на его основе, а также тонких микронных и субмикронных пленок кремния.

Известен литий-ионный источник тока с анодом на основе кремния, в котором в качестве анода элементарной ячейки используют анодную массу, содержащую 60-80 мас.% волокон кремния диаметром 100-300 нм с удельной поверхностью 30-135 м²/г, 15-25 мас.% электропроводной добавки и 5-15 мас.% связующего [1]. Указанные волокна кремния при этом получают электролитическим восстановлением кремния из расплава смеси галогенидов щелочных металлов. Показано повышение разрядной удельной емкости литий-ионного источника тока с указанным анодом до величины от 400 до 2200 мАч/г в зависимости от тока заряда. Недостатками известного устройства являются относительная сложность изготовления, поскольку требуется предварительное получение волокон кремния с конкретными характеристиками, затем изготовление анодной массы на основе полученных волокон, при этом высокая удельная поверхность кремния приведет к неизбежному его окислению даже в условиях высокочистой атмосферы инертного газа.

Известен литий-ионный источник тока с анодом на основе кремния, в котором в качестве анода элементарной ячейки используют нанокompозитный анод, представленный листами кремния толщиной от 3 до 20 мкм, при этом между листами кремния размещают наночастицы кремния размером 50-300 нм или углеродные

нанотрубки [2]. Заявляется, что в таком исполнении анод исключает образование дендритов лития, не подвержен объемному расширению, расслаиванию или растрескиванию, при этом обладает разрядной удельной емкостью 3500 мАч/г. Недостатками известного источника тока являются сложность и высокая стоимость парофазного синтеза кремниевых листов указанного размера, необходимость дополнительного синтеза кремниевых наночастиц или углеродных трубок, а также сложность изготовления многослойного анода в целом. Все это приводит к высокой стоимости конечного источника тока.

Аналогичными недостатками характеризуется литий-ионный источник тока с анодом на основе кремния, в котором в качестве анода элементарной ячейки используют многослойную композицию из графитовых и силициновых слоев, причем силициновые листы разделены зазором с размером 0,24-0,75 нм [3]. На текущий момент в принципе отсутствует возможность изготовления подобных источников тока в серийном производстве.

Наиболее близким к заявляемому по описанию является литий-ионный источник тока с анодом на основе кремния, в котором в качестве анода элементарной ячейки используют сплошную пленку кремния толщиной 4 ± 0.3 мкм, электроосажденную из расплава $\text{CaCl}_2\text{-CaO-SiO}_2$ на графитовый токоподвод при температуре 850°C [4].

Согласно приведенным измерениям, разрядная емкость такого литий-ионного источника тока после 40 циклов литирования/делитирования током 450 мА/г (или около 0.25С) составила 800 мАч/г при Кулоновской эффективности разряда 100%. Преимуществами известного литий-ионного источника тока с анодом на основе кремния является относительно высокая разрядная емкость, относительно простое и недорогое изготовление анода без необходимости использования электропроводящей добавки и прочих связующих. Однако использование кислородсодержащего расплава приведет к неизбежному внедрению кислорода в состав электроосажденного кремния и изготовленного на его основе анода. Более того, использование кислородсодержащего расплава не позволит осадить кремний на ряд материалов, потенциальных в качестве токоподвода анода в литий-ионном источнике тока. Это может приводить к присутствию неизвестного количества кислорода в литий-ионном источнике тока, повышенному электросопротивлению анода и необходимости затрачивания зарядного тока на побочные процессы.

Технической проблемой, на решение которой направлено изобретение, является разработка литий-ионного источника тока с улучшенными эксплуатационными характеристиками.

Технический результат заключается в снижении затрат на производство анодного материала литий-ионного источника тока, расширении диапазона допустимых материалов токоподвода к аноду, уменьшении кислорода в составе анода литий-ионного источника тока и повышении его удельной емкости.

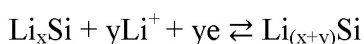
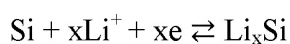
Для решения проблемы предлагается способ изготовления литий-ионного источника тока с анодом на основе кремния, который, как и прототип, включает электроосаждение сплошной пленки кремния из расплавленного электролита на графитовый токоподвод и использование полученной композиции в качестве анода с токоподводом в элементарной ячейке литий-ионного источника тока. В отличие от прототипа электроосаждение сплошной пленки кремния толщиной от 1 до 8 мкм на графитовый токоподвод осуществляют из хлоридно-фторидного расплавленного электролита $\text{LiCl-KCl-CsCl-K}_2\text{SiF}_6$ при температуре не выше 650°C. Аналогичным образом в аноде заявленного литий-ионного источника не используют электропроводящие добавки и

связующее. При этом, в качестве токоподвода для электроосаждения на него сплошной пленки кремния, являющейся анодом литий-ионного источника тока, могут выступать как углеродные материалы, так и материалы из металлов и сплавов.

Сущность изобретения заключается в следующем. В заявленном литий-ионном источнике тока в качестве катода, электролита, сепараторов и корпуса используют известные и наиболее широко применяемые материалы. При этом в качестве анода используют пленки кремния толщиной от 1 до 8 мкм, которые электролитически осаждают из расплавленных электролитов LiCl-KCl-CsCl-K₂SiF₆ при температуре не выше 650°C непосредственно на токоподвод анода литий-ионного источника тока.

Использование пленок, электроосажденных из электролитов без кислородсодержащих примесей, позволяет снизить содержание кислорода в аноде и в литий-ионном источнике тока, а благодаря пониженной температуре электроосаждения обеспечивается снижение затрат на производство пленок при увеличении скорости их электроосаждения. Также ввиду отсутствия кислородсодержащих примесей в электролитах указанного состава может быть существенно расширен диапазон материалов токоподвода кремниевого анода. В частности, помимо графитовых материалов для электроосаждения пленок кремния могут использоваться токоподводы из металлов и сплавов.

В ходе заряда и разряда заявленного источника тока до потенциала восстановления металлического лития в аноде протекают обратимые реакции типа:



обеспечивающие теоретическую емкость анода до 4200 мАг/ч.

Изобретение иллюстрируется Фигурами, где на Фигуре 1 приведены микрофотографии типичной пленки кремния, полученной на стеклоуглеродном токоподводе, а на Фигуре 2 - зарядная и разрядная характеристики анода заявленного литий-источника тока при первом формировочном цикле с токовой нагрузкой 0.1С.

Для экспериментального подтверждения были изготовлены анодные полуэлементы литий-ионных источников тока, в которых анодом выступали пленки кремния толщиной от 1 до 8 мкм, электроосажденные на стеклоуглеродные и графитовые токоподводы необходимых размеров из расплавленных электролитов LiCl-KCl-CsCl-K₂SiF₆ разного состава при температуре от 550 до 650°C. После электроосаждения и извлечения из расплавленного электролита стеклоуглеродные токоподводы с осажденной пленкой кремния многократно промывали в дистиллированной воде после чего обрабатывали в растворе HF и сушили в вакуумном сушильном шкафу при температуре 120°C в течение 12 часов. Сборку полуэлемента литий-ионного источника тока проводили в герметичном перчаточном боксе (АО «Спектроскопические системы») с атмосферой аргона и контролируемым содержанием примесей (O₂, H₂O < 0,1 ppm). Вспомогательным электродом и электродом сравнения служила литиевая фольга. Все электроды были разделены сепараторами и плотно помещены в ячейку, заполненную электролитом - раствором LiPF₆ в смеси этиленкарбонат/диметилкарбонат/диэтилкарбонат (1:1:1 по объему).

До проведения экспериментов по литированию анализировали морфологию, и определяли элементный состав и толщину полученных образцов пленок кремния. Для этого использовали сканирующий электронный микроскоп Tescan Vega 4 (Tescan, Чешская республика) с детектором Xplore 30 EDS (Оксфорд, Великобритания) и установку ионного травления Linda SEMPRep2 (Linda Technoorg, Венгрия).

Заряд и разряд экспериментальных образцов анодных полуэлементов литий-ионных источников тока проводили постоянным током с использованием потенциостата Zive-SP5 (WonATech, Сеул, Республика Корея) и потенциостата-гальваностата Р-20Х8 (Electrochemical Instruments, Россия). При оценке удельной емкости использовали

максимальную толщину полученных пленок кремния, поэтому полученные в расчетах значения являются заниженными.

Микрофотографии типичной пленки кремния, полученной на углеродных материалах (стеклоуглерод, графит) при электролизе расплавленных электролитов $\text{LiCl-KCl-CsCl-K}_2\text{SiF}_6$ с температурой от 550 до 650°C, приведены на Фиг. 1. Из микрофотографий

следует, что электроосажденная пленка является сплошной и представлена равномерно распределенными по поверхности токоподвода сферическими зародышами диаметром от 1 до 3 мкм. При изучении поперечного среза токоподвода с пленкой было отмечено, что толщина пленки составляет от 1 до 8 мкм.

На Фиг. 2 приведены зависимости изменения зарядной и разрядной емкости образца анода из кремниевой пленки на стеклоуглеродном токоподводе в составе анодного полуэлемента литий-ионного источника тока в ходе первого цикла заряда-разряда постоянным током 0,1С. При заряде потенциал анода плавно менялся с 0,6 до 0,05 В (заданное конечное значение), а при разряде, соответственно от 0,05 до 0,9 В. При этом, в ходе разряда в области потенциалов положительнее 0,6-0,7 В начались колебания

потенциала, а затем потенциал анода резко сместился в область значений положительнее 1,5 В. Вероятнее всего, такое поведение может быть вызвано повышением сопротивления анода. Несмотря на это, оценочное значение разрядной емкости составило более 25000 мАч/г, что в разы превышает теоретическое значение. Причины этого завышения могут быть обусловлены литированием стеклоуглеродного токоподвода, обратимым

формированием межфазного слоя, а также восстановление ионов лития до соответствующего металла. В ходе 14 циклов током $C/2$ разрядная емкость снизилась с 3795 до 314 мАч/г, а при циклировании током $C/5$ к пятому циклу емкость составила 7484 мАч/г при Кулоновской эффективности 99,6-99,8 %. Это указывает на возможность эксплуатации литий-ионного источника тока даже при высоких скоростях заряда.

Полученные результаты указывают на работоспособность анодного полуэлемента заявленного литий-ионного источника тока при улучшенных характеристиках и требуют дальнейшего изучения. В частности, заявленный литий-ионный источник тока с анодом на основе кремния может быть изготовлен с использованием токоподвода для кремниевого анода из металлов и сплавов. Для подтверждения этого при электролизе расплавленных электролитов $\text{LiCl-KCl-CsCl-K}_2\text{SiF}_6$ с температурой от 550 до 650°C были получены осадки кремния на таких подложках как молибден, вольфрам, никель, серебро, медь, алюминий, силициды никеля и меди.

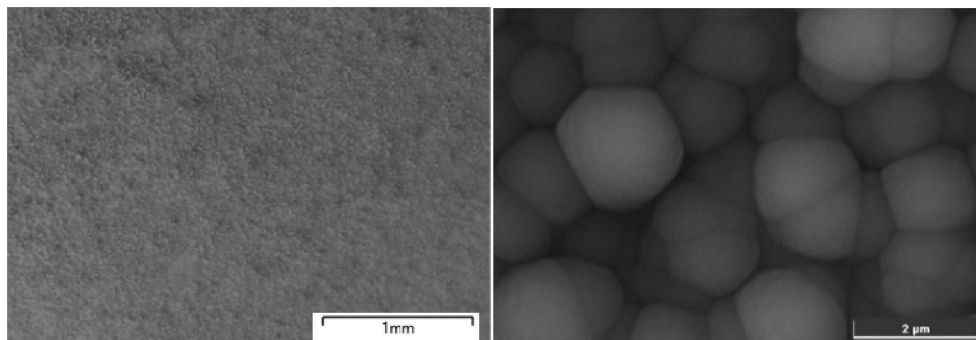
Источники

1. Цивадзе А.Ю., Андреев В.Н., Кулова Т.Л., Скундин А.М., Грызлов Д.Ю., Зайков Ю.П., Исаков А.В., Халимуллина Ю.Р. Литий-ионный аккумулятор // RU161876U1, приоритет 09.12.2015, опубликована 10.05.2016.
2. Egerton E.J., Paideia LLC, Howard J.F., Rowatt J.D., Altobellis R.M. Silicene nanocomposite anode for lithium ion battery // US14545573, приоритет 21.05.2015, опубликован 17.12.2015.
3. Галашев А.Е., Рахманова О.Р., Иваничкина К.А., Суздальцев А.В., Зайков Ю.П. Элементарная ячейка литий-ионного аккумулятора и аккумулятор на ее основе // RU2759843, приоритет от 22.05.2020. Опубликовано: 18.11.2021.
4. Xie H., Zhao H., Liao J., Yin H., Bard A.J. Electrochemically controllable coating of a functional silicon film on carbon materials // *Electrochimica Acta*, 2018, Vol. 269, p. 610-616.

(57) Формула изобретения

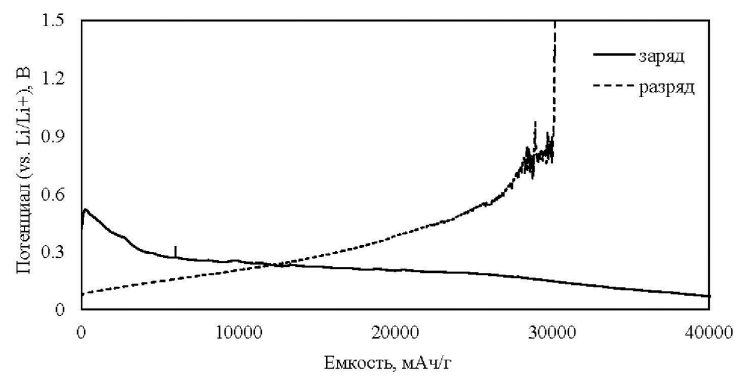
Способ изготовления литий-ионного источника тока с анодом на основе кремния, включающий электроосаждение сплошной пленки кремния из расплавленного электролита на графитовый токоподвод и использование полученной композиции в качестве анода с токоподводом в элементарной ячейке литий-ионного источника тока, отличающийся тем, что электроосаждение сплошной пленки кремния толщиной от 1 до 8 мкм на графитовый токоподвод осуществляют из хлоридно-фторидного расплавленного электролита $\text{LiCl-KCl-CsCl-K}_2\text{SiF}_6$ при температуре не выше 650°C .

1



Фиг. 1

2



Фиг. 2