



УКРАЇНА

(19) UA (11) 28090 (13) U

(51) МПК (2006)

H01M 4/06

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ
НА КОРИСНУ МОДЕЛЬвидається під
відповідальність
власника
патенту

(54) ГАЛЬВАНІЧНИЙ ЕЛЕМЕНТ

1

2

(21) u200707843

(22) 11.07.2007

(24) 26.11.2007

(72) МИРОНЮК ІВАН ФЕДОРОВИЧ, UA,
ІЛЬНИЦЬКИЙ РОМАН ВАСИЛЬОВИЧ, UA,
ЧЕЛЯДИН ВОЛОДИМИР ЛЮБОМИРОВИЧ, UA(73) ПРИКАРПАТСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ
УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ВАСИЛЯ СТЕФАНИКА, UA

(56)

(57) Гальванічний елемент, який містить літєвий
анод і катод, виготовлений на основі гідратованого

діоксиду титану TiO_2 , струмопровідної добавки (ацетиленова сажа), зв'язуючого, та сепаратор, просочений апротонним електролітом, який відрізняється тим, що для збільшення його питомої енергетичної ємності та питомої потужності як активний матеріал катода використовують рентгеноаморфний оксидгідроксид титану з хімічною формулою $\text{TiO}(\text{OH})_2$, а апротонним електролітом служить одномолярний розчин LiBF_4 в γ -бутиролактоні.

Корисна модель відноситься до електрохімічних джерел струму і стосується гальванічних елементів з літєвим анодом та неводним електролітом.

Гальванічний елемент може використовуватися як джерело струму для автономного живлення систем електроніки та електротехніки.

На сьогодні відомі гальванічні елементи з літєвим анодом та катодом на основі оксидів марганцю, міді, ванадію тощо. Вони володіють порівняно невисокими значеннями питомої енергетичної ємності та відповідно питомої потужності (до $300 \text{mA} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$) [1-4].

Процес струмоутворення у гальванічних елементах з катодами на основі MnO_2 , CuO , V_2O_5 здійснюється за інтеркаляційним механізмом, де іони літію абсорбуються активним матеріалом катода. Обмеження енергетичних параметрів даних електрохімічних джерел струму обумовлене структурними особливостями зазначених матеріалів.

Близьким до пропонованого гальванічного елементу є електрохімічне джерело струму з катодом на основі діоксиду титану TiO_2 [5], який одержували емульсійним методом. Катод такого джерела струму виготовляли, використовуючи TiO_2 (75ваг.%), ацетиленову сажу як струмопровідну добавку (5ваг.%) та фторид полівінілідену, як зв'язуюче (10ваг.%). В якості електроліту застосовували одномолярний розчин LiClO_4 в пропілен карбонаті. Проте, питома енергетична ємність такого гальванічного

елементу є невисокою ($\approx 150 \text{mA} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$ при розряді джерела до напруги 1,5В).

Найбільш близьким за технічною суттю (прототипом) до даної корисної моделі є гальванічний елемент, у якому в якості активного матеріалу катода використовують гідратований діоксид титану, а саме гідроген титанату $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ [6]. Гідроген титанату є кристалічною речовиною, що підтверджується рентгенофазовим аналізом. Згідно формули даного винаходу для виготовлення катода використовували $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (80ваг.%), ацетиленову сажу як струмопровідну добавку (10ваг.%) та фторид полівінілідену як зв'язуюче (10ваг.%). Електролітом служив одномолярний розчин LiPF_6 в пропілен карбонаті. Гальванічний елемент з таким активним матеріалом катода при розряді джерела до напруги 1В володіє питомою енергетичною ємністю $\sim 282 \text{mA} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$. Таким чином, використання в якості активного матеріалу катода $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ не забезпечує високі енергетичні показники електрохімічного джерела струму.

Завданням корисної моделі є створення гальванічного елемента із високими питомою енергетичною ємністю та питомою потужністю, який може забезпечити незмінне значення напруги при розряді електрохімічного джерела струму.

Поставлене завдання досягається шляхом використання в якості активного матеріалу катода рентгеноаморфного оксидгідроксиду титану $\text{TiO}(\text{OH})_2$. Анодом у такому джерелі струму є металічний літій Li, а електролітом - одномолярний розчин LiBF_4 в γ -бутиролактоні.

(13) U

(11) 28090

(19) UA

Струмоутворюючий електрохімічний процес гальванічного елементу базується на процесі інтеркаляції атомів літію в структуру оксидгидроксиду титану.

Приклади конкретного виконання

Пропонований гальванічний елемент складається з катоду, що містить $\text{TiO}(\text{OH})_2$ - 88%, ацетиленову сажу - 10%, тефлон як зв'язуюче - 2%, літійового аноду та сепаратора просоченого апротонним неводним електролітом. В якості електроліту використано одномолярний розчин LiBF_4 в γ -бутиролактоні.

Виготовлене електрохімічне джерело струму характеризується значеннями електрорушійної сили (е.р.с.) в межах 3,0-3,2В. Розряд виготовлених гальванічних елементів з запропонованими катодними матеріалами здійснювали в гальваностатичному режимі при густині струму $20\text{mA}\cdot\text{г}^{-1}$ (Фіг.1). У таблиці наведені питомі енергетичні характеристики даних джерел струму.

Оксидгидроксид титану $\text{TiO}(\text{OH})_2$, який входить у склад катоду, синтезували шляхом солянокислого гідролізу TiCl_4 і наступним розкисленням розчину TiOCl_2 гідрокарбонатом натрію NaHCO_3 до рН 7, з подальшою перезарядкою утвореного позитивного золю оксидгидроксиду титану в негативний золь з допомогою NaOH . Відмивання утвореного гелю $\text{TiO}(\text{OH})_2$ від іонів хлору Cl^- та Na^+ здійснювали дистильованою водою до нейтрального дисперсійного середовища (величина рН ≈ 7). Сушку гелю проводили при температурі 110-200°C.

Частково окристалізований до анатазу (10-15мас.%) $\text{TiO}(\text{OH})_2$ отримували таким же шляхом, відмінність полягала тільки в тому, що розчин TiOCl_2 малими порціями вливали в розчин NaHCO_3 .

Крім TiOCl_2 в якості прекурсорів можуть бути використані сульфат титану $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$, нітрат титану $\text{Ti}(\text{NO}_3)_4$, сульфатніт титану TiOSO_4 , нітратніт титану $\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$ та інші.

Синтезований за вказаних умов рентгеноаморфний оксидгидроксид титану $\text{TiO}(\text{OH})_2$ має питому поверхню $310\text{m}^2/\text{г}$. При розряді гальванічного елемента із катодом на основі рентгеноаморфного $\text{TiO}(\text{OH})_2$ до напруги 1,5В максимальна питома енергетична ємність становить $2595\text{mA}\cdot\text{год}\cdot\text{г}^{-1}$, а максимальна питома потужність - $6230\text{mW}\cdot\text{год}\cdot\text{г}^{-1}$ (табл. Фіг.).

При застосуванні ж в якості активного матеріалу катоду частково окристалізованого $\text{TiO}(\text{OH})_2$ з мотивами анатазу, спостерігається суттєве зменшення питомих енергетичних характеристик гальванічного елементу (розряд до напруги 1,5В): максимальна питома ємність складає $1860\text{mA}\cdot\text{год}\cdot\text{г}^{-1}$, а максимальна питома потужність - $4470\text{mW}\cdot\text{год}\cdot\text{г}^{-1}$.

Хімічний склад активного матеріалу катоду	Енергетичні параметри джерела при до напруги розрядженні			
	U=2,2В		U=1,5В	
	C, $\frac{\text{mA}\cdot\text{год}}{\text{г}}$	W, $\frac{\text{mW}\cdot\text{год}}{\text{г}}$	C, $\frac{\text{mA}\cdot\text{год}}{\text{г}}$	W, $\frac{\text{mW}\cdot\text{год}}{\text{г}}$
100% $\text{TiO}(\text{OH})_2$	2370	5740	2595	6230
85% $\text{TiO}(\text{OH})_2$ + 15% TiO_2 (анатаз)	1100	2500	1860	4470

Перелік цитованої літератури

1. Fernanda F.C. Bazito and Roberto M. Torresi. Cathodes for Lithium Ion Batteries: The Benefits of Using Nanostructured Materials // J. Braz. Chem. Soc, V. 17, No. 4 (2006) 627-642.

2. А.Л. Львов. Литиевые химические источники тока// Соросовский образовательный журнал. - 2001. - Т. 7. - Вып. 3. - сс. 45-51.

3. А. Скундин, Е. Нижниковский. Литиевые первичные элементы// Электронные компоненты. - 2001. - №4. - сс.27-31.

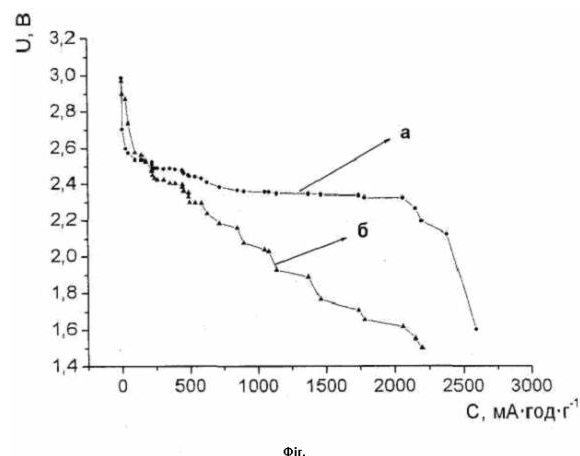
4. Кромптон Т. Первичные источники тока. Пер. с англ. -М.: Мир, 1986, 328с.

5. Апостолова Р.Д., Шапа Н.Н., Шембель Е.М., Мельников Б.И. Исследование диоксида титана, синтезированного эмульсионным методом, в литиевых источниках тока// Журн. прикл. хим. - 2002. - Т.75. - Вып. 3 - с.428-432.

6. Junrong Li and et. H-titanate: a novel lithium intercalation host with large capacity and high rate capability// Electrochemistry Communications 7 (2005) 62-67.

Перелік фігур креслення

Фіг. Розрядні криві гальванічних елементів з катодом на основі рентгеноаморфного оксидгидроксиду титану $\text{TiO}(\text{OH})_2$ (крива а) та частково окристалізованого $\text{TiO}(\text{OH})_2$ до анатазного TiO_2 (крива б).



Таблиця

Питома ємність (C) та питома потужність (W) гальванічних елементів виготовлених на основі запропонованих активних матеріалів