



УКРАЇНА

(19) UA (11) 80761 (13) C2
(51) МПК (2006)
H01M 4/06
H01M 4/36

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

(54) ДЖЕРЕЛО ЕЛЕКТРИЧНОГО СТРУМУ

(21) а200511901
(22) 12.12.2005
(24) 25.10.2007
(72) МИРОНЮК ІВАН ФЕДОРОВИЧ, UA,
ОСТАФІЙЧУК БОГДАН КОСТЯНТИНОВИЧ, UA,
МАНДЗЮК ВОЛОДИМИР ІГОРОВИЧ, UA,
БУДЗУЛЯК ІВАН МИХАЙЛОВИЧ, UA, ГРИГОРЧАК
ІВАН ІВАНОВИЧ, UA, ЧЕЛЯДИН ВОЛОДИМИР
ЛЮБОМИРОВИЧ, UA
(73) ПРИКАРПАТСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ
УНІВЕРСИТЕТ ІМ. ВАСИЛЯ СТЕФАНИКА, UA
(56) UA 46973, A, 17.08.2002
RU 2144244, C1, 10.01.2000
UA 54904, A, 17.03.2003
RU 2095310, C1, 10.11.1997
RU 2187177, C2, 10.04.2002

JP 2005285580, 13.10.2005
JP 2005243342, 08.09.2005
JP 2001015115, 19.01.2001
JP 2004002114, 08.01.2004

(57) Джерело електричного струму, що містить літєвий анод, катод із нанодисперсного кремнезему і розміщений між ними сепаратор в електроліті із електропровідної солі в органічному розчиннику (1М розчин LiBF_4 в γ -бутиролактоні), яке **відрізняється** тим, що як активний катодний матеріал використовується карбоаеросилогель (КАСГ) або карбосилікагель (КСГ) з вмістом струмопровідних частинок сажі відповідно 20 і 30 мас. %.

Винахід належить до хімічних джерел струму з літєвим анодом і неводним розчином електроліту.

Винахід може використовуватися для автономного живлення систем електротехніки та електротехнічних пристроїв і є визначальним кроком в напрямку розвитку перспективних технологій в галузі тривольтових електрохімічних елементів. До гальванічних елементів трьохвольтового класу з літєвим анодом належать елементи на основі системи Li/MnO_2 та $\text{Li}/\text{V}_2\text{O}_5$, що володіють питомою енергією порядку 200Вт-год./кг, та елементи типу Li/SOCl_2 [А.Л. Львов. Литиевые химические источники тока // Соросовский образовательный журнал. - 2001. - Т. 7. - Вып. 3. - сс.45-51) і $\text{Li}/\text{V}_6\text{O}_{13}$ (G. Betz, H. Tributsch. Energy conversion and storage using insertion materials // Prog. Solid State Chem. - 1985. - V. 16. - N 4. - pp.195-220], питома ємність яких становить 650 і 800Вт-год./кг відповідно. Проте можливості подальшого покращення їх параметрів практично вичерпані через відносно невеликого значення максимального "гостьового" навантаження матеріалів - "господарів", які використовуються при їх формуванні. При цьому отримання даних матеріалів є високо енергоємним та екологічно небезпечним.

Найближчим до запропонованого винаходу є гальванічний елемент, створений на основі гідроксиду магнію, який піддається електрохімічному інтеркалюванню s-елементами Періодичної системи [Деклараційний патент "Джерело електричного струму" №46973А (Україна), H01M 4/10, 4/36 / І.І. Григорчак, І.М. Будзуляк, Б.К. Остафійчук, В.Б. Орлецький, І.Ф. Миронюк, Р.В. Ільницький, Р.П. Лісовський. - №2001010485. Заявлено 23.01.2001; Опубл. 17.06.2002, Бюл. №6. 4.129с.]. Питома ємність та питома енергія вказаного гальванічного елементу становлять 586мА-год./г та 1402Вт-год./кг відповідно.

Задачею даного винаходу є підвищення питомих енергоємнісних характеристик гальванічних елементів шляхом застосування перспективних технологій у галузі хімічних джерел струму та використання дешевих катодно-активних речовин.

Поставлена мета досягається шляхом використання в якості активного матеріалу катоду джерела електричного струму карбоаеросилогелю КАСГ-20 або карбосилікагелю КСГ-30 з вмістом струмопровідних частинок сажі 20 або 30мас.% відповідно. Анодом в такому джерелі служить Li,

(13) C2

(11) 80761

(19) UA

електролітом - одномолярний (1М) розчин тетрафторборату літію (LiBF_4) в γ -бутиролактоні, який забезпечують одночасно хімічну і електрохімічну стійкості анод-катодної пари в процесі всієї служби елемента.

Гальванічний елемент, створений на основі вищеописаних ключових засад, характеризувався:

а) високим ступенем "гостьового" навантаження x (2,20-2,23 для КАСГ-20 і 2,39-2,41 для КСГ-30 при розряді гальванічного елемента до 1,5В);

б) високим значенням питомої ємності ($\sim 1000 \text{ мА} \cdot \text{год.} / \text{г}$ і $1150 \text{ мА} \cdot \text{год.} / \text{г}$ відповідно) та питомої енергії ($\sim 2150 \text{ Вт} \cdot \text{год.} / \text{кг}$ і $2400 \text{ Вт} \cdot \text{год.} / \text{кг}$), що суттєво перевищує відповідні значення для відомих, широко застосовуваних у літєвих елементах, катодних матеріалів.

Крім цього, доведена можливість більш ефективного використання в джерелах струму низькорозмірних твердих фаз, що стимулюватиме подальший розвиток даних технологій.

Приклад конкретного виконання

Карбоаеросилогель КАСГ-20 та карбосилікагель КСГ-30 є дрібнозернистими пористими матеріалами, які сформовані із нанорозмірних частинок рентгеноаморфного SiO_2 та струмопровідної сажі (числа вказують на процентний вміст сажі).

Карбоаеросилогель одержували диспергуванням пірогенного кремнезему аеросилу А-300 (ДСТ 14922-77) та ацетиленової сажі в дистильованій воді на протязі 8 год. з допомогою ультразвуку. Приготовлену рідку суспензію (вміст частинок 20 мас.%) витримували 72 год. при температурі 20°C для утворення твердої гелевидної маси, яку заморожували при температурі -22°C . Під час заморожування мікрокристали льоду формувалися за рахунок води, що постачалася із міжчастинкового об'єму гелю. Утворення мікрокристалів льоду приводило до інтенсивного концентрування наночастинок гелю. Після розморожування гель висушували на протязі 6 год. при температурі 140°C . Під час висушування великі куски карбоаеросилогелю самовільно розсипалися на дрібні зерна розміром 100-150 мкм.

Для одержання карбосилікагелю використовували як прекурсор тетрахлорид кремнію (SiCl_4). В прекурсор замішували ацетиленову сажу. В одержану рідку суспензію при неперервному перемішуванні вливали невеликими порціями концентровану соляну кислоту. Використання в якості гідролізуючого агента соляної кислоти сповільнює реакцію утворення $\text{Si}(\text{OH})_4$. Солянокислотний гідроліз SiCl_4 у порівнянні з водним був не екзотермічний, а ендотермічний, і супроводжувався зменшенням температури реакційного середовища з $+20^\circ\text{C}$ на початку до -15°C на завершенні процесу. Поліконденсація $\text{Si}(\text{OH})_4$ у присутності сажі приводила до утворення після 30 хв. порошкоподібного карбосилікагелю. Одержаний продукт відмивали від адсорбованого HCl дистильованою водою до $\text{pH}=5,5-6,5$ і сушили протягом 6 год. при температурі 140°C .

Вміст домішок в кремнеземах КАСГ та КСГ не перевищував 0,1 мас.% і складав для Fe_2O_3 , Al_2O_3 і TiO_2 відповідно менше 0,003, 0,05 і 0,02 мас. %.

Намазний електрод на нікелевій сітці (катод) формували із суміші одержаного матеріалу з розчиненим в ацетоні тефлоновим порошком (зв'язуючий компонент) у співвідношенні 98 і 2 мас. %. Анод виготовлявся із літєвої фольги товщиною 1-1,2 мм. Розчин електроліту готувався із висушеної протягом 2 год. при температурі $\sim 130^\circ\text{C}$ і тиску $\sim 3 \text{ мм рт.ст.}$ солі в LiBF_4 і попередньо ректифікованого при пониженому тиску ($\sim 4 \text{ мм рт.ст.}$) в атмосфері аргону γ -бутиролактону. Літєвий анод і катод, розділені сепаратором із нетканого пропілену товщиною 0,1 мм, поміщують в корпус з 1М розчином UBF_4 в γ -бутиролактоні і герметизують. Операції проводять в сухому боксі. Після герметизації гальванічні елементи витримувалися при кімнатній температурі протягом 24 год. На рис. 1 приведено розрядні криві запропонованих елементів, на якій через x позначено концентрацію впровадженого в діоксиди кремнію (КАСГ-20 і КСГ-30) літію.

Техніко-економічна ефективність запропонованого рішення у вузькому розумінні полягає в досягненні вищих за відомі на сьогоднішній день значень питомої розрядної енергії активного матеріалу катоду, підвищенні потужності літєвих елементів, одночасно знижуючи вартість одиниці ємності та енергії. В широкому аспекті - це очевидне розширення класу тривольтових хімічних джерел струму з обґрунтуванням нового напрямку технології літєвих джерел струму з широкими можливостями їх подальшого вдосконалення.

