



УКРАЇНА

(19) UA (11)

5446

(13) C1

(51)5 H 01 M 6/18

ДЕРЖАВНЕ
ПАТЕНТНЕ
ВІДОМСТВООПИС ДО ПАТЕНТУ
НА ВІНАХІД

(54) ТВЕРДИЙ ЛІТІЙПРОВІДНИЙ ЕЛЕКТРОЛІТ

1

(20) 94250600, 19.05.93

(21) 4946879/07

(22) 20.06.91, SU

(46) 28.12.94, Бюл. № 7-1

(56) 1. Meunier G., Dormoy R., Levasseur A. // Mater. Sci and Eng. B. - 1989, V.3, № 1-2, p.19-23.

2. Патент Великобритани № 2118763, кл. H 01 M 6/16, 1983 (прототип).

(71) Київський державний університет ім. Т.Г. Шевченка, Інститут загальної та неорганічної хімії АН України

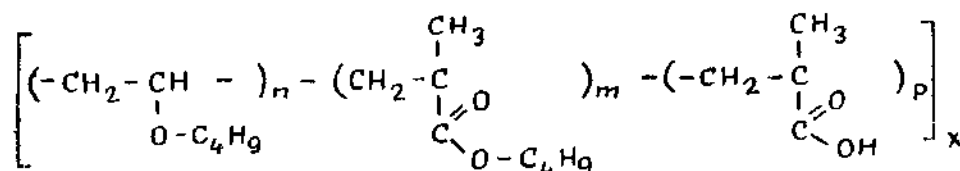
(72) Паскаль Людмила Павлівна, Машкін Олег Анатолійович, Кузьмін Роман Мико-

2

лайович, Сиромятніков Володимир Георгійович

(73) Київський університет ім. Т.Г. Шевченка (UA)

(57) Твердый литийпроводящий электролит для химического источника тока с литиевым анодом и твердотельным катодом, состоящий из полимерной матрицы, пластификатора и перхлората лития в качестве ионогенной добавки, отличающийся тем, что в качестве полимерной матрицы используется сополимер винилбутилового эфира, бутилметакрилата и метакриловой кислоты, общей формулы:



где: n = 0,43; m = 0,42; p = 0,15 (содержание мономера в сополимере, мольн.доли), X = 432-478, молекулярная масса сополимера равна 50-55 тыс., в качестве пластификатора дибутилсебацинат при следующем соотношении компонентов (в масс. %):

сополимер винилбутилового эфира, бутилметакрилата и метакриловой кислоты
перхлорат лития
дибутилсебацинат

60,48-65,22
13,05-19,35
20,17-21,73

Изобретение относится к области химических источников тока, а именно, к ХИТ с литиевым анодом и твердым электролитом.

Известен твердый литийпроводящий электролит (ТВЭЛ) на основе тройного оксидного стекла состава $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O-Li}_2\text{SO}_4$ (1). Этот электролит имеет такие недостатки как низкие проводимость и механическая

прочность. Удельная проводимость такого электролита составляет $3 \cdot 10^{-7}$ См/см. Омические потери в таком электролите достигают $0,3 \text{ мВ} \cdot \text{мкА}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$.

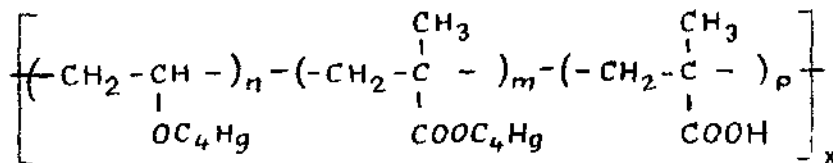
Известен твердый литийпроводящий электролит (ТВЭЛ) на основе смеси поливинилметилового эфира с полиэтиленоксидом (2). В качестве ионогенных добавок в них

(19) UA (11)

5446

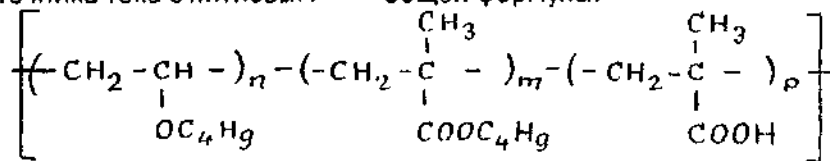
(13) C1

используют перхлораты и тиоцианаты лития. Такие электролиты характеризуются низким удельным сопротивлением (не более 10^6 Ом·см) и механической прочностью. Этой проводимости недостаточно для обеспечения устойчивой нагрузки ХИТ даже при низких плотностях разрядных токов.



где $n = 0,43$, $m = 0,42$, $P = 0,15$ (содержание мономера в сополимере, мольн. доли), $X = 432-478$, $MM = 50-55$ тыс., обеспечивается повышение удельной проводимости и снижение сопротивления ПЭ.

Поставленная задача решается тем, что в твердом литийпроводящем электролите для химического источника тока с литиевым



где $n = 0,43$, $m = 0,42$, $P = 0,15$ (содержание мономера в сополимере, мольн. доли), $X = 432-478$, $MM = 50-55$ тыс., при следующем соотношении компонентов (масс. %):

Сополимер винилбутилового эфира, бутилметакрилата и метакриловой кислоты	65,22-60,48
Перхлорат лития	13,05-19,35
Дибутилсебацат	21,73-20,17

Сополимер ВБМ, использующийся в качестве матрицы, являясь хорошим пленкообразователем и имея аморфные характеристики, формирует комплексы с солью лития, что приводит к повышению удельной проводимости. Граничные значения содержания сополимера в ПЭ обусловлены достижением определенной вязкости раствора, необходимой для нанесения полимерной композиции на подложку для образования пленки ПЭ определенной толщины (40-50 мкм).

Перхлорат лития, являясь ионогенной компонентой, обеспечивает за счет движения ионов Li^+ проводимость в ПЭ. При содержании LiClO_4 в композиции ниже 13,05 масс. % удельная проводимость ПЭ резко снижается. Введение LiClO_4 выше 19,35 масс. % приводит к кристаллизации соли в пленке ПЭ, что приводит к ухудшению физико-механических свойств пленки.

Дибутилсебацат (ДБС) вводится в ПЭ для пластификации полимерной матрицы.

В основу изобретения поставлена задача создания твердого литийпроводящего электролита, в котором за счет использования в качестве полимерной матрицы тройного сополимера винилбутилового эфира, бутилметакрилата и метакриловой кислоты (ВБМ) формулы:

5

15 анодом и твердотельным катодом, состоящим из полимерной матрицы, пластификатора и перхлората лития в качестве ионогенной добавки согласно изобретению в качестве полимерной матрицы используется сополимер винилбутилового эфира, бутилметакрилата и метакриловой кислоты общей формулы:

20

30 Граничные значения содержания ДБС в композиции для получения ПЭ (21,73-20,17 масс. %) обусловлены необходимостью придания пленкам ПЭ большей эластичности за счет снижения кристалличности сополимера. Содержание ДБС ниже 20,17 масс. % не оказывает воздействия на свойства пленки, введение ДБС выше 21,73 масс. % ведет к "выпотеванию" пластификатора на поверхности пленки после ее сушки.

35

Более высокая проводимость предлагаемого электролита обусловлена тем, что сополимер ВБМ, используемый в качестве матрицы, как все тройные сополимеры имеют нерегулярную молекулярную структуру с аморфными характеристиками. Ионная проводимость осуществляется через аморфные области полимера. Сополимер ВБМ не гигроскопичен и обладает хорошими пленкообразующими свойствами, его $T_{ст.} = 54^\circ\text{C}$ и $T_t = 78^\circ\text{C}$. Винилбутиловый эфир в сополимере может формировать комплексы с солями лития, такими как LiClO_4 , например, путем простого добавления.

40

45

50

Примеры конкретного выполнения.

Пр и м е р 1. 0,3 г (66,96 масс. %) сополимера винилбутилового эфира с бутилметакрилатом и метакриловой кислотой (ВБМ) растворяют в 3 мл этанола, затем туда же помещают 0,048 г (10,72 масс. %) перхлората лития и 0,1 г (22,32 масс. %) дибутилсебацата. С помощью магнитной мешалки раствор перемешивают в течение 12 часов.

55

Пленку полимерного электролита получают методом полива раствора на инертную подложку с последующим удалением этанола в вакууме при температуре 40°C в течение 10 часов. Проводимость полученного твердого литийпроводящего электролита, определенная по стандартным методикам, составляет $9,5 \cdot 10^{-7}$ См/см при 25°C.

Примеры 2-5. Приготовление раствора полимерного электролита, нанесение его на подложку, сушка пленок ПЭ и определение проводимости проводят аналогично примеру 1. Количества компонентов в ПЭ и значения удельной проводимости полученных литийпроводящих электролитов приведены в таблице.

Оптимальное количество перхлората лития в полимерном электролите составляет 13,05-19,35 масс.%. При содержании LiClO_4 ниже 13,05 массовых % удельная проводимость ПЭ резко снижается. При увеличении количества соли выше 19,35 масс. %

проводимость снижается незначительно, однако происходит кристаллизация соли в пленке ПЭ, что приводит к ухудшению ее физико-механических свойств. Дибутилсебацинат вводится в ПЭ для пластификации полимерной матрицы, придания ей большей эластичности.

Таким образом, из приведенных данных следует, что предлагаемый электролит обладает более высокими значениями удельной проводимости по сравнению с прототипом, что позволяет реализовать на его основе ХИТ с достаточно высокими плотностями разрядных токов.

В литературе, посвященной вопросам исследования твердых полимерных электролитов, не известно техническое решение с подобными признаками, что позволяет считать предполагаемое изобретение отвечающим критериям "существенное отличие" и "новизна".

№ п/п	Состав полимерного электролита							σ См/см
	Полимерная матрица			Перхлорат лития		Дибутылсебацанат		
	Шифр	в г	в масс. %	в г	в масс. %	в г	в масс. %	
1	ВБМ	0,3	66.95	0,043	10,72	0,1	22,32	$9,5 \cdot 10^{-7}$
2	—"	0,3	65.22	0,060	13,05	0,1	21,73	$2,5 \cdot 10^{-5}$
3	—"	0,3	63.16	0,075	15,79	0,1	21,05	$9,7 \cdot 10^{-6}$
4	—"	0,3	60.48	0,096	19,35	0,1	20,17	$3,5 \cdot 10^{-6}$
5	—"	0,3	54.54	0,150	27,28	0,1	18,18	$1,4 \cdot 10^{-6}$

Упорядник Л.Паскаль

Техред М.Моргентал

Коректор Н.Мілюкова

Замовлення 608

Тираж

Підписне

Державне патентне відомство України,
254655, ГСП, Київ-53, Львівська пл., 8

Виробничо-видавничий комбінат "Патент", м. Ужгород, вул.Гагаріна, 101

