



УКРАЇНА

(19) UA (11) 5447 (13) C1

(51) H 01 M 6/18, H 01 M 6/16

ДЕРЖАВНЕ
ПАТЕНТНЕ
ВІДОМСТВООПИС ДО ПАТЕНТУ
НА ВІНАХІД

(54) ТВЕРДИЙ ЛІТІЙПРОВІДНИЙ ЕЛЕКТРОЛІТ

1

(20) 94250601, 19.05.93

(21) 4946880/07

(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 США № 4303748,

кл. H 01 M 6/16, 1981 (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-
лайович, Сиромятніков Володимир Ге-
оргійович

Изобретение относится к полимерным электролитам и их использованию в химических источниках тока, а именно в ХИТ с литиевым анодом и твердотельным катодом.

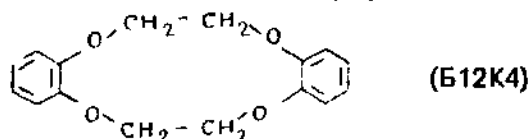
Известен твердый литийпроводящий электролит (ТВЭЛ) на основе тройного оксидного стекла состава $B_2O_3-Li_2O-Li_2SO_4$. Этот электролит имеет такие недостатки, как низкие проводимость и механическая прочность. Удельная проводимость такого электролита составляет $3 \cdot 10^{-7}$ См/см, а омические потери в таком электролите достигают $0,3 \text{ мВ} \cdot \text{мкА}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$ (1).

Более близким к заявляемому объекту является ТВЭЛ на основе полиоксиэтилена (ПОЭ) и солей лития (2). Однако, такие электролиты обладают достаточной для обеспечения устойчивой работы ХИТ удельной

2

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

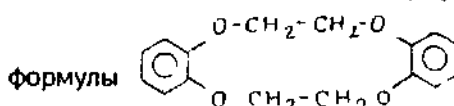
(57) Твердый литийпроводящий электролит на основе полиоксиэтилена и перхлората лития, отличающийся тем, что электролит дополнительно содержит соединение класса краунэфиров следующей формулы:

при следующем соотношении компонентов
(в мас. %):

полиоксиэтилен	66,67-76,93
перхлорат лития	13,33-15,38
краун-эфир (B12K4)	7,69-20,0

проводимостью только при температуре выше 70°C

В основу изобретения поставлена задача создания твердого литийпроводящего полимерного электролита, в котором введением соединения из класса краун-эфиров

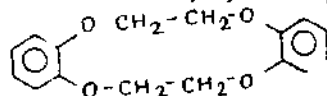


в полимерный электролит на основе полиоксиэтилена и перхлората лития обеспечивается повышение ионной проводимости при комнатной температуре, что ведет к улучшению эксплуатационных характеристик элементов (ХИТ) с полимерными электролитами

Поставленная задача решается тем, что в твердый литийпроводящий полимерный

(19) UA (11) 5447 (13) C1

электролит на основе полиоксиэтилена и перхлората лития согласно изобретения вводится дополнительно соединения из класса краун-эфиров формулы



при следующем соотношении компонентов (в масс. %):

Полиоксиэтилен	66,67–76,93
Перхлорат лития	13,33–15,38
Краун-эфир (Б12К4)	7,69–20,00

Граничные значения содержания полиоксиэтилена в ПЭ, выполняющего роль матрицы, обусловлены достижением определенной вязкости раствора, необходимой для нанесения полимерной композиции на подложку для образования пленки ПЭ определенной толщины (50–60 мкм).

Перхлорат лития является ионогенной компонентой, за счет движения ионов Li^+ обеспечивается ионная проводимость ПЭ. Оптимальное количество LiClO_4 в композиции составляет 13,33–15,38 масс. %. При содержании LiClO_4 ниже 13,33 масс. % ионная проводимость ПЭ снижается. При содержании соли выше 15,38 масс. % происходит ее кристаллизация в пленке ПЭ.

Краун-эфир вводится в ПЭ для связывания литиевой соли в комплексы с целью повышения ее ионизации. Оптимальное содержание краун-эфира в ПЭ составляет 7,69–20,00 масс. %. При его введении ниже 7,69 масс. % удельная проводимость ПЭ незначительно повышает проводимость исходного образца, т.е. не содержащего добавки краун-эфира. При увеличении содержания краун-эфира (Б12К4) выше 20,00 масс. % происходит резкое снижение ион-

ной проводимости ПЭ за счет кристаллизации его в пленке.

Примеры осуществления.

- Пример 1. Полимерный электролит состоит из твердого раствора перхлората лития в полиоксиэтилене с М.м. = 800 тыс. 0,6 г ПОЭ (83,33 масс. %) растворяют в 20 мл сухого ацетонитрила, затем туда же помещают 0,12 г (16,67 масс. %) перхлората лития. Раствор перемешивают в течение 10–12 часов. Полученный раствор выливают на инертную подложку. Растворитель выпаривают при 40°C в вакууме. Проводимость такого полимерного электролита, определенная по стандартной методике при $t^\circ = -20^\circ\text{C}$ составляет $2,6 \cdot 10^{-8}$ См/см.

- Примеры 2–6. Полимерный электролит состоит из твердого раствора перхлората лития в ПОЭ с М.м. = 800 тыс. и краун-эфира Б12К4. 0,6 г ПОЭ (80,65 масс. %) растворяют в 20 мл сухого ацетонитрила, затем туда же помещают 0,12 г (16,13 масс. %) перхлората лития и 0,024 г (3,22 масс. %) краун-эфира. Растворение компонентов, полив раствора на инертную подложку, сушка и определение удельной проводимости полученного ПЭ проводят аналогично примеру 1. Количества компонентов в полимерном электролите и значения удельной проводимости полученных литийпроводящих электролитов приведены в таблице.

- Таким образом, из таблицы следует, что предлагаемый твердый полимерный электролит обладает более высокими значениями удельной проводимости при комнатной температуре по сравнению с прототипом, что позволяет реализовать на его основе ХИТ с достаточно высокими плотностями разрядных токов.

№ п/п	Состав полимерного электролита						σ См/см
	Полимерная матрица ПОЭ (800 тыс)		Перхлорат лития		Краун-эфир (Б12К4)		
	в г	в масс. %	в г	в масс. %	в г	в масс. %	
1	0,6	83,33	0,12	16,67	-	-	2,6 10 ⁻⁸
2	0,6	80,65	0,12	16,13	0,024	3,22	3,0·10 ⁻⁷
3	0,6	76,93	0,12	15,38	0,060	7,69	7,6 10 ⁻⁶
4	0,6	71,42	0,12	14,29	0,120	14,29	9,8 10 ⁻⁶
5	0,6	66,67	0,12	13,33	0,180	20,00	1,0 10 ⁻⁵
6	0,6	62,50	0,12	12,50	0,240	25,00	1,5 10 ⁻⁷

Упорядник Л.Паскаль

Техред М.Моргентал

Коректор О.Густі

Замовлення 608

Тираж

Підписне

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

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

