(19) **UA** (11) **66 710** (13) **A**

(51)МПК [7] **H 01M 4/48, 4/60, C 08K 3/20, C 08G 75/00, C 07D 331/00**

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ УКРАИНЫ

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ДЕПАРТАМЕНТ ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

# (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ДЕКЛАРАЦИОННОМУ ПАТЕНТУ УКРАИНЫ

(21), (22) Заявка: 2003109175, 10.10.2003

(24) Дата начала действия патента: 17.05.2004

(46) Дата публикации: 15.05.2004

(72) Изобретатель:
**Бискулова Светлана Александровна, UA,**
**Посудиевский Олег Юльевич, UA,**
**Походенко Виталий Дмитриевич, UA**

(73) Патентовладелец:
**ИНСТИТУТ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМ. Л.В. ПИСАРЖЕВСКОГО НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК УКРАИНЫ, UA,**
**Бискулова Светлана Александровна, UA,**
**Посудиевский Олег Юльевич, UA,**
**Походенко Виталий Дмитриевич, UA**

## (54) МАТЕРИАЛ ДЛЯ КАТОДОВ ЛИТИЕВЫХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА И СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ МАТЕРИАЛА

(57) Реферат:

Предлагаемый материал для катодов литиевых источников тока содержит частицы оксида ванадия $V_2O_5$, размером 10 ... 15 нм, с добавкой полимера, активного при реакциях окисления и восстановления. В качестве указанного полимера используется поли(2,5-тиенилендисульфид).

Предлагаемый способ получения материала заключается в том, что смешивают раствор мономера тиофен-2,5-дитиола и смеси эфира и метанола, при соотношении между объемами компонентов смеси 4:1, с водным золем оксида ванадия. Указанный водный золь получают путем смешивания расплавленного кристаллического оксида ванадия с дистиллированной водой, с последующей выдержкой в течение семи суток, центрифугированием и фильтрацией для удаления нерастворенных частиц. Соотношение между молярными количествами мономера и оксида ванадия равно 2:1.

Официальный бюлетень "Промышленная собственность". Книга 1 "Изобретения, полезные модели, топографии интегральных микросхем", 2004, N 5, 15.05.2004. Государственный департамент интеллектуальной собственности Министерства образования и науки Украины.

UA 66710 A

UA 66710 A

(19) UA (11) 66 710 (13) A

(51) Int. Cl.[7] H 01M 4/48, 4/60, C 08K 3/20, C 08G 75/00, C 07D 331/00

MINISTRY OF EDUCATION AND SCIENCE OF UKRAINE

STATE DEPARTMENT OF INTELLECTUAL PROPERTY

# (12) DESCRIPTION OF DECLARATIVE PATENT OF UKRAINE FOR INVENTION

(21), (22) Application: 2003109175, 10.10.2003

(24) Effective date for property rights: 17.05.2004

(46) Publication date: 15.05.2004

(72) Inventor:
Biskulova Svitlana Oleksandrivna, UA,
Posudiievskyi Oleg Yuliiovych, UA,
Pokhodenko Vitalii Dmytrovych, UA

(73) Proprietor:
L.V. PYSARZHEVSKYI INSTITUTE OF PHYSICAL CHEMISTRY OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF UKRAINE, UA,
Biskulova Svitlana Oleksandrivna, UA,
Posudiievskyi Oleg Yuliiovych, UA,
Pokhodenko Vitalii Dmytrovych, UA

## (54) MATERIAL FOR CATHODES OF LITHIUM CURRENT SUPPLIES AND THE METHOD FOR PRODUCING THE MATERIAL

(57) Abstract:

The proposed material for cathodes of lithium current supplies contains particles of vanadium oxide, 10 ... 15 nm in dimension, with the addition of polymer that is active in oxidation and reduction reactions. As the said polymer, poly(2,5-tienilendisulfide) is used.

The proposed method for producing the material consists in mixing the solution of the tiophen-2,5-ditiole monomer and mix of ether and methanol, with a ratio 4:1 between the nix components, with the water zole of vanadium oxide. The said water zole is produced by mixing melted crystalline vanadium oxide with distilled water, with the following holding for seven days, centrifugation, and filtration for removing unsolved particles. The ratio between the molar contents of the monomer and vanadium oxide is 2:1.

Official bulletin "Industrial property". Book 1 "Inventions, utility models, topographies of integrated circuits", 2004, N 5, 15.05.2004. State Department of Intellectual Property of the Ministry of Education and Science of Ukraine.

UA 66710 A

UA 66710 A

(19) **UA** (11) **66 710** (13) **A**

(51)МПК [7] **H 01M 4/48, 4/60, C 08K 3/20, C 08G 75/00, C 07D 331/00**

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ

# (12) ОПИС ВИНАХОДУ ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ УКРАЇНИ

(21), (22) Дані стосовно заявки:
2003109175, 10.10.2003

(24) Дата набуття чинності: 17.05.2004

(46) Публікація відомостей про видачу патенту (деклараційного патенту): 15.05.2004

(72) Винахідник(и):
**Біскулова Світлана Олександрівна, UA,**
**Посудієвський Олег Юлійович, UA,**
**Походенко Віталій Дмитрович, UA**

(73) Власник(и):
**ІНСТИТУТ ФІЗИЧНОЇ ХІМІЇ ІМ. Л.В. ПИСАРЖЕВСЬКОГО НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ НАУК УКРАЇНИ, UA,**
**Біскулова Світлана Олександрівна, UA,**
**Посудієвський Олег Юлійович, UA,**
**Походенко Віталій Дмитрович, UA**

## (54) МАТЕРІАЛ ДЛЯ КАТОДА ЛІТІЄВИХ ДЖЕРЕЛ СТРУМУ ТА СПОСІБ ЙОГО ОДЕРЖАННЯ

(57) Реферат:

Матеріал для катодів літієвих джерел струму на основі нанорозмірного оксиду ванадію (частинки $V_2O_5$ розміром від 10 до 15 нм), у внутрішніх галереях якого розташований редокс-активний полімер полі(2,5-тієнілендисульфід).

Спосіб одержання матеріалу для катоду літієвих джерел струму шляхом перемішування розчину вихідного мономера тіофен-2,5-дитіолу в суміші ефір-метанол (4:1 за об'ємом) з 0,1-1,0% водним золем $V_2O_5$, що одержують шляхом виливання розтопленого кристалічного оксиду ванадію (V) в дистильовану воду з подальшою витримкою протягом 7 діб, центрифугуванням і відфільтровуванням від нерозчинних частинок, в мольному співвідношенні мономер: $V_2O_5$=2:1.

UA 66710 A

UA 66710 A

# Опис винаходу

Винахід відноситься до матеріалів для катода літієвих джерел струму, який може бути використаний, наприклад, для виготовлення катодів літієвих акумуляторів для електронних пристроїв різного призначення.

Відомо нанокомпозитний матеріал на основі нанорозмірного $V_2O_5$ та редокс-активного полімера полі(2,5-димеркапто-1,3,4-тіадиазола) (ПДМТ), якій одержують шляхом полімеризації вихідного мономера у внутрішніх галереях частинок $V_2O_5$ і використовують як катодний матеріал в літієвих джерелах струму.

Хімічний синтез такого нанокомпозитного матеріала, ПДМТ/$V_2O_5$, проводять таким чином. Ксерогель $V_2O_5 \cdot 1{,}8H_2O$ одержують з водного золю $V_2O_5$, приготованого розчиненням $V_2O_5$ (3г) у 10% перекису водню (300мл) при кімнатній температурі, який після старіння на протязі 3 діб висушують при температурі 100°С. До 0,17г (1,17ммоль) 2,5-димеркапто-1,3,4-тіадиазолу, розчиненого у 240мл метанолу, додають розчин 0,5г (2,34ммоль) ксерогелю $V_2O_5$ в 30мл води. Суміш перемішують при кімнатній температурі протягом 24 годин. Порошок ПДМТ/$V_2O_5$ коричневого кольору відфільтровують, промивають метанолом, вісушують при температурі 50°С у вакуумі. [Nam-Gyn Park, Kwang Sun Ryu, Yong Joon Park, Man Gu Kang, Dong-Kuk Kirn, Seong-Gu Kang, Kwang Man Kim, Soon-Ho Chang. Journal of Power Sources, 2002, Vol. 103, №2, p.273-279].

Нанокомпозитний матеріал ПДМТ/$V_2O_5$, що виготовлено таким чином, характеризується питомою розрядною ємністю 200мА·год/г, що обумовлено його хімічною структурою та умовами одержання. Однак, така величина питомої розрядної ємності є недостатньою для виготовлення високоефективних катодів для літієвих джерел струму.

Основою винаходу постала задача розробки матеріалу для катода літієвих джерел струму та спосіб його одержання, які забезпечують утворення хімічної структури, що характеризується покращеними заряд-розрядними характеристиками, шляхом введення нової компоненти в матеріал при застосуванні нових матеріалів, стадій одержання матеріалу і використанні іншої їх послідовності при приготуванні матеріалу, що забезпечує більшу величину питомої розрядної ємності.

Задача вирішується матеріалом для катода літієвих джерел струму на основі нанорозмірного $V_2O_5$ (розмір частинок від 10 до 15нм), у внутрішніх галереях якого розташований редокс-активний полімер полі(2,5-тієнилендисульфід) (ПТДС), при наступному співвідношенні компонентів, мас.%:

$V_2O_5$ 79,5;

ПТДС решта до 100.

Задача також вирішується способом одержання матеріалу для катода літієвих джерел струму шляхом перемішування вихідного мономеру тіофен-2,5-дитіолу (ТДТ) у суміші ефір-метанол з 0,1-1,0% водним золем $V_2O_5$, що одержують шляхом виливання розтопленого кристаличного оксиду ванадію (V) в дистильовану воду з подальшою витримкою протягом 7 діб, центрифугуванням і відфільтровуванням від нерозчинних частинок, при мольному співвідношенні мономер: $V_2O_5$=2:1.

Поєднання нового порядку етапів та додаткових прийомів виготовлення матеріалу з введенням в матеріал частинок $V_2O_5$ молекул ТДТ та утворення в результаті їх полімеризації нового редокс-активного полімеру ПТДС змінює структуру матеріалу настільки, що забезпечує значне збільшення питомої розрядної ємності.

Приклад виготовлення матеріалу для катоду літієвих джерел струму.

Водний золь $V_2O_5$ одержували шляхом виливання в хімічну склянку з дистильованою водою (1л) розтопленого порошку $V_2O_5$ (8г), витримували його 7 діб, після чого центрифугували і відфільтровували від нерозчинних частинок. До 52мл 0,6% водного золю $V_2O_5$ приливали розчин 130мг ТДТ в 50мл суміші ефіру з метанолом (4:1 за об'ємом) при постійному перемішуванні. Суміш витримували протягом 24 годин при кімнатній температурі. Утворений осад буро-зеленого кольору відфільтровували, промивали водою та ацетоном. Одержаний матеріал висушували на повітрі, очищали шляхом екстракції ацетонітрилом в апараті Сокслета, після чого висушували протягом 5 годин у вакуумі при температурі 80°С.

Параметри прикладу виготовлення матеріала для катода літієвих джерел струму зведено в таблицю 1.

Таблиця 1

| № зразка | Масові долі реагентів, що використовувались при одержанні матерала, мас. % | | Розмір частинок $V_2O_5$, НМ | Склад матеріала |
|---|---|---|---|---|
| | ТДТ | $V_2O_5$ | | |
| 1 | 29,4 | 70,6 | 10-15 | ПТДС $_{0,24}$/ $V_2O_5$* |
| - розраховано на мономерну ланку полімера. | | | | |

Вимірювання питомої розрядної ємності одержаного матеріалу ПТДС/$V_2O_5$ проводили в двоелектродній ячейці, яку збирали в сухому боксі під аргоном. Виміри проводили на потенціостаті ПИ-50-1 з програматором ПР-8. Для виготовлення катоду, до суміші одержаного матеріалу ПТДС/$V_2O_5$, ацетиленової сажі і полівініліденфторида, розчиненого в ацетоні, у співвідношенні 70:20:10мас.% додавали ще 1-2мл ацетону та ретельно розтирали в агатовій ступці, після чого висушували при температурі 60°С у вакуумі протягом 6 годин. Одержану масу напресовували на сталеву сітку площею 0,09см$^2$ під тиском 150кГ/см$^2$ і використовували в якості катоду. В якості аноду і електроду порівняння використовували металевий літій. Вимірювання проводили в електроліті складу 1М $LiClO_4$ в суміші етиленкарбонат-диетилкарбонат (50:50об.%) в гальваностатичному режимі в умовах:



UA 66710 A

Область зміни потенціалу - від 4,0 до 2,0 В відносно $Li/Li^+$;

Питома густина струму - 15мА/г.

В таблиці 2 наведені дані про питому розрядну ємність матеріалів для катодів літієвих джерел струму.

Таблиця 2

| № зразка | Тип матеріалу катода | Питома розрядна ємність, мАтод/г |
|---|---|---|
| 1 | ПДМТ/$V_2O_5$ (прототип) | 200 |
| 2 | ПТДС/$V_2O_5$ | 260 |

Наведені в таблиці дані показують, що матеріал, який заявляється, переважає відомий матеріал для катода літієвих джерел струму на основі редокс-активного полімера і $V_2O_5$, причому значне збільшення питомої розрядної ємності є результатом використання в якості компоненти матеріалу редокс-активного полімеру ПТДС.

## Формула винаходу

1. Матеріал для катода літієвих джерел струму на основі нанорозмірного $V_2O_5$ (розмір частинок від 10 до 15 нм), який **відрізняється** тим, що додатково містить новий редокс-активний полімер полі(2,5-тієнілендисульфід) при наступному співвідношенні компонентів, мас. %:

$V_2O_5$ 79,5;

полі(2,5-тієнілендисульфід) 20,5.

2. Спосіб одержання матеріалу для катода літієвих джерел струму, що полягає в полімеризації мономера тіофен-2,5-дитіолу у внутрішніх галереях наночастинок $V_2O_5$, який **відрізняється** тим, що вихідний мономер тіофен-2,5-дитіол розчиняють в суміші ефір-метанол (4:1 за об'ємом), який перемішують з 0,1-1,0% водним золем $V_2O_5$, що одержують шляхом виливання розтопленого кристалічного оксиду ванадію (V) в дистильовану воду з подальшою витримкою протягом 7 діб, центрифугуванням і відфільтровуванням від нерозчинних частинок, при мольному співвідношенні мономер: $V_2O_5$=2:1.

Офіційний бюлетень "Промислоава власність". Книга 1 "Винаходи, корисні моделі, топографії інтегральних мікросхем", 2004, N 5, 15.05.2004. Державний департамент інтелектуальної власності Міністерства освіти і науки України.

UA 66710 A

UA 66710 A