



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 12 01 81
(21) PV 238-81
(89) 969131, SU

(40) Zveřejněno 15 03 84
(45) Vydáno 01 04 85

(11) **231 353**
B1

(51) Int. Cl.¹
H 01 M 4/60

(75)
Autor vynálezu

POCHODĚNKO VITALIJ DMITRIJEVIČ,
KOŠEČKO VJAČESLAV GRIGORJEVIČ,
BARČUK VLADIMIR ILJIČ,
ISAGULOV KIM SEMJONVIČ, KIJEV (SU)

(54)

Elektrochemický zdroj proudu

Sekundární elektrochemický zdroj proudu, založený na oxidaci a redukci volných radikálů, je tvořen katodou, anodou a organickým rozpouštědlem, ve kterém je rozpouštěna anorganická sůl. Jako aktivní hmota anody se používají stabilní volné aniontové radikály organických sloučenin, jako katoda stabilní volné kationtové nebo různé elektroneutrální radikály. Aktivní hmoty katody a anody jsou rozpouštěny v organickém rozpouštědle, proud se odvádí kovovými nebo grafitovými elektrodami. Akumulátor má vysoké elektromotorické napětí (až 4,6 V), velký počet provozních cyklů a je schopen pracovat v širokém rozsahu záporných a kladných teplot. Zdroj nevyžaduje složitou technologii montáže, může být hermeticky uzavřen a ve vlhku není nebezpečí výbuchu.

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

Заявлено: 15.06.79

Заявка 2782879/24-07

МКИ² NOIM 4/60Авторы: В.Д.Походенко, В.Г.Кошечко,
В.И.Барчук, К.С.ИсагуловЗаявитель: Институт физической химии
им. Л.В.Писаржевского АН УССР

Название изобретения: ХИМИЧЕСКИЙ ИСТОЧНИК ТОКА

Изобретение относится к области химических источников тока, а именно - к источнику тока с органическим электролитом.

Известен химический источник тока, содержащий органический катод, растворенный в двуокиси серы, и литиевый анод (I).

Однако температурный режим работы этого источника весьма ограничен, поскольку температура кипения растворителя (SO_2) равна $-10^\circ C$ и такой элемент может работать лишь при низких температурах или при более высоких температурах под давлением. Такой температурный режим работы требует сложной технологии изготовления элемента и специальных условий его хранения, при этом во избежание взрыва элемента требуется установление в элементе дополнительного устройства. Далее, поскольку в известном варианте источника тока используется SO_2 , которая во многих химических реакциях выступает в качестве восстановителя, то это приводит к весьма ограниченному выбору катодов (окислителей), обладающих высоким окислительным потенциалом.

Кроме того, двуокись серы реагирует с металлическим литием, что уменьшает срок хранения источника тока.

Известен также источник тока, наиболее близкий к предлагаемому по технической сущности и достигаемому ре-

зультату, содержащий органический катод, растворенный в органическом электролите и литиевый анод (2).

Однако органические комплексы, используемые в этом источнике тока, плохо растворимы в органических электролитах. Э.д.с. такого источника тока 2,98-3,26 в. Этот источник тока не перезаряжаем.

Цель изобретения - повышение э.д.с. источника тока.

Для этого в предлагаемом источнике тока в качестве катода взят стабильный катион-радикал ароматического амина или гетероциклического соединения или стабильный электронейтральный радикал ароматического кислород- или азот-содержащего соединения.

В качестве катода можно использовать катион-радикал тритолиламина или феназина или электронейтральный радикал феноксила или дифенилтикрилгидразида.

Для обеспечения перезаряженности предлагаемого источника тока в качестве анода взят стабильный анион-радикал ароматического соединения, например нафталина, растворимый в органическом электролите.

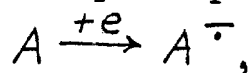
Кроме высоких окислительно-восстановительных свойств для эффективного использования в обратимых источниках тока свободные радикалы должны обладать достаточной стабильностью (то есть долгим временем жизни) по крайней мере в течение нескольких лет. Этим требованиям в качестве катодных материалов удовлетворяют: стабильные катион-радикалы ряда парафенилендиамина, трифениламина, феназина, фентиазина, тиантрена и другие; электронейтральные замещенные феноксильные, дифенилтикрилгидразильные, трифенилметильные, трифенилвердазильные, нитро-сильные и другие радикалы, а в качестве анодных материалов - стабильные анион-радикалы нафталина, антрацена, бензпирена, бензофенола и других ароматических углеводородов.

Источник тока разделен на катодное и анодное пространства полупроницаемой перегородкой, обладающей свойством свободно пропускать неорганические ионы электролита

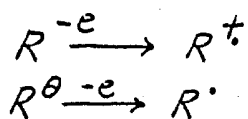
и полностью задерживать свободные радикалы. В катодном и анодном пространстве находится один и тот же электролит, состоящий из неорганического растворителя и диссоциированной в нем неорганической соли. В анодном пространстве растворен радикал-восстановитель, а в катодном радикал-окислитель. Токосъем осуществляется при помощи химически инертных к радикалу-восстановителю и к радикалу-окислителю металлических или графитовых электродов, погруженных в раствор катодного и анодного пространства. Токообразующей реакцией при работе такого элемента является окисление радикала-восстановителя ($A^{\cdot -}$) радикалом окислителем ($R^{\cdot +}$) или ($R^{\cdot 0}$).



где $A^{\cdot -}$ - анион-радикал, $R^{\cdot +}$ - катион-радикал, $R^{\cdot 0}$ - электронейтральный радикал. Заряд источника протекает по обратной реакции: в анодном пространстве происходит восстановление электронейтральной молекулы A



а в катодном - окисление электронейтральной молекулы R или аниона $R^{\cdot 0}$



Проведенные физико-химические исследования показали, что процесс разряда и заряда такого источника тока связан только лишь с переносом электрона, не вызывающего дальнейших необратимых химических превращений рабочих веществ, а образующиеся при этом частицы обладают исключительной стабильностью, причем регенерация частиц токообразующей реакции протекает количественно. В силу этого такой источник тока, основанный на окислительно-восстановительных превращениях свободных радикалов, способен выдерживать неограниченно большое число зарядно-разрядных циклов.

Поскольку в таком источнике тока компоненты (свободные радикалы) токообразующей реакции полностью растворены в электролите, то не требуется специальной технологии приготовления твердых электродов из окислителя или восстановителя, а процесс разряда-заряда не связан с электрохимическим формированием и электрокристаллизацией твердых электродов и, следовательно, не влияет на изменение площади и объема электродов.

В таблице приведены некоторые примеры конкретного выполнения обратимых источников тока, основанных на окислительно-восстановительных реакциях свободных радикалов.

Анод	Катод	Электролит	Э.д.с., В
анион-радикал нафталина	катион-радикал тритолиламина	ТГФ + LiCl	3,8-4,6
анион-радикал антрацена	катион-радикал тритолиламина	ТГФ + LiCl	3,6-4,1
анион-радикал бензантрацена	катион-радикал тритолиламина	ТГФ + ClO ₄	3,6-3,9
анион-радикал бензофенона	катион-радикал трибромтрифенил- амина	CH ₃ CN+LiCl	3,5-3,8
анион-радикал нафталина	феноксильный радикал	ТГФ + NaClO ₄	3,2-3,5
анион-радикал нафталина	дифенилпикрил- гидразильный радикал	ТГФ + NaClO ₄	3,3-3,6
анион-радикал нафталина	катион-радикал фенотиазина	ТГФ + LiCl	3,5-3,8
анион-радикал бензантрацена	катион-радикал тритолиламина	ТГФ + LiCl	3,4-3,7
трифенилферда- зильный радикал	катион-радикал триантрена	CH ₃ NO ₂ +LiClO ₄	2,6-2,8

Примечание: ТГФ - тетрагидрофуран

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Химический источник тока, содержащий органический катод, растворенный в органическом электролите, и анод, отличающийся тем, что, с целью повышения э.д.с., цикличности, в качестве катода взят стабильный катион-радикал ароматического амина или гетероциклического соединения, стабильный электронейтральный радикал ароматического кислород- или азотсодержащего соединения.

2. Химический источник тока по п.1, отличающийся тем, что в качестве катода взят катион-радикал тритолиламина.

3. Химический источник тока по п.1, отличающийся тем, что в качестве катода взят катион-радикал феназина.

4. Химический источник тока по п.1, отличающийся тем, что в качестве катода взят электронейтральный радикал феноксила.

5. Химический источник тока по п.1, отличающийся тем, что в качестве катода взят электронейтральный радикал дифенилпикрилгидразила.

6. Химический источник тока по п.1, отличающийся тем, что, с целью обеспечения перезаряжаемости, в качестве анода взят стабильный анион-радикал ароматического соединения, растворенный в органическом электролите.

7. Химический источник тока по п.п.1 и 6, отличающийся тем, что в качестве анода взят анион-радикал нафталина.

Источники информации, принятые во внимание при экспертизе:

1. Патент США № 3578500, I36-6, I971.

2. Патент США № 3804675, I36-I37, I974.

АННОТАЦИЯ

Разработан обратимый химический источник тока (аккумулятор), основанный на окислительно-восстановительных реакциях свободных радикалов, состоящий из катода, анода, органического растворителя, в котором растворена неорганическая соль. В качестве рабочего вещества анода используются стабильные свободные анион-радикалы органических соединений, а в качестве катода стабильные свободные катио- или электронейтральные радикалы различных классов. Рабочие вещества катода и анода растворены в органическом растворителе, токосъем осуществляется с металлических или графитовых электродов. Аккумулятор обладает высокой ЭДС (до 4,6 В), большой циклическостью и способен работать в широком интервале отрицательных и положительных температур. Источник не требует сложной технологии сборки, может быть изготовлен в герметическом варианте и не взрывоопасен при попадении влаги.

Předmět vynálezu .

1. Elektrochemický zdroj proudu, obsahující katodu, rozpuštěnou v organickém elektrolytu, a anodu vyznačující se tím, že s cílem zvýšit elektromotorické napětí je katodou stabilní kationtová radikál aromatického amínu nebo heterocyklické sloučeniny, stabilní elektroneutrální radikál aromatické kyslíkaté nebo dusíkaté sloučeniny.
2. Elektrochemický zdroj proudu podle bodu 1, vyznačující se tím, že katodou je kationtový radikál tritolilaminu.
3. Elektrochemický zdroj proudu podle bodu 1, vyznačující se tím, že katodou je kationtový radikál fenazinu.
4. Elektrochemický zdroj proudu podle bodu 1, vyznačující se tím, že katodou je elektroneutrální radikál fenoxylu.
5. Elektrochemický zdroj proudu podle bodu 1, vyznačující se tím, že katodou je elektroneutrální radikál difenylpikrylhydrazilu.
6. Elektrochemický zdroj proudu podle bodu 1, vyznačující se tím, že anoda je stabilní aniontový radikál sromatické sloučeniny, rozpuštěný v organickém elektrolytu.
7. Elektrochemický zdroj proudu podle bodů 1 a 6, vyznačující se tím, že anodou je aniontový radikál naftalenu.