



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
 ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2003111059/09, 17.04.2003

(24) Дата начала действия патента: 17.04.2003

(43) Дата публикации заявки: 20.11.2004

(45) Опубликовано: 10.03.2005 Бюл. № 7

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: RU 2161845 C1, 10.01.2001. US 4902588 A, 20.02.1990. US 4482616 A, 13.11.1984. EP 0130073 A2, 02.01.1985.

Адрес для переписки:

346410, Ростовская обл., г. Новочеркасск, ул.
 Маяковского, 32, Инженерная фирма "Орион
 ХИТ", М.С. Плешакову

(72) Автор(ы):

Плешаков М.С. (RU),
 Белоненко С.А. (RU),
 Ялюшев Н.И. (RU),
 Кундюцков Д.Н. (RU),
 Пичугина М.А. (RU),
 Федотов Д.Б. (RU)

(73) Патентообладатель(ли):

ООО Инженерная фирма "Орион ХИТ" (RU)

(54) СПОСОБ ПРИГОТОВЛЕНИЯ РАСТВОРА ЭЛЕКТРОЛИТА ДЛЯ Li/SO₂ АККУМУЛЯТОРА

(57) Реферат:

Изобретение относится к электротехнической промышленности и может быть использовано при изготовлении Li/SO₂ аккумулятора. Техническим результатом изобретения является повышение емкости аккумулятора. Согласно изобретению в известный раствор электролита LiAlCl₄·nSO₂ (n равно от 3 до 9) с добавкой молекулярного брома в

количестве 0,2-0,5% мас., дополнительно вводят 1-2 М раствор LiAlCl₄ в SOCl₂, предварительно насыщенный 5-25% мас. SO₂, при этом концентрация раствора LiAlCl₄ в SOCl₂ в электролите составляет 10-30% мас. Применение предлагаемого способа приготовления электролита позволяет повысить емкость аккумулятора от 1,5 до 1,8 раза. 1 табл.

RUSSIAN FEDERATION



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(19) **RU** (11) **2 248 071** (13) **C2**
(51) Int. Cl.⁷ **H 01 M 6/14, 10/40**

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: **2003111059/09, 17.04.2003**

(24) Effective date for property rights: **17.04.2003**

(43) Application published: **20.11.2004**

(45) Date of publication: **10.03.2005 Bull. 7**

Mail address:

**346410, Rostovskaja obl., g. Novocherkassk, ul.
Majakovskogo, 32, Inzhenernaja firma "Orion KhIT",
M.S. Pleshakovu**

(72) Inventor(s):

**Pleshakov M.S. (RU),
Belonenko S.A. (RU),
Jaljushev N.I. (RU),
Kundrjatskov D.N. (RU),
Pichugina M.A. (RU),
Fedotov D.B. (RU)**

(73) Proprietor(s):

ООО Инженерная фирма "Орион ХИТ" (RU)

(54) **METHOD FOR PREPARING ELECTROLYTE FOR Li/SO₂ STORAGE BATTERY**

(57) Abstract:

FIELD: electrical engineering.

SUBSTANCE: novelty is that added to electrolyte solution $\text{LiAlCl}_4 \cdot n\text{SO}_2$ ($n = 3$ to 9) doped with molecular bromine in the amount of 0.2 to 0.5 mass percent which is commonly used for Li/SO_2 accumulators is 1 - 2 M solution of LiAlCl_4 in

SOCl_2 pre-saturated with 5 - 25 mass percent of SO_2 ; concentration of solution LiAlCl_4 in SOCl_2 in electrolyte amounts to 10 - 30 mass percent. Proposed method for electrolyte preparation provides for enhancing storage battery capacity by 1.5 to 1.8 times.

EFFECT: enhanced battery capacity.

1 cl, 1 tbl

Изобретение относится к электротехнической промышленности и может быть использовано при изготовлении Li/SO₂ аккумулятора.

Известно изобретение (Электролитные добавки для улучшения регулирования напряжения аккумулятора системы литий - хлорид меди. Electrolyte additives to improve voltage regulation in the lithium-copper chloride rechargeable cell: Пат. 4902588 США, МКИ⁴ H 01 M 6/14 /Chang O.-K., Hall J.C., Phillips J., Silvester F.; Altus Corp. - № 202265; заявл. 6.6.88; опубл. 20.2.90; НКИ 429/50) на добавку в электролит аккумулятора системы литий - хлорид меди с электролитом, представляющим собой раствор тетрачлоралюмината лития в диоксиде серы. Положительный электрод содержит сажу с высокой удельной поверхностью и хлорид двухвалентной меди. Добавку в количестве 3-5% (от массы электролита) выбирают из группы веществ: ClL₂, Br₂, SO₂Cl₂ и SOCl₂. Добавка позволяет предотвратить реакцию 2CuCl₂=2CuCl+Cl₂, которая ухудшает характеристики аккумулятора.

Однако исследования показали, что количество вводимых веществ, защищенное данным патентом, не приводит к стабилизации напряжения при разряде во время длительного циклирования.

В качестве прототипа взят патент на способ изготовления раствора электролита для герметичных аккумуляторов системы Li/SO₂, заключающийся в насыщении газообразным SO₂ смеси сухих солей AlCl₃ и LiCl при температуре от 0 до 5° С и избыточном давлении от 1,5 до 5 атм до образования раствора LiAlCl₄·3SO₂ и введении молекулярного брома в количестве 0,2 до 0,5% мас. и дальнейшей выдержки этого раствора при комнатной температуре в течение 72-86 часов (RU патент № 2161845, кл. H 01 M, 10.08.1999 г).

Однако использование данного электролита во вторичных ХИТ с литиевым анодом и катодом из смеси сажи, медного порошка и связующего не дает возможности получать стабильные характеристики при циклировании.

Перед авторами стояла задача повышения удельных характеристик и увеличения ресурса аккумулятора путем повышения и стабилизации емкости при циклировании.

Эта задача решена тем, что в известном способе изготовления раствора электролита, заключающемся в насыщении газообразным SO₂ смеси сухих солей AlCl₃ и LiCl до образования раствора LiAlCl₄·nSO₂ (n равно от 3 до 9) и последующем введении молекулярного брома в количестве 0,2 до 0,5% мас., в электролит дополнительно вводят 1-2 М раствор LiAlCl₄ в SOCl₂, предварительно насыщенный 5-25% мас. SO₂, при этом концентрация раствора LiAlCl₄ в SOCl₂ в электролите составляет 10-30% мас.

Сущность изобретения заключается в том, что 1-2 М раствор LiAlCl₄ в SOCl₂ перед введением в электролит насыщается 5-25% мас. SO₂. При этом образуются ассоциаты типа Li(SOCl₂)(SO₂)⁺, которые при циклировании не образуют нерастворимых соединений на поверхности положительного электрода в случае электрода, содержащего сажу с высокой удельной поверхностью, и способствуют переходу, например, порошка меди в двухвалентный хлорид меди, если электрод содержит порошки металлов. Это приводит к повышению емкости и увеличению ресурса аккумулятора. Введение менее 10% мас. 1-2 М раствора LiAlCl₄ в SOCl₂ в исходный электролит не дает значительного прироста по емкости, а в случае использования в аккумуляторах, содержащих положительный электрод с порошком металла, не позволяет эффективно перевести его в твердый катодный деполяризатор, что соответственно приводит к нестабильности электрических характеристик при циклировании. Целесообразно добавлять в электролит не более 30% мас. добавки, так как это повышает коррозионную активность электролита.

Сущность предлагаемого изобретения подтверждается примерами осуществления способа приготовления электролита.

Для приготовления электролита использовали смесь подготовленных соответствующим образом солей AlCl₃ и LiCl, которую насыщали газообразным SO₂ при температуре от 0 до 5° С и избыточном давлении от 1,5 до 5 атм. Насыщение проводили до образования раствора LiAlCl₄·6SO₂. После получения раствора электролита, в него ввели молекулярный бром в количестве от 0,2 до 0,5% мас. Отдельно готовили добавку в электролит. В

SOCl_2 растворили смесь солей AlCl_3 и LiCl до образования 1-2 М раствора LiAlCl_4 в SOCl_2 . После этого полученный раствор насытили 5-25% мас. SO_2 и добавили в электролит, так чтобы концентрация раствора LiAlCl_4 в SOCl_2 в электролите составляла 10-30% мас.

Пример

5 Для испытаний было собрано 4 серии лабораторных образцов аккумуляторов типоразмера R6 (по 3 штуки в каждой серии) с литиевым и сажевым электродами, двухслойным сепаратором и электролитом $\text{LiAlCl}_4 \cdot 6\text{SO}_2$.

Испытания проводили на автоматическом зарядно-разрядном стенде. Плотность тока при заряде и разряде 1 мА/см².

10 Результаты испытаний макетов аккумуляторов в зависимости от количества добавки раствора LiAlCl_4 в SOCl_2 и степени насыщенности раствора SO_2 представлены в таблице.

Таблица							
№	Количество добавки, % мас.	Количество SO ₂ в составе добавки, % мас.	Q _{уд.} А. ч/м ³		Количество циклов	Заявляемый эффект	Примечание
			1 цикл	10 цикл			
1	2	3	4	5	6	7	8
1.1		5	390	375	50	Есть	Циклирование прекращали при снижении емкости до 50%
1.2	10	15	401	398	48	Есть	Циклирование прекращали при снижении емкости до 50%
1.3		25	395	388	53	Есть	Циклирование прекращали при снижении емкости до 50%
2.1		5	420	418	58	Есть	Оптимальный вариант
2.2	20	15	421	420	60	Есть	Оптимальный вариант
2.3		25	419	418	62	Есть	Оптимальный вариант
3.1		5	420	415	49	Есть	Циклирование прекращали при снижении емкости до 50%
3.2	30	15	425	413	50	Есть	Циклирование прекращали при снижении емкости до 50%
3.3		25	428	418	47	Есть	Циклирование прекращали при снижении емкости до 50%
4.1		-	230	179	13	Нет	Взрыв во время 13 заряда
4.2	Прототип	-	240	190	17	Нет	КЗ во время 17 заряда
4.3		-	219	182	14	Нет	Взрыв во время 14 заряда

Проведенные испытания показали, что предлагаемый способ изготовления электролита позволяет обеспечить более высокие удельные характеристики аккумуляторов.

35 Использование данного электролита позволяет значительно увеличить ресурс аккумуляторов.

Приведенные примеры изготовления электролитов в соответствии с признаками, изложенными в формуле изобретения, а также испытания аккумуляторов, залитых этими электролитами, подтверждают возможность практической реализации заявляемого изобретения с достижением указанного технического результата. На основании изложенного можно сделать заключение о соответствии заявляемого изобретения критерию "Промышленная применимость".

45 Таким образом, проведенный анализ уровня техники дает нам право утверждать, что заявляемая нами совокупность существенных признаков, изложенная в формуле изобретения, неизвестна, что отвечает одному из критериев - "Новизна".

Изучение технических решений с целью выявления существенных признаков нашего изобретения, совпадающих с признаками прототипа, показало, что заявленное нами изобретение не следует явно для специалиста в данной области из известного уровня техники. Считаем, что предлагаемое решение соответствует критерию "Изобретательский уровень".

Формула изобретения

Способ приготовления раствора электролита для Li/SO_2 аккумулятора, заключающийся в

насыщении газообразным SO_2 смеси солей AlCl_3 и LiCl до образования раствора $\text{LiAlCl}_4 \cdot n\text{SO}_2$ (n равно от 3 до 9) и последующем введении молекулярного брома в количестве 0,2÷ 0,5 мас.%, отличающийся тем, что в электролит дополнительно вводят 1 ÷ 2 М раствор LiAlCl_4 в SOCl_2 , предварительно насыщенный 5÷ 25 мас.% SO_2 , при этом концентрация раствора LiAlCl_4 в SOCl_2 в электролите составляет 10-30 мас.%.

10

15

20

25

30

35

40

45

50