

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

265 058

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁴
C 08 L 71/04

(21) PV 5624-BG.H
(22) Přihlášeno 25 07 86

(40) Zveřejněno 12 01 89
(45) Vydáno 15 01 90

(75)
Autor vynálezu

NOVÁK PETR Ing. CSc., PRAHA,
INGARÅS OLLE dr.,
BJÖRKLUND ROBERT dr., LINKÖPING (SE)

(54)

Polymerní kompozitní materiál s elektronovou
a iontovou vodivostí a způsob jeho výroby

(57) Řešení se týká polymerního kompozitního materiálu s elektronovou a iontovou vodivostí, vhodného zejména jako pozitivní elektroda primárních a sekundárních článků, obsahující iontově vodivý polymer a způsobu jeho výroby. Řešení spočívá v tom, že materiál je tvořen směsí /I/ iontově vodivého polymeru, sestávajícího z vodivé soli solvatované v polyethylenoxidu, přičemž na jeden mol soli připadá 2 až 40 monomerních jednotek polyethylenoxidu a /II/ homo- nebo kopolymeru pyrrolu nebo jeho derivátů o specifickém odporu menším než 10^0 . cm, způsobilého vratné redukčně-oxidační reakce, při níž na jeden vyměnitelný elektron připadá méně než 20 monomerních jednotek polypyrrolu nebo jeho derivátů a přičemž hmotnostní poměr /I/ : /II/ je 1 : 20 až 10 : 1. Podstatou způsobu výroby kompozitního materiálu je, že se smísí roztok /I/ a roztok /II/, směs se upraví do vhodné formy a zbaví rozpouštědla.

265 058

Vynález se týká polymerního kompozitního materiálu s elektronovou a iontovou vodivostí, vhodného jako pozitivní elektroda primárních a sekundárních článků a řeší problém skladby takového materiálu, v němž složka s iontovou vodivostí má funkci elektrolytu. Současně řeší způsob výroby materiálu.

V současné době nabývají na významu baterie založené na elektroaktivním a elektronicky vodivém polymeru, jako polyacetyleny, který tvoří jednu elektrodu ve spojení s protielektrodou, např. lithiovou v organickém elektrolytu a to poté, co byly zmírněny problémy se spojením protielektródy s kapalným organickým elektrolytem. Z FR 78 32977 je známo používat jako organického elektrolytu pevného polymerního elektrolytu, který je vytvářen jako tenký film z roztoku polymeru a soli v rozpouštědle, zpravidla organickém. Pevný organický elektrolyt lze též připravit smísením prášku elektroaktivního materiálu a elektrolytu o velikosti od 1 do 300 μm .

Předmětem vynálezu je polymerní kompozitní materiál s elektronovou a iontovou vodivostí vhodný jako pozitivní elektroda primárních a sekundárních článků obsahující iontově vodivý polymer a způsob výroby tohoto materiálu. Podstata polymerního kompozitního materiálu spočívá v tom, že je tvořen směsí /I/ iontově vodivého polymeru, sestávajícího z vodivé soli solvatované v polyethylenoxidu, přičemž na 1 mol soli připadá 2 až 40 monomerních jednotek polyethylenoxidu a /II/ homo-nebo kopolymeru pyrrolu nebo jeho derivátů o specifickém odporu menším než $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$, způsobilého vratné redukčně-oxidační reakce, při níž na jeden vyměnitelný elektron připadá méně než 20 monomerních jednotek polypyrrolu nebo jeho derivátů

a přičemž hmotnostní poměr /I/ : /II/ je 1 : 20 až 10 : 1. Částice /II/ jsou přitom menší než $1\ \mu\text{m}$. Podstata způsobu výroby polymerního kompozitního materiálu spočívá v tom, že se smísí roztok /I/ a roztok /II/, směs se upraví do vhodné formy a zbaví rozpouštědla. Přitom se v roztoku /I/ rozptýlí mono- nebo oligomery pyrrolu nebo jeho derivátů, které po přidavku oxidačního činidla zpolymerují na polymer /II/, polymerní kompozitní materiál se zbaví zbytku oxidačního činidla, upraví se do vhodné formy a zbaví rozpouštědla. Oxidačním činidlem jsou látky ze skupiny peroxidu vodíku, persíranů a/nebo železitých solí.

Tvar polymernímu kompozitnímu materiálu se udělí způsobem podle vynálezu, záležejícím ve smísení roztoku iontově vodivého polymeru s elektronově vodivým polymerem, připraveným v roztoku nebo mimo něj, upravení směsi do vhodné formy a odpaření rozpouštědla.

Polymerní kompozitní materiál podle vynálezu účinně řeší problém převodu iontů na rozhraní elektrod v bateriích. Tím umožňuje jednak zvýšit kapacitu baterie, ale především zvýšit schopnost jejího opakovatelného nabíjení.

Vynález je znázorněn příklady, které jej nijak neomezuji.

Příklad 1

Polyetylenoxid o molekulární hmotnosti byl rozpuštěn ve vodném roztoku chloristanu lithného, přičemž poměr mezi solí a polymerem byl 1 : 8 a byl smísen s roztokem polypyrrolu ve vodě. Poté byla směs nalita na rovinný povrch, rozpouštědlo odpařeno a film polymerního kompozitního materiálu sejmuto. Z polymerního materiálu byl ve spojení s lithiovou elektrodou a pevným elektrolytem vytvořen sekundární článek, který vydržel řadu set cyklů nabíjení a vybíjení.

Příklad 2

Ve vodě /50 ml/ bylo rozpuštěno 0,2 g polyetylenoxidu, přidán 1 g krystalického chloridu železitého $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a

0,2 ml pyrrolu, načež byl roztok míchán 6 hodin, čímž byl získán polymerní kompozitní materiál, který sestával z polyetylenoxidu, vyplněného polypyrrolem. Z polymerního kompozitního materiálu byl vyprán iont Fe^{3+} , následně vlit do formy, vysušen a vyjmut. Článek, jehož součástí byl polymerní materiál, vydržel několik set cyklů nabíjení a vybíjení.

Polymerní kompozitní materiál podle vynálezu je především určen pro výrobu kladných elektrod sekundárních článků, vhodných zejména pro mikroelektronické aplikace.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Polymerní kompozitní materiál s elektronovou a iontovou vodivostí vhodný jako pozitivní elektroda primárních a sekundárních článků obsahující iontově vodivý polymer, vyznačený tím, že je tvořen směsí /I/ iontově vodivého polymeru, sestávajícího z vodivé soli solvatované v polyethylenoxidu, přičemž na 1 mol soli připadá 2 až 40 monomerních jednotek polyethylenoxidu a /II/ homo- nebo kopolymeru pyrrolu nebo jeho derivátů o specifickém odporu menším než $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$, způsobilého vratné redukčně-oxidační reakce, při níž na jeden vyměnitelný elektron připadá méně než 20 monomerních jednotek polypyrrolu nebo jeho derivátů a přičemž hmotnostní poměr /I/ : /II/ je 1 : 20 až 10 : 1.
2. Polymerní kompozitní materiál podle bodu 1, vyznačený tím, že částice /II/ jsou menší než $1 \mu\text{m}$.
3. Způsob výroby polymerního kompozitního materiálu podle bodu 1, vyznačený tím, že se smísí roztok /I/ a roztok /II/, směs se upraví do vhodné formy a zbaví rozpouštědla.
4. Způsob výroby polymerního kompozitního materiálu podle bodu 1, vyznačený tím, že se v roztoku /I/ rozptýlí mono- nebo oligomery pyrrolu nebo jeho derivátů, které po přidavku oxidačního činidla zpolymerují na polymer /II/, polymerní kompozitní materiál se zbaví zbytku oxidačního činidla, upraví se do vhodné formy a zbaví rozpouštědla.
5. Způsob výroby polymerního kompozitního materiálu podle bodu 4, vyznačený tím, že oxidačním činidlem jsou látky ze skupiny peroxidu vodíku, persíranů a/nebo železitých solí.