

2001.04

P 05 000 83

700164SZE

KIVONAT

KÖZZÉTÉTELI
PÉLDÁNY

**Redox-aktív reverzibilis elektród és
új akkumulátorként való alkalmazása**

A jelen találmány szerinti redox-aktív reverzibilis elektród egy elektromos vezetőképességgel rendelkező hordozó anyagból és egy, az elektromos vezetőképességgel rendelkező hordozó anyag legalább egyik felületén kialakított redox-aktív filmből áll. A redox-aktív film egy redox-aktív kén vegyületet és egy π -elektron konjugált anyagú, p-típusú telítődési jellegzetességgű, elektromos vezetőképességgel rendelkező polimert tartalmaz.

A jelen találmány szerinti redox-aktív reverzibilis elektród a töltés-kisütés kezdeti szakaszától kezdve még szobahőmérsékleten is képes gyakorlatilag is használható nagyságú áram leadására.

Az a lítium akkumulátor és redox akkumulátor, amelyben a jelen találmány szerinti redox-aktív reverzibilis elektródot alkalmazzuk, mind alacsony, mind magas hőmérsékleten magas energiasűrűségű töltési-kisütési, valamint kondenzátor tulajdonságokat is mutat.

05.03.09.

Ady

Redox-aktív reverzibilis elektród és új akkumulátorként való alkalmazása

A találmány tárgya

A jelen találmány egy elektrokémiai eszközben, például egy akkumulátorban vagy egy kondenzátorban alkalmazható redox-aktív (oxidációs-redukációs aktivitással rendelkező) reverzibilis elektródra, még pontosabban egy elektromosan vezető hordozó anyagon kialakított, gyors elektron- és töltés-átvitelre képes redox-aktív filmet tartalmazó redox-aktív elektródra vonatkozik. A jelen találmány továbbá egy lítium akkumulátorra, egy pszeudo-kondenzátorra és egy pszeudo-akkumulátorra (amit redox akkumulátornak nevezünk) is vonatkozik, amelyekben a találmány szerinti redox-aktív elektródot alkalmazzuk.

A jelen találmány főleg egy olyan pozitív elektródra vonatkozik, amely a nagy energiasűrűséget igénylő mobil telefonok vagy elektromos autók energiaellátására használható lítium akkumulátorokban használható. A jelen találmány szerinti lítium akkumulátor és redox akkumulátor kondenzátor tulajdonságokkal is rendelkezhet.

A technika állása

A hagyományos lítium akkumulátorokban pozitív elektródként szervesetlen lítium fémoxidot, például lítium-kobalt-oxidot (LiCoO_2), lítium-nikkel-oxidot (LiNiO_2) vagy lítium-manganátot (LiMn_2O_4), és negatív elektródként egy szén-alapú anyagot alkalmaznak. Ismeretes, hogy ezen pozitív elektród anyagok el-

méleti energiasűrűség kapacitása 100-150 Ah/kg, míg a negatív elektród anyagoké háromszorosa vagy még többszöröse a pozitív elektród anyagokénak (370-800 Ah/kg a szén-alapú anyag esetében).

Így tehát egy nagy teljesítményű lítium akkumulátor létrehozásához égetően szükséges egy olyan új pozitív elektród anyag kifejlesztése, amelynek nagy az energiasűrűsége. Másrészről a lítium akkumulátorok biztonsági szintjének fokozása miatt is ráterelődött a figyelem a kén vegyületek pozitív elektród anyagként való alkalmazására a lítium-alapú fénoxidok helyett.

A kén vegyületek általában rendelkeznek oxidációs-redukciós aktivitással, és a magas energiasűrűség mellett nagy az energiatároló képességük is. Ez azért van így, mert a kén atom mint redox centrum oxidációs száma a -2 -től a $+6$ -ig terjedő értéket vehet fel, és ezért egy multi-elektron átviteli reakcióban nagy mértékű energiatárolás érhető el. Az elektron átviteli reakció azonban szobahőmérsékleten lassan megy végbe, és ezért általában nehezen valósítható meg egy kén vegyület pozitív elektródként való közvetlen alkalmazása.

Ennek a problémának a megoldására a jelen találmány egyik feltalálója, Oyama, a közelmúltban példaként ismertetett egy 2,5-dimerkapto-1,3,4-tiadiazol (DMcT) és polianilin tartalmú összetett pozitív elektród anyagot [N. Oyama et al., Nature 373: 598-600., (1995)]. Ez az összetett pozitív elektród anyag szobahőmérsékleten nagy elektron-átviteli sebességgel rendelkezik. Ez feltehetően azért van így, mert a polianilin mint vezetőképes polimer anyag felgyorsítja a szerves kén vegyület oxidációs-redukciós reakcióját.

Időközben a szokványos kondenzátorokat a következő három típusba sorolták:

- 1) az aktivált szénből készült polarizálható elektród és az elektrolit között képződő elektromos kettős réteget kihasználó típus;
- 2) egy elektromos vezetőképességgel rendelkező polimer p-típusú és n-típusú telítését alkalmazó típus és
- 3) egy fém-oxidot alkalmazó típus, amelyben a töltések az ionoknak az elektród felületén történő abszorpciója, valamint a fém elektród oxidációs-redukciós reakciója révén tárolódnak.

Ezek a kondenzátorok a lítium ion telepekkel szemben nagy pillanatnyi energia-leadásra képesek ugyan, de mind-egyiknek alacsony az energiasűrűsége (10-100 Wh/kg), és az energia-leadásuk nem eléggé hosszú időtartamú. Ezen felül kondenzátor cellánként alacsony a kimeneti feszültségük (1,0-2,5 V), és úgy viselkednek, hogy a kimeneti feszültségük a kisütött töltés mennyiségével arányosan csökken.

Egy új kondenzátor kifejlesztéséhez szükség van ezért egy olyan elektród anyagra, amelyik a lítium akkumulátorral egyenlően magas kapacitás sűrűséggel rendelkezik. Másrészt a lítium akkumulátor vonatkozásában is szükség van egy olyan elektród anyagra, amelyből viszonylag gyorsan nagy áram nyerhető ki.

Azt találtuk, hogy a szerves kén vegyületek rendelkeznek ugyan azzal a tulajdonsággal, hogy nagy az energiasűrűségük, de nem könnyű növelni a szerves kén-vegyületet és polianilint tartalmazó akkumulátor egységnyi tömegre vonatkoztatott elektromos áram termelő képességét. Ennek fő okai például a következők: A szerves kén-vegyületnek nincs vagy alacsony az elekt-

romos vezetőképesége, ezért nem használható elektródként, hacsak az összetett anyagból nem képezünk egy vékony, néhány μm vagy néhányszor tíz μm vastagságú filmet. A polianilin már relatíve magas feszültségen redukált formába kerül, és elveszíti a vezetőképeségét. Az oxidációs-redukációs reakciót bonyolítja, hogy protonok is szerepet játszanak benne. A kén vegyület azon képessége, hogy az oxidációs-redukációs reakció katalizátoraként szerepel, nagymértékben függ az elektrolit savasságától, vagyis a proton koncentrációtól, és ezért nehéz a reakció optimális körülményeinek kiválasztása.

Ennek megfelelően a jelen találmány egy pozitív elektród anyag, és főként egy lítium akkumulátor pozitív elektródjának előállítására vonatkozik, amely pozitív elektród hatékonyan képes felhasználni azt a magas energiasűrűséget, amellyel a kén vegyület eredendően rendelkezik, és ez által kiküszöböli a jelenleg alkalmazott technika hátrányait.

A jelen találmány továbbá egy olyan pozitív elektród előállítására is vonatkozik, amelyet egy nem-lítium redox akkumulátorhoz használhatunk, és amelyből relatíve gyorsan nagy áramot vezethetünk ki, ha egy nem-lítium anyagú negatív elektróddal kombinációban alkalmazzuk azt.

A jelen találmány még egy olyan redox eszköz előállítására is vonatkozik, amely egy ilyen elektródot alkalmaz.

A találmány ismertetése

Annak érdekében, hogy a kén vegyületet (szulfid vegyületet) a lítium akkumulátor pozitív elektródjához aktív anyagként használhassuk, szükséges, hogy egy π -konjugált, elektromos vezetőképeséssel rendelkező polimert egy kén vegyülettel együtt, vagy azzal összetételben alkalmazzunk, amely π -

konjugált, elektromos vezetőképességgel rendelkező polimer olyan oxidációs-redukciós reaktivitással rendelkezik, hogy a kén vegyület eredendően nagy energiasűrűségével képes áramot szállítani, továbbá széles feszültségtartományban magas az elektron-vezetőképessége, és magas az elektronátvitelt fokozó hatása a tiolcsoport és a szulfidcsoport oxidációs-redukciós reakciójában.

Az anyag, amelyet a kén vegyülettel együtt, vagy azzal összetételben alkalmazunk, egy π -konjugált, elektromos vezetőképességgel rendelkező polimer, elsősorban polipirrol és politiofén lehet. Előnyös, ha a polimer anyag széles feszültségtartományban, különösen magas feszültségen (például 4,0 V Li/Li^+ elektróddal szemben mérve), valamint az elektrolitot képező szerves oldószer jelenlétében is kémiaailag stabil. Előnyös továbbá, ha a polimer anyag széles hőmérséklet-tartományban, különösen magas hőmérsékleten is kémiaailag stabil.

Elektrolit kondenzátorhoz használható anyagként a JP 304011 számú szabadalmi bejelentés olyan stabil polimer anyagot ismertet, amelyben két elektron-donor oxigénatom kapcsolódik a tiofén gyűrűhöz. Pontosabban, egy olyan elektród, amelyet poli(3,4-etiléndioxitiofén)-ből, rövidítve: PEDOT-ből (amely 2,3-dihidroxitieno(3,4-b) (1,4)dioxin-5,7-diil polimerként is ismert) készült vékony filmmel vontak be, lapos és stabil választ mutat a töltőáramra a 2,0-4,9 V feszültségtartományban (Li/Li^+ elektróddal szemben mérve), 1,0 mólos LiClO_4 tartalmú acetonitril oldatban.

Ismeretes továbbá, hogy egy anionokat tartalmazó vékony polimer film 200 S/cm vagy ennél magasabb elektron-vezetőképességgel rendelkezik [C. Kvarnstrom et al., 44: 2739-2750., (1999)].

Ezeknek az anyagoknak azonban megvan az a hátrányuk, hogy nem lehet velük egy, a redox reakcióra alapozott határozott farados áram-választ kapni egy bizonyos konstans feszültségen. Más szavakkal a PEDOT kiváló tulajdonságokat mutat mint egy kondenzátor szilárd elektrolitja, de nem képes konstans kimenő feszültségen, folyamatosan olyan nagy áram leadására, mint egy akkumulátor. Ezen felül a politiofén származékok, mint például a PEDOT, olyan tulajdonsággal is rendelkeznek, hogy már relatíve alacsony feszültségen, például +2,6 V-on (Li/Li^+ elektróddal szemben mérve) megkezdődik a feltöltődésük anionokkal. Továbbá egy ilyen politiofénből készült vékony film esetében úgy tűnik, hogy ezen a feszültségen kontrollált oxidációs állapotában a legtöbb elektrokémiaailag aktív helye már redukált állapotban van. Ha egy ilyen vékony filmmel bevont elektródot szerves oldószer alapú elektrolitba merítünk, a nyitott körű egyensúlyi feszültsége 3,1 V (Li/Li^+ elektróddal szemben mérve). Ebben az esetben, mialatt az elektród oxidálódik, redukálja az elektrolitban lévő kis mennyiségű vízszennyezést. Más szavakkal ez a vékony film a teljesítményt erősen csökkentő tulajdonságokat mutat.

Amint azt korábban már ismertettük, egy olyan politiofén származék polimer, mint a PEDOT, a következő jellegzetességekkel és tulajdonságokkal rendelkezik. Például:

- a) széles feszültség- és hőmérséklet-tartományban kémiaailag stabil;
- b) magas elektron-vezetőképességgel rendelkezik;
- c) nem mutat világos farados oxidációs-redukációs választ;
- d) a p-típusú telítés már alacsony feszültségen elkezdődhet és
- e) erős oxidációs-redukációs katalitikus aktivitással rendelkezik.

Másrészről viszont egy kén vegyület rendelkezik oxidációs-redukációs aktivitással, farados áram-válasza nagy, és nagy sűrűségű energiatárolási kapacitással rendelkezik; elektron-átviteli reakciója azonban lassú, és az ebből az anyagból készített vékony film nem rendelkezik elektron vezetőképességgel. Sok olyan kén vegyület létezik azonban, amelyik redukált alakjában negatív töltésű, és ezért ezeknél könnyű a p-típusú telítés kivitelezése. Továbbá egyes kén vegyületek termodinamikai egyensúlyi oxidációs-redukációs feszültsége közel van a $3,0 \pm 0,5$ V értékhez (Li/Li^+ elektróddal szemben mérve), és lehetőség van arra, hogy az elektron-átviteli reakciót politiofénnel termodinamikailag előmozdíthassuk.

A jelen találmány e fentebb ismertetett felismeréseken alapul.

Következésképpen a jelen találmány egy redox-aktív reverzibilis elektród előállítására vonatkozik, amely elektród egy elektromos vezetőképességgel rendelkező hordozó anyagból és annak legalább az egyik felszínén képzett redox-aktív filmből áll, amely redox-aktív film egy kén vegyületet és egy π -elektron konjugált, p-típusú telítési jellegzetességű, elektromos vezetőképességgel rendelkező polimert tartalmaz.

A jelen találmány szerint a redox-aktív film előállítható úgy, hogy a π -elektron konjugált anyagú, elektromos vezetőképességgel rendelkező polimer kén vegyülettel történő telítésével létrehozunk egy összetett anyagot.

Másik lehetőségként a redox-aktív film elkészíthető az elektromos vezetőképességgel rendelkező polimer anyag és a kén vegyület összekeverésével, majd ezután ebben az elegyben elektromos vezetőképességgel rendelkező részecskék eloszlásával.

A jelen találmány továbbá egy lítium akkumulátorra vagy egy kvázi-akkumulátorra (redox akkumulátor) is vonatkozik, amely egy pozitív elektródból, egy lítium negatív elektródból és a pozitív és a negatív elektród között egy elektrolit rétegből áll, ahol a pozitív elektród a jelen találmány szerint előállított redox-aktív reverzibilis elektród.

A jelen találmány továbbá egy lítium eszközre is vonatkozik, amely egy pozitív elektródból, egy lítium negatív elektródból és a pozitív és a negatív elektród között lévő elektrolit rétegből áll, amelyben a pozitív elektród a jelen találmány szerinti redox-aktív reverzibilis elektród, és amely lítium eszköz kondenzátor tulajdonságokkal is rendelkezik a töltés során a ráadott feszültség és/vagy a lezárási feszültség ellenőrzése révén.

A jelen találmány szerinti lítium akkumulátorban és a nem-lítium redox akkumulátorban előnyös, ha a negatív elektród olyan anyagból készül, amely abszorbeál, illetve lead lítium ionokat, vagy olyan nem-lítium anyagból készül, amely képes abszorbeálni (n-típusú telítődés), illetve leadni alkil-ammónium kationokat, és amelyet a későbbiekben részletesen ismertetünk.

Az ábrák rövid ismertetése

1. ábra: a jelen találmány egyik megvalósítása szerinti redox-aktív reverzibilis elektród alapvető szerkezetének vázlatos keresztmetszeti nézete;
2. ábra: a jelen találmány egyik megvalósítása szerinti redox eszköz alapvető szerkezetének vázlatos keresztmetszeti nézete;

3A és 3B ábra: ciklikus voltammetriás görbék, amelyek bemutatják a későbbiekben részletesen ismertetett 1. példa szerint készített, elektrolitikusan polimerizált filmmel bevont elektród redox választ;

4A és 4B ábra: a későbbiekben részletesen ismertetett 2. példában mért ciklikus voltammetriás görbék, amelyek bemutatják a redox választ abban az esetben, amikor az elektrolit 2,5-dimerkapto-1,3,4-tiadiazolt (DMcT) tartalmaz;

5. ábra: a későbbiekben részletesen ismertetett 3. példában mért hidrodinamikus voltammetriás görbék, amelyek bemutatják a redox választ abban az esetben, amikor az elektrolit 2,5-dimerkapto-1,3,4-tiadiazolt (DMcT) tartalmaz;

6. ábra: a jelen találmány szerinti, politiofén (PEDOT) és DMcT-t kombinációban tartalmazó elektród töltési-kisütési jelleggörbéit bemutató kronopotenciogram görbék.

A találmány legelőnyösebb kivitelezése

A továbbiakban részleteiben ismertetjük a jelen találmányt.

A jelen találmány szerinti redox-aktív reverzibilis elektród egy elektromos vezetőképességgel rendelkező hordozó anyag felületén egy redox-aktív filmet tartalmaz. A jelen találmány szerinti redox-aktív film egy redox-aktív kén vegyületből és egy p-típusú telítődési jellegű, π -elektron konjugált rendszerből előállított, elektromos vezetőképességgel rendelkező polimer anyagból áll.

A jelen találmány szerinti p-típusú telítődési jellegű, π -elektron konjugált rendszerből előállított, elektromos vezetőképességgel rendelkező polimerek előnyösen politiofén vegyüle-

1 2

R¹ és R² jelentése egymástól függetlenül hidrogénatom vagy 1-4 szénatomos alkilcsoport; vagy egymással összekapcsolódva, kivánt esetben szubsztituált 1-4 szénatomos alkilén-, 1,2-ciklohexén- vagy o-xililén-csoportot alkotnak.

A (II) általános képletben a R^1 és R^2 jelentése azonos az (I) általános képletnél megadottakkal. Különösen előnyös (II) általános képlet szerinti tiofén vegyület a 3,4-etiléndioxitiofén (EDOT).

Az (I) általános képletben, amikor R^1 és R^2 általános képletű csoportok egymással összekapcsolódva 1-4 szénatomos alkilén csoportot alkotnak, az alkilén csoportot szubsztituálhatja például egy 1-14 szénatomos alkil-, fenil-, hidroximetilcsoport, $-\text{CH}_2\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{-TTF}$ képletű csoport (ahol és a bejelentés egészében a TTF egy tetratiafulvalén vegyületből származó egyértékű csoportot jelöl), $-\text{CH}_2\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_5\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-TTF}$, $-\text{CH}_2\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{-S-TTF}$, $-\text{CH}_2\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_5\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-S-TTF}$ vagy $-\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{-Na}^+$ képletű csoport. Még pontosabban a politiofén vegyület tartalmaz egy olyan polimer vegyületet, amely a következő (III) általános képlet szerinti ismétlődő egységekből áll.

A (III) általános képletben R^0 jelentése $-(CH_2)_2-$, $-CH_2CH(CH_3)-$, $-CH_2CH(C_6H_{13})-$, $-CH_2CH(C_{10}H_{21})-$, $-$

CH₂CH(C₁₄H₂₉)-, -CH₂CH(fenil)-, -(CH₂)₃-, -CH₂CH(CH₃)CH₂-, -(CH₂)₄-, o-xilén-, -CH₂CH(OH)-, -CH₂CH(CH₂O-(CH₂CH₂)₃-S-trimetiltiotetratiafulvalén)-, -CH₂CH(CH₂O-(CH₂CH₂O)₅-CH₂CH₂-S-trimetiltiotetratiafulvalén)- vagy -CH₂CH(CH₂O(CH₂)₃SO₃-Na⁺-képletű csoport. Ezeknek a polimer vegyületeknek a leírása, valamint az előállítási eljárása megtalálható a szakirodalomban [például: Synthetic Metals, 118: 105-109., (2001); Chem. Mater. 10: 896-902., (1998); Adv. Mater. 13: 1249-1252., (2001); Synthetic Metals 125: 441-444., (2002) és Macromolecules 29: 7629-7630., (1996)].

A jelen találmány szerinti π -elektron konjugált anyagú, elektromos vezetőképességgel rendelkező polimerként használhatók még azok a polimerek is, amelyek az alábbi vegyületek oxidációjából származnak:

(E)-1,2-bisz(2-(3,4-etiléndioxi)tienil)vinilén,
 1,4-bisz(2-(3,4-etiléndioxi)tienil)benzol,
 4,4'-bisz(2-(3,4-etiléndioxi)tienil)bifenil,
 2,5-bisz(2-(3,4-etiléndioxi)tienil)furán,
 2,5-bisz(2-(3,4-etiléndioxi)tienil)tiofén,
 2,2':5',2''-terc(2-(3,4-etiléndioxi)tiofén).

Ezeknek a polimer vegyületeknek a leírása, valamint előállítási eljárása megtalálható a szakirodalomban [például: Chem. Mater. 8: 882-889., (1996)].

A jelen találmány szerinti politiofén vegyületek általában előállíthatók vékony film vagy por alakban kémiai oxidálószer alkalmazásával kémiai oxidatív polimerizációs- vagy elektro-oxidatív polimerizációs eljárással. A kémiai oxidációs eljárást részletesen ismerteti az korábban már említett JP 3040113 számú szabadalmi bejelentés. Ennek megfelelően egy tiofén

vegyületet, például a (II) általános képlet szerinti dialkoxitiofént, és egy kémiai oxidálószer viszünk fel előnyösen oldat alakjában, egymás után vagy előnyösen egyidejűleg egy szénből készült vékony film vagy egy vékony fémlemez felületére, amit áram-kollektorként (elektromos vezetőképességgel rendelkező hordozó anyagként) használunk. Ezután az alkalmazott oxidálószer aktivitásától függően, ha szükséges, a bevonatot felhevítjük, hogy teljessé tegyük az oxidatív polimerizációt. Ily módon az anyagot vékony filmként közvetlenül az áram kollektor (az elektromos vezetőképességgel rendelkező hordozó anyag) felületén alakítjuk ki.

Amint azt fentebb már ismertettük, a pozitív elektród aktív anyagaként alkalmazott tiofén vegyületet a megfelelő monomerből vagy dimerből mint kiindulási anyagból, különféle oxidálószerekkel, kémiai oxidatív polimerizációs eljárással állíthatjuk elő. Ezt a kémiai oxidatív polimerizációt különösen előnyösen metilalkoholból és vízből álló oldószer-elegyben oldott kálium-permanganát vagy kálium-dikromát alkalmazásával hajthatjuk végre. Például a (II) általános képlet szerinti dialkoxitiofént, például a 3,4-etiléndioxitiofént (EDOT) feloldjuk víz-metilalkohol oldószer-elegyben, és az így kapott oldathoz cseppenként metilalkoholban oldott kálium-permanganátot (KMnO_4) adagolunk. A reakcióelegyet körülbelül 1 órán át alacsony (például 0°C -tól -5°C -ig terjedő) hőmérsékleten reagáltatjuk. Ezután perklórsavat adunk hozzá, és a reakcióelegyet tovább reagáltatjuk. Ezzel az eljárással sötétkék színű terméket kapunk. Az így kapott reakcióelegyet centrifugálással elkülönítjük. Ezután vizet adunk az elkülönített termékhez, és megismételjük a centrifugálást. Az elkülönítési eljárást addig ismételjük, amíg a felesleges mennyiségű savat el nem távolítottuk a reakció-

elegyből. Ezzel az eljárással sötétkék színű por alakjában megkapjuk a PEDOT vegyületet.

Egy másik eljárás szerint a tiofén vegyületet vanádium-pentoxid (V_2O_5) xerogél (VX) alkalmazásával vizes oldatban is polimerizálhatjuk, és így a polimert por alakjában kapjuk meg. Ebben az esetben a vanádium-pentoxid xerogél vizes oldatát és a (II) általános képlet szerinti tiofén vegyületet, például a dialkoxitiofént összekeverjük, és az így kapott oldatot addig keverjük, míg a tiofén vegyület a xerogél (VX) rétegei között polimerizálódik, majd a reakcióelegyet leszűrjük. Mivel a VX lúgos oldatban oldódik, a szűréssel kapott maradékhoz lúgos oldatot adunk, hogy a xerogélt (VX) feloldjuk, és így elkülöníthessük a politiofén vegyületet.

Az elektro-oxidatív polimerizációs eljárás esetén a (II) általános képlet szerinti (monomer) tiofén vegyületet, például a dialkoxitiofént feloldjuk egy olyan elektrolit oldatban, amely egy nitril oldószert, például acetonitrilt (AN), benzonitrilt, butironitrilt, vagy egy propilénkarbonát (PC) oldószert, valamint alap elektrolitként 0,1-1,0 mól lítium sót tartalmaz. Az így kapott oldatot használhatjuk polimerizáló oldatként. Munkaelektrodként egy szén elektród vagy vékony fémlemez elektród mint áram kollektor (elektromos vezetőképességgel rendelkező hordozó anyag), ellen-elektrodként egy platina huzal, referencia elektródként egy ezüst/ezüstion elektród vagy egy vékony lítium fémlemez alkalmazásával állandó feszültséget vagy folyamatosan változó feszültséget adunk a munkaelektrodra, hogy így a munkaelektrod felületén megindítsuk a polimerizációs reakciót, és így kialakítsunk egy vékony polimer filmet. Egy másik lehetőségként a kívánt polimert előállíthatjuk a fentebb már felsorolt szakirodalomban ismertetett megfelelő eljárásokkal is.

A jelen találmány szerinti redox-aktív kén vegyület lehet szervetlen vagy szerves kén vegyület. Ilyen kén vegyület lehet egy $(S)_x^{m-}$ képletű szén-diszulfid vegyület (ahol x értéke 1-8, m értéke 0-2) vagy egy $(SCS)_n$ képletű vegyület (ahol n értéke 1-10), vagy a 2-merkaptóetiléter, 2-merkaptóetilszulfid, 1,2-etándiol, tetratioetiléndiamin, N,N' -ditio- N,N' -dimetiletiléndiamin, tritiocianursav, 2,4-ditiopiridin, 4,5-diamino-2,6-dimetilmerkaptopiridin, N,N' -dimerkaptopiperazin, 2,5-dimerkaptó-1,3,4-tiadiazol (DMcT) stb. Ezen felül az (1)-(5) képlet szerinti vegyületek is használhatók ilyen kén vegyületként.

Ezek a kén vegyületek felhasználhatók változatlan formában vagy oligomer alakjukban is. Ezen felül ugyancsak alkalmazható kén vegyületként a dodecilbenzol-szulfonát vagy tozilát is. Abban az esetben, ha ezek közül a kén vegyületek közül a 2,5-dimerkaptó-1,3,4-tiadiazolt használjuk a redox-aktív reverzibilis elektród előállításához, és ezt alkalmazzuk a lítium akkumulátorban, különösen kiváló töltési-kisütési tulajdonságokat kaphatunk.

Az elektromos vezetőképességgel rendelkező hordozó anyag felületén a fentebb ismertetett eljárással előállított politiofén vegyület telíthető a kén vegyülettel, és így egy összetett anyag képződik, amely által létrejön egy redox aktivitással rendelkező reverzibilis, vékony film elektród. A kén vegyülettel történő telítés könnyen végrehajtható oly módon, hogy a politiofénnel bevont, elektromos vezetőképességgel rendelkező hordozó anyagot (elektródot) belemerítjük egy olyan elektrolit oldatba, amelyben feloldottuk a kén vegyületet, miközben megfelelő nagyságú állandó vagy folyamatosan változó feszültséget kapcsolunk erre az elektródra mint munkaelektródra. A kén ve-

gyülettel történő telítéssel kapott összetett film oxidációs-redukciós hullámot mutat a kén vegyület reverzibilis redox válaszáának megfelelően.

A jelen találmány szerinti redox-aktív vékony filmet a következő eljárással is elkészíthetjük. A kén vegyületet, különösen az (1)-(5) képletek szerinti kén vegyületet folyadék vagy por alakban összekeverjük a por alakú politiofén származékkal, és ezután megfelelő mennyiségű elektromos vezetőképességgel rendelkező finom részecskét és egy kötőanyagot keverünk az elegyhez. Az így kapott eleggyel bevonjuk az áram kollektor hordozó anyagot, majd nyomással rásajtoljuk azt. Az így készült elektród már a töltés-kisütés kezdeti fázisától kezdve képes gyakorlatilag is használható nagyságú, például $0,1-3,0 \text{ mA/cm}^2$ áramot vezetni még szobahőmérsékleten is.

A vezetőképességű finom részecskék elektron-vezetőképességgel rendelkező anyagból készülnek. Elektron-vezetőképességgel rendelkező anyagok a fémek, például a réz, vas, ezüst, nikkel, palládium, arany, platina, indium és a wolfrám, az elektron-vezetőképességgel rendelkező fém-oxidok, például az indium-oxid, vagy a cink-oxid, valamint a szén. Ezek a vezetőképességgel rendelkező finom részecskék előnyösen ezüstből, palládiumból, nikkelből, aranyból vagy rézből készülnek, és a különféle típusú vezetőképességgel rendelkező finom részecskék elegyét is használhatjuk. Előnyös, ha a vezetőképességgel rendelkező finom részecskék átlagos átmérője $0,2-100,0 \text{ nm}$, még előnyösebb, ha az átlagos átmérő $2,0-20,0 \text{ nm}$. A vezetőképességgel rendelkező ultra-finom részecskék átlagos átmérőjét lézer-Doppler típusú részecske-átmérő meghatározó eljárással mérhetjük meg. Előnyös, ha a redox-aktív vékony film

a vezetőképességgel rendelkező ultra-finom részecskéket 1-15 tömeg% mennyiségben tartalmazza.

A hordozó anyag (áram kollektor), amelyen a jelen találmány szerinti redox-aktív film elhelyezkedik, egy elektromos vezetőképességgel rendelkező hordozó anyag, amely legalább azon a felületén rendelkezik elektromos vezetőképességgel, amely a redox-aktív filmmel érintkezik. Ezt a hordozó anyagot előállíthatjuk elektromos vezetőképességgel rendelkező anyagokból, például fémekből, elektromos vezetőképességgel rendelkező fém-oxidokból vagy szénből, és előnyösen rézből, szénből, aranyból, alumíniumból vagy ezek ötvözetéből.

Egy másik lehetőség szerint az elektromos vezetőképességgel rendelkező hordozó anyag előállítható valamilyen más anyagból készült hordozó-test elektromos vezetőképességgel rendelkező anyaggal történő bevonásával is. Az elektromos vezetőképességgel rendelkező hordozó anyag lehet továbbá egyenlőtlen felszínű, vagy hálózathoz hasonló szerkezetű is.

A redox-aktív kén vegyület kívánt mennyisége mind a telítés, mind a keverés esetében, a π -elektron konjugált anyagú, elektromos vezetőképességgel rendelkező polimer és a redox-aktív kén vegyület össztömegének 30-80 tömeg %-át teheti ki.

Az olyan összetett anyagból előállított redox-aktív vékony filmben, amelyet a π -elektron konjugált, elektromos vezetőképességgel rendelkező polimer politiofén származékának redox-aktív kén vegyülettel történő telítésével állítottunk elő, gyors elektron-átviteli reakció érhető el magán a redox-aktív vékony filmen belül is, és a redox-aktív vékony film és az áram kollektor közötti határfelületnél is, a szulfid vegyület redox reakciójára gyakorolt, az elektron-átvitelt előmozdító hatás révén. Ez a gyors elektron-átviteli reakció a filmben az elektron-

vezetőképesség fokozódása, a tiolcsoport oxidációs reakciója által a ditioéter kötés (-S-S-) kialakulási reakcióját, valamint a ditioéter kötés redukzív disszociációs reakcióját fokozó hatás és a reakciófelület (a kollektor felülete) megnövekedése révén jön létre. A kollektor felületének megnövekedése előmozdítja a látszólagos elektron-átviteli reakciót (elektród reakció) közel az elektród határfelületéhez.

A jelen találmány szerinti redox-aktív vékony film vastagsága előnyösen 10-120 μm . Az elektromos vezetőképességgel rendelkező hordozó anyag vastagsága előnyösen 1-40 μm . Abban az esetben, ha a kén vegyület vagy az elektromos vezetőképességgel rendelkező polimer por formájú, a részecskék átmérője mindkét porra vonatkozóan előnyösen kisebb, mint a redox-aktív vékony film vastagsága.

Előnyös, ha a jelen találmány szerinti redox-aktív reverzibilis elektródot elsősorban egy lítium akkumulátor pozitív elektródjaként használjuk. A lítium akkumulátor egy pozitív elektródból, egy negatív lítium elektródból és közöttük egy elektrolit rétegből áll. A jelen találmány szerinti lítium akkumulátorban a pozitív elektród a jelen találmány szerinti redox-aktív reverzibilis elektród. A negatív lítium elektródot előállíthatjuk egy lítium alapú fémes anyagból, például a fém lítiumból, vagy egy lítium ötvözetből (például Li/Al ötvözet), vagy egy lítiummal rétegzett szén-alapú anyagból. Előnyös, ha a lítium-alapú fémes anyag vékony lemez, hogy a telep súlyát csökkentsük. A lítium-alapú negatív elektród előnyösen 5-200 μm vastagságú. Meg kell jegyeznünk, hogy a lítium-alapú negatív elektródhoz egy elektromos vezetőképességgel rendelkező hordozó anyag (vastagsága előnyösen 1-40 μm) csatlakozik, amely áram kollektorként szolgál. A pozitív és a negatív elektród között elhelyezkedő elektro-

lit réteg egy elektrolitot tartalmazó polimer gélből áll (polimer gél elektrolit). A fentebb ismertetett polimer elektrolit lítium sókat tartalmazhat elektrolitként, például $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_8\text{Li}$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{CLi}$, LiBF_4 , LiPF_6 és LiClO_4 sót. Előnyös, ha az oldószer, amelyben ezeket az elektrolitokat feloldjuk, nem-vizes oldószer.

Ilyen nem-vizes oldószer lehet egyenes láncú karbonát, ciklusos karbonát, ciklusos észter, nitril, sav-anhidrid, amid, foszfát vagy amin vegyület. Speciális példa a nem-vizes oldószerekre a propilén-karbonát, dimetoxietán, γ -butiro-lakton, N-metil-2-pirrolidinon, N,N'-dimetil-acetamid, propilén-karbonát és a dimetoxietán elegye, valamint a szulfolán és a tetrahidrofurán elegye.

Előnyös, ha polimer gélként akrilonitril és metil-akrilát vagy metakrilát kopolimert alkalmazunk. A polimer gél elektrolitot előállíthatjuk oly módon, hogy a polimert belemártjuk az elektrolit oldatba, vagy úgy, hogy a polimer szerkezeti összetevőjét (monomer/vegyület) az elektrolit oldat jelenlétében polimerizáljuk.

Egy másik megoldásként egy új, poliolefin alapú gél is megfelelően alkalmazható, amelyet a jelen feltalálók egyike (Oyama és mások) javasolt [Oyama et al.; JP 320319 számú szabadalmi bejelentés]. Az a polimer, amelyik ezt a poliolefin alapú gélt alkotja egy olyan nem-keresztződéses polimer, amelyben egy polietilén-oxid oligomert tartalmazó vegyület, például a polietilén-glikol, van hozzákapcsolva a polietilénhez a polietilén egy móljára számított körülbelül 10 % mennyiségben. Ennek a polimernek teljesen különböző tulajdonságai vannak, mint a kapcsolódó részeket nem tartalmazó polietilénnek. Nagy mennyiségű szerves elektrolitot abszorbeál gél formájában, és

képes ezt az abszorbeált oldatot magában tartani. Következésképpen a polimer elektrolit oldatba mártásával előállíthatjuk a gél elektrolitot.

A jelen találmány szerinti redox-aktív reverzibilis elektród nemcsak egy lítium akkumulátor pozitív elektródjaként használható, hanem egy nem-lítium telep (redox akkumulátor) pozitív elektródjaként is, amely egy elektromos vezetőképességgel rendelkező polimerből vagy szénből, például egy aktivált szén-alapú anyagból előállított negatív elektródot tartalmaz, amely reverzibilisen telíthető nem-lítium ionokkal, amely adalék el is távolítható. Az ilyen redox akkumulátor tartalmaz egy pozitív elektródot, egy nem-lítium negatív elektródot és a kettő között egy elektrolit réteget. A nem-lítium elektród szén-alapú anyagból áll, amely reverzibilisen telíthető (vagy az adalék el is távolítható) alkil-ammónium ionokkal. Negatív elektródként előnyösen használható a poliacén, politiofén-származékok, nagy tisztaságú aktivált szén és a szén nanocső, amely egyenletesen telíthető n-típusú adalékanyaggal.

Előnyös, ha a negatív elektród anyagának vastagsága 5-200 μm , és általában kialakítható egy elektromos vezetőképességgel rendelkező hordozó anyagon (amely előnyösen 1-40 μm vastag), például egy vékony nikkel- vagy réz-lemezen, amely áram kollektorként szolgál. A pozitív és a negatív elektród között elhelyezkedő elektrolit réteg előnyösen egy elektrolit oldatot tartalmazó polimer gélből készül (polimer gél elektrolit). A polimer elektrolitban lévő elektrolitot BF_4 sókból, PF_6 sókból, quaterner alkil-ammóniumból, például tetraetil-ammónium-tetrafluorborátból vagy trimetil-ammónium-tetrafluorborátból, dodecil-benzolszulfonátból vagy a tozilát sóiból állíthatjuk elő. Előnyös, ha az oldószer, amelyben ezeket az elektrolitokat fel-

oldjuk, egy nem-vizes oldószer. Nem-vizes oldószerként használhatunk nitril-, karbonát vegyületeket és hasonlókat, valamint ezek elegyeit, amelyeket a lítium akkumulátorhoz ismertettünk. A lítium akkumulátorral kapcsolatban fentebb már említett anyagokat mind használhatjuk polimer gél elektrolitként.

Az 1. ábra egy keresztmetszeti nézet, amely vázlatosan bemutatja a jelen találmány egy megvalósítása szerinti redox-aktív reverzibilis elektród alapvető szerkezetét.

Az 1. ábrán a „10” jelzésű redox-aktív reverzibilis elektród tartalmazza a „11” jelzésű, elektromos vezetőképességgel rendelkező hordozó anyagot. A jelen találmány szerinti, „12” jelzésű redox-aktív vékony film a „11” jelzésű, elektromos vezetőképességgel rendelkező hordozó anyag legalább egyik felületén helyezkedik el. A „11” jelzésű, elektromos vezetőképességgel rendelkező hordozó anyag olyan, amilyennek azt fentebb részletesen ismertettük, és lehet például egy négyszögletes vagy körlap alakú vékony, lapos lemez, amely két ellentétes fő felülettel rendelkezik. A „12” jelzésű redox-aktív vékony film olyan, amilyennek azt fentebb részletesen ismertettük. Általában a „11” jelzésű, elektromos vezetőképességgel rendelkező hordozó anyag legalább egyik fő felületén kialakítható a „12” jelzésű redox-aktív vékony film.

A 2. ábra egy keresztmetszeti nézet, amely vázlatosan bemutatja a jelen találmány egy megvalósítása szerinti redox eszköz, mint például egy lítium akkumulátor vagy egy redox akkumulátor, alapvető szerkezetét.

A 2. ábrán bemutatott redox eszköz tartalmaz egy „10” jelzésű pozitív elektródot, amely egy, az 1. ábrán bemutatott redox-aktív reverzibilis elektród, és egy „21” jelzésű, a „10” jel-

zésű pozitív elektróddal szemben, attól bizonyos távolságban elhelyezkedő negatív elektródot. A „10” jelzésű pozitív elektród és a „21” jelzésű negatív elektród között helyezkedik el a „30” jelzésű elektrolit réteg. A „10” jelzésű pozitív elektród úgy helyezkedik el, hogy a „12” jelzésű redox-aktív vékony film kapcsolatba kerüljön a „30” jelzésű elektrolit réteggel. A „22” jelzésű áram kollektor, például egy vékony nikkel-lemez vagy réz-lemez, a negatív elektródon helyezkedik el. A „22” jelzésű áram kollektor olyan, amilyennek fentebb részletesen ismertettük.

Abban az esetben, ha a 2. ábrán bemutatott redox eszköz egy lítium-alapú redox eszköz, például egy lítium akkumulátor, akkor a „21” jelzésű negatív elektród egy, fentebb már ismertett, lítium-alapú negatív elektród.

Abban az esetben, ha a 2. ábrán bemutatott redox eszköz egy nem-lítium alapú redox eszköz, például egy redox akkumulátor, akkor a „21” jelzésű negatív elektród egy, fentebb már ismertett, nem-lítium alapú negatív elektród.

Amint azt fentebb már ismertettük, a jelen találmány szerinti redox eszköz az akkumulátorra jellemző tulajdonságokon kívül kondenzátor tulajdonságokkal is rendelkezik azáltal, hogy töltés közben ellenőrzi a ráadott feszültséget és/vagy a levágási feszültséget.

Jelen találmányt a továbbiakban példákon keresztül ismertetjük; a találmány azonban nem korlátozódik ezekre a példákra.

Először ismertetjük egy PEDOT, vagyis politiofén bevonatú elektród elektrolitikus polimerizációs eljárással történő elkészítésének példáit, valamint az elektródok redox válaszának jellegzetességeit.

Ezt követően ciklusos voltammetriával bemutatjuk, hogy a PEDOT vékony film elektród elektronátvitelt előmozdító hatással rendelkezik a redox reakció során, azaz egy szerves kén vegyület, különösen a DMcT esetében mind az oxidációs reakcióra, mind a redukciós reakcióra hatással van.

Konvekciós voltammetriával bemutatjuk továbbá, hogy lényegében reverzibilis (10^{-4} cm/s vagy magasabb reakciósebségű) heterogén elektron-átviteli reakció történik a PEDOT vékony film felszíne és a DMcT molekulák között.

Végül bemutatjuk, hogy a PEDOT és a DMcT által képzett összetett vékony film a lítium akkumulátor új pozitív elektród anyagának tulajdonságaival rendelkezik.

Bemutatjuk továbbá azt is, hogy a jelen találmány szerinti pozitív elektród anyag képes olyan kondenzátor tulajdonságú működésre, mint a PEDOT.

Bemutatjuk ezen felül még azt is, hogy a jelen találmány szerinti pozitív elektród anyag, ha kombináljuk a nem-lítium negatív elektróddal, a redox akkumulátor pozitív elektród anyagának tulajdonságait mutatja.

1. példa

Elektrolitikus polimerizáció céljára acetonitril (AN) oldatot készítettünk, amely alap elektrolitként 0,1 mól lítium-perklorátot (LiClO_4), valamint 20 mmól EDOT monomert tartalmazott a (II) általános képlet szerinti tiofén vegyületek közül.

A PEDOT vegyülettel bevont elektródot a következő módon készítettük el. Három-elektródos típusú mérőcella alkalmazásával, amely egy 3 mm átmérőjű, üvegszerű szén-korong munkaelektródból, egy platina huzalból készült tekercs ellen-elektródból és egy ezüst/ezüst ion referencia elektródból állt,

elektrolitikus oxidatív polimerizációt hajtottunk végre a fentebb ismertetett, elektrolitikus polimerizációra szolgáló oldatban, és így előállítottuk a PEDOT vegyülettel bevont elektródot. Az ezüst ion elektród előállításához feloldottunk 0,5 mól ezüst-perklorátot az alkalmazott oldószerben (AN), és egy, a kereskedelemben beszerezhető tartályt használtunk az alkalmazott oldószerrel mint belső oldattal. Az üvegszerű szén-korong elektródot használat előtt polírtimfölddel, tiszta vízzel nedvesített polírvásznnon políroztuk, majd tiszta vízzel és acetonnal lemostuk, és megszáritottuk. Az elektrokémiai kísérletet potenciosztát és X-Y regisztráló alkalmazásával hajtottuk végre.

A 3A és a 3B ábrán ciklikus voltammetriás görbéket láthatunk, ahol a 3A ábra a PEDOT elektrolitikus polimerizációjának ciklikus voltammetriás görbéit mutatja be (ezután ezeket CV rövidítéssel jelöljük). Láthatjuk, hogy az első feszültségváltoztatás során +0,8 V-hoz közeli feszültségnél (Ag/Ag^+ elektróddal szemben mérve) az oxidációs áram növekedése figyelhető meg, ami azt jelzi, hogy az EDOT monomer oxidálódott az üvegszerű szén-elektrodon. Láthatjuk továbbá, hogy a feszültségváltoztatás megismétlésekor széles feszültségtartományban tapasztalható áram-növekedés, ami azt mutatja, hogy az oxidatív polimerizációval egy vékony PEDOT film képződött. A polimerizáció alatt az elektromos töltés mennyiségét 9 mC értékre állítottuk be. A fenti módon készített PEDOT vékony film elektródot 0,1 mól LiClO_4 tartalmú AN oldatba merítettük, és megvizsgáltuk a CV válaszát. A 3B ábrán bemutatjuk a vékony PEDOT film AN oldószerben mért CV görbéit. A -0,6 V-tól +0,8 V-ig terjedő feszültségváltozás tartományban, nagy és egyenletes töltési áramot figyelhetünk meg, ami azt jelzi, hogy a vékony film magas

elektron vezetőképességgel rendelkezett ebben a feszültségtartományban.

2. példa

A szerves kén vegyület tipikus példaként a 2,5-dimerkapto-1,3,4-tiadiazolt (DMcT) választottuk. Az elektrolit oldat előállításához 1,0 mól LiClO_4 tartalmú AN oldatban feloldottunk 1,0 mól lítium-tetrafluorborátot (LiBF_4), hozzáadtunk 1,0 mól LiClO_4 tartalmú N-metil-2-pirrolidinon oldatot és egy olyan oldatot, amelyet úgy állítottunk elő, hogy 1:1 tömegarányban összekevertünk 5 mmól DMcT tartalmú propilén-karbonátot (PC) és 5 mmól DMcT tartalmú etilén-karbonátot. Ezt követően a fentebb ismertetett eljárással előállított elektrolit oldat alkalmazásával az 1. példában ismertetettek szerint előállítottunk egy PEDOT filmmel bevont, üvegszerű szén elektródot mint munkaelektrodát. Ezután elvégeztük a CV méréseket.

A 4A és a 4B ábrákon a DMcT CV görbéit láthatjuk, amelyeket úgy mértünk, hogy bevonatlan, illetve PEDOT-tal bevont elektródokat használtunk AN elektrolit oldatban. A méréseket úgy végeztük el, hogy közben változtattuk a feszültségváltozás tartományát. A 4A és a 4B ábrán bemutatjuk a -0,6 V-tól +0,8 V-ig terjedő feszültségváltozással kapott CV görbéket. Abban az esetben, amikor a PEDOT-tal bevont elektródot használtuk (4B ábra), két új, a reverzibilis oxidációs-redukciós választ jelző hullámot figyeltünk meg -0,30 V feszültségnél (a feszültség átlagos értéke, amely jelzi az oxidációs csúcs-áramot és a feszültség, amely jelzi a redukciós csúcs-áramot) és +0,4 V feszültségnél. Ha az alkalmazott feszültséget a pozitív oldalon 3 percen át +0,8-1,2 V értéken tartottuk, akkor a -0,3 V feszült-

ségen észlelt új hullám jelentősen megnövekedett. Úgy véljük, hogy a 4B ábrán bemutatott, a $-0,3$ V feszültség közelében észlelt áram válasz megnövekedése a DMcT és az elektród közelében keletkezett polimer oxidációja következtében jött létre. Attól függően, hogy mennyi ideig tartottuk fenn az alkalmazott feszültséget, és milyen nagy volt ez a feszültség, a válasz nagysága változott, ami azt sugallja, hogy a vékony PEDOT film vastagságához viszonyítva létezik egy optimális feszültségérték, egy optimális tartási idő és egy optimális oldott DMcT koncentráció, amelynél az áram válasz növekedése maximális értékű.

Ezzel szemben a 4A ábra a DMcT azon CV válaszait mutatja be, amelyeket PEDOT bevonat nélküli elektród alkalmazásával mértünk. A $-0,30$ V feszültséghez közeli értéken nem észlelhető a reverzibilis oxidációs-redukciós válaszon alapuló hullám. Továbbá még akkor sem észleltünk a fentebb ismertetett nagyságúhoz hasonló reverzibilis hullám választ a $-0,30$ V feszültségnél, ha 3 percen át $+0,8$ V pozitív feszültséget alkalmaztunk a mérés előtt. Ezeknek a megfigyeléseknek az eredményei azt jelzik, hogy $-0,3$ V közelében a DMcT, ami egy anion, adalékanyagként behatolt a vékony PEDOT filmbe, ahol bekonzentrálódott, és rögzült. A PEDOT film $-0,30$ V közelében előmozdítja a DMcT oxidációs reakcióját. Ezen felül a vékony film lényegében közel a $-0,30$ V feszültséghez a keletkezett oxidációs termék redukált formába való reakcióját is előmozdítja. Más szavakkal $-0,3$ V feszültség közelében a vékony PEDOT film jelenléte előmozdítja a DMcT oxidációs-redukciós reakcióját, és reverzibilis farados áram választ hoz létre. Ezért tehát a DMcT energia-átalakító anyagként használható.

Az elektrolit oldat készítéséhez ebben a példában alkalmazott $1,0$ mól LiClO_4 tartalmú AN oldat helyett más, $1,0$ mól

LiClO_4 tartalmú nitril vegyületeket, például benzo-nitril és butiro-nitril oldatokat is használtunk ugyanezen kísérletek végrehajtása során. A vékony PEDOT filmnek a DMcT redox válaszára gyakorolt előmozdító hatását mindegyik oldószerben megfigyeltük. Nevezetesen a kapott aktivitás a butiro-nitril alkalmazása esetén azonos szinten volt, mint az AN alkalmazása esetében. Így tehát abban az esetben is, ha nem acetonitrilt, hanem más oldószert alkalmazunk, megfigyelhető volt, hogy a vékony PEDOT film előmozdítja a DMcT redox választ.

3. példa

A méréshez használt oldat készítésekor annyi DMcT vegyületet adtunk a 0,1 mól LiClO_4 tartalmú NMP vegyülethez, hogy 2 mmólos DMcT oldatot kapjunk. A hidrodinamikus voltammetriás mérésekhez munkaelektrodként 3 mm átmérőjű, üvegszerű szén-korong elektródot használtunk. A 2. példában alkalmazott eljárással PEDOT-tal bevont elektródot állítottunk elő. A mérések kivitelezéséhez ellen-elektrodként platina huzalból készült tekercset, referencia elektródként ezüst-ion elektródot használtunk. Az 5. ábrán bemutatjuk a DMcT monomerből dimerré történő átalakulásának oxidációja során mért áram-feszültség görbéket, amelyeket 400 fordulat/perces fordulatszámnál kaptunk a vékony PEDOT filmmel bevont, illetve a bevonat nélküli elektróddal. Az 5A ábrán a bevonat nélküli elektród alkalmazásával kapott áram-feszültség görbét láthatjuk. A fordulatszám növelésével növekedett a határoló áram is. Ezen felül a fordulatszám növelése a félhullám potenciált a pozitív elektród oldalra csúsztatta el. Az 5B ábrán a PEDOT-tal bevont elektród alkalmazásával kapott áram-feszültség görbét

láthatjuk. Az 5A görbéhez hasonlóan a fordulatszám növelésével ez esetben is növekedett a határoló áram. A fő különbség az 5A és 5B voltammetriás görbék között az, hogy a kapott félhullám potenciál értéke, amely a DMcT oxidációs reakcióján alapul, a bevonat nélküli elektróddal +0,05 V nagyságú, míg a vékony PEDOT film elektróddal -0,30 V nagyságú volt, ami azt mutatja, hogy a feszültség körülbelül 0,35 V-tal eltolódott a pozitív oldalra. Más szavakkal, láthatjuk, hogy a vékony PEDOT film jelentős mértékben előmozdította a DMcT oxidációs reakcióját.

Ezen kívül készítettünk egy logaritmikus diagramot is, amelyen az áram-feszültség görbéből kiszámított $\log[i/(i_{lim}-i)]$ értékeket a feszültség függvényében ábrázoltuk, ahol i_{lim} a hidrodinamikus voltammetriás görbe határoló áramának értékét, az „i” pedig az „E” feszültségen folyó áram értékét jelöli. A diagram eredményei szerint a PEDOT-tal bevont elektróddal kapott voltammetriás görbe log diagramjának meredeksége 58 mV értékű, és lényegében azonos értékeket kaptunk akkor is, ha az elektród fordulatszámát változtattuk.

Az eredmények alapján azt találtuk, hogy -0,30 V feszültségen az oxidációs reakció standard heterogén elektron-átviteli reakciójának (standard elektród reakció) sebességi konstansa nagyobb, mint 10^{-4} cm/s, és az elektród reakció reverzibilis reakció rendszernek tekinthető.

4. példa

A 2. példában fentebb ismertetett eljárással összetett film elektródot készítettünk, amelyben a 4B ábrán bemutatott tulajdonságokkal rendelkező PEDOT filmet a DMcT oxidált alakjával

telítettük. Annak érdekében, hogy megvizsgáljuk az így készített elektród energiatároló képességének alapvető tulajdonságait, ezt az elektródot bemerítettük vagy DMcT-t és alap elektrolitként 0,1 mól LiClO_4 -ot is tartalmazó AN elektrolit oldatba, vagy csak a LiClO_4 alap elektrolitot tartalmazó AN elektrolit oldatba, és kronopotenciometriás eljárással megvizsgáltuk egy ugyanolyan három-elektródos mérőcellában, mint amit a 2. példában alkalmaztunk (6. ábra). A töltést konstans áramú eljárással 1 mA/cm^2 árammal végeztük 3 percen át [a 6. ábrán az (A) szakasz]. Itt levágási feszültségként $+1,3 \text{ V}$ -ot állítottunk be. A kisütést $0,2 \text{ mA/cm}^2$ - $1,0 \text{ mA/cm}^2$ konstans áramsűrűséggel végeztük el. A továbbiakban az (a) görbét ismertetjük, amelyet $0,5 \text{ mA/cm}^2$ kisütő áram esetén kaptunk. A kimenő feszültség a $+0,45 \text{ V}$ feszültségtől kezdve először lényegében lineárisan csökkent [ezt nevezzük (B) szakasznak]. Ezt követően, a közel $-0,30 \text{ V}$ -tól $-0,35 \text{ V}$ -ig terjedő tartományban [(C) szakasz] a görbe lapossá vált, és rendkívül lassan csökkent. A $-0,35 \text{ V}$ -hoz viszonyított negatív oldalon a kimenő feszültség ismét lineárisan csökkent [(D) szakasz]. Ezután a $-1,0 \text{ V}$ -os feszültséghez viszonyítva ugyancsak a negatív oldalon, a kimenő feszültség hirtelen leesett. A (B) szakaszban a PEDOT filmből eredő nem-farados kisütési áram egy kondenzátorra jellemző. A (C) szakaszban farados kisütési áramot kaptunk, amely olyan jellegzetességeket mutatott, amelyek a DMcT által okozott redox reakción alapulnak. A (D) szakaszban ismét egy nem-farados áramot kaptunk, amely hasonlónak bizonyult a (B) szakaszban észlelthez.

Összegezve bebizonyítottuk, hogy a jelen találmány szerint előállított elektród anyag mind kondenzátor, mind akkumulátor jellegzetességekkel (farados jellegzetességek) rendelkezik

azáltal, hogy a töltés alatt ellenőrzi a levágási feszültséget, és változtatja a DMcT telítődési sebességét a PEDOT filmbe. Azt találtuk továbbá, hogy a mutatott jellegzetességek aránya ellenőrizhető. A (b) görbe egy töltési-kisütési görbét mutat be, amelyet 25 °C hőmérsékleten, 1,0 mA/cm² konstans áramú kisütés során kaptunk. Az (a) görbéhez hasonlóan itt is lapos kimenő feszültség-görbét kaptunk. A töltési-kisütési hatékonyság lényegében 100 % volt.

Ezek az eredmények megerősítik azt, hogy a találmány szerint előállított, a találmány szerinti összetett elektród egy magas energiasűrűségű és nagy teljesítményű elektród tulajdonságaival rendelkezik.

5. példa

2.000 m²/g specifikus felszínű aktivált szén-rostokat vitünk fel egy vékony alumínium lemezre 250 g/m² vastagságban, és ezt használtuk a jelen találmány szerinti összetett anyag elektród hordozójaként. A 2. példa szerinti eljárással egy vékony PEDOT/DMcT összetett filmet állítottunk elő az elektród hordozó anyag aktivált szén-rost rétegén, és így egy pozitív elektródot kaptunk. Ezután egy 200 µm vastagságú poliakrilonitril elektrolit gél filmet (a teljes tömeghez viszonyítva 75 tömeg % mennyiségű 1,0 mólos LiPF₆-tal és 1:1 arányú PC+EC eleggyel impregnálva) állítottunk elő egy 3x3 cm méretű, négyzet alakú, 100 µm vastagságú lítium fémlemezen. Ezután erre ráhelyeztünk egy, a jelen találmány szerinti pozitív elektródot, hogy így kialakítsunk egy elem-szerkezetet. A szerkezet mindkét oldalára 2 mm vastag üveglemezeket helyeztünk, amelyek vékony nikkel lemezeket tartalmaztak az elektromos

összeköttetés céljára. Az üveglemezeket kapcsokkal rögzítettük, és így kialakítottuk az értékeléshez szükséges mérőcellát. Megjegyezzük, hogy a mérőcellát kesztyűs manipulátorban, argon atmoszférában szereltük össze. Mérőeszközként egy Keisoku Giken Co. Ltd. által gyártott, BS-2500 típusú készüléket használtunk.

A fentebb ismertetett eljárással előállított mérőcellával 20 °C hőmérsékleten elvégeztünk egy töltési-kisütési vizsgálatot. Ebben a vizsgálatban a töltést konstans árammal 2,0 mA/4 cm² áramsűrűséggel végeztük el, a levágási feszültséget 4,5 V-ra állítottuk be, a kisütést 2,0 mA/4 cm² áramsűrűséggel végeztük el, a levágási feszültséget 2,7 V-ra állítottuk be. Az eredmények egy reverzibilis telep jellegzetességeit mutatták, amely magas (2,8-4,0 V) működési feszültségen magas (90 % vagy nagyobb) Coulomb hatékonyságot mutatott.

Azt találtuk továbbá, hogy a cella egy lítium akkumulátor jellegzetességeivel is rendelkezik, amelynek a kimenő feszültsége 3,3 V-on lapos, és ezért a jelen találmány szerinti pozitív elektród anyag kiválóan használható egy nagy teljesítményű lítium akkumulátor elektród anyagaként.

Az eredmények azt is mutatták továbbá, hogy a cella még 20 vagy többszörös töltés-kisütés után is 90 % vagy nagyobb arányban megtartotta az eredeti tulajdonságait.

6. példa

Az EDOT monomer acetonitril oldatban végbemenő elektrolitikus oxidációjának eredményeiből láthatjuk, hogy az EDOT monomer oxidatív polimerizálható olyan relatíve erős oxidáló-

szer alkalmazásával, amelynek 1,2 V vagy annál magasabb az oxidációs-redukciós feszültsége (hidrogén referencia elektródhoz viszonyítva). Ilyen oxidálószer például a kálium-permanganát vagy a kálium-dikromát. Egyedül ezekkel az oxidálószerekkel történő oxidáció esetén azonban csak egy alacsony vezetőképességű és alacsony redox-aktivitású polimert kaphatunk. Azt találtuk, hogy abban az esetben, ha az EDOT oxidatív polimerizációs reakciója alacsony hőmérsékleten történik, akkor a polimerizációs reakció nagyobb mértékben szabályozható.

Először feloldottunk 0,3 g EDOT vegyületet 100 ml víz-metilalkohol elegyből álló oldószerben (térfogat arány 155:15). Ehhez az oldathoz cseppenként hozzáadtunk 15 ml metilalkoholban oldott, 0,17 N koncentrációjú kálium-permanganát oldatot, és a reakcióelegyet 0 °C-tól -5 °C-ig terjedő hőmérsékleten egy órán át reagáltattuk. Ezután cseppenként 0,4 ml, kereskedelmi forgalomban kapható, koncentrált (60 térfogat %-os) perklórsavat adtunk a reakcióelegyhez, és erőteljes keverés közben 0 °C-tól -5 °C-ig terjedő hőmérsékleten egy órán át reagáltattuk. Eredményképpen sötétkék színű, lebegő, szilárd halmazállapotú anyag keletkezett az oldatban. Ezt a szilárd halmazállapotú anyagot tartalmazó oldatot átöntöttük egy centrifuga csőbe, és centrifugálással szétválasztottuk az oldószert és a szilárd halmazállapotú anyagot. Ezután a felülúszót kiöntöttük. A szilárd halmazállapotú anyaghoz 50 ml tiszta vizet adtunk, és egy ultrahangos tisztítóberendezéssel ultrahang sugárral diszpergáltuk az anyagot. Ezt követően hatszor megismételtük a fentebb ismertetett szeparációs eljárást. A negyedik szeparációtól kezdve a felülúszó pH értéke már semleges volt. Ezzel az eljárással EDOT polimert kaptunk. Az EDOT polimer mennyisége körülbelül 0,2 g, a kitermelés 60 % volt. Az EDOT polimert

60 °C hőmérsékleten, vákuumban, egy éjszán át szárítottuk, majd felhasználtuk a következő vizsgálatban. A fent részletezett kémiai eljárással előállított EDOT polimer infravörös abszorpciós spektrumát megmértük, és azt találtuk, hogy ugyanolyan abszorpciós csúccsal rendelkezik, mint az elektrolitikus polimerizációs eljárással előállított polimer. Ebből arra következtettünk, hogy ezek az EDOT polimerek alapvetően azonos kémiai szerkezetűek.

A fenti eljárással előállított EDOT polimert N-metil-2-pirrolidinon oldószerbe tettük, és az elegyet alaposan összekevertük, hogy a polimer feloldódjék, és így elkészítettünk egy bevonó oldatot. Ezt követően ebből a bevonó oldatból 1-10 μ l mennyiséget felvittünk egy 3 mm átmérőjű, üvegszerű szénkorom elektród felszínére, megszáritottuk, és így előállítottunk egy EDOT polimer filmmel bevont elektródot.

Az így kapott, vizsgálatra szánt elektród elektrokémiai tulajdonságait három-elektrodos mérőcella alkalmazásával, ciklikus voltammetriás eljárással (ezután CV-ként rövidítjük) vizsgáltuk. A vizsgálatban ellen-elektrodként platina huzalból készített tekercset, referencia elektrodként ezüst/ezüst ion referencia elektródot használtunk. Az ezüst/ezüst ion referencia elektródban belső referencia oldatként 0,05 mól ezüst-perklorát tartalmú acetonitril oldatot használtunk.

A CV méréseket alap elektrolitként 0,1 mól NaClO_4 -ot tartalmazó acetonitril oldatban végeztük. A mérési eredményekből látható, hogy az elektród lényegében azonos tulajdonságokkal rendelkezik, mint az 1. példában használt elektród, amelyben a méréseket egy elektrolitikus polimerizációval készült PEDOT elektróddal végeztük. A kapott áram-feszültség válasz görbe nagy és lapos töltési-kisütési áramot mutatott a -0,8 V-tól +0,6

V-ig terjedő tartományban megismételt lineáris feszültségváltoztatás során, amelynek fő összetevője a kondenzátor össze-
tevő volt. Ebből a tényből arra következtettünk, hogy a vékony
EDOT polimer film ebben a feszültségtartományban magas
elektron vezetőképességgel rendelkezik.

Ezt követően a 2. példához hasonló módon DMcT-vel is
megvizsgáltuk a redox választ. A CV mérésekkel végzett vizs-
gálat eredményei szerint az elektród lényegében hasonló vá-
laszt mutatott, mint a 2. példában használt elektród. Az első és
a második hullám nagyságának aránya, azonban különbözött a
2. példában észlelttől, és olyan tendenciát mutatott, miszerint
az első hullám nagyobb volt ebben a példában, ahol kémiai oxi-
dálószerrel alkalmaztunk. Úgy véljük, hogy ez az EDOT polimer
szerkezete miatt történt. A fentebb ismertetett vizsgálat ered-
ményeiből azonban arra következtethetünk, hogy a kémiai oxi-
dálószerrel szintetizált EDOT polimer lényegében azonos elekt-
rokémiai aktivitással rendelkezik, mint az elektrolitikus polime-
rizációs eljárással szintetizált EDOT polimer.

7. példa

Mivel a V_2O_5 xerogél olyan réteges szerkezetű anyag,
amelyben megfelelő méretű a rétegek egymás közötti távolsága,
lehetőség van arra, hogy a rétegek közé monomereket juttas-
sunk be. Ezen felül a V_2O_5 oxidációs-redukációs potenciálja ma-
gas, és ezért erős oxidációs képességgel rendelkezik. Ezen
okokból arra gondoltunk, hogy lehetséges volna egy szerkezeti-
leg nagyon rendezett polimert előállítani, ha oxidatív polimeri-
zációval elő lehetne állítani a V_2O_5 xerogél rétegei közé bejut-
tatott EDOT monomert. Erre a feltételezésre alapozva próba-

képpen végrehajtottuk az alább ismertetett eljárást, amely során bebizonyosodott, hogy a PEDOT polimert elő lehet így állítani. Meg kell itt jegyeznünk, hogy ez a polimer elektromos vezetőképesseggel és redox aktivitással rendelkezik.

Először feloldottunk 6 g metavanádiumsav-nátrium só (NaVO₃) 500 ml desztillált vízben, majd az oldatot átengedtük egy ioncserélő gyanta oszlopon, és így előállítottuk a metavanádiumsav (HVO₃) vizes oldatát. A HVO₃ vizes oldatát atmoszférás nyomáson 5 napon át hagytuk lassan reagálni, és így egy olyan oldatot kaptunk, amelyben gélesedett anyag is volt. Ezt követően a vizes oldatot üveglemezre cseppentettük, hogy a víz elpárologjon, és az anyag megszáradjon. Ezzel az eljárással szilárd halmazállapotú anyag formájában megkapjuk a V₂O₅ xerogélt. A V₂O₅ xerogél víztartalma körülbelül 15 tömeg % volt.

A következőkben a fent ismertetett szintetizált anyagot, a V₂O₅ xerogélt EDOT monomerrel együtt tiszta vízbe tettük, és alaposan összekevertük, majd az elegyet 3 órától 7 napig terjedő időtartam alatt lassan reagáltattuk. Eredményképpen bebizonyosodott, hogy EDOT polimer képződött a V₂O₅ xerogélben. Miután az EDOT polimert tartalmazó V₂O₅ xerogélt kiszűrtük az elegyből, a V₂O₅ xerogélben lévő EDOT polimert hozzáadtuk NaOH 2 tömeg %-os vizes oldatához, és keverés közben körülbelül 20 órán át reagáltattuk. A por alakú EDOT polimert kinyeréséhez, a V₂O₅ xerogélt az oldatba kivontuk, és leszűrtük. Az így kapott EDOT polimer infravörös abszorpciós spektrumát megmértük, és azt találtuk, hogy pontosan azonos abszorpciós csúccsal rendelkezik, mint az elektrolitikus polimerizációs eljárással előállított polimer. Ebből arra következtettünk, hogy ezeknek az EDOT polimereknek azonos a kémiai szerkezete. Az

így készített EDOT polimer port gél kromatográfiás eljárással megvizsgáltuk, és az eredmények szerint a polimer molekulatömege 2.000-2.400. A előállítási eljárás körülményeit, mint a hőmérséklet, a keverési arány és a reakcióidő, változtattuk, és az előállítást próbaképpen különböző körülmények között is végrehajtottuk. A GCP eredmények lényegében azonosak lettek. Véleményünk szerint az EDOT polimerizációs reakciója a rétegek között ment végbe. Ezért elvárható, hogy az így kapott EDOT polimer nagy elektromos vezetőképességgel rendelkezék és erős redox válaszra legyen képes.

Ezt követően egy EDOT polimer filmmel bevont elektródot állítottunk elő, és megvizsgáltuk az elektrokémiai tulajdonságait. A vizsgálatra szánt elektródot a következőképpen állítottuk elő: N-metil-2-pirrolidinon (NMP) oldattal megfelelő koncentrációjú EDOT polimert tartalmazó NMP oldatot állítottunk elő, és a kész oldatból 1-2 μ l mennyiséget mikrofecskendővel rácsepegtettünk egy 3 mm átmérőjű, üvegszerű szén-korong elektród felszínére. Ezután az üvegszerű szén-korong elektródot vákuum-kemencében megszáritottuk, és így megkaptuk a vizsgálatra szánt elektródot.

Az elektród elektrokémiai tulajdonságait megvizsgáltuk CV eljárással. A vizsgálatot három-elektrodos mérőcellában végeztük, ellen-elektrodként platina huzalból készült tekercset, referencia elektrodként ezüst/ezüst ion referencia elektródot használtunk. Az ezüst/ezüst ion referencia elektródban belső referencia oldatként 0,05 mól ezüst-perklorát tartalmú acetonitril oldatot használtunk.

A CV méréseket alap elektrolitként 0,1 mól NaClO_4 -ot tartalmazó acetonitril oldatban végeztük el. A mérési eredmények azt mutatják, hogy az elektród pontosan ugyanolyan tulajdonsá-

gokkal rendelkezik, mint az 1. példában a mérésekhez használt, elektrolitikus polimerizációval előállított PEDOT elektród. A kapott áram-feszültség válasz görbe nagy és lapos töltési-kisütési áramot mutatott a -0,8 V-tól +0,6 V-ig terjedő tartományban a többször megismételt lineáris feszültségváltoztatás során, amelynek fő összetevője a kondenzátor összetevő volt. Ebből a tényből arra következtettünk, hogy a vékony EDOT polimer film ebben a feszültségtartományban magas elektron vezetőképességgel rendelkezik.

A következőkben a 2. példához hasonló módon DMcT-vel is megvizsgáltuk a redox választ. A CV mérésekkel végzett vizsgálat eredményei azt mutatják, hogy az elektród pontosan azonos választ ad, mint a 2. példában használt elektród.

A fentebb ismertetett vizsgálati eredményekből arra következtettünk, hogy a V_2O_5 xerogél alkalmazásával előállított PEDOT lényegében azonos elektrokémiai tulajdonságokkal rendelkezik, mint az elektrolitikus polimerizációs eljárással előállított PEDOT polimer.

8. példa

Alap elektrolitként 0,2 mól tetraetilammónium-tetrafluorborátot $((C_2H_5)_4NBF_4)$ tartalmazó acetonitril oldathoz 3-feniltiofént (3PT) adtunk olyan mennyiségben, hogy a 3PT monomer koncentrációja elérje a 20 mmól értéket. Az így kapott oldatot használtuk mint elektrolitikus polimerizációs oldatot. Ezután elektrolitikus oxidációval előállítottunk egy 3-feniltiofén polimer (PPT) filmmel bevont platina elektródot. Egy 1,6 mm átmérőjű platina-korong elektród mint munkaelektród, egy ezüst/ezüst ion elektród mint referencia elektród és egy platina

tekercs mint ellen-elektrod alkalmazásával 0,2 V és 1,05 V között folyamatosan változtattuk a feszültséget egy három-elektrodos mérőcellában. A feszültségváltozás sebessége 20 mV/sec volt, és ezt többször megismételtük. Az elektrolízist úgy kiviteleztek, hogy az elektromos töltés mennyisége 0,32 C legyen.

Az ily módon előállított, PPT-vel bevont platina elektrod tulajdonságait CV mérésekkel, alap elektrolitként 0,2 mól tetraetilammónium-tetrafluorborátot $((C_2H_5)_4NBF_4)$ tartalmazó acetonitril oldat alkalmazásával vizsgáltuk. A kapott voltammetriás görbén +0,68 V és -2,05 V feszültségnél reverzibilis oxidációs-redukációs hullámok észlelhetők. Onoda és munkatársai szerint a +0,68 V-nál jelentkező hullám anion-tömegátvitelt magában foglaló redox reakcióra, a -2,05 V-nál jelentkező hullám kation-tömegátvitelt magában foglaló redox reakcióra utal [Synthetic Metals 275: 55 - 57, (1993)]. Ezek a redox válaszok reverzibilisek voltak, és jól megismételhető eredményeket kaptunk.

A fent ismertetett polimer filmet ezért egy 3x3 cm nagyságú, négyzet alakú, vékony platina-lemez felületén alakítottuk ki, és így egy körülbelül 1 μm vastagságú filmmel bevont elektrodot állítottunk elő. A vizsgálatához szükséges mérőcellát hasonló módon alakítottuk ki, és hasonló vizsgálatot végeztünk, mint az 5. példában, kivéve, hogy ezt a PPT-vel bevont platina elektrodot használtuk a vékony lítium fémlamezből készült negatív elektrod helyett. Ebben a példában alap elektrolitként 0,2 mól tetraetilammónium-tetrafluorborátot $((C_2H_5)_4NBF_4)$ tartalmazó acetonitril oldatot használtunk elektrolit oldatként. A negatív elektrod és a pozitív elektrod közé egy elválasztó réteget helyeztünk.

A konstans áramú elektrolízis (CC eljárás) alkalmazása során azt találtuk, hogy az így kapott mérőcella telep tulajdonságokkal rendelkezik, és 1,6-1,7 V-os lapos kimenő feszültsége van.

Így tehát azt találtuk, hogy a jelen találmány szerinti pozitív elektród egy nem-lítium negatív elektróddal kombinálva kitűnő töltési és kisütési képességű redox akkumulátor tulajdonságaival rendelkezik.

Ezen felül még akkor is, ha a PPT filmmel bevont elektród helyett negatív elektródként egy poliacénnal bevont elektródot használtunk, hasonló tulajdonságokat kaptunk, mint a PPT filmmel bevont elektród alkalmazásakor [Yata et al., Synthetic Metals 18: 645, (1987)]. Ekkor 1,8 - 2,0 V nagyságú volt a kimenő feszültség.

A fentiek alapján, a jelen találmány szerint rendelkezünk egy redox-aktív reverzibilis elektróddal, amely a töltés-kisütés kezdeti szakaszától kezdve még szobahőmérsékleten is képes gyakorlatilag is használható nagyságú áram leadására. Az a lítium akkumulátor és redox akkumulátor, amelyben a jelen találmány szerinti redox-aktív reverzibilis elektródot alkalmazzuk, mind alacsony, mind magas hőmérsékleten magas energiasűrűségű töltési-kisütési, valamint kondenzátor tulajdonságokat is mutat.

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Redox-aktív reverzibilis elektród, amely egy elektromos vezetőképesseggel rendelkező hordozó anyagból és annak legalább az egyik felszínén képzett redox-aktív filmből áll, amely redox-aktív film egy redox-aktív kén vegyületet és egy π -elektron konjugált anyagú, p-típusú telítődési jellegzetességű, elektromos vezetőképesseggel rendelkező polimert tartalmaz, amely elektromos vezetőképesseggel rendelkező polimer:

egy, az (I) általános képlet szerinti ismétlődő egységeket tartalmazó politiofén vegyület, amely (I) általános képletben

R^1 és R^2 egymástól függetlenül hidrogénatom vagy 1-4 szénatomos alkilcsoport, vagy egymással összekapcsolódva egy, kívánt esetben szubsztituált 1-4 szénatomos alkilencsoportot, 1,2-ciklohexén- vagy o-xililencsoportot alkotnak;

egy politiofén vegyület, amely a (II) általános képlet szerinti tiofén vegyületek oxidatív polimerizációjával állítható elő, amely (II) általános képletben

R^1 és R^2 egymástól függetlenül hidrogénatom vagy 1-4 szénatomos alkilcsoport, vagy egymással összekapcsolódva egy, kívánt esetben szubsztituált 1-4 szénatomos alkilencsoportot, 1,2-ciklohexén- vagy o-xililencsoportot alkotnak;

egy politiofén vegyület, amely a (III) általános képlet szerinti ismétlődő egységekből áll, amely (III) általános képletben

R^0 jelentése $-(CH_2)_2-$, $-CH_2CH(CH_3)-$, $-CH_2CH(C_6H_{13})-$, $-CH_2CH(C_{10}H_{21})-$, $-CH_2CH(C_{14}H_{29})-$, $-CH_2CH(\text{fenil})-$, $-(CH_2)_3-$, $-CH_2CH(CH_3)CH_2-$, $-(CH_2)_4-$, o-xilén-, $-CH_2CH(OH)-$, $-CH_2CH(CH_2O-(CH_2CH_2)_3-S\text{-trimetiltiotetratiafulvalén})-$,

-CH₂CH(CH₂O(CH₂)₃SO₃-Na⁺- vagy -CH₂CH(CH₂O-(CH₂CH₂O)₅-CH₂CH₂-S-trimetiltiotetratiafulvalén)csoporthat, és egy politiofén vegyületet, amely az alábbi vegyületek oxidatív polimerizációjából származik:

(E)-1,2-bisz(2-(3,4-etiléndioxi)tienil)vinilén,

1,4-bisz(2-(3,4-etiléndioxi)tienil)benzol,

4,4'-bisz(2-(3,4-etiléndioxi)tienil)bifenil,

2,5-bisz(2-(3,4-etiléndioxi)tienil)furán,

2,5-bisz(2-(3,4-etiléndioxi)tienil)tiofén vagy

2,2':5',2"-terc(3,4-etiléndioxi)tiofén.

2. Az 1. igénypont szerinti elektród amelyben a kén vegyület egy szervetlen vagy egy szerves kén vegyület.

3. A 2. igénypont szerinti elektród, amelyben kén vegyületként legalább egy (S)_x^{m-} általános képletű szén-diszulfid vegyületet, (amely általános képletben „x” értéke 1-8, „m” értéke 0-2) vagy egy (SCS)_n általános képletű vegyületet (amely általános képletben „n” értéke 1-10), 2-merkaptóetil-étert, 2-merkaptóetil-szulfidot, 1,2-etándiolt, tetratioetilén-diamint, N,N'-ditio-N,N'-dimetiletilén-diamint, tritocianursavat, 2,4-ditiopiridint, 4,5-diamino-2,6-dimetilmerkaptopiridint-1,3,4-tiadiazolt és az (1)-(5) képlet szerinti vegyületeket valamint ezek polimerjeit alkalmazzuk.

4. Az 1. igénypont szerinti elektród amelyben a redox-aktív vékony film 1-15 tömeg % mennyiségben elektromos vezetőképes-séggel rendelkező részecskéket tartalmaz.

5. A 4. igénypont szerinti elektród amelyben a redox-aktív vékony film az elektromos vezetőképességgel rendelkező részecskéket az elektromos vezetőképességgel rendelkező polimer anyag és a kén vegyület elegyében elosztatva tartalmazza.

6. Egy lítium akkumulátor, amely egy pozitív elektródból, egy lítium negatív elektródból és a pozitív és negatív elektród között elhelyezkedő elektrolit rétegből áll, amelyben a pozitív elektród az 1. igénypont szerinti redox-aktív reverzibilis elektród.

7. Egy lítium-alapú eszköz, amely egy pozitív elektródból, egy lítium negatív elektródból és a pozitív és negatív elektród között elhelyezkedő elektrolit rétegből áll, amelyben a pozitív elektród az 1. igénypont szerinti redox-aktív reverzibilis elektród, és a lítium-alapú eszköz kondenzátor tulajdonságokat mutat a ráadott feszültség és/vagy a levágási feszültség ellenőrzése által.

8. Egy lítium akkumulátor, amely egy pozitív elektródból, egy nem-lítium redox-aktív negatív elektródból és a pozitív és negatív elektród között elhelyezkedő elektrolit rétegből áll, amelyben a pozitív elektród az 1. igénypont szerinti redox-aktív reverzibilis elektród.

9. Egy redox eszköz, amely egy pozitív elektródból, egy nem-lítium redox-aktív negatív elektródból és a pozitív és negatív elektród között elhelyezkedő elektrolit rétegből áll, amelyben a pozitív elektród az 1. igénypont szerinti redox-aktív reverzibilis elektród, és a redox eszköz kondenzátor tulajdonságokat mutat

a ráadott feszültség és/vagy a levágási feszültség ellenőrzése
által.

05.03.09.
HGH

A meghatalmazott:

Szentpéteri Zsolt
szabadalmi ügyvivő
az S.B.G. & K. Szabadalmi Ügyvivői Iroda
H-1062 Budapest, Rákosgyűri út 113.
Telefon: 461-1000 Fax: 461-1099

P 0500083 _

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

(eredeti igénypontok)

1. Redox-aktív reverzibilis elektród, amely egy elektromos vezetőképes-séggel rendelkező hordozó anyagból és annak legalább az egyik felszínén képzett redox-aktív filmből áll, amely redox-aktív film egy redox-aktív kén vegyületet és egy π -elektron konjugált anyagú, p-típusú telítődési jellegzetességű, elektromos vezetőképes-séggel rendelkező polimert tartalmaz.
2. Az 1. igénypont szerinti elektród amelyben a kén vegyület egy szervetlen vagy egy szerves kén vegyület.
3. A 2. igénypont szerinti elektród, amelyben kén vegyületként legalább egy $(S)_x^{m-}$ általános képletű szén-diszulfid vegyületet, (amely általános képletben „x” értéke 1-8, „m” értéke 0-2) vagy egy $(SCS)_n$ általános képletű vegyületet (amely általános képletben „n” értéke 1-10), 2-merkaptóetil-étert, 2-merkaptóetil-szulfidot, 1,2-etándiolt, tetratioetilén-diamint, N,N'-ditio-N,N'-dimetiletilén-diamint, tritiocianursavat, 2,4-ditiopiridint, 4,5-diamino-2,6-dimetilmerkaptó-1,3,4-tiadiazolt és az (1)-(5) képletű vegyületeket valamint ezek polimerjeit alkalmazzuk.
4. Az 1. igénypont szerinti elektród amelyben a vezetőképes polimer politiofént tartalmaz.

5. A 4. igénypont szerinti elektród, amelyben a politiofén az (I) általános képlet szerinti ismétlődő egységeket tartalmazó vegyület, amely (I) általános képletben

R^1 és R^2 egymástól függetlenül hidrogénatom vagy 1-4 szénatomos alkilcsoport, vagy egymással összekapcsolódva egy, kívánt esetben szubsztituált 1-4 szénatomos alkilencsoportot, 1,2-ciklohexén- vagy o-xililencsoportot alkotnak.

6. A 4 igénypont szerint elektród amelyben a politiofén a (II) általános képlet szerinti tiofén vegyületek oxidatív polimerizációjával állítható elő, amely (II) általános képletben

R^1 és R^2 egymástól függetlenül hidrogénatom vagy 1-4 szénatomos alkilcsoport, vagy egymással összekapcsolódva egy, kívánt esetben szubsztituált 1-4 szénatomos alkilén-, 1,2-ciklohexén- vagy o-xililencsoportot alkotnak.

7. A 4. igénypont szerinti elektród amelyben a politiofén vegyület a (III) általános képlet szerinti ismétlődő egységekből áll, amely (III) általános képletben

R^0 jelentése $-(CH_2)_2-$, $-CH_2CH(CH_3)-$, $-CH_2CH(C_6H_{13})-$, $-CH_2CH(C_{10}H_{21})-$, $-CH_2CH(C_{14}H_{29})-$, $-CH_2CH(\text{fenil})-$, $-(CH_2)_3-$, $-CH_2CH(CH_3)CH_2-$, $-(CH_2)_4-$, o-xilén-, $-CH_2CH(OH)-$, $-CH_2CH(CH_2O-(CH_2CH_2)_3-S\text{-trimetiltiotetratiafulvalén})-$, $-CH_2CH(CH_2O(CH_2)_3SO_3-Na^+)$ vagy $-CH_2CH(CH_2O-(CH_2CH_2O)_5-CH_2CH_2-S\text{-trimetiltiotetratiafulvalén})$ csoport.

8. A 4. igénypont szerint elektród, amelyben a politiofén vegyület az alábbi vegyületek oxidatív polimerizációjából származik:

(E)-1,2-bisz(2-(3,4-etiléndioxi)tienil)vinilén,

1,4-bisz(2-(3,4-etiléndioxi)tienil)benzol,

4,4'-bisz(2-(3,4-etiléndioxi)tienil)bifenil,
2,5-bisz(2-(3,4-etiléndioxi)tienil)furán
2,5-bisz(2-(3,4-etiléndioxi)tienil)tiofén vagy
2,2':5',2"-terc(3,4-etiléndioxi)tiofén.

9. Az 1. igénypont szerinti elektród amelyben a redox-aktív vékony film 1-15 tömeg % mennyiségben elektromos vezetőképességgel rendelkező részecskéket tartalmaz.

10. A 9. igénypont szerinti elektród amelyben a redox-aktív vékony film az elektromos vezetőképességgel rendelkező részecskéket az elektromos vezetőképességgel rendelkező polimer anyag és a kén vegyület elegyében elosztatva tartalmazza.

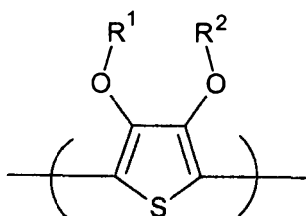
11. Egy lítium akkumulátor, amely egy pozitív elektródból, egy lítium negatív elektródból és a pozitív és negatív elektród között elhelyezkedő elektrolit rétegből áll, amelyben a pozitív elektród az 1. igénypont szerinti redox-aktív reverzibilis elektród.

12. Egy lítium-alapú eszköz, amely egy pozitív elektródból, egy lítium negatív elektródból és a pozitív és negatív elektród között elhelyezkedő elektrolit rétegből áll, amelyben a pozitív elektród az 1. igénypont szerinti redox-aktív reverzibilis elektród, és a lítium-alapú eszköz kondenzátor tulajdonságokat mutat a ráadott feszültség és/vagy a levágási feszültség ellenőrzése által.

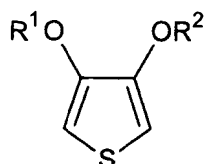
13. Egy lítium akkumulátor, amely egy pozitív elektródból, egy nem-lítium redox-aktív negatív elektródból és a pozitív és nega-

tív elektród között elhelyezkedő elektrolit rétegből áll, amelyben a pozitív elektród az 1. igénypont szerinti redox-aktív reverzibilis elektród.

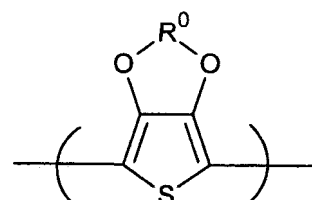
14. Egy redox eszköz, amely egy pozitív elektródból, egy nemlítium redox-aktív negatív elektródból és a pozitív és negatív elektród között elhelyezkedő elektrolit rétegből áll, amelyben a pozitív elektród az 1. igénypont szerinti redox-aktív reverzibilis elektród, és a redox eszköz kondenzátor tulajdonságokat mutat a ráadott feszültség és/vagy a levágási feszültség ellenőrzése által.



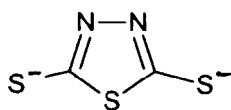
(I)



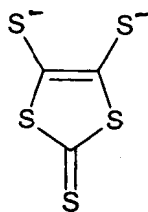
(II)



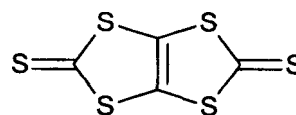
(III)



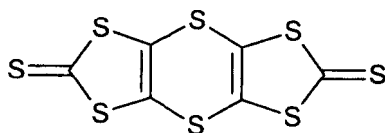
(1)



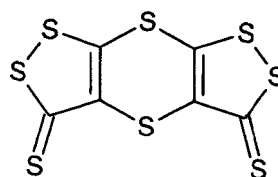
(2)



(3)



(4)



(5)

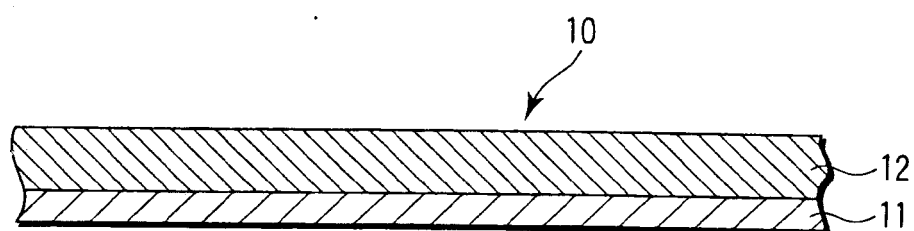
Handwritten signature

29810 / 104

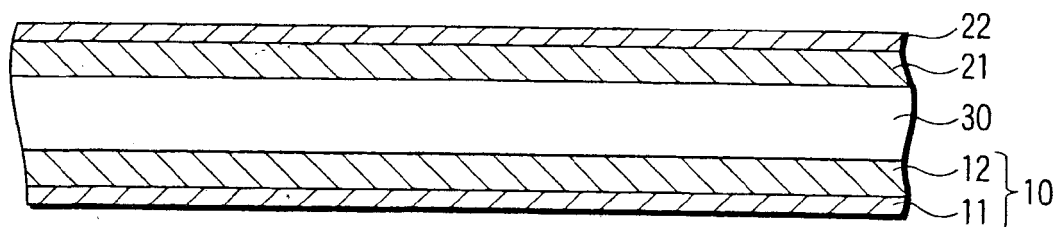
P 0500083

KÖZZÉTÉTELI
PÉLDÁNY 2/6

700.164/SZE

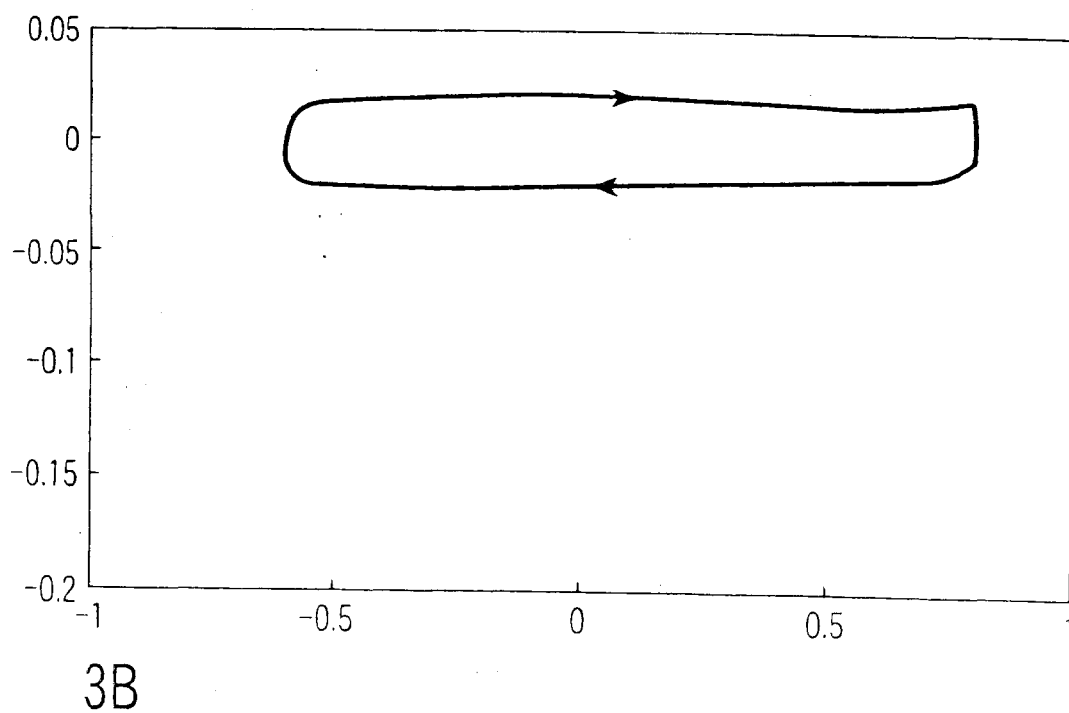
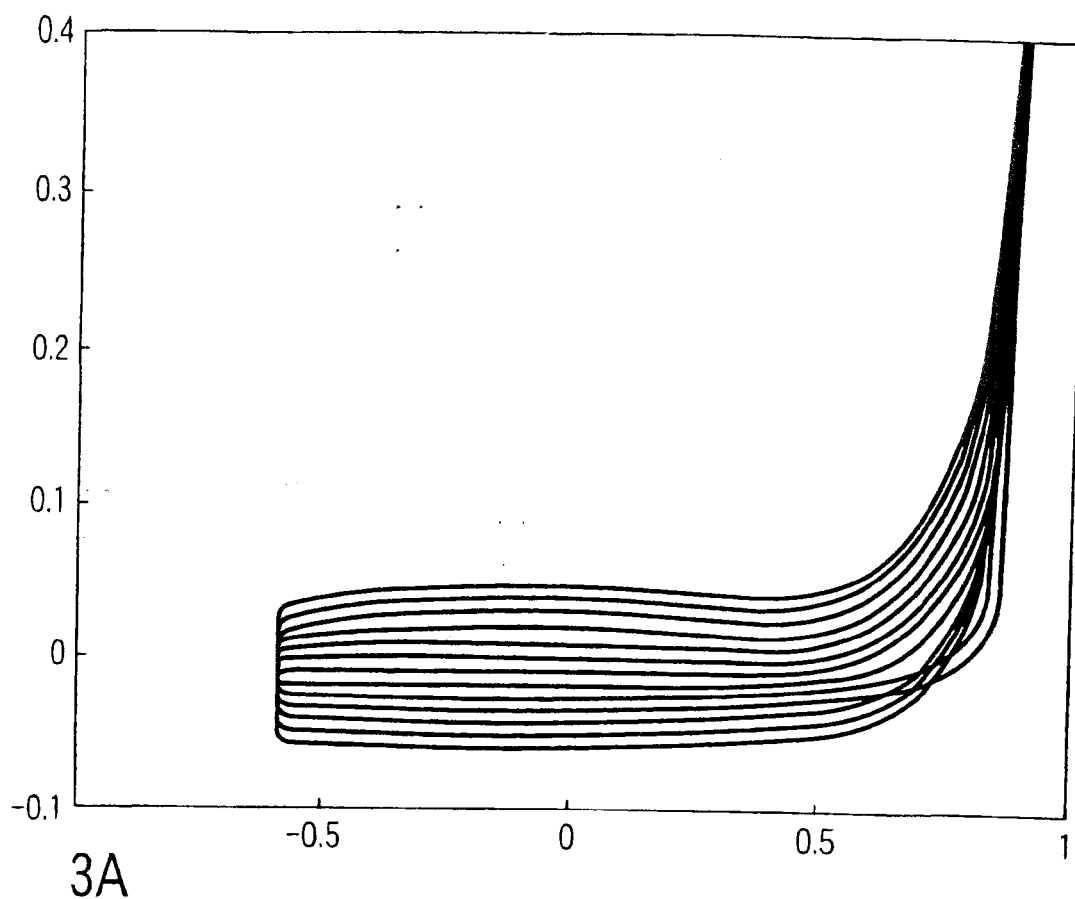


1. ábra Redox-aktív, reverzibilis elektród alapvető szerkezetének vázlatos, keresztmetszeti képe



2. ábra Redox-aktív, reverzibilis elektród alapvető szerkezetének vázlatos, keresztmetszeti képe

fw



3. ábra Az 1. példa szerinti ciklikus voltammetriás görbék

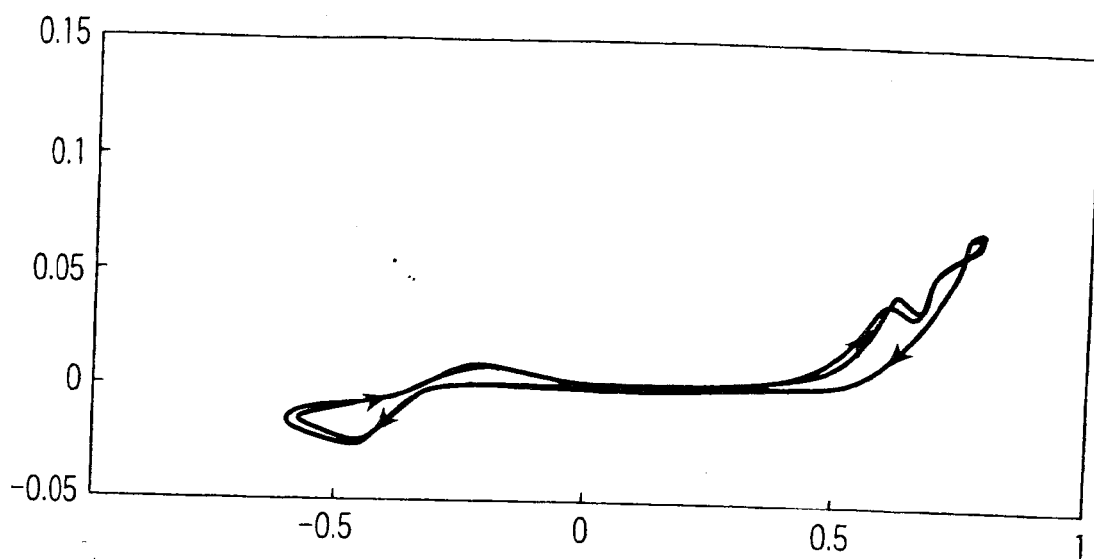
114

P 0500083

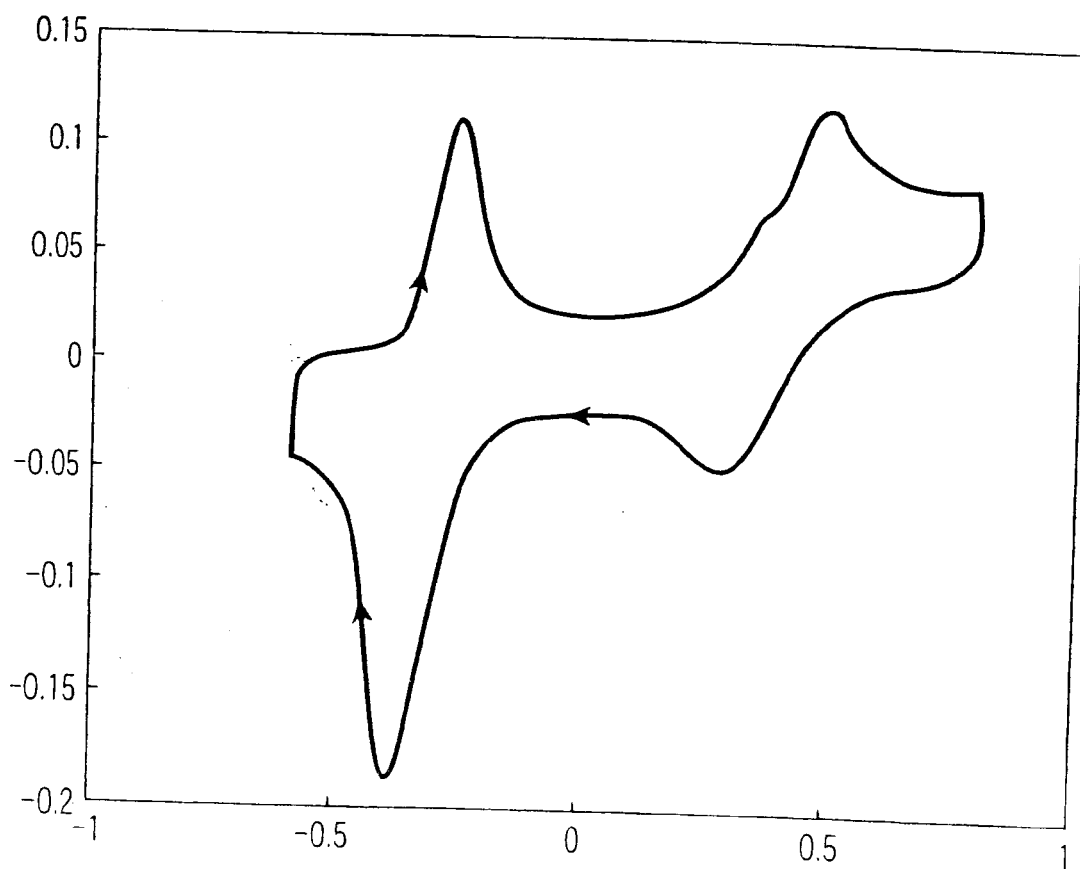
KÖZZÉTÉTELI
PÉLDÁNY

4/6

700.164/SZE



4A



4B

4. ábra Az 2. példa szerinti ciklikus voltammetriás görbék

Handwritten signature or initials.

P 0500083

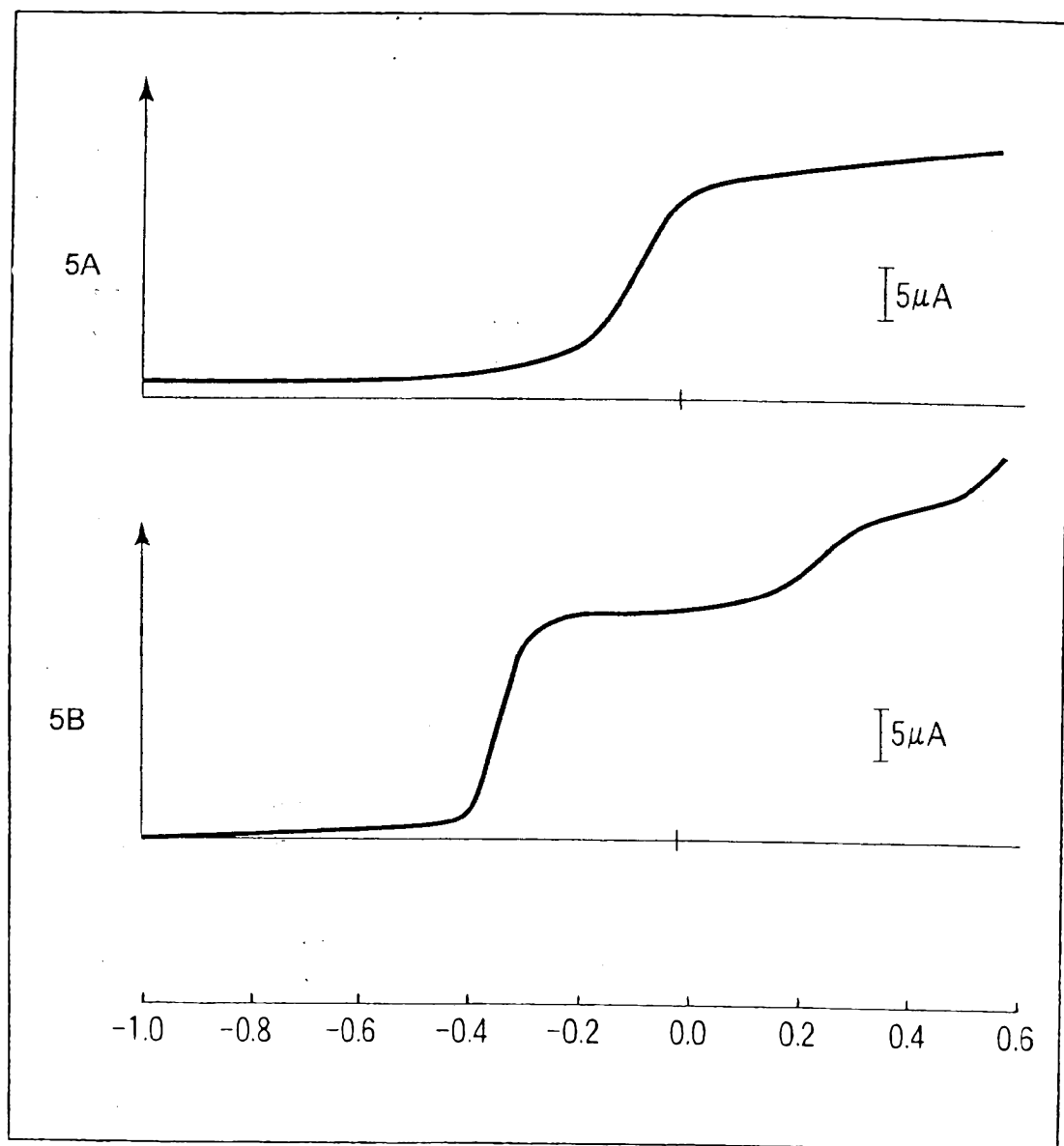
KÖZZÉTÉTELI
PÉLDÁNY

5/6

2021

104

700.164/SZE



5. ábra Az 3. példa szerinti hidrodinamikus voltammetriás görbék

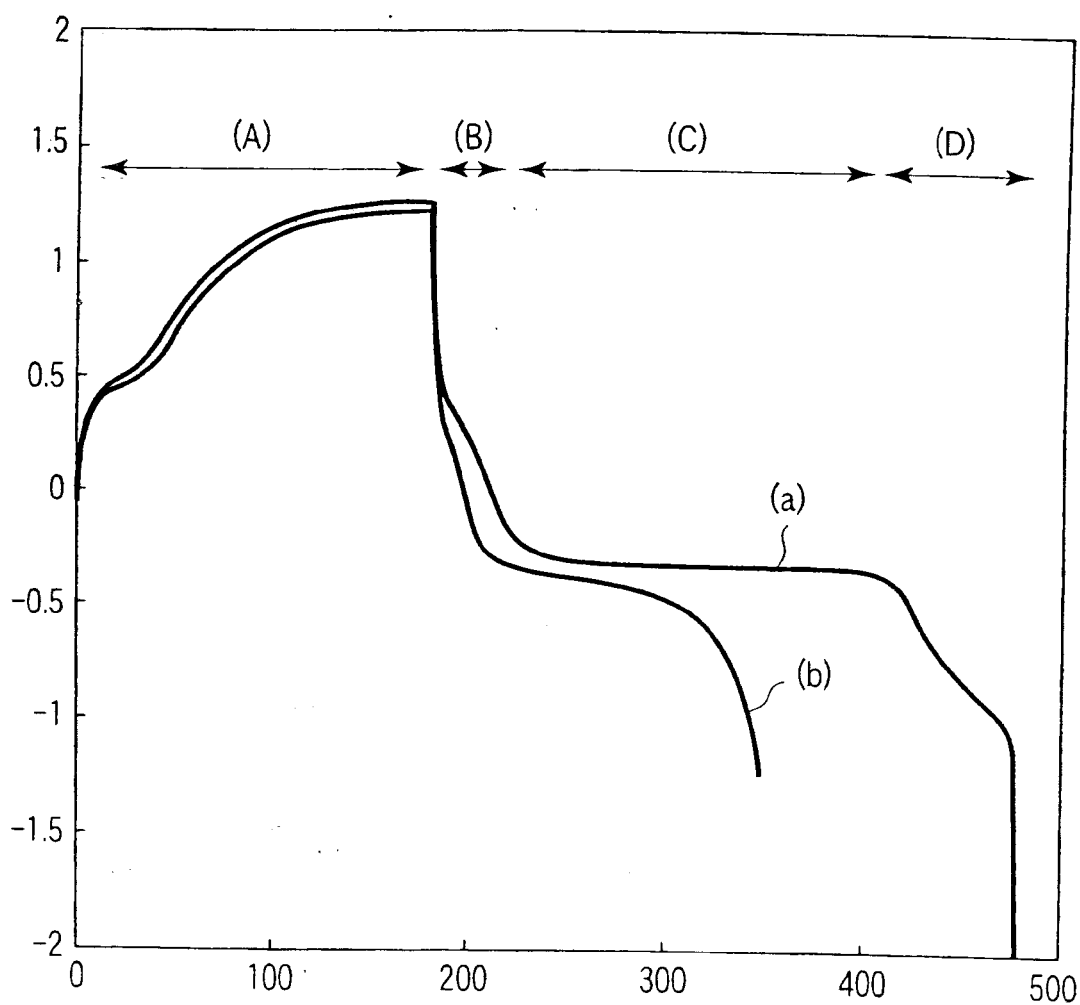
Handwritten signature

P 0500083

ÖZÉTÉLI
6/6
DÁNY

2021/04

700.164/SZE



6. ábra Kronopotenciogram görbék

Handwritten signature