РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(19) **RU** (11) **2 579 145**(13) **C1**

(51) МПК
H01M 10/36 (2010.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: **2014137200/04, 15.09.2014**

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
15.09.2014

Приоритет(ы):
(22) Дата подачи заявки: **15.09.2014**

(45) Опубликовано: **10.04.2016** Бюл. № **10**

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **US 2013/0202920 A1, 08.08.2013. JP 2009158240 A, 16.07.2009. JP 07065842 A, 10.03.1995. RU 129709 U1, 27.06.2013.**

Адрес для переписки:
123610, Москва, Краснопресненская наб., 12, подъезд 6, оф. 946, ООО "Центр интеллектуальной собственности "Сколково"

(72) Автор(ы):
Рулев Алексей Антонович (RU),
Белова Алина Игоревна (RU),
Семененко Дмитрий Александрович (RU),
Иткис Даниил Михайлович (RU)

(73) Патентообладатель(и):
Общество с ограниченной ответственностью "Литион" (RU)

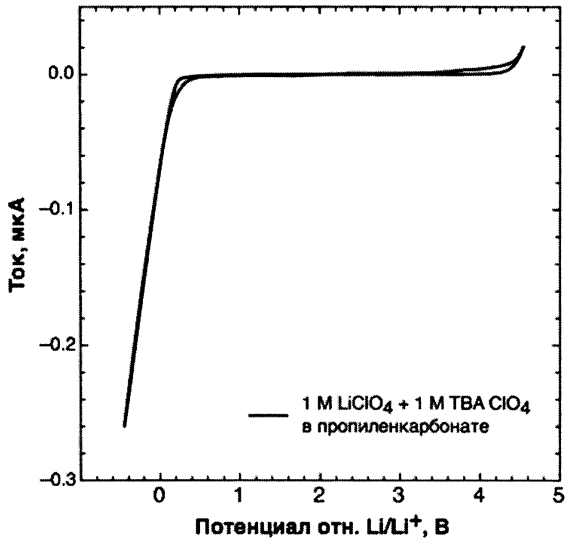
(54) ЭЛЕКТРОЛИТ ДЛЯ ВТОРИЧНОГО АККУМУЛЯТОРА И АККУМУЛЯТОР С МЕТАЛЛИЧЕСКИМ АНОДОМ

(57) Реферат:

Изобретение относится к жидкому электролиту для вторичного аккумулятора, включающему смесь двух солей, растворенных в органическом растворителе. При этом первая соль содержит катион металла, совпадающий с материалом анода, и анион, выбранный из группы: ClO_4^-, TFSI$^-$, BOB$^-$, $CF_3SO_3^-$, I$^-$, Br$^-$, PF_6^-, BF_4^-, а вторая соль с концентрацией 0,001-2 М содержит катион, выбранный из группы: TMA^+, TEA^+, TBA^+, $TPeA^+$ и анион, выбранный из группы: ClO_4^-, TFSI$^-$, BOB$^-$, $CF_3SO_3^-$, I$^-$, Br$^-$, PF_6^-, BF_4^-. Также изобретение относится к аккумулятору. Использование настоящего изобретения позволяет увеличить емкость и срок службы аккумулятора. 2 н. и 5 з.п. ф-лы, 8 ил., 1 табл., 5 пр.

RU 2579145 C1

RU 2579145 C1



Фиг. 1

RU 2579145 C1

RU 2579145 C1

RUSSIAN FEDERATION

FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(19) **RU** (11) **2 579 145**(13) **C1**

(51) Int. Cl.
H01M 10/36 (2010.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: **2014137200/04, 15.09.2014**

(24) Effective date for property rights:
15.09.2014

Priority:
(22) Date of filing: **15.09.2014**

(45) Date of publication: **10.04.2016** Bull. № **10**

Mail address:
123610, Moskva, Krasnopresnenskaja nab., 12, podezd 6, of. 946, OOO "TSentr intellektualnoj sobstvennosti "Skolkovo"

(72) Inventor(s):
Rulev Aleksej Antonovich (RU),
Belova Alina Igorevna (RU),
Semenenko Dmitrij Aleksandrovich (RU),
Itkis Daniil Mikhajlovich (RU)

(73) Proprietor(s):
Obshchestvo s ogranichennoj otvetstvennostju "Lition" (RU)

(54) ELECTROLYTE FOR SECONDARY ACCUMULATOR AND ACCUMULATOR WITH METAL ANODE

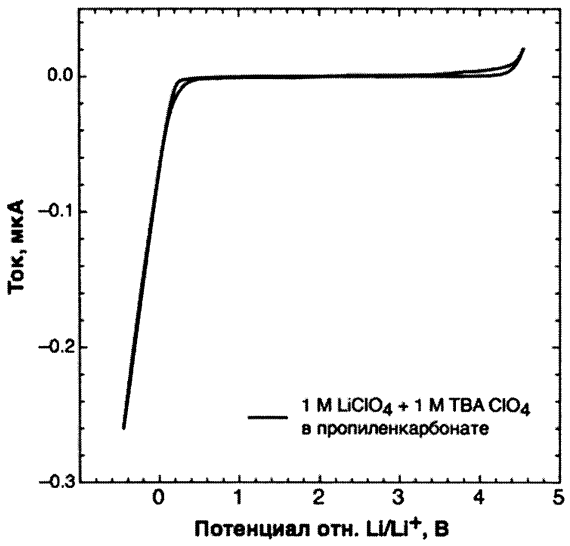
(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: first salt contains cation of metal, which coincides with material of anode, and anion, selected from the group: ClO_4^-, $TFSI^-$, BOB^-, $CF_3SO_4^-$, I^-, Br^-, PF_6^-, BF_4^-, and second salt with concentration 0.001-2 M contains cation, selected from the group: TMA^+, TEA^+, TBA^+, $TPeA^+$ and anion, selected from the group: ClO_4^-, $TFSI^-$, BOB^-, $CF_3SO_4^-$, I^-, Br^-, PF_6^-, BF_4^-. Invention also relates to accumulator.

EFFECT: application of claimed invention makes it possible to increase capacity and service term of accumulator.

7 cl, 8 dwg, 1 tbl, 5 ex



Фиг. 1

RU 2579145 C1

RU 2579145 C1

Область техники

Изобретение относится к неводному жидкому электролиту для вторичных аккумуляторов и к аккумулятору с металлическим анодом, содержащему жидкий неводный электролит.

Уровень техники

Из уровня техники (EP 1173899 A1, 23.01.2002) известен неводный жидкий электролит для литиевых аккумуляторов, содержащий соль лития - $LiClO_4$, $LiPF_6$ и др., растворенную в растворителе- органические карбонаты, эфиры и др.

Такие электролиты стабильны до 4-4,5 В и обладают проводимостью по литию порядка 10^{-2}-10^{-3} См/см. Тем не менее, образование дендритов при перезаряде аккумулятора приводит к деградации его емкости и сокращению срока службы.

Наиболее близким аналогом заявленного изобретения является неводный жидкий электролит, раскрытый в US 2013/0202920 A1, 08.08.2013. Для снижения дендритообразования электролит содержит смесь двух растворов солей: $LiPF_6$ и $CsPF_6$.

Недостатками данного технического решения являются:

- Невысокая емкость аккумулятора - менее 250 мАч/г;
- потеря емкости составляет до 40% за 100 циклов перезарядки;
- растворимость $CsPF_6$ в апротонных растворителях невысока, что не позволяет повышать равномерность осаждения лития за счет дальнейшего увеличения его концентрации в электролите;
- при повышении концентрации $CsPF_6$ потенциал осаждения цезия из раствора приближается к потенциалу осаждения лития, что может привести к осаждению цезия и снижению кулоновской эффективности переосаждения.

Раскрытие изобретения

Задача предлагаемого технического решения состоит в разработке электролита для вторичных аккумуляторов, эффективно подавляющего образование дендритов и увеличивающего кулоновскую эффективность перезаряда.

Техническим результатом изобретения является увеличение емкости и срока службы аккумулятора за счет электролита, способствующего снижению дендритообразования и увеличению кулоновской эффективности перезаряда.

Данный технический результат достигается за счет того, что в отличие от известного электролита, содержащего смесь растворов двух солей, в предложенном жидком электролите для вторичного аккумулятора содержится смесь двух солей, растворенных в органическом растворителе, при этом первая соль содержит катион металла, совпадающий с материалом анода, и анион, выбранный из группы: ClO_4^-, $TFSI^-$, BOB^-, $CF_3SO_3^-$, I^-, Br^-, PF_6^-, BF_4^-, а вторая соль содержит катион, выбранный из группы: тетраметиламмоний (TMA^+), тетраэтиламмоний (TEA^+), тетрабутиламмоний (TBA^+), тетрапентиламмоний ($TPeA^+$), и анион, выбранный из группы: перхлорат (ClO_4^-), бис-трифторметилсульфонилимид ($TFSI^-$), бис-оксалатоборат (BOB^-), трифторметансульфонат ($CF_3SO_3^-$), иодид (I^-), бромид (Br^-), гексафторфосфат (PF_6^-), тетрафторборат (BF_4^-).

Катион металла первой соли выбран из группы: Li^+, Na^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Zn^{2+}, Al^{3+}, Fe^{2+}.

Концентрация первой соли в растворе составляет 0,01-2 М.

Концентрация второй соли в растворе составляет 0,001-2 М.

В качестве растворителя используют выбранные из группы: пропиленкарбонат, этиленкарбонат, бутиленкарбонат, диметилкарбонат, этилметилкарбонат, диэтилкарбонат, 1,2-диметоксиэтан, 1,3-диоксолан, тетрагидрофуран, диметиловый эфир диэтиленгликоля, диметиловый эфир триэтиленгликоля, дибутиловый эфир диэтиленгликоля, диметилсульфоксид, гексафторфосфат 1-этил-3-метилимидазолия, тетрафторборат 1-этил-3-метилимидазолия, бис-трифторметилсульфонилимид 1-этил-3-метилимидазолия, гексафторфосфат 1-бутил-3-метилимидазолия, бис-трифторметилсульфонилимид 1-бутил-3-метилимидазолия, гексафторфосфат 1-метил-1-пропилпиперидиния, бис-трифторметилсульфонилимид 1-метил-1-пропил пиперидиния или их различные смеси, при их различном соотношении в смеси.

Кроме того, данный технический результат достигается за счет того, что вторичный аккумулятор содержит металлический анод, катод и раскрытый выше жидкий электролит.

Материал анода включает металл, выбранный из группы: Li, Na, K, Mg, Ca, Zn, Al, Fe.

Материал катода выбран из группы: ацетиленовая сажа, графен, углеродные нанотрубки, оксиды переходных металлов, соединения со структурой перовскита, оливина или шпинели.

Краткое описание чертежей

Фиг. 1 - Циклические вольтамперограммы электрохимической ячейки с электролитом, содержащим 1 М $LiClO_4$ и 1 М $TBAClO_4$ в пропиленкарбонате.

Фиг. 2 - Циклические вольтамперограммы электрохимической ячейки с электролитом, содержащим 1 М $LiClO_4$ и 1 М $TBAClO_4$ в тетрагидрофуране.

Фиг. 3 - Циклические вольтамперограммы электрохимической ячейки с электролитом, содержащим 1 М $LiClO_4$ в растворителе, содержащем пропиленкарбонат и диметоксиэтан в соотношении 7:3 по объему, соответственно.

Фиг. 4 - Циклические вольтамперограммы электрохимической ячейки с электролитом, содержащим 1 М концентрации $NaBF_4$ и 0,5 М концентрации $TPeAPF_6$ в растворителе, содержащем пропиленкарбонат и диметоксиэтан в соотношении 7:1 по объему, соответственно.

Фиг. 5 - Циклические вольтамперограммы электрохимической ячейки с электролитом, содержащим 0,01 М концентрации $Mg(BF_4)_2$ и 0,001 М концентрации $TMAPF_6$ в растворителе, содержащем пропиленкарбонат, дибутиловый эфир диэтиленгликоля и диметоксиэтан в соотношении 5:3:1 по объему, соответственно.

Фиг. 6 - Фотографии поверхности металлического лития после перезаряда в пропиленкарбонате с добавлением различных солей.

Фиг. 7 - Фотографии поверхности металлического натрия до и после осаждения натрия (до и после перезаряда) в электролите, содержащем 1 М концентрации $NaBF_4$ и 0,5 М концентрации $TPeAPF_6$ в растворителе, содержащем пропиленкарбонат и диметоксиэтан в соотношении 7:1 по объему, соответственно.

Фиг. 8 - Фотографии поверхности металлического магния до и после осаждения магния (до и после перезаряда) в электролите, содержащем 0,01 М концентрации $Mg(BF_4)_2$ и 0,001 М концентрации $TMAPF_6$ в растворителе, содержащем пропиленкарбонат, дибутиловый эфир диэтиленгликоля и диметоксиэтан в соотношении 5:3:1 по объему

соответственно.

Осуществление изобретения

Жидкий электролит для вторичного аккумулятора включает смесь двух солей, растворенных в органическом растворителе. При этом первая соль с концентрацией 0,01-2 М в растворе содержит катион металла, совпадающий с материалом анода, и анион, выбранный из группы: ClO_4^-, $TFSI^-$, BOB^-, $CF_3SO_3^-$, I^-, Br^-, PF_6^-, BF_4^-, а вторая соль с концентрацией 0,001-2 М в растворе содержит катион, выбранный из группы: TMA^+, TEA^+, TBA^+, $TPeA^+$ и анион, выбранный из группы: ClO_4^-, $TFSI^-$, BOB^-, $CF_3SO_3^-$, I^-, Br^-, PF_6^-, BF_4^-. Как показали эксперименты, наличие в электролите первой соли обеспечивает необходимую величину проводимости электролита по ионам металла, а крупные органические катионы второй соли, электрохимически стабильные при потенциалах осаждения лития, обладают способностью экранировать электрическое поле вокруг островков осажденного лития, препятствуя росту дендритов и способствуя равномерному заполнению поверхности при осаждении.

При концентрации первой соли менее 0,01 М и более 2 М проводимость электролита по ионам металла будет слишком низкой, что приведет к ухудшению характеристик аккумулятора.

Концентрация второй соли 0,001-2 М обеспечивает получение первой соли в растворе с концентрацией 0,01-2 М, при этом концентрация второй соли менее 0,001 М приведет к ухудшению характеристик аккумулятора в связи с очень малым содержанием катионов (TBA^+ или др.) в электролите, а концентрация второй соли выше 2 М не позволит растворить необходимое количество первой соли, обеспечивающее в растворе концентрацию первой соли 0,01-2 М.

Аккумулятор содержит корпус, выполненный с возможностью размещения в нем катода и анода, находящихся на расстоянии друг от друга и помещенных в электролит, которым заполняют корпус аккумулятора.

Пример 1

Для получения необходимого объема неводного жидкого электролита растворяют порошки солей $LiClO_4$ и $TBAClO_4$ в пропиленкарбонате, с получением 1 М концентрации $LiClO_4$ и 1 М концентрации $TBAClO_4$ в растворе. Полученный электролит используют в аккумуляторе с анодом из металлического Li. Из фиг. 1, на которой изображена циклическая вольтамперограмма, видно, что при содержании в аккумуляторе электролита, содержащего вышеуказанные соли, указанные соли электрохимически стабильны при потенциалах осаждения металлического лития, что приводит к снижению образования побочных продуктов и дендритов в аккумуляторе, а следовательно, к увеличению емкости и количества циклов перезарядки аккумулятора. По сравнению с фиг. 3, на которой изображена циклическая вольтамперограмма для электролита с 1 М раствором $LiClO_4$, добавление второй соли в электролит приводит к увеличению электрохимической стабильности. Из фиг. 2 видно, что даже при малых концентрациях в электролите вышеуказанные соли способствуют снижению дендритообразования, по сравнению с электролитами, содержащими другие соли.

Пример 2

Для получения необходимого объема неводного жидкого электролита растворяют порошки солей $LiClO_4$ и $TBAClO_4$ в тетрагидрофуране, с получением 1 М концентрации $LiClO_4$ и 1 М концентрации $TBAClO_4$ в растворе. Полученный электролит используют

в аккумуляторе с анодом из металлического Li.

Из фиг. 2, на которой изображена циклическая вольтамперограмма, видно, что при содержании в аккумуляторе электролита, содержащего вышеуказанные соли, указанные соли электрохимически стабильны при потенциалах осаждения металлического лития, что приводит к снижению образования побочных продуктов и дендритов в аккумуляторе, а следовательно, к увеличению емкости и срока службы аккумулятора.

Пример 3

Для получения необходимого объема неводного жидкого электролита растворяют порошки солей $NaBF_4$ и $TPeAPF_6$ в растворителе, содержащем пропиленкарбонат и диметоксиэтан в соотношении 7:1 по объему, соответственно, с получением 1,5 М концентрации $NaBF_4$ и 0,5 М концентрации $TPeAPF_6$ в растворе. Полученный электролит используют в аккумуляторе с анодом из металлического Na.

Из фиг. 4, на которой изображена циклическая вольтамперограмма, видно, что при содержании в аккумуляторе электролита, содержащего вышеуказанные соли, указанные соли электрохимически стабильны при потенциалах осаждения металлического лития, что приводит к снижению образования побочных продуктов и дендритов в аккумуляторе, а следовательно, к увеличению емкости и количества циклов перезарядки аккумулятора. Из фиг. 7 видно, что использование в аккумуляторе электролита, содержащего вышеуказанные соли, способствует снижению дендритообразования.

Пример 4

Для получения необходимого объема неводного жидкого электролита растворяют порошки солей $Mg(BF_4)_2$ и $TMAPF_6$ в растворителе, содержащем пропиленкарбонат, дибутиловый эфир диэтиленгликоля и диметоксиэтан в соотношении 5:3:1 по объему, соответственно, с получением 0,01 М концентрации $Mg(BF_4)_2$ и 0,001 М концентрации $TMAPF_6$ в растворе. Полученный электролит используют в аккумуляторе с анодом из металлического Mg.

Из фиг. 5, на которой изображена циклическая вольтамперограмма, видно, что при содержании в аккумуляторе электролита, содержащего вышеуказанные соли, указанные соли электрохимически стабильны при потенциалах осаждения металлического лития, что приводит к снижению образование побочных продуктов и дендритов в аккумуляторе, а следовательно, к увеличению емкости и количества циклов перезарядки аккумулятора. Из фиг. 8 видно, что использование в аккумуляторе электролита, содержащего вышеуказанные соли, способствует снижению дендритообразования.

Пример 5

Аккумулятор с анодом из металлического Li, катодом из ацетиленовой сажи и электролитом, содержащим 1 М $LiClO_4$ и 1 М $TBAClO_4$ в пропиленкарбонате, работает следующим образом. При разряде аккумулятора литиевый анод растворяется с образованием ионов Li^+, которые переходят в электролит, содержащий 1 М $LiClO_4$ и 1 М $TBAClO_4$ в пропиленкарбонате. За счет наличия в электролите соли $LiClO_4$ ионы Li^+ внедряются в структуру катодного материала с образованием литий-содержащих фаз. При заряде ионы Li^+ выходят из структуры катодного материала, поступают в электролит и затем равномерно осаждаются в виде металла на поверхность анода. Соль $TBAClO_4$ препятствует росту дендритов, способствуя равномерному заполнению поверхности анода при осаждении.

Таким образом, предлагаемое изобретение позволяет получить аккумулятор,

имеющий более высокую емкость и количество циклов перезарядки аккумулятора.

Изобретение было раскрыто выше со ссылкой на конкретный вариант его осуществления. Для специалистов могут быть очевидны и иные варианты осуществления изобретения, не меняющие его сущности, как она раскрыта в настоящем описании. Соответственно, изобретение следует считать ограниченным по объему только нижеследующей формулой изобретения.

Таблица 1

	Емкость аккумулятора, мАч/г/потери емкости в % за 100 циклов перезарядки							
Первая соль электрол. / Вторая соль электрол.	$Me^+ClO_4^-$	Me^+TFSI^-	Me^+BOB^-	$Me^+CF_3SO_3^-$	Me^+I^-	Me^+Br^-	$Me^+PF_6^-$	$Me^+BF_4^-$
1	2	3	4	5	6	7	8	9
$TMA^+ClO_4^-$	450/10	450/10	450/10	450/10	450/10	450/10	450/10	450/10
$TEA^+ClO_4^-$	450/10	450/10	450/10	450/10	450/10	450/10	450/10	450/10
$TBA^+ClO_4^-$	450/10	450/10	450/10	450/10	450/10	450/10	450/10	450/10
$TPeA^+ClO_4^-$	450/10	450/10	450/10	450/10	450/10	450/10	450/10	450/10
TMA^+ $TFSI^-$	450/10	450/10	450/10	450/10	450/10	450/10	450/10	450/10
TEA^+TFSI^-	450/10	450/10	450/10	450/10	450/10	450/10	450/10	450/10
TBA^+TFSI^-	450/10	450/10	450/10	450/10	450/10	450/10	450/10	450/10
$TPeA^+TFSI^-$	450/10	450/10	450/10	450/10	450/10	450/10	450/10	450/10
TMA^+ BOB^-	450/10	450/10	450/10	450/10	450/10	450/10	450/10	450/10
TEA^+ BOB^-	450/10	450/10	450/10	450/10	450/10	450/10	450/10	450/10
TBA^+BOB^-	450/10	450/10	450/10	450/10	450/10	450/10	450/10	450/10
$TPeA^+BOB^-$	450/10	450/10	450/10	450/10	450/10	450/10	450/10	450/10
$TMA^+CF_3SO_3^-$	450/10	450/10	450/10	450/10	450/10	450/10	450/10	450/10
$TEA^+CF_3SO_3^-$	450/10	450/10	450/10	450/10	450/10	450/10	450/10	450/10
$TBA^+CF_3SO_3^-$	450/10	450/10	450/10	450/10	450/10	450/10	450/10	450/10
$TPeA^+CF_3SO_3^-$	450/10	450/10	450/10	450/10	450/10	450/10	450/10	450/10

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9
TMA^+ I^-	450/10	450/10	450/10	450/10	450/10	450/10	450/10	450/10
TEA^+ I^-	450/10	450/10	450/10	450/10	450/10	450/10	450/10	450/10
TBA^+ I^-	450/10	450/10	450/10	450/10	450/10	450/10	450/10	450/10
$TPeA^+$ I^-	450/10	450/10	450/10	450/10	450/10	450/10	450/10	450/10
TMA^+Br^-	450/10	450/10	450/10	450/10	450/10	450/10	450/10	450/10
TEA^+Br^-	450/10	450/10	450/10	450/10	450/10	450/10	450/10	450/10
TBA^+Br^-	450/10	450/10	450/10	450/10	450/10	450/10	450/10	450/10
$TPeA^+Br^-$	450/10	450/10	450/10	450/10	450/10	450/10	450/10	450/10
$TMA^+PF_6^-$	450/10	450/10	450/10	450/10	450/10	450/10	450/10	450/10
$TEA^+PF_6^-$	450/10	450/10	450/10	450/10	450/10	450/10	450/10	450/10
$TBA^+PF_6^-$	450/10	450/10	450/10	450/10	450/10	450/10	450/10	450/10
$TPeA^+PF_6^-$	450/10	450/10	450/10	450/10	450/10	450/10	450/10	450/10
TMA^+ BF_4^-	450/10	450/10	450/10	450/10	450/10	450/10	450/10	450/10
TEA^+ BF_4^-	450/10	450/10	450/10	450/10	450/10	450/10	450/10	450/10
TBA^+ BF_4^-	450/10	450/10	450/10	450/10	450/10	450/10	450/10	450/10
$TPeA^+$ BF_4^-	450/10	450/10	450/10	450/10	450/10	450/10	450/10	450/10

Me - Li^+, Na^+, K^+, Mg^+, Ca^{2+}, Zn^{2+}, Al^{3+}, Fe^{2+}.

Формула изобретения

1. Жидкий электролит для вторичного аккумулятора, включающий смесь двух солей, растворенных в органическом растворителе, при этом первая соль содержит катион металла, совпадающий с материалом анода и анион, выбранный из группы: ClO_4^-, $TFSI^-$, BOB^-, $CF_3SO_3^-$, I^-, Br^-, PF_6^-, BF_4^-, а вторая соль с концентрацией 0,001-2 М содержит катион, выбранный из группы: TMA^+, TEA^+, TBA^+, $TPeA^+$ и анион, выбранный из группы: ClO_4^-, $TFSI^-$, BOB^-, $CF_3SO_3^-$, I^-, Br^-, PF_6^-, BF_4^-.

2. Электролит по п.1, отличающийся тем, что катион металла первой соли выбран из группы: Li^+, Na^+, K^+, Mg^+, Ca^{2+}, Zn^{2+}, Al^{3+}, Fe^{2+}.

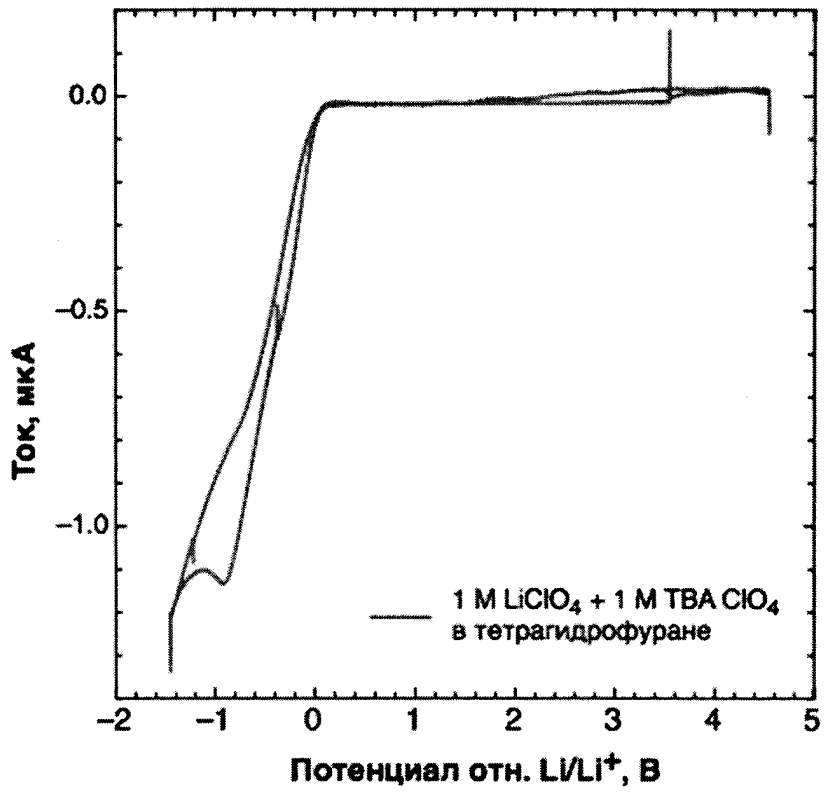
3. Электролит по п. 1, отличающийся тем, что концентрация первой соли в растворе составляет 0,01-2 М.

4. Электролит по п. 1, отличающийся тем, что в качестве растворителя используют выбранные из группы: пропиленкарбонат, этиленкарбонат, бутиленкарбонат, диметилкарбонат, этилметилкарбонат, диэтилкарбонат, 1,2-диметоксиэтан, 1,3-диоксолан, тетрагидрофуран, диметиловый эфир диэтиленгликоля, диметиловый эфир триэтиленгликоля, дибутиловый эфир диэтиленгликоля, диметилсульфоксид, гексафторфосфат 1-этил-3-метилимидазолия, тетрафторборат 1-этил-3-метилимидазолия, бис-трифторметилсульфонилимид 1-этил-3-метилимидазолия, гексафторфосфат 1-бутил-3-метилимидазолия, бис-трифторметилсульфонилимид 1-бутил-3-метилимидазолия, гексафторфосфат 1-метил-1-пропилпиперидиния, бис-трифторметилсульфонилимид 1-метил-1-пропилпиперидиния или их различные смеси, при их различном соотношении в смеси.

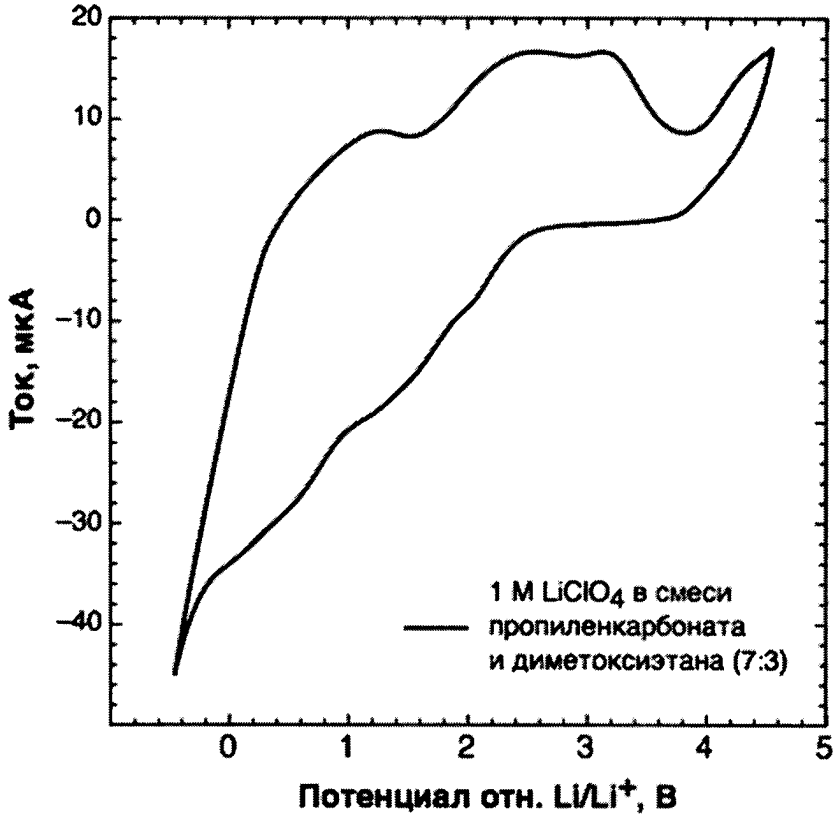
5. Вторичный аккумулятор, включающий металлический анод, катод и жидкий электролит по пп. 1-4.

6. Аккумулятор по п. 5, отличающийся тем, что материал анода включает металл, выбранный из группы: Li, Na, K, Mg, Ca, Zn, Al, Fe.

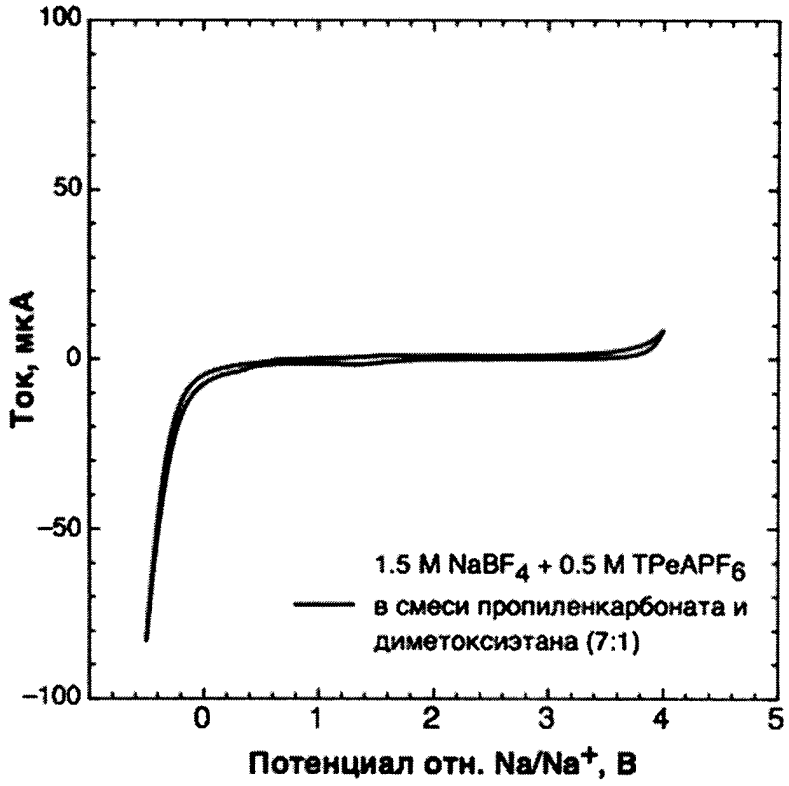
7. Аккумулятор по п. 5, отличающийся тем, что материал катода выбран из группы: ацетиленовая сажа, графен, углеродные нанотрубки, оксиды переходных металлов, соединения со структурой перовскита, оливина или шпинели.


0.0
−0.5
−1.0
Ток, мкА
−2
−1
0
1
2
3
4
5
Потенциал отн. Li/Li+, В
1 M LiClO4 + 1 M TBA ClO4
в тетрагидрофуране

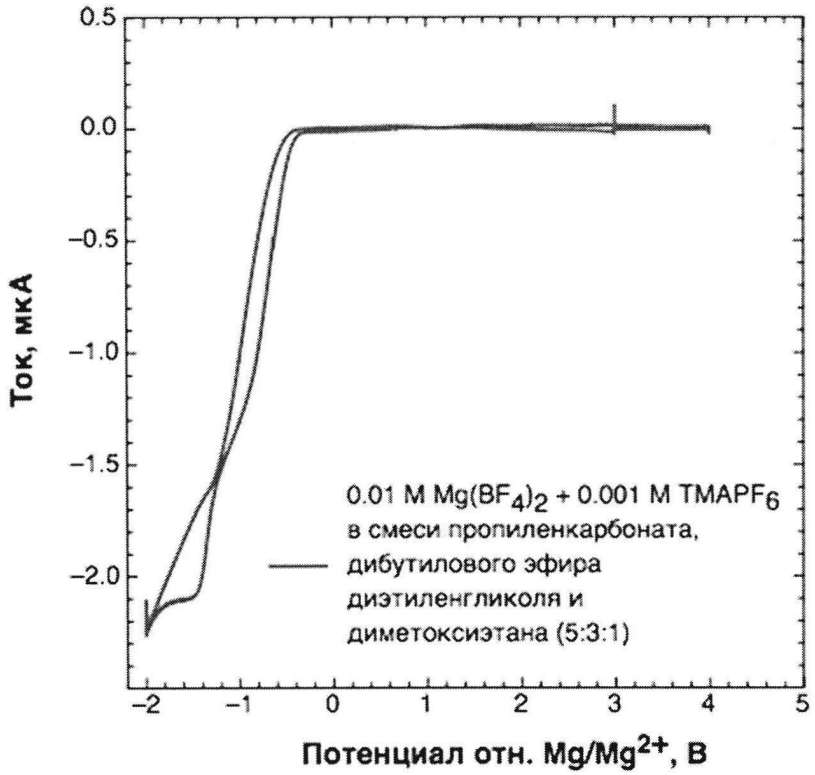
Фиг. 2


20
10
0
−10
−20
−30
−40
Ток, мкА
0
1
2
3
4
5
Потенциал отн. Li/Li+, В
1 M LiClO4 в смеси
пропиленкарбоната
и диметоксиэтана (7:3)

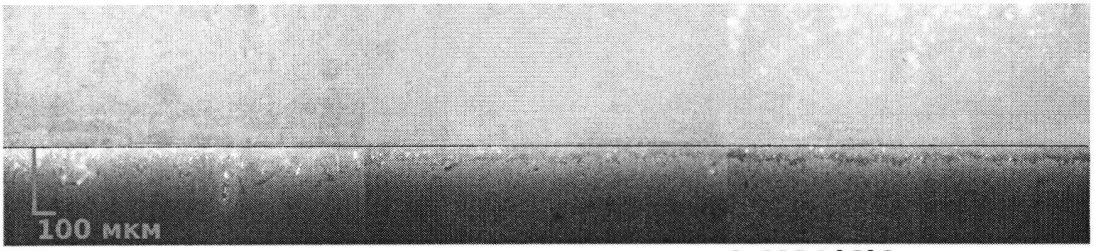
Фиг. 3


100
50
0
−50
−100
Ток, мкА
0
1
2
3
4
5
Потенциал отн. Na/Na+, В
1.5 M NaBF4 + 0.5 M TPeAPF6
в смеси пропиленкарбоната и
диметоксиэтана (7:1)

Фиг. 4

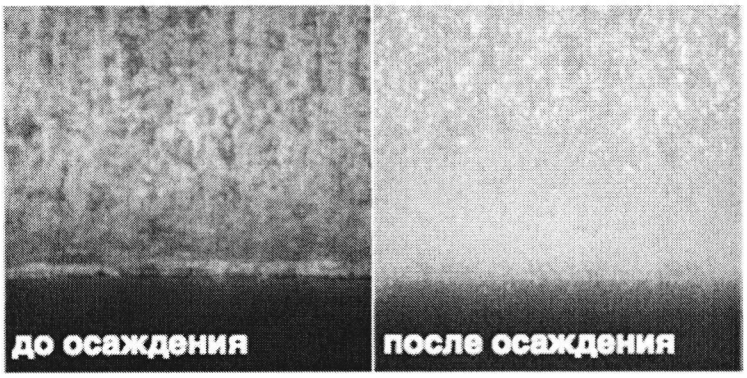

0.5
0.0
−0.5
−1.0
−1.5
−2.0
Ток, мкА
−2
−1
0
1
2
3
4
5
Потенциал отн. Mg/Mg2+, В
0.01 M Mg(BF4)2 + 0.001 M TMAPF6
в смеси пропиленкарбоната,
дибутилового эфира
диэтиленгликоля и
диметоксиэтана (5:3:1)

Фиг. 5



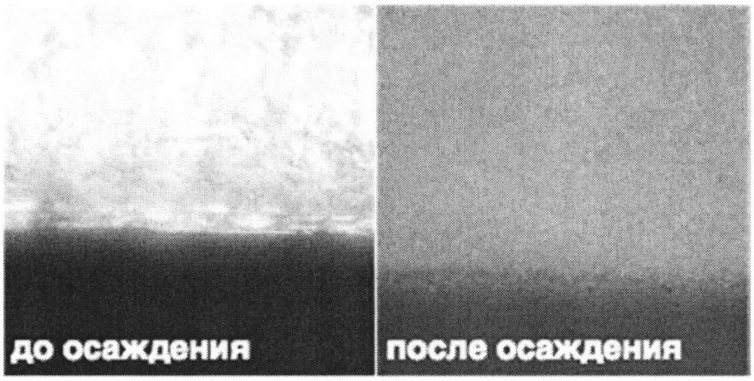
0,1M $LiClO_4$ | 0,1M $LiClO_4$ + 0,025M $CsClO_4$ | 0,1M $LiClO_4$+ 0,1M $TBAClO_4$

Фиг. 6



1.5 M $NaBF_4$ + 0.5 M $TPeAPF_6$ в смеси пропиленкарбоната и диметоксиэтана (7:1)

Фиг. 7



0.01 M $Mg(BF_4)_2$ + 0.001 M $TMAPF_6$ в смеси пропиленкарбоната, дибутилового эфира диэтиленгликоля и диметоксиэтана (5:3:1)

Фиг. 8