

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 248941 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **447216**

(22) Data zgłoszenia: **2023.12.21**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2025.06.23 BUP 25/2025**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2026.02.16 WUP 07/2026**

(51) MKP:

H01M 4/13915 (2010.01)

H01M 4/1393 (2010.01)

H01M 4/1395 (2010.01)

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/48 (2010.01)

H01M 4/1315 (2010.01)

H01M 4/133 (2010.01)

H01M 4/134 (2010.01)

H01M 10/05 (2010.01)

H01M 10/054 (2010.01)

B82Y 30/00 (2011.01)

B82Y 40/00 (2011.01)

(73) Uprawniony z patentu:

**AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA
IM.STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE,
Kraków, PL**

(72) Twórca(-y) wynalazku:

**JUSTYNA PŁOTEK, Kłaj, PL
ANDRZEJ KULKA, Kraków, PL
JANINA MOLENDĄ, Jerzmanowice, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Patrycja Rosół, Kraków, PL

(54) Tytuł:

Sposób otrzymywania kompozytowego materiału anodowego na bazie Sb dla ogniw galwanicznych, w szczególności sodowych

PL 248941 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania kompozytowego materiału anodowego na bazie Sb dla ogniw galwanicznych, w szczególności sodowych.

Obserwowane zmiany klimatu, a także kryzys energetyczny skłaniają rządzących państwami do transformacji energetycznej i odsunięcia się od paliw kopalnych na rzecz energii ze źródeł odnawialnych. Wykorzystanie energii elektrycznej pochodzącej z tych źródeł wymaga zastosowania systemów magazynowania energii, które pozwolą wykorzystać zgromadzoną energię w innym czasie. Najbardziej obiecującą technologią są akumulatory elektrochemiczne, charakteryzujące się wysoką sprawnością, możliwością pracy w zmiennych warunkach oraz względnie prostą konserwacją. Ogniwa litowe (Li-ion) dominują na rynku magazynów energii od lat 90. XX wieku. Jednak ograniczone zasoby litu na Ziemi oraz ich nierównomiernie rozłożenie, głównie w regionach niestabilnych politycznie, w konsekwencji może być źródłem napięć i konfliktów międzynarodowych. Jednocześnie, duże zapotrzebowanie na ten pierwiastek, rosnące z popytem na magazyny energii, wpływa na wysoką cenę ogniw litowych. Dlatego też od kilku lat uwagę naukowców i firm przyciągają ogniwa sodowe, jako alternatywne rozwiązanie dla ogniw Li-ion. Zawartość sodu w skorupie ziemskiej jest określana jako około 2,6%, co oznacza, że jest szóstym najbardziej rozpowszechnionym pierwiastkiem na Ziemi.

Ogniwa sodowe zbudowane są analogicznie do ogniw litowych. Składają się z dwóch elektrod: katody oraz anody, rozdzielonych separatorem, a także elektrolitu umożliwiającego transport jonów alkalicznych pomiędzy elektrodami. Elektrody połączone są obwodem zewnętrznym, co umożliwi przepływ elektronów. W trakcie ładowania ogniwa jony sodu są transportowane przez elektrolit z katody do anody, a w trakcie rozładowania z anody do katody. Rolę elektrod pełnią materiały, które mogą odwracalnie wprowadzać i wyprowadzać ze swojej struktury jony alkaliczne. Pojemność anody i katody, a także sprawność procesów wprowadzania i wyprowadzania jonów alkalicznych z ich struktury ma bezpośredni wpływ na parametry pracy ogniw. Dąży się także, aby synteza materiałów elektrodowych była stosunkowo łatwa, nietoksyczna, o niskich kosztach, a materiały bezpieczne w eksploatacji.

Stosowane obecnie materiały anodowe to głównie materiały węglowe, typu „hard carbon”, jednak uwagę przykuwają również materiały na bazie pierwiastków z 14 i 15 grupy układu okresowego, takich jak np. cyna, antymon lub german, które pracując w oparciu o reakcje stopowania mogą uzyskiwać wysoką pojemność rzędu 300–2000 mAh/g. Jest to jednak związane z dużymi zmianami objętości oraz zjawiskiem pulweryzacji materiałów anodowych w trakcie pracy ogniw, co prowadzi do nieodwracalnej utraty pojemności materiału oraz zmniejszenia żywotności ogniwa.

Materiały anodowe na bazie antymonu (Sb), pracujące w oparciu o mechanizm stopowania, charakteryzują się dużą pojemnością oraz odpowiednio wysokim przewodnictwem jonowo-elektronowym zapewniającym efektywny transport ładunku w elektrodach. Jednak, ze względu na znaczne zmiany objętościowe materiału zachodzące w trakcie pracy ogniw, poszukiwane są metody ich syntezy, które pozwolą na uzyskanie materiału o morfologii ziaren, umożliwiającej stabilną pracę ogniw. Jak wynika z publikacji S. Liang i in. pt.: „A chronicle review of nonsilicon (Sn, Sb, Ge)-based lithium/sodium-ion battery alloying anodes”, *Small Methods*, 2020, 4, 2000218, poprzez modyfikację morfologii materiału anodowego można ograniczyć wpływ zmian objętościowych na parametry elektrochemiczne ogniw.

W publikacji R. Li i in. pt.: „Synthesis of Antimony Nanotubes via Facile Template-Free Solvothermal Reactions”, *Nanoscale Res. Lett.*, 2016, 11, 486, opisano otrzymywanie ziaren antymonu w postaci nanorurek w wyniku reakcji solwotermalnej $SbCl_3$ z cynkiem, w środowisku toluenu w temperaturze 200°C.

Jak opisano w publikacji H. Hou i in., pt.: „Cypress leaf-like Sb as anode material for high-performance sodium-ion batteries”. *J. Mater. Chem. A*, 2015, 3, 17549–17552, poprzez redukcję $SbCl_3$ magnezem w glikolu etylenowym w temperaturze pokojowej otrzymano stabilnie pracujący antymon o morfologii ziaren zbliżonej do kształtu gałęzi cyprysu.

W publikacji L. Liang i in. pt.: „Facile synthesis of hierarchical fern leaf-like Sb and its application as an additive-free anode for fast reversible Na-ion storage”, *J. Mater. Chem. A*, 2017, 5, 1749–1755, przedstawiono proces otrzymywania ziaren antymonu przy wykorzystaniu metody osadzania elektrochemicznego. Uzyskany materiał wykazywał jednolitą strukturę przypominającą liść paproci, która składała się z dobrze skryształizowanych nanocząstek Sb, zapewniających szybki transport jonów i elektronów, dużą powierzchnię oraz stabilną strukturę elektrody.

W zgłoszeniu EP2959989 A1 opisano metodę wytwarzania nanocząstek SbM_x (M – pierwiastek z grupy Sn, Ni, Cu, In, Al, Ge, Pb, Bi, Fe, Co, Ga, $0 \leq x < 2$) dedykowanych dla procesu szybkiego

ładowania/rozładowania ogniw Li-ion oraz Na-ion. Metoda ta polega na zredukowaniu soli antymonu oraz opcjonalnie metalu M w bezwodnym polarnym rozpuszczalniku, a następnie oddzieleniu uzyskanego produktu w formie ciała stałego od roztworu poprzez odwirowanie oraz wypłukanie produktu przy pomocy wody. Jako bezwodne polarne rozpuszczalniki stosowane są 1-metylo-2-pirolidon (NMP), heksametylofosforamid, 1,3-dimetylo-2-imidazolidynon, 1,3-dimethyl-3,4,5,6-tetrahydro-2(1H)-pyrimidinone, glyme, a także dimetylosulfotlenek i sulfolan, oraz ich mieszaniny.

W zgłoszeniu CN104716310 A ujawniono sposób wytwarzania kompozytowego materiału anodowego antymon/węgiel do akumulatora litowego. Materiał składa się z nanokrystalicznego antymonu równomiernie rozłożonego w sieci węglowej. Metoda przygotowania obejmuje następujące etapy: równomierne mieszanie kwasu oleinowego i octanu antymonu w zadanym stosunku molowym oraz wyżarzanie w atmosferze wodoru, zawierającej argon w zadanej temperaturze.

W zgłoszeniu EP2879211 A1 opisano materiał anodowy na bazie antymonu, przeznaczony do baterii wielokrotnego ładowania, który zawiera nanocząstki o wzorze SbM_xO_y , gdzie M jest wybrany z grupy zawierającej: Sn, Ni, Cu, In, Al, Ge, Pb, Bi, Fe, Co, Ga, $0 \leq x < 2$ oraz $0 \leq y \leq 2,5+2x$. Metoda jest przeprowadzana in situ w rozpuszczalniku organicznym takim jak np. toluen i rozpoczyna się od reakcji soli antymonu oraz metaloorganicznego reagenta amidowego i oleiloaminy.

W zgłoszeniu CN104900858 A opisano sposób przygotowania kompozytowej anody antymonowo-węglowej ogniwa sodowego o tzw. strukturze yolk-shell. Składa się on z następujących po sobie etapów: przygotowanie nanocząstek antymonu metodą redukcji, pokrywanie powierzchni nanocząstek warstwą SiO_2 oraz polidopaminy, zwęglanie i usuwanie warstwy ditlenku krzemu metodą wytrawiania.

Pomimo obiecujących wyników ogniw zawierających Sb o specjalnie zmodyfikowanej morfologii, większość metod syntezy materiału anodowego związana jest z zastosowaniem skomplikowanej, wieloetapowej procedury, trudnej do przeskalowania lub jest związana z wykorzystaniem szkodliwych dla zdrowia rozpuszczalników.

Problemem technicznym, jaki rozwiązuje niniejszy wynalazek, jest opracowanie sposobu otrzymywania kompozytowego materiału anodowego na bazie Sb dla ogniw galwanicznych, w szczególności sodowych, która jest bezpieczna dla środowiska, prosta, tania i odpowiednia do zastosowania w przemyśle oraz masowej produkcji.

Sposób otrzymywania kompozytowego materiału anodowego na bazie Sb dla ogniw galwanicznych, w szczególności sodowych, polegający na prowadzeniu reakcji solwotermalnej soli antymonu $SbCl_3$ w ciekłym rozpuszczalniku organicznym, w podwyższonej temperaturze, charakteryzuje się tym, że rozpuszcza się $SbCl_3$ w glikolu etylenowym w stosunku wagowym od 1 : 50 do 1 : 100, mieszając do całkowitego rozpuszczenia $SbCl_3$, po czym nie przerywając mieszania dodaje się dodatek węglowy w ilości od 0,5 do 8,5% wagowych w stosunku do masy $SbCl_3$. Następnie dodaje się cynk w stosunku molowym od 1,4 do 2,3 mola Zn na 1 mol $SbCl_3$ i mieszaninę podgrzewa się do temperatury w zakresie od 150 do 200°C oraz miesza z prędkością obrotową w zakresie od 100 do 600 obr/min, przy ciśnieniu nie wyższym niż 150 kPa, przez okres od 2 do 12 godzin. Mieszaninę chłodzi się do temperatury pokojowej i odwirowuje kolejno: najpierw w etanolu, następnie w roztworze HCl, a na końcu w wodzie, a każde odwirowanie prowadzi się przez okres od 5 do 20 minut przy prędkości obrotowej od 2000 do 5000 obr/min. Uzyskany kompozytowy materiał anodowy $Sb/Sb_4O_5Cl_2/C$ suszy się w suszarce pod ciśnieniem atmosferycznym przez okres od 2 do 10 godzin w temperaturze od 40 do 80°C. Uzyskany materiał anodowy $Sb/Sb_4O_5Cl_2/C$ składa się z połączonych ze sobą ziaren antymonu o kształcie liści paproci, ziaren $Sb_4O_5Cl_2$ o kształcie prostopadłościanów w rozmiarach mikrometrycznych oraz nanometrycznego węgla. Udział poszczególnych składników kompozytu wynosi: Sb > 50% wagowych, $Sb_4O_5Cl_2$ > 15% wagowych, C > 1% wagowego.

Korzystnie rozpuszcza się $SbCl_3$ w glikolu etylenowym w stosunku wagowym od 1 : 80 do 1 : 90.

Korzystnie do $SbCl_3$ rozpuszczonego w glikolu etylenowym dodaje się dodatek węglowy w ilości od 2,5 do 3% w stosunku do masy $SbCl_3$.

Korzystnie dodatek węglowy jest w postaci węgla przewodzącego, o wysokim rozwinięciu powierzchni i nanometrycznym rozmiarze cząstek.

Korzystnie składniki mieszaniny umieszcza się w autoklawie, wypełniając jego objętość w 40 do 80%.

Korzystnie mieszaninę po schłodzeniu odwirowuje się co najmniej dwukrotnie.

Sposób otrzymywania kompozytowego materiału anodowego na bazie Sb dla ogniw galwanicznych, w szczególności sodowych, według wynalazku jest prosty i tani. Zastosowane w nim substancje takie jak glikol etylenowy oraz cynk są bezpieczne dla środowiska naturalnego. Uzyskany kompozyt $Sb/Sb_4O_5Cl_2/C$ dzięki obecności ziaren o kształcie liści paproci charakteryzuje się wysokim rozwinięciem

powierzchni, która umożliwia znaczny udział reakcji powierzchniowych w procesach ładowania i rozładowania, co się przekłada na wysoką pojemność i wysoką odwracalność procesów elektrochemicznych zachodzących w elektrodzie zbudowanej z kompozytowego materiału anodowego. Dodatkowo, obecność pozostałych faz pozwala na stabilną pracę materiału anodowego w wielu cyklach ładowania i rozładowania. Pojemność elektrody złożonej w 70% z materiału anodowego otrzymanego sposobem, według wynalazku, utrzymuje się powyżej 510 mAh/g w 100. cyklu pracy, przy pracy pod obciążeniem nie mniejszym niż 100 mA/g. Kompozytowy materiał anodowy charakteryzuje się wysoką stabilnością pracy (85% pojemności w 100. rozładowaniu w porównaniu do 2. rozładowania).

Metoda jest odpowiednia do zastosowania w przemyśle oraz masowej produkcji. Sposób otrzymywania kompozytowego materiału anodowego może zostać w łatwy sposób przeskalowany i wykorzystany w zakładach produkujących ogniwa sodowe. Materiał może pracować pod wysokim obciążeniem prądowym (2000 mA/g), co pozwala na wykorzystanie ogniw sodowych z proponowanym materiałem anodowym w wielkoskalowych magazynach energii.

Sposób otrzymywania kompozytowego materiału anodowego na bazie Sb dla ogniw galwanicznych, w szczególności sodowych objaśniono w szczegółach w poniższych przykładach wykonania z odniesieniem do rysunku, na którym na fig. 1 przedstawiono dyfraktogram kompozytowego materiału anodowego otrzymanego w przykładzie 1, na fig. 2 przedstawiono widmo XAS w trybie transmisji materiału anodowego otrzymanego w przykładzie 1 wraz z dopasowaniem z widm czystych faz, na fig. 3 przedstawiono morfologię kompozytowego materiału anodowego otrzymanego w przykładzie 1, na fig. 4 przedstawiono zależność pojemności właściwej w trakcie rozładowania oraz sprawności kulombowskiej elektrody wykonanej z kompozytowego materiału anodowego otrzymanego w przykładzie 1 w funkcji liczby cykli, na fig. 5 przedstawiono pojemność rozładowania elektrody wykonanej z materiału anodowego otrzymanego w przykładzie 1 przy różnym obciążeniu prądowym w kolejnych cyklach, na fig. 6 przedstawiono morfologię warstw elektrodowych wykonanych z kompozytowego materiału anodowego otrzymanego w przykładzie 1, z kolei na fig. 7 przedstawiono dyfraktogram kompozytowego materiału anodowego otrzymanego w przykładzie 2, a na fig. 8 przedstawiono pojemność rozładowania elektrody wykonanej z materiału anodowego otrzymanego w przykładzie 2, przy różnym obciążeniu prądowym w kolejnych cyklach.

Przykładów tych nie należy jednak traktować jako ograniczających istotę rozwiązania czy zawężających zakres ochrony wynalazku, gdyż stanowią one jedynie jego ilustrację.

Przykład 1

Rozpuszczono 2,3445 g SbCl_3 w 180 ml glikolu etylenowego (w stosunku wagowym 1 : 86). Proces rozpuszczania prowadzono w temperaturze pokojowej przez 1 godzinę za pomocą mieszadła magnetycznego, przy prędkości obrotowej 400 obr/min. Po całkowitym rozpuszczeniu SbCl_3 , nie przerywając mieszania, do roztworu dodano 0,0652 g dodatku węglowego (2,78% w stosunku do masy SbCl_3) w postaci węgla przewodzącego, o wysokim rozwinięciu powierzchni i nanometrycznym rozmiarze cząstek (rozwinięcie powierzchni, wyznaczone według metody BET, zawarte w zakresie 60–90 m^2/g). Po upływie 5 minut, gdy dodatek węglowy został rozprowadzony w całej objętości, mieszaninę umieszczono we wkładzie teflonowym o pojemności 300 ml, wypełniając autoklaw w 60% objętości i dodano do niej 1,008 g Zn (stosunek molowy Zn : SbCl_3 wynosił 1,5 mol Zn na 1 mol SbCl_3) w postaci proszku. Całość została umieszczona w autoklawie, wyposażonym w system chłodzenia oraz mieszadło, który szczelnie zamknięto po upływie 5 min, gdy ustało gwałtowne wydzielanie się gazu HCl. Mieszaninę podgrzano w ciągu 2 godzin do temperatury 180°C i pozostawiono w tej temperaturze na 10 godzin przy obrotach 400 obr/min. Następnie mieszanina została ochłodzona do temperatury pokojowej, a produkt odwirowano najpierw w etanolu, następnie w 5% roztworze HCl, a na końcu w wodzie, przez 10 minut w każdym rozpuszczalniku przy prędkości obrotowej 5000 obr/min. Sekwencje wirowania przeprowadzono dwukrotnie. Otrzymany kompozytowy materiał anodowy $\text{Sb}/\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2/\text{C}$ suszono w suszarce przez 4 godziny, w temperaturze 50°C pod ciśnieniem atmosferycznym. Udział poszczególnych składników kompozytu zawierał się w zakresie: Sb – od 71 do 78% wagowych, $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ – od 19 do 21% wagowych, C – od 1 do 10% wagowych.

Produkt poddano badaniu techniką dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) (fig. 1), która potwierdziła obecność krystalicznych faz Sb oraz $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$. Brak refleksów dyfrakcyjnych pochodzących od węgla potwierdził amorficzny charakter C. Na podstawie pomiarów spektroskopii absorpcji promieniowania rentgenowskiego (XAS) dla krawędzi absorpcji L3 antymonu wyznaczono zawartość procentową faz zawierających antymon w kompozytowym materiale anodowym: 79% Sb oraz 21% $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$. Na fig. 2

pokazano widmo XAS krawędzi L3 w trybie transmisji wraz z dopasowaniem z widm czystych faz: Sb oraz $Sb_4O_5Cl_2$.

Charakterystyczną morfologię materiału, który zawiera antymon o kształcie ziaren zbliżonym do kształtu liści paproci, potwierdzono poprzez wykonanie zdjęć skaningowym mikroskopem elektronowym (fig. 3).

Wytworzono elektrodę ujemną (anodę) ogniwa sodowego ze składników: kompozytowego materiału anodowego $Sb/Sb_4O_5Cl_2/C$, węgla przewodzącego, oraz materiału wiążącego w postaci karboksymetylocelulozy, a ich stosunek wagowy wynosił 7 : 2 : 1. Dodany do elektrody węgiel przewodzący był tego samego rodzaju, który występuje w materiale kompozytowym. W tym celu przygotowano gęstwą elektrodową: 57 mg węgla przewodzącego, o wysokim rozwinięciu powierzchni i nanometrycznym rozmiarze cząstek mieszano z 28,6 mg karboksymetylocelulozy w postaci 1,5% roztworu wodnego, na mieszadle magnetycznym przez 15 min z prędkością 200 obr/min, a następnie 3 godziny z prędkością 600 obr/min. Następnie do mieszaniny dodano 200,5 mg kompozytowego materiału anodowego oraz 6 kropli wody destylowanej i mieszano przez 16 godzin z prędkością 600 obr/min.

Do gęstwy elektrodowej przygotowanej wg. przedstawionego powyżej opisu dodano 3 krople wody destylowanej i utrzymano prędkość mieszania przez kolejną godzinę. Otrzymaną masę rozprowadzono na folii aluminiowej przy pomocy rakla, a grubość warstwy wynosiła 250 μm . Folię pokrytą gęstwą elektrodową suszono przez 20 minut pod ciśnieniem atmosferycznym i kolejne 20 minut w próżni w temperaturze 60°C. Następnie wycięto krążki elektrodowe o średnicy 13 mm i wygrzewano je na płycie grzewczej w temperaturze 100°C przez 16 godzin w atmosferze argonu. Elektrody poddano pomiarom właściwości elektrochemicznych w ogniwach złożonych w obudowie CR2032, w których rolę przeciwelektrody stanowił metaliczny sód. Rolę elektrolitu pełnił 1M roztwór $NaPF_6$ w EC : DEC : FEC (węgiel etylen : węgiel dimetylu : węgiel fluoroetylen) w stosunku objętościowym 48 : 48 : 4. Pomiaru właściwości elektrochemicznych przeprowadzono przy wykorzystaniu potencjostatu/galwanostatu przy różnym obciążeniu prądowym w zakresie napięcia 0,005–2,5 V względem elektrody wykonanej z metalicznego sodu.

Na fig. 4 przedstawiono zależność pojemności rozładowania oraz sprawność kulombowską materiału otrzymanego według wynalazku w funkcji liczby cykli, co potwierdza wysoką wartość pojemności otrzymanego kompozytowego materiału anodowego oraz wysoką wartość sprawności kulombowskiej przekraczającą 97,7% dla wszystkich cykli rozładowania i ładowania, licząc od drugiego cyklu włącznie. Przedstawiono dane zebrane w cyklach 1–100. Na fig. 5 przedstawiono pojemność rozładowania elektrody wykonanej z materiału otrzymanego według wynalazku przy różnym obciążeniu prądowym w kolejnych cyklach. Ponadto zbadano morfologię anody skaningowym mikroskopem elektronowym w pomiarach ex-situ na różnym stopniu naładowania i rozładowania. Na fig. 6 pokazano morfologię warstw elektrodowych wykonanych z materiału otrzymanego według wynalazku, wyciągniętych z rozłożonych ogniw znajdujących się w różnym stanie naładowania (obrazy wykonane techniką skaningowej mikroskopii elektronowej): A) przed włożeniem warstwy do ogniwa; B) ogniwo rozładowane do poziomu 300 mAh/g; C) ogniwo rozładowane do poziomu 700 mAh/g; D) całkowicie rozładowane ogniwo; E) ogniwo po drugim ładowaniu; F) ogniwo po piątym ładowaniu. Otrzymany materiał charakteryzuje się odwracalną morfologią ziaren antymonu. W trakcie rozładowania ziarna antymonu zwiększają swoją objętość, co widać w szczególności na fig. 6C oraz fig. 6D, a następnie po naładowaniu ziarna ponownie zmniejszają swoją objętość (fig. 6E oraz fig. 6F). Materiał otrzymany w przykładzie 1 zastosowany w ogniwie sodowym charakteryzuje się wysoką pojemnością, z wartością powyżej 510 mAh/g w 100. cyklu pracy, podczas pracy pod obciążeniem równym 100 mA/g oraz wysoką sprawnością kulombowską.

Przykład 2

Podobnie jak w przykładzie 1 przygotowano mieszaninę składników i podgrzano ją w autoklawie w ciągu 2 godzin do temperatury 180°C, a następnie pozostawiono w tej temperaturze na okres 2 godzin, przy obrotach 400 obr/min. Następnie postępowano analogicznie jak w przykładzie 1. Udział poszczególnych składników kompozytu zawierał się w zakresie: Sb – od 50 do 90% wagowych, $Sb_4O_5Cl_2$ – od 15 do 49% wagowych, C – od 1 do 9% wagowych.

Uzyskany produkt poddano badaniu techniką dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) (fig. 7), która potwierdziła obecność krystalicznych faz Sb oraz $Sb_4O_5Cl_2$. Brak refleksów dyfrakcyjnych pochodzących od węgla potwierdził amorficzny charakter C.

Wytworzono elektrodę ujemną (anodę) ogniwa sodowego ze składników: kompozytowego materiału anodowego $Sb/Sb_4O_5Cl_2/C$, węgla przewodzącego, oraz materiału wiążącego w postaci karboksymetylocelulozy, a ich stosunek wagowy wynosił 7 : 2 : 1. Dodany do elektrody węgiel przewodzący był

tego samego rodzaju, który występuje w materiale kompozytowym. W tym celu przygotowano gęstwą elektrodową: przy pomocy homogenizatora wymieszano 32 mg węgla przewodzącego, o wysokim rozwinięciu powierzchni i nanometrycznym rozmiarze cząstek 109 mg kompozytowego materiału anodowego z 15,6 mg karboksymetylocelulozy w postaci 2% roztworu wodnego. Następnie do mieszaniny dodano 0,6 g wody destylowanej. Proces homogenizacji wszystkich składników prowadzono przez 5 min z prędkością obrotową 20 000 obr/min. Otrzymaną masę rozprowadzono na folii miedzianej przy pomocy rakla, a grubość warstwy wynosiła 250 μm . Folię pokrytą gęstwą elektrodową suszono przez 20 minut pod ciśnieniem atmosferycznym i kolejne 20 minut w próżni w temperaturze 60°C. Następnie wycięto krążki elektrodowe o średnicy 13 mm i wygrzewano je na płycie grzewczej w temperaturze 100°C przez 16 godzin w atmosferze argonu. Elektrody poddano pomiarom właściwości elektrochemicznych w ogniwach złożonych w obudowie CR2032, w których rolę przeciwelektrody stanowił metaliczny sód. Rolę elektrolitu pełnił 1M roztwór NaPF_6 w EC : DEC : FEC (węglan etylenu : węglan dimetylu : węglan fluoroetyleny) w stosunku objętościowym 48 : 48 : 4. Pomiary właściwości elektrochemicznych przeprowadzono przy wykorzystaniu potencjostatu/galwanostatu przy różnym obciążeniu prądowym w zakresie napięcia 0,005–2,5 V względem elektrody wykonanej z metalicznego sodu. Na fig. 8 przedstawiono pojemność rozładowania elektrody wykonanej z materiału otrzymanego w przykładzie 2 przy różnym obciążeniu prądowym w kolejnych cyklach, co potwierdza możliwość zastosowania materiału otrzymanego sposobem z wynalazku jako materiału anodowego w ogniwach sodowych, w szczególności dla niskiego obciążenia prądowego.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania kompozytowego materiału anodowego na bazie Sb dla ogniw galwanicznych, w szczególności sodowych, polegający na prowadzeniu reakcji solwotermalnej soli antymonu SbCl_3 w ciekłym rozpuszczalniku organicznym, w podwyższonej temperaturze, **znamienny tym**, że rozpuszcza się SbCl_3 w glikolu etylenowym w stosunku wagowym od 1 : 50 do 1 : 100, mieszając do całkowitego rozpuszczenia SbCl_3 , po czym nie przerywając mieszania dodaje się dodatek węglowy w ilości od 0,5 do 8,5% wagowych w stosunku do masy SbCl_3 , a następnie dodaje się cynk w stosunku molowym od 1,4 do 2,3 mola Zn na 1 mol SbCl_3 i mieszaninę podgrzewa się do temperatury w zakresie od 150 do 200°C oraz miesza z prędkością obrotową w zakresie od 100 do 600 obr/min, przy ciśnieniu nie wyższym niż 150 kPa, przez okres od 2 do 12 godzin, po czym chłodzi do temperatury pokojowej i odwirowuje się najpierw w etanolu, następnie w roztworze HCl, a na końcu w wodzie, a każde odwirowanie prowadzi się kolejno: przez okres od 5 do 20 minut przy prędkości obrotowej od 2000 do 5000 obr/min, po czym uzyskany kompozytowy materiał anodowy $\text{Sb/Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2/\text{C}$ suszy się w suszarce pod ciśnieniem atmosferycznym przez okres od 2 do 10 godzin w temperaturze od 40 do 80°C.
2. Sposób, według zastrz. 1, **znamienny tym**, że rozpuszcza się SbCl_3 w glikolu etylenowym w stosunku wagowym od 1 : 80 do 1 : 90.
3. Sposób, według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do SbCl_3 rozpuszczonego w glikolu etylenowym dodaje się dodatek węglowy w ilości od 2,5 do 3% w stosunku do masy SbCl_3 .
4. Sposób, według zastrz. 1, **znamienny tym**, że dodatek węglowy jest w postaci węgla przewodzącego, o wysokim rozwinięciu powierzchni i nanometrycznym rozmiarze cząstek.
5. Sposób, według zastrz. 1, **znamienny tym**, że składniki mieszaniny umieszcza się w autoklawie, wypełniając jego objętość w 40 do 80%.
6. Sposób, według zastrz. 1, **znamienny tym**, że mieszaninę po schłodzeniu odwirowuje się co najmniej dwukrotnie.

Rysunki

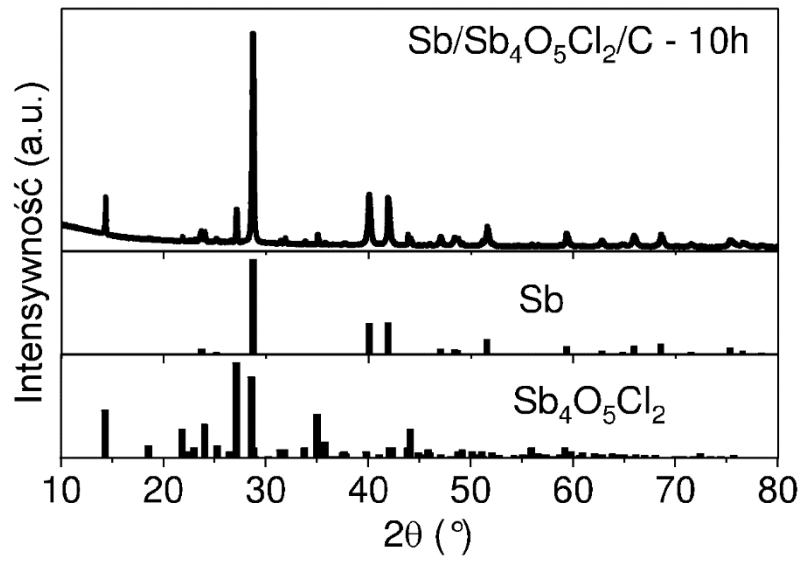


Fig. 1

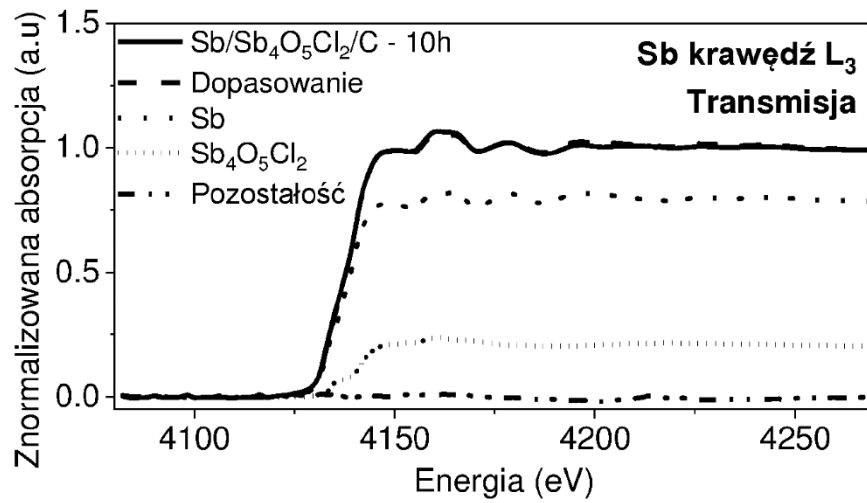


Fig. 2

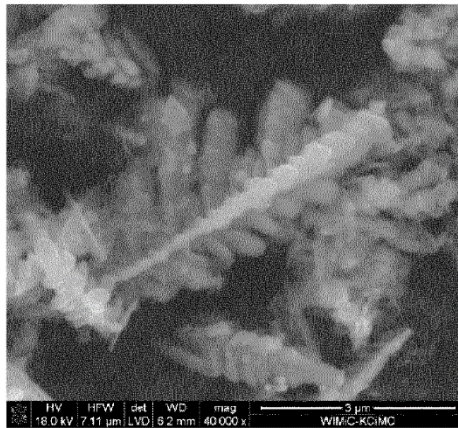


Fig. 3

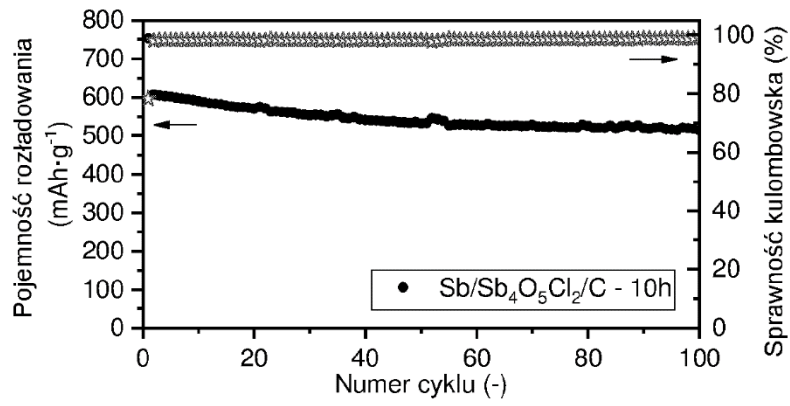


Fig. 4

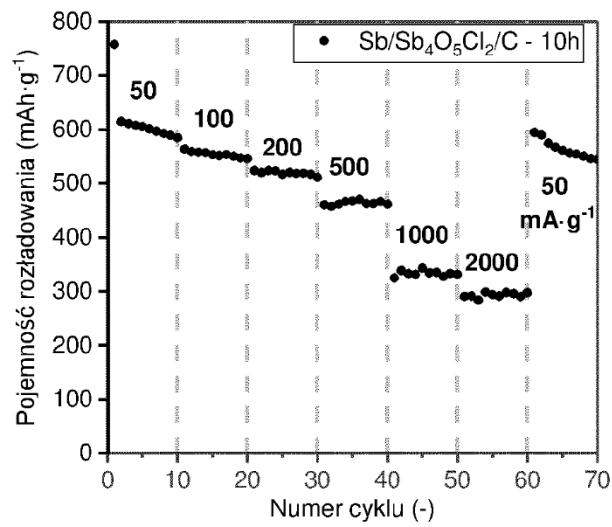


Fig. 5

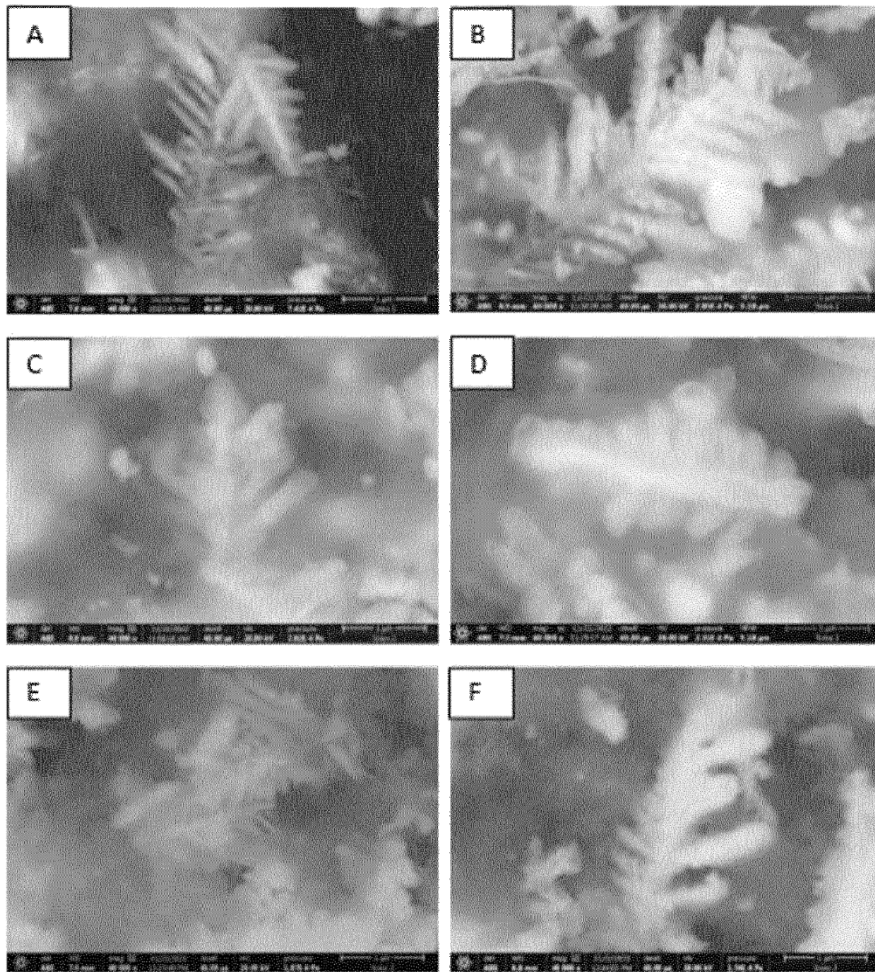


Fig. 6

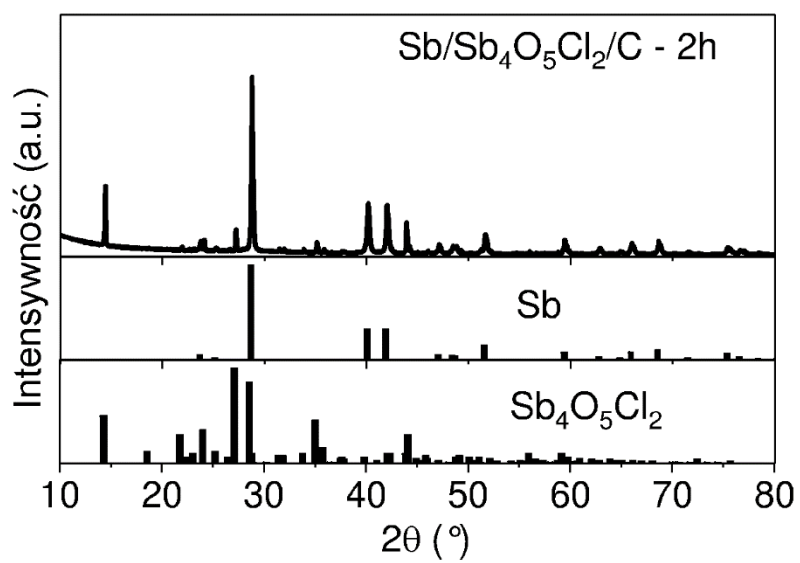


Fig. 7

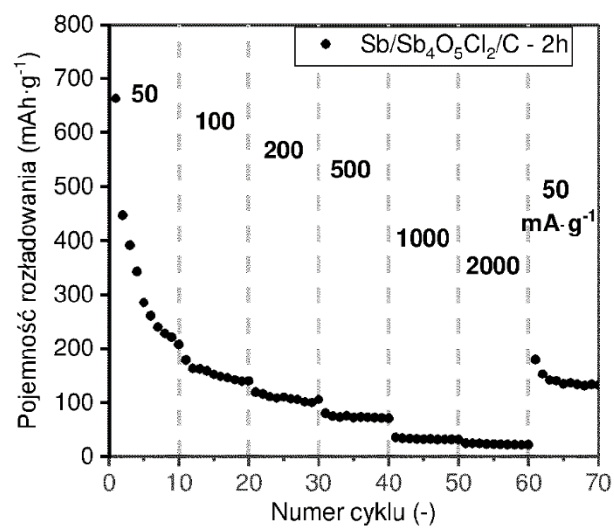


Fig. 8