



(21) Numer zgłoszenia: **416704**

(22) Data zgłoszenia: **31.03.2016**

(51) Int.Cl.

**H01M 10/052 (2010.01)**

**H01M 10/056 (2010.01)**

**H01M 10/0565 (2010.01)**

(54)

**Ogniwo litowo-jonowe**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

**09.10.2017 BUP 21/17**

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

**28.03.2022 WUP 13/22**

(73) Uprawniony z patentu:

**UNIwersytet Warszawski, Warszawa, PL**  
**SIEĆ BADAWCZA ŁUKASIEWICZ**  
**– INSTYTUT CHEMII PRZEMYSŁOWEJ**  
**IMIENIA PROFESORA IGNACEGO**  
**MOŚCICKIEGO, Warszawa, PL**  
**SIEĆ BADAWCZA ŁUKASIEWICZ**  
**– INSTYTUT MIKROELEKTRONIKI I FOTONIKI,**  
**Warszawa, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**BARTOSZ HAMANKIEWICZ, Józefów, PL**  
**ANDRZEJ CZERWIŃSKI, Warszawa, PL**  
**MICHAŁ KRAJEWSKI, Ostrołęka, PL**  
**MONIKA MICHALSKA, Warszawa, PL**  
**LUDWIKA LIPIŃSKA, Warszawa, PL**  
**JANUSZ KOZAKIEWICZ, Warszawa, PL**  
**JAROSŁAW PRZYBYLSKI, Warszawa, PL**  
**KRYSTYNA SYLWESTRZAK, Warszawa, PL**  
**WITOLD SARNA, Warszawa, PL**

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest ogniwo litowo-jonowe o podwyższonym poziomie bezpieczeństwa, zawierające separator polimerowy pełniący funkcję stałego elektrolitu.

Istnieje zapotrzebowanie na akumulatory wykazujące dużą pojemność oraz dużą moc przejawiającą się w uzyskiwanych dużych gęstościach prądu. Duża pojemność w przeliczeniu na jednostkę masy jest pożądana ze względów ekonomicznych, natomiast duża moc jest niezbędna do skutecznego zasilania odbiorników w momentach chwilowego zwiększonego zapotrzebowania na prąd, na przykład w samochodzie elektrycznym podczas startu lub przyśpieszania.

Obecnie na rynku znajdują się akumulatory głównie trzech typów: litowo-jonowe, nikielowo-wodorowe oraz kwasowo-ołowiowe. Każdy z tych typów akumulatorów ma swoje zalety pozwalające na specyficzne wykorzystanie. Niedawno wycofano z użycia akumulatory nikielowo-kadmowe z powodu wysokiej toksyczności kadmu.

Akumulatory kwasowo-ołowiowe charakteryzują się napięciem pracy w zakresie 2,0–2,2 V. Akumulatory kwasowo-ołowiowe to niezawodne i wciąż najtańsze źródło uzyskiwanej energii. Z uwagi na bardzo duży ciężar elementów ołowiowych akumulatory ołowiowo-kwasowe są używane jedynie w urządzeniach, dla których wzrost masy całkowitej nie stanowi istotnego problemu, np. akumulatory rozruchowe w pojazdach spalinowych. Akumulatory kwasowo-ołowiowe są brane pod uwagę jako źródła zasilania samochodów o napędzie hybrydowym i elektrycznym (np. Ford). Największym ograniczeniem akumulatorów kwasowo-ołowiowych jest ich duża masa wynikająca z konieczności użycia ołowiu – jednego z najcięższych pierwiastków.

Akumulatory nikielowo-wodorkowe (Ni-MH) mają siłę elektromotoryczną 1,2–1,3 V. Akumulatory Ni-MH cechują się dobrymi parametrami mocy, a ich waga nie stanowi przeszkody do zastosowania w urządzeniach mobilnych. Dzięki temu stosuje się akumulatory nikielowo-wodorkowe w urządzeniach mobilnych wymagających dużych chwilowych gęstości prądu, jak np. aparaty fotograficzne, lampy błyskowe. Stosuje się również akumulatory nikielowo-wodorkowe do zasilania samochodów hybrydowych wyposażonych w silniki elektryczne (np. Toyota Prius). Największym ograniczeniem akumulatorów nikielowo-wodorkowych jest ich stosunkowo niewielka odporność na następujące po sobie cykle ładowania i rozładowania.

Akumulatory litowo-jonowe charakteryzują się napięciem pracy w zakresie 3,2–4,0 V. Ogniwa litowo-jonowe uzyskujące największą moc mają pojemności energetyczne porównywalne z akumulatorami nikielowo-wodorkowymi. Akumulatory litowo-jonowe, ze względu na swą bardzo małą masę, stosuje się głównie do zasilania urządzeń mobilnych wymagających niewielkiej mocy, np. telefonów komórkowych i laptopów.

Akumulatory litowo-jonowe są obecnie wszechstronnie badane ze względu na ich ogromny potencjał rozwojowy. Posiadają największą znaną pojemność wynikającą z zastosowania kationów litu (najlżejszego metalu) jako nośnika ładunku.

Znane są jednak problemy oraz zagrożenia związane z zastosowaniem akumulatorów litowo-jonowych do zasilania urządzeń mobilnych dużej mocy, takich jak samochody. Podczas poboru dużego prądu może dojść do przegrzania układu i jego rozszczelnienia, co może doprowadzić do pożaru całego urządzenia. Zagrożenia te wynikają z konieczności stosowania płynnych elektrolitów. Płynne elektrolity znane ze stanu techniki są lotne i łatwopalne.

Znane są różne rodzaje ogniw litowo-jonowych, które wykorzystują różne substancje do budowy elektrody dodatniej i elektrody ujemnej, różne substancje do budowy separatorów oraz różne substancje stanowiące elektrolit. Klasyczne rozwiązania zawierają elektrodę ujemną (anoda w trakcie rozładowania) zbudowaną z materiału węglowego (np. lit interkalowany w graficie) oraz elektrodę dodatnią (katoda w czasie rozładowania) zbudowaną z tlenków metali przejściowych: litowo-kobaltowego LCO, litowo-nikielowo-manganowo-kobaltowego NMC, fosfoliwinu żelaza LFP, czy tlenku litowo-manganowego LMO o wzorze sumarycznym  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  („*Lithium Batteries Science and Technology*”, Springer 2003). Niski potencjał interkalacji i deinterkalacji jonów litowych w matrycach węglowych powoduje ryzyko pod potencjałowego osadzania metalicznego litu w warunkach przepływu prądu o znacznej gęstości. Dodatkowo, mangan obecny w materiale katodowym ulega dysproporcjonowaniu i rozpuszczaniu w ciekłym organicznym elektrolicie. Jony  $\text{Mn}^{2+}$  dyfundują wówczas w stronę elektrody węglowej i biorą udział w niepożądanych reakcjach na jej powierzchni. Procesy te prowadzą do częściowej degradacji ogniwa skutkującej intensywnym spadkiem pojemności baterii grafit/ $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  w kolejnych cyklach galwanostacyjnych. Bateria zawierająca materiał węglowy jako elektrodę ujemną i LMO jako dodatnią wykazuje

pojemność ok. 100 mAh/g i w temperaturze pokojowej traci ok. 20% swojej pierwotnej pojemności po 200 cyklach pracy. W podwyższonej temperaturze 60°C strata ta wynosi ponad 50% po 100 cyklach galwanostatycznego ładowania/rozładowania (*Electrochim. Acta*, 130 (2014) 778).

Tlenek litowo-tytanowy o strukturze spinelu  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (LTO) może być zastosowany w ogniwie litowo-jonowym jako anoda o pojemności właściwej ok. 170 mAh/g. Wysoki potencjał odwracalnej interkalacji litu w jego strukturze (ok. 1,5 V względem metalicznego litu) sprawia, że aktywność chemiczna  $\text{Li}^+$  w matrycy LTO jest znacznie mniejsza niż w materiale węglowym. Dodatkowo w odróżnieniu od anody grafitowej, na ziarnach tytanianu nie następuje dekompozycja składników elektrolitu podczas pierwszego ładowania. Jony  $\text{Mn}^{2+}$ , obecne zawsze w elektrolicie ogniwa zawierającego materiały manganowe, nie ulegają elektroredukcji na powierzchni LTO i nie wpływają na przebieg procesów zachodzących w baterii w kolejnych cyklach pracy. Powyższe zalety sprawiają, że ogniwo LTO/LMO charakteryzuje się znacznie stabilniejszą pracą, mniejszym spadkiem pojemności w trakcie kolejnych cykli ładowania/rozładowania, bardziej przewidywalną stechiometrią zachodzących reakcji oraz możliwością dłuższego przechowywania w stanie naładowanym. W rezultacie zwiększa się bezpieczeństwo eksploatacji baterii litowo-jonowych tego rodzaju.

Znane jest ogniwo litowo-jonowe typu LTO/LMO, czyli zawierające elektrodę ujemną wykonaną z tlenku litowo-tytanowego LTO o strukturze spinelu i wzorze sumarycznym  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  i elektrodę dodatnią z LMO (*J. Electrochem. Soc.*, 141 (1994) L147; *J. Electrochem. Soc.*, 142 (1995) 2558). LTO charakteryzuje się budową krystalograficzną umożliwiającą odwracalną interkalację/deinterkalację trzech moli litu na formułę związku przekładającą się na teoretyczną pojemność właściwą równą 168 mAh/g. Zmniejszona ponad dwukrotnie pojemność właściwa oraz wyższy potencjał interkalacji LTO w porównaniu do materiałów węglowych, rekompensowane są przez znakomitą odporność cykliczną LTO spowodowaną brakiem znaczącej zmiany objętości materiału w trakcie insercji jonów  $\text{Li}^+$ . W takich układach stosuje się elektrolit ciekły w postaci 1M roztworu  $\text{LiClO}_4$  w węglanie propylenu, będący lotnym materiałem łatwopalnym.

Znane jest ogniwo litowo-jonowe typu LTO/LMO z zastosowaniem ciekłego elektrolitu zawierającego  $\text{LiPF}_6$  rozpuszczony w mieszaninie węglanu etylenu i węglanu dimetylu ( $\text{LiPF}_6@EC/DMC$ ) (*J. Power Sources*, 83 (1999) 156). Ogniwo LTO/LMO, w postaci monetowej (CR2032), charakteryzuje się początkową pojemnością ok. 112 mAh/g (na masę materiału katodowego) i traci 14% swojej wartości w trakcie 50 cykli ładowania/rozładowania.

Znane jest ogniwo litowo-jonowe typu LTO/LNMO, czyli zawierające elektrodę ujemną z LTO i elektrodą dodatnią wykonaną z tlenku litowo-manganowego podstawionego jonami niklu  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  (LNMO) z zastosowaniem ciekłego elektrolitu  $\text{LiPF}_6@EC/DMC$  (*Chem. Lett.*, 12 (2001) 1270; *J. Power Sources*, 119 (2003) 959). Bateria ta charakteryzuje się napięciem pracy wyższym o ok. 0,5 V w porównaniu z ogniwami LTO/LMO. Powodem tego jest większy potencjał interkalacji litu w LNMO. Ogniwo LTO/LNMO charakteryzuje się pojemnością 47,6 mAh/g (na sumaryczną masę materiałów katodowego i anodowego) przy obciążeniu prądowym 1C. Bateria nie wykazuje znacznego spadku pojemności przy wyższym obciążeniu.

Znane jest ogniwo litowo-jonowe typu LTO/LAMO, czyli zawierające elektrodę ujemną z LTO i elektrodę dodatnią wykonaną z LMO podstawionego jonami glinu  $\text{Li}_{1,1}\text{Al}_{0,1}\text{Mn}_{1,8}\text{O}_4$  (LAMO). W tym układzie możliwe jest zastosowanie wielu rodzajów elektrolitu ciekłego. Przy zastosowaniu elektrolitu  $\text{LiPF}_6@EC/DMC$  pojemność właściwa wynosi ok. 102 mAh/g (na masę materiału katodowego) przy obciążeniu prądowym 1 C i wykazuje dużą odporność na cykle ładowania/rozładowania (*Electrochem. Solid State Lett.*, 9 (2006) A557). Zastosowanie elektrolitu zawierającego  $\text{LiBF}_4$  rozpuszczony w acetonitrylu ( $\text{LiBF}_4@ACN$ ) powoduje spadek pojemności ogniwa w porównaniu do baterii ze standardowym elektrolitem (*Chem. Lett.*, 35 (2006) 848). Układ LTO/LAMO został zaproponowany jako nowy bezołowiowy akumulator, ponieważ napięcie pracy pięciu ogniw szeregowo ze sobą połączonych wynosi ok. 12 V (*J. Electrochem. Soc.* 156 (2009) A780; *Chem. Lett.*, 38 (2009) 1202).

Znane jest ogniwo litowo-jonowe typu LTO/LMO z elektrodami bipolarnymi i ciekłym elektrolitem zawierającym  $\text{LiBF}_4$  rozpuszczonym w acetonitrylu (*J. Power Sources*, 186 (2009) 508). Schemat układu poszczególnych półogniw przedstawia się następująco:

(-) kolektor |LTO| separator |LMO| kolektor |LTO| separator |LMO| kolektor (+)

Budowa ogniwa wymusiła zastosowanie elektrody LMO o dwukrotnie większej pojemności niż LTO. Autorzy zastosowali materiały aktywne o morfologii 3-D i kulistych ziarnach o średnicy poniżej 10  $\mu\text{m}$ . Zabieg ten umożliwił otrzymanie związków o synergicznym efekcie zmniejszonego rozpuszcza-

nia manganu w elektrolicie (wskutek niewielkiej powierzchni właściwej) i szybkiej dyfuzji jonów  $\text{Li}^+$  (wskutek krótkiej drogi poruszania się litu w ziarnach pierwotnych). W celu poprawy właściwości przewodzących i mechanicznych elektrody zawierały duże ilości węgla i czynników spajających, przez co ilość związku aktywnego w masie elektrodowej wynosiła jedynie 65%. Pomimo tego przedstawiona bateria charakteryzuje się dużą energią właściwą.

Znane jest ogniwo litowo-jonowe typu LTO/LMO z ciekłym elektrolitem  $\text{LiPF}_6@EC/DMC$  wykorzystujące materiały elektrodowe o dwustopniowej morfologii (*Adv. Mater.*, 22 (2010) 3052). Ziarna o średnicy mniejszej niż 10 nm tworzą aglomeraty o wielkości 0,5–2  $\mu\text{m}$ . Ogniwa wykazują nominalną pojemność 2–5 Ah i znaczną odporność na wysokie prądy rozładowania.

Znane jest hybrydowe ogniwo litowo-jonowe typu LTO/LMO z ciekłym elektrolitem  $\text{LiBF}_4@EC/DMC/EMC$  w układzie ogniwo-kondensator (*J. Power Sources*, 187 (2009) 635). Elektroda dodatnia zawiera ok. 30% masy  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  i 45% czerni acetylenowej pełniącej funkcję superkondensatora. Ogniwo charakteryzuje się energią właściwą 10 Wh/kg przy rozładowaniu stałoprądowym i wykazuje niewielki spadek pojemności właściwej wynoszący 0,0016%/cykl.

Znane jest ogniwo litowo-jonowe typu LTO/LMO z ciekłym elektrolitem PC/EMC zawierającym sól litową  $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_x\text{H}_{12-x}$  (*J. Power Sources*, 195 (2010) 1479). Ogniwo charakteryzuje się dużą pojemnością właściwą ok. 120 mAh/g (na masę materiału katodowego), jednakże po 25 cyklach zachowuje jedynie 76% pierwotnej pojemności.

Niewiele jest prac poświęconych ogniwom litowo-jonowym typu LTO/LMO, które nie zawierają ciekłego elektrolitu. Ogniwa litowo-jonowe ze stałym elektrolitem wykazują podwyższony poziom bezpieczeństwa ze względu na brak lotnych i łatwopalnych związków chemicznych.

Znane jest ogniwo litowo-jonowe typu LTO/LMO ze stałym elektrolitem polimerowym składającym się z poliakrylonitrylu (PAN) nasączonego  $\text{LiPF}_6@EC/DMC$ , który stanowi 79% molowych elektrolitu (*J. Electrochem. Soc.*, 145 (1998) 2615). Chociaż separator został przez autorów sklasyfikowany jako stały elektrolit, należy zauważyć znaczną ilość lotnych składników. Bateria wykazuje pojemność nominalną 4,73 mAh.

Znane jest ogniwo litowo-jonowe typu LTO/LMO ze stałym elektrolitem opartym na poli(tlenku etylenu) PEO oraz glikolu polietylenowym (PEG) (*Solid State Ionics*, 144 (2001) 185). W celu poprawy przewodnictwa jonowego do mas elektrodowych została dodana znaczna ilość PEG z solą  $\text{LiTFSI}$ , co niestety zmniejsza zawartość mas aktywnych do 60%. Układ cechuje pojemność ok. 100 mAh/g (na masę materiału katodowego) w podwyższonej temperaturze pracy (40°C), która niestety spada o niemal połowę w temperaturze pokojowej.

Znane jest ogniwo litowo-jonowe typu LTO/LMO ze stałym elektrolitem żelowym wykonanym z poli(fluorku winylidenu) (PVDF) nasączonego standardowym ciekłym elektrolitem  $\text{LiPF}_6@EC/DMC$  (*J. Electrochem. Soc.*, 152 (2005) A1949). Wadą tak skonstruowanej baterii guzikowej LTO/PVDF/LMO jest wcześniejsza aktywacja elektrody ujemnej w układzie z metalicznym litem. Układ charakteryzuje się dużą pojemnością właściwą ok. 130 mAh/g (na masę materiału aktywnego), ale niewielką odpornością na prądy o dużej gęstości i 0,2% spadkiem pojemności w każdym cyklu.

Aluminiowy kolektor prądowy ulega elektrorozpuszczaniu powyżej potencjału 3,5 V względem elektrody litowej. W obecności fluorowanych anionów nieorganicznych (w elektrolitach zawierających takie sole jak np.  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$  itp.) kolektor ten ulega pasywacji z wytworzeniem stabilnej warstwy fluorku glinu zapobiegającej postępującej degradacji. W przypadku zastosowania innych soli litu (takich jak np. di(trifluorometano)sulfonyloimidu litu,  $\text{LiTFSI}$ ) kolektor aluminiowy ulega ciągłym reakcjom utlenienia, co powoduje stopniową degradację ogniwa i spadek jego odporności cyklicznej. W takim przypadku należy stosować dodatki zapewniające pasywację glinu. Jednym z takich związków jest diszczawiboran litu,  $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$  (skrótowo: LiBOB) (*J. Power Sources*, 296 (2015) 197).

W stanie techniki jako nośnik ładunku stosuje się  $\text{LiPF}_6$ , który jednocześnie powoduje pasywację aluminiowego nośnika ładunku zapewniając jego stabilizację. Wadą  $\text{LiPF}_6$  jest jego ogromna reaktywność względem wilgoci.  $\text{LiPF}_6$  w kontakcie z wilgocią generuje fluorowodór (HF), który powoduje rozpuszczanie poszczególnych komponentów ogniwa prowadząc do spadku jego odporności cyklicznej i wydajności prądowej. Ponadto, fluorowodór jest niezwykle niebezpieczny dla organizmów.

Obecność lotnych rozpuszczalników organicznych w ogniwach litowo-jonowych od zawsze budziło obawy o bezpieczeństwo ich użytkowania. W stanie techniki stosuje konstrukcje o zawartości elektrolitu powyżej 1 ml/cm<sup>2</sup> względem powierzchni elektrod. Podczas zwarcia baterii energia zgromadzona w ogniwie zostaje natychmiastowo uwolniona z wydzieleniem dużej ilości ciepła, co skutkuje zapłonem

lotnych składników akumulatora. W bateriach stosowanych w przenośnych urządzeniach (laptopy, telefony komórkowe) zgromadzona energia jest na tyle mała (do 50 Wh), że niebezpieczeństwo związane z ewentualnym pożarem jest niewielkie. Akumulatory zasilające pojazdy o napędzie hybrydowym muszą charakteryzować się energią ok. 2 kWh, a konstrukcja w pełni elektrycznego samochodu wymaga systemu baterii o energii ok. 40 kWh (*Energy and Environmental Science*, 4 (2011) 3243). Niekontrolowane procesy zachodzące w pakiecie ogniw o tak dużej energii mogą doprowadzić do naprawdę poważnych konsekwencji. W rezultacie poszukiwane są alternatywne rozwiązania pozwalające na redukcję ilości lotnych składników w ogniwach, poprzez m.in. zastąpienie ciekłego elektrolitu przez stały polimerowy elektrolit.

Żadne ze znanych ogniw litowo-jonowych nie spełnia podstawowego wymogu bezpieczeństwa polegającego na wyeliminowaniu ciekłego elektrolitu zawierającego lotne i łatwopalne związki chemiczne. Ponadto rozwiązania ze stanu techniki zawierające LiPF<sub>6</sub> stanowią potencjalne niebezpieczeństwo ze względu na możliwość wydzielania fluorowodoru w kontakcie z wilgocią w przypadku rozszczelnienia ogniwa.

Rozwiązanie według obecnego wynalazku rozwiązuje problemy i niedogodności znane ze stanu techniki – pozwala stworzyć akumulator litowo-jonowy bezpieczny w użytkowaniu, zawierający nowoczesny separator polimerowy pełniący funkcję stałego elektrolitu oraz minimalne ilości nielotnego płynu kontaktowego, wykazującego brak możliwości wydzielania fluorowodoru. Rozwiązanie według obecnego wynalazku wykorzystuje cechę się dużą mocą.

### Istota wynalazku

Ogniwo litowo-jonowe zawierające elektrodę ujemną naniesioną na glinowy kolektor ładunku, elektrodę dodatnią naniesioną na glinowy kolektor ładunku, separator polimerowy pełniący funkcję stałego elektrolitu, stalową przekładkę, sprężynę dyskową, uszczelkę, obudowę, płyn kontaktowy, jonowy nośnik ładunku i stabilizator kolektora ładunku, według wynalazku charakteryzuje się tym, że elektroda ujemna (1) naniesiona na glinowy kolektor prądu (5) wykonana jest z tlenku litowo-tytanowego otrzymanego w wyniku mechanochemicznego mielenia tlenku litu i tlenku tytanu(IV) w stosunku molowym 4:5 w środowisku alkoholu etylowego, elektroda dodatnia (2) naniesiona na glinowy kolektor prądu (5) wykonana jest z tlenku litowo-manganowego otrzymanego w reakcji zol-żel pomiędzy octanem litu i octanem manganu w stosunku molowym 1:2, jako środek kompleksujący stosowano kwas 2-hydrokso-1,2,3-propanotrikarboksylowy, kwas etanowy, kwas  $\alpha$ -hydroksoyetanowy, etano-1,2-diol, separator polimerowy (3) pełniący rolę stałego elektrolitu jest otrzymany jest w procesie utwardzenia mieszaniny prepolimeru silikonowo-uretanowego zawierającego segmenty polisiloksanowe i poli(oksyetylenowe), wraz z solą litu (LiTFSI – LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>) oraz cieczą jonową z bis(trifluorometylosulfonylo)amidkiem N-butylo-N-metylopirolidynowym (PYR<sub>14</sub>TFSI), a płyn kontaktowy (4) stanowi roztwór węglanu dimetylu zawierający nośnik ładunku w postaci di(trifluorometylosulfonylo)imidu litu (LiTFSI) w stężeniu 0,1–1,5 mol/l, korzystnie 0,8 mol/l oraz stabilizator kolektora prądu w postaci szczawioboranu litu (LiBOB) w stężeniu 0,05–0,5 mol/l, korzystnie 0,2 mol/l, przy czym zawartość płynu kontaktowego (4) w ogniwie wynosi poniżej 100  $\mu$ l/cm<sup>2</sup> względem powierzchni elektrod, korzystnie poniżej 10  $\mu$ l/cm<sup>2</sup> względem powierzchni elektrod.

Zgodnie z wynalazkiem, tlenek litowo-tytanowy, Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> o strukturze spinelu do wytworzenia elektrody ujemnej (1) stanowi produkt reakcji mechanochemicznej tlenku litu i tlenku tytanu(IV) w stosunku molowym 4:5, którą to reakcją mechanochemiczną prowadzono w kulowym młynku planetarnym, w środowisku alkoholu etylowego przez minimum 12 godzin, korzystnie przez 24 godziny, wykorzystując kule z tlenku cyrkonu o średnicy 10 mm, a w dalszym etapie produkt mielenia jest poddawany procesowi wygrzewania w dwuetapowym reżimie, tj. przez 1–5 godzin w temperaturze 400–600°C, korzystnie 3 godziny w temperaturze 500°C, a następnie przez 10–30 godzin w temperaturze 650–900°C, korzystnie przez 20 godzin w temperaturze 800°C. Gęstość upakowania masy elektrodowej elektrody ujemnej (1) na kolektorze prądu (5) wynosi 1–5 mg/cm<sup>2</sup>, korzystnie 3 mg/cm<sup>2</sup>.

Zgodnie z wynalazkiem, tlenek litowo-manganowy, Li(Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) do wytworzenia elektrody dodatniej (2) stanowi produkt reakcji zol-żel pomiędzy octanem litu i octanem manganu w stosunku molowym 1:2, jako środek kompleksujący stosowano kwas 2-hydrokso-1,2,3-propanotrikarboksylowy, kwas etanowy, kwas  $\alpha$ -hydroksoyetanowy, etano-1,2-diol, a następnie produkt reakcji poddawano wygrzewaniu w temperaturze 450–700°C z prędkością wzrostu temperatury 5°C/min, po czym następowało wygrzewanie izotermiczne w temperaturze 700°C. Gęstość upakowania masy elektrodowej elektrody dodatniej (2) na kolektorze prądu (5) wynosi 1–5 mg/cm<sup>2</sup>, korzystnie 4 mg/cm<sup>2</sup>.

Ogniwo litowo-jonowe z separatorem polimerowym według wynalazku jest opisane poniżej w przykładach wykonania z odniesieniem do załączonego rysunku, na którym:

- fig. 1 przedstawia schemat układu i wzajemnego położenia elektrody ujemnej (1) naniesionej na glinowy kolektor prądu (5), elektrody dodatniej (2) naniesionej na glinowy kolektor prądu (5), separatora polimerowego (3) pełniącego rolę stałego elektrolitu z naniesionym na powierzchnię płynem kontaktowym (4) w ogniwie litowo-jonowym przed jego złożeniem;
- fig. 2 przedstawia wyniki testów ogniwa litowo-jonowego według wynalazku w układzie guzikowym z przykładu wykonania: a) galwanostatyczne ładowanie ogniwa; b) galwanostatyczne rozładowanie ogniwa; c) wydajność prądowa ogniwa;
- fig. 3 przedstawia dyfraktogramy proszkowe tlenku litowo-tytanowego wykorzystywanego do budowy elektrody ujemnej, otrzymanego dla różnych długości mielenia: a) 12 godzin, b) 18 godzin, c) 24 godziny, d) 30 godzin;
- fig. 4 przedstawia zdjęcia SEM tlenku litowo-tytanowego wykorzystywanego do budowy elektrody ujemnej, otrzymanego dla różnych długości mielenia: a) 12 godzin, b) 18 godzin, c) 24 godziny, d) 30 godzin;
- fig. 5 przedstawia dyfraktogram proszkowy tlenku litowo-manganowego wykorzystywanego do budowy elektrody dodatniej;
- fig. 6 przedstawia zdjęcia SEM tlenku litowo-manganowego wykorzystywanego do budowy elektrody dodatniej w powiększeniu: a) 5000 krotnym, b) 10000 krotnym, c) 20000 krotnym, d) 50000 krotnym;
- fig. 7 przedstawia strukturę prepolimeru silikonowo-uretanowego wykorzystywanego do otrzymywania membran polimerowych, gdzie U oznacza ugrupowanie uretanowe, POE – łańcuch poli(oksyetylenu), prostokąt – szkielet diizocyjanianu, linia łamana – łańcuch poli(siloksanodiolu), NCO – grupę izocyjanianową;
- fig. 8 przedstawia wyniki pomiaru termogravimetrycznego prepolimeru silikonowo-uretanowego wykorzystywanego do otrzymywania membran polimerowych, oznaczono przejścia szkliste polimeru w temperaturach poniżej  $-125,59^{\circ}\text{C}$ ,  $-73,77^{\circ}\text{C}$  i  $-39,58^{\circ}\text{C}$ .

### Szczegółowy opis wynalazku

Elektrodę ujemną zbudowano z tlenku litowo-tytanowego (LTO), wytworzonego metodą mechanochemicznej syntezy w fazie stałej. Metoda ta polega na wysokoenergetycznym procesie mielenia mieszaniny substratów w stosunku stechiometrycznym,  $\text{LiO}:\text{TiO}_2 = 4:5$ . Mielenie prowadzono w młynku planetarnym (kulowym), w środowisku alkoholu etylowego przez 24 godziny wykorzystując kule wykonane z tlenku cyrkonu o średnicy 10 mm. W dalszym etapie produkt mielenia jest poddawany procesowi wygrzewania w odpowiednio dobranych warunkach temperaturowo-czasowych i atmosferze, tj.  $500^{\circ}\text{C}$  przez 3 godziny i  $800^{\circ}\text{C}$  przez 20 godzin (*Powder Technology*, 266 (2014) 372–377). Otrzymano tlenek litowo-tytanowy ( $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ) o strukturze spinelu. Dla dłuższych czasów mielenia materiał wykazuje wzrost pojemności dla różnych prądów rozładowania oraz odporności na testy wysokoprądowe względem innych materiałów tej klasy. Ma to szczególne znaczenie dla pracy całego układu. Opisany tu materiał elektrodowy syntezowany w ww. sposób nie był wcześniej stosowany do budowy ogniw litowo-jonowych.

Elektrodę dodatnią zbudowano z tlenku litowo-manganowego (LMO), wytworzonego zmodyfikowaną metodą zol-żel. Opracowana technologia pozwoliła otrzymać materiały jednofazowe (bez obcych faz jak np. tlenki manganu) w ilości 100 g na jedną syntezę z wydajnością ok. 96%. Do syntezy wprowadzono octany litu i manganu, bardzo dobrze rozpuszczalne w wodnym środowisku które ulegają rozkładowi w procesie kalcynacji. Dla każdej przeprowadzonej syntezy stosunek  $\text{Li}:\text{Mn} = 1:2$ . Do syntezy tej wprowadzono kwas 2-hydroksy-1,2,3-propanotrikarboksylowy jako związek kompleksujący. Oprócz tego związku wprowadzono również inne związki, jak m.in. kwas etanowy, kwas  $\alpha$ -hydroksyetanowy, etano-1,2-diol. Odpowiednio dobrane warunki procesu wygrzewania ( $450\text{--}700^{\circ}\text{C}$ ) miały korzystny wpływ na postać otrzymanego proszkowego produktu końcowego. Związki kompleksujące użyte do syntezy LMO wpływają na wielkość kryształitów, które w tym przypadku wynoszą ok. 22–24 nm. Im mniejsze kryształity, tym wyższe wartości pojemności właściwej, większa odporność cykliczna oraz odporność na testy wysokoprądowe. Opisany tu materiał elektrodowy ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) syntezowany w ww. sposób nie był wcześniej stosowany do budowy ogniw litowo-jonowych.

Materiał aktywny ( $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  w przypadku elektrody ujemnej i  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  w przypadku elektrody dodatniej) w ilości 100–300 mg wstępnie miesza się z dodatkiem przewodzącym (węglem Vulcan XC72R)

w ilości 12–40 mg metodą ucierania przez około 15 minut. Do tej mieszaniny wkrapla się lepiszcze w ilości 12–40 mg w postaci 5% roztworu poli(fluorku winylidenu) (PVDF) rozpuszczonego w n-metylo-2-pirolidynie (NMP). Do takiej zawiesiny wkrapla się 20–50 mg, rozpuszczalnika NMP w celu otrzymania odpowiedniej lepkości pasty. Po czterech godzinach mieszania za pomocą mieszadła magnetycznego całość nanosi się na kolektor prądu.

Kolektor prądu wykonany jest z aluminium. Stabilność glinu w potencjale pracy ogniwa litowo-jonowego zapewnia się poprzez dodatek LiBOB do płynu kontaktowego. Kolektor prądu ma grubość w zakresie 10–50  $\mu\text{m}$ . Odpowiednio spreparowany materiał elektrodowy nanosi się na powierzchnię kolektora prądu, a następnie się go równomiernie rozprowadza za pomocą automatycznego aplikatora z wielkością przesłony 50–250  $\mu\text{m}$ . Z tak przygotowanej warstwy usunięty został nadmiar rozpuszczalnika NMP poprzez suszenie w temperaturze 30–70°C na powietrzu przez 1–3 godziny, a następnie w temperaturze 100–150°C w próżni przez 10–15 godzin. Gęstość upakowania warstwy elektrodowej wynosi 1–5  $\text{mg}/\text{cm}^2$ . Następnie z tak przygotowanego materiału wycina się gotowe elektrody o rozmiarach dobranych do konkretnego zastosowania. Elektrody suszy się dodatkowo w temperaturze 100–150°C w próżni przez 10–20 godzin.

Do budowy ogniwa wykorzystuje się separator polimerowy nowego typu, opisany w zgłoszeniu patentowym P.413615. Ogniwo litowo-jonowe według wynalazku to pierwsza opisana konstrukcja wykorzystująca ten typ separatora polimerowego. Separator polimerowy pełni funkcję stałego elektrolitu. Synteza polimeru zastosowanego jako stały elektrolit w ogniwie według wynalazku polegała na utwardzeniu mieszaniny prepolimeru silikonowo-uretanowego zawierającego segmenty polisiloksanowe i poli(oksyetylenowe), wraz z solą litu (LiTFSI –  $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ ) oraz cieczą jonową z bis(trifluorometylosulfonylo)amidkiem N-butylo-N-metylopirolidynowym (PYR<sub>14</sub>TFSI). Separator polimerowy ma szereg zalet w stosunku do stanu techniki. Charakteryzuje się bardzo dobrą wytrzymałością mechaniczną zapobiegającą jej przerwaniu podczas montażu w ogniwie. Charakteryzuje się również bardzo wysokim przewodnictwem jonowym umożliwiającym szybką dyfuzję jonów litowych podczas ładowania i rozładowania ogniwa.

Przewodnictwo właściwe separatora polimerowego o grubości ok. 30  $\mu\text{m}$  wynosi  $1,26 \cdot 10^{-3} \text{ S}/\text{cm}$  i zostało wyznaczone metodą EIS. Badania termogravimetryczne wykazały, że polimer wykazuje trzy temperatury zeszklenia, przy czym najniższa (poniżej -120°C) odpowiada przejściu szklistemu w fazie silikonowej, a pozostałe (-74°C i -30°C) przejściom szklistym w fazie organicznej. Separator polimerowy charakteryzuje się przewodnictwem oraz właściwościami termicznymi i mechanicznymi odpowiednimi do zastosowania w ogniwie litowo-jonowym.

Elementem składowym ogniwa jest również płyn kontaktowy poprawiający kontakt jonowy elektrod z separatorem polimerowym i zapewnia przewodnictwo wewnątrz porów elektrod. Zgodnie z obecnym wynalazkiem płyn kontaktowy stanowi roztwór LiTFSI (di(trifluorometylosulfonylo)imid litu) i LiBOB (szczawioboran litu) o stężeniu 0,2 mol/l w węglanie dimetylu (DMC). Roztwór wykazuje niską prężność pary i jest stabilny w warunkach pracy ogniwa. Płyn kontaktowy jest wprowadzany do ogniwa bezpośrednio przed jego złożeniem i hermetycznym zamknięciem. Wprowadzanie płynu kontaktowego następuje poprzez jego nakropienie na obie powierzchnie separatora polimerowego, które ściśle przylegają do powierzchni elektrod. Płyn kontaktowy jest wprowadzany w momencie składania ogniwa tuż przed jego zamknięciem. Stosuje się dodatek płynu kontaktowego w ilości nie większej niż 10  $\mu\text{l}/\text{cm}^2$  względem powierzchni elektrod.

W płynie kontaktowym DMC pełni funkcję fazy rozpraszającej, LiTFSI pełni funkcję nośnika ładunku, a LiBOB pełni funkcję czynnika stabilizującego glinowy kolektor ładunku. Przewodnictwo jonowe LiTFSI jest porównywalne z  $\text{LiPF}_6$ , jednak wybrano LiTFSI z uwagi na jego stabilność w obecności śladów wilgoci, co się przekłada na bezpieczeństwo użytkowania całego ogniwa. LiBOB wybrano ze względu na stabilność w warunkach pracy ogniwa (przy napięciu pracy ok. 2,5 V) oraz na odporność względem wilgoci. Nie były wcześniej znane ogniwa litowo-jonowe LTO/LMO wykorzystujące LiBOB.

Ogniwo litowo-jonowe według wynalazku charakteryzuje się energią właściwą ok. 120 Wh/kg w przeliczeniu na masy elektrodowe oraz odpornością cykliczną ok. 55% po 50 cyklach głębokiego ładowania/rozładowania.

Ogniwo litowo-jonowe według wynalazku wykazuje podwyższony poziom bezpieczeństwa z uwagi na niezwykle małą zawartość płynnych składników, co się przekłada na niską zawartość lotnych składników, które mogą powodować wzrost ciśnienia wewnątrz ogniwa podczas jego pracy. Jediną płynną substancją w ogniwie według wynalazku jest płyn kontaktowy w ilości mniejszej niż 10  $\mu\text{l}/\text{cm}^2$  względem powierzchni elektrod.

Ogniwo litowo-jonowe według wynalazku wykazuje podwyższony poziom bezpieczeństwa również ze względu na zastosowanie stabilnych i niereaktywnych substancji pełniących rolę nośnika ładunku (LiTFSI) i stabilizatora kolektora prądu (LiBOB).

#### Przykład wykonania

Ogniwo litowo-jonowe w układzie guzikowym zostało wykonane z użyciem elektrod LTO i LMO oraz stałego elektrolitu polimerowego.

Elektroda dodatnia i ujemna zostały wykonane metodą pastowania na aluminiowym kolektorze (ang. *doctor blade slurry coating method*). Materiał aktywny ( $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  w przypadku elektrody ujemnej i  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  w przypadku elektrody dodatniej) w ilości 200 mg, został wstępnie zmieszany w agatowym moździerzu ręcznym razem z dodatkiem przewodzącym (węglem Vulcan XC72R) w ilości 25 mg, metodą ucierania przez 15 minut. Do tej mieszaniny wkroplone zostało lepiszcze – poli(fluorek winylidenu) (PVDF) w ilości 25 mg, rozpuszczony w rozpuszczalniku – n-metylo-2-pirolidynie (NMP) w stężeniu 5% wagowych. Do takiej zawiesiny wkroplone zostało 30 mg, rozpuszczalnika NMP w celu otrzymania odpowiedniej lepkości pasty. Po czterech godzinach mieszania za pomocą mieszadła magnetycznego całość została wylana na aluminiowy kolektor o grubości 20  $\mu\text{m}$  i rozciągnięta za pomocą automatycznego aplikatora z wielkością przesłony 200  $\mu\text{m}$ . Z tak przygotowanej warstwy usunięty został nadmiar rozpuszczalnika NMP poprzez suszenie w temperaturze 50°C na powietrzu przez 1 h oraz 120°C w próżni przez 12 h. Gęstość upakowania warstwy elektrodowej wynosiła 3  $\text{mg}/\text{cm}^3$  dla elektrody ujemnej, a 4  $\text{mg}/\text{cm}^2$  dla elektrody dodatniej. Następnie z warstwy wycięte zostały elektrody o średnicy 12 mm i geometrycznej powierzchni 1,13  $\text{cm}^2$ , a następnie wysuszone w temperaturze 120°C w próżni przez 15 h. Po tej operacji elektrody zostały przeniesione do komory rękawicowej o atmosferze argonu, z zawartością wilgoci i tlenu poniżej 5 ppm, gdzie zostały użyte do konstrukcji baterii litowo-jonowej typu monetowego (ang. *coin cell*) CR2032.

Elektroda ujemna o masie 11 mg, wykonana z tlenku litowo-tytanowego o strukturze spinelu  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  została umiejscowiona na dolnej obudowie baterii monetowej. Z warstwy separatora poliuretanowego wycięty został separator o średnicy 19 mm i umiejscowiony na elektrodzie ujemnej. Na niego naniesiony został płyn kontaktowy w ilości 30  $\mu\text{l}$  roztworu soli litowych (LiTFSI i LiBOB) o stężeniu 0,2 mola/ $\text{dm}^3$  (w odniesieniu do LiBOB) rozpuszczonych w węglanie dimetylu (DMC). Następnie na ten układ nałożona została elektroda dodatnia o masie 13 mg, wykonana z tlenku litowo-manganowego o strukturze spinelu  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . Na układ dwóch elektrod rozdzielonych membraną poliuretanową nałożona została stalowa przekładka, sprężyna dyskowa oraz obudowa górna (biegun dodatni). Tak przygotowana bateria została sprasowana na specjalnej prasie pod ciśnieniem 150 barów przez 20 s. Gotowa do pomiarów bateria ważyła ok. 3,2 g.

### Zastrzeżenia patentowe

1. Ogniwo litowo-jonowe zawierające elektrodę ujemną naniesioną na glinowy kolektor ładunku, elektrodę dodatnią naniesioną na glinowy kolektor ładunku, separator polimerowy pełniący funkcję stałego elektrolitu, stalową przekładkę, sprężynę dyskową, uszczelkę, obudowę, płyn kontaktowy, jonowy nośnik ładunku i stabilizator kolektora ładunku, **znamiennie tym**, że elektroda ujemna (1) naniesiona na glinowy kolektor prądu (5) wykonana jest z tlenku litowo-tytanowego otrzymanego w wyniku mechanochemicznego mielenia tlenku litu i tlenku tytanu(IV) w stosunku molowym 4:5 w środowisku alkoholu etylowego, elektroda dodatnia (2) naniesiona na glinowy kolektor prądu (5) wykonana jest z tlenku litowo-manganowego otrzymanego w reakcji zol-żel pomiędzy octanem litu i octanem manganu w stosunku molowym 1:2, jako środek kompleksujący stosowano kwas 2-hydrokso-1,2,3-propanotrikarboksylowy, kwas etanowy, kwas  $\alpha$ -hydroksyetanowy, etano-1,2-diol, separator polimerowy (3) pełniący rolę stałego elektrolitu jest otrzymany jest w procesie utwardzenia mieszaniny prepolimeru silikonowo-uretanowego zawierającego segmenty polisiloksanowe i poli(oksyetylenowe), wraz z solą litu (LiTFSI –  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ ) oraz cieczą jonową z bis(trifluorometylosulfonylo)amidkiem N-butylo-N-metylopirolidynowym (PYR<sub>14</sub>TFSI), a płyn kontaktowy (4) stanowi roztwór węgla dimetylu zawierający nośnik ładunku w postaci di(trifluorometylosylfonylo)imidu litu (LiTFSI) w stężeniu 0,1–1,5 mol/l, korzystnie 0,8 mol/l oraz stabilizator kolektora prądu w postaci szczawoboranu litu (LiBOB) w stężeniu 0,05–0,5 mol/l, korzystnie 0,2 mol/l, przy czym zawartość

- pływu kontaktowego (4) w ogniwie wynosi poniżej 100  $\mu\text{l}/\text{cm}^2$  względem powierzchni elektrod, korzystnie poniżej 10  $\mu\text{l}/\text{cm}^2$  względem powierzchni elektrod.
2. Ogniwo litowo-jonowe według zastrz. 1, **znamiennie tym**, że tlenek litowo-tytanowy,  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  o strukturze spinelu do wytworzenia elektrody ujemnej (1) stanowi produkt reakcji mechanochemicznej tlenku litu i tlenku tytanu(IV) w stosunku molowym 4:5, którą to reakcja mechanochemiczną prowadzono w kulowym młynku planetarnym, w środowisku alkoholu etylowego przez minimum 12 godzin, korzystnie przez 24 godziny, wykorzystując kule z tlenku cyrkonu o średnicy 10 mm, a w dalszym etapie produkt mielenia jest poddawany procesowi wygrzewania w dwuetapowym reżymie, tj. przez 1–5 godzin w temperaturze 400–600°C, korzystnie 3 godziny w temperaturze 500°C, a następnie przez 10–30 godzin w temperaturze 650–900°C, korzystnie przez 20 godzin w temperaturze 800°C.
  3. Ogniwo litowo-jonowe według zastrz. 1, **znamiennie tym**, że gęstość upakowania masy elektrodowej elektrody ujemnej (1) na kolektorze prądu (5) wynosi 1–5  $\text{mg}/\text{cm}^2$ , korzystnie 3  $\text{mg}/\text{cm}^2$ .
  4. Ogniwo litowo-jonowe według zastrz. 1, **znamiennie tym**, że tlenek litowo-manganowy,  $\text{Li}(\text{Mn}_2\text{O}_4)$  do wytworzenia elektrody dodatniej (2) stanowi produkt reakcji zol-żel pomiędzy octanem litu i octanem manganu w stosunku molowym 1:2, jako środek kompleksujący stosowano kwas 2-hydrokso-1,2,3-propanotrikarboksylowy, kwas etanowy, kwas  $\alpha$ -hydroksoyeta-nowy, etano-1,2-diol, a następnie produkt reakcji poddawano wygrzewaniu w temperaturze 450–700°C z prędkością wzrostu temperatury 5°C/min, po czym następowało wygrzewanie izotermiczne w temperaturze 700°C.
  5. Ogniwo litowo-jonowe według zastrz. 1, **znamiennie tym**, że gęstość upakowania masy elektrodowej elektrody dodatniej (2) na kolektorze prądu (5) wynosi 1–5  $\text{mg}/\text{cm}^2$ , korzystnie 4  $\text{mg}/\text{cm}^2$ .

Rysunki

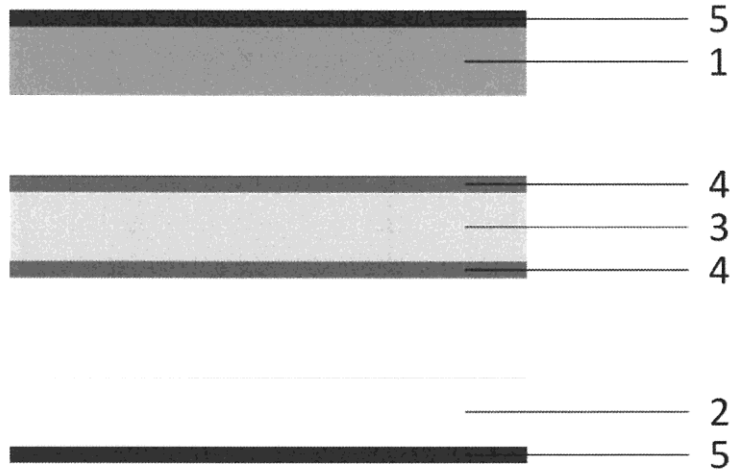


Fig. 1

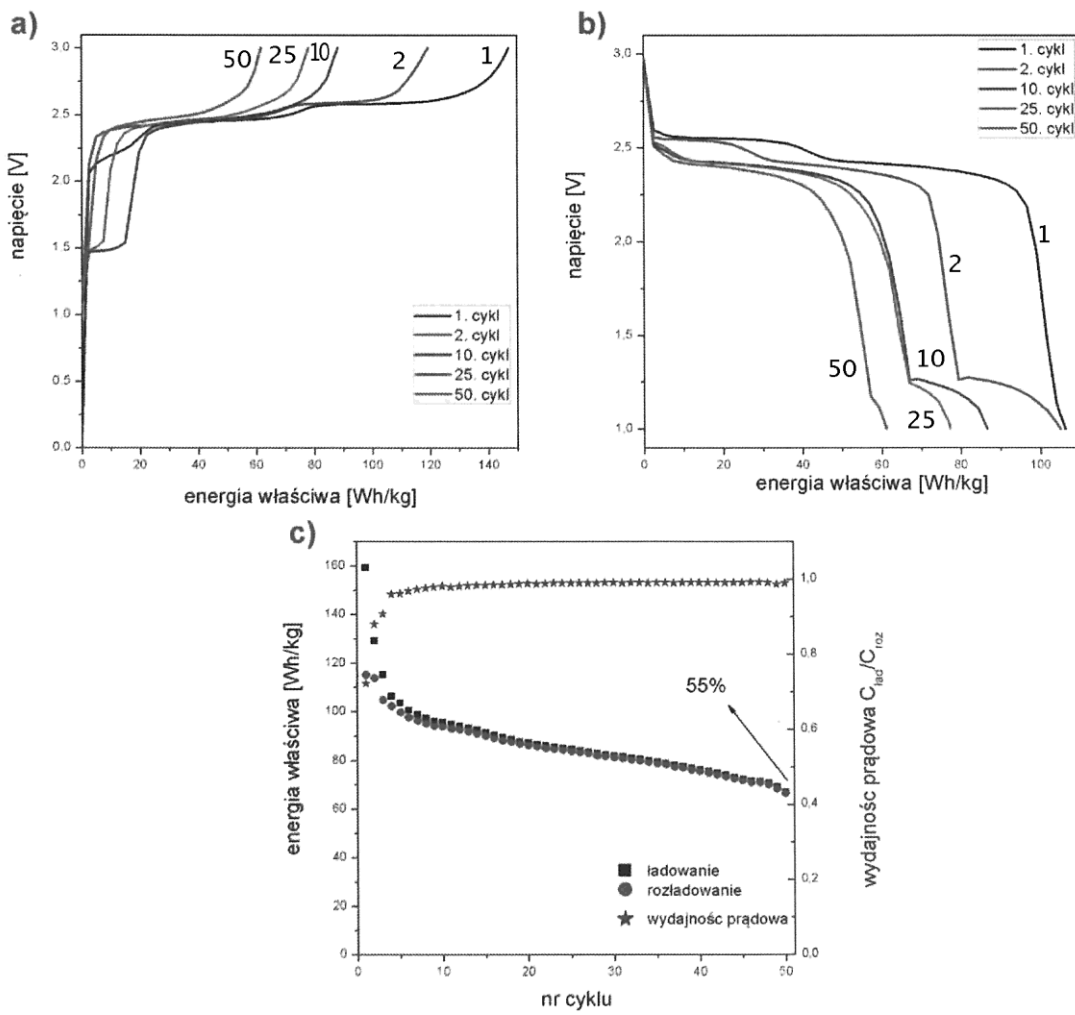


Fig. 2

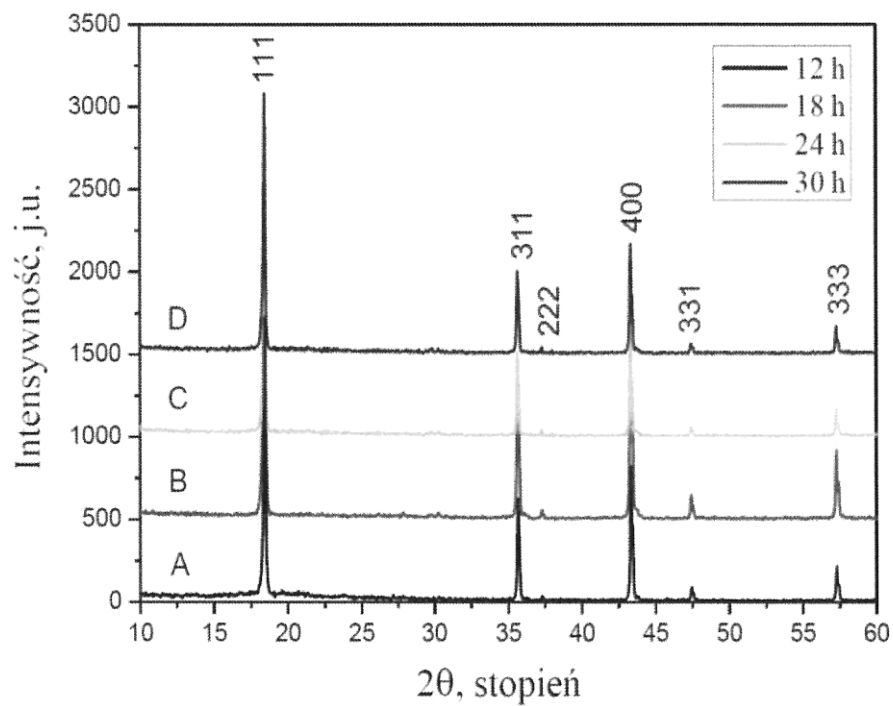


Fig. 3

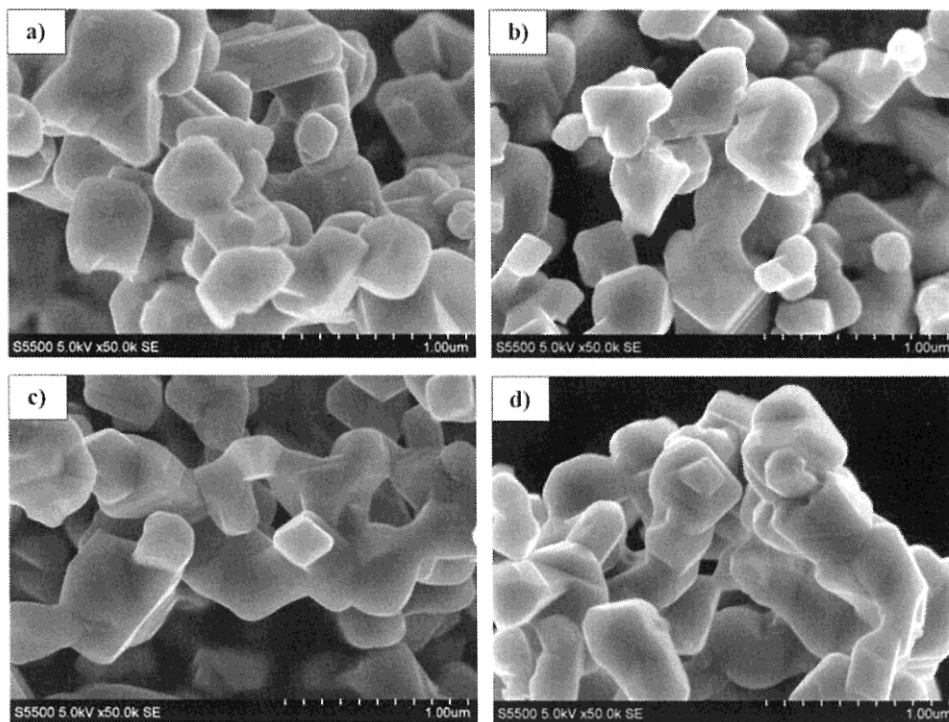


Fig. 4

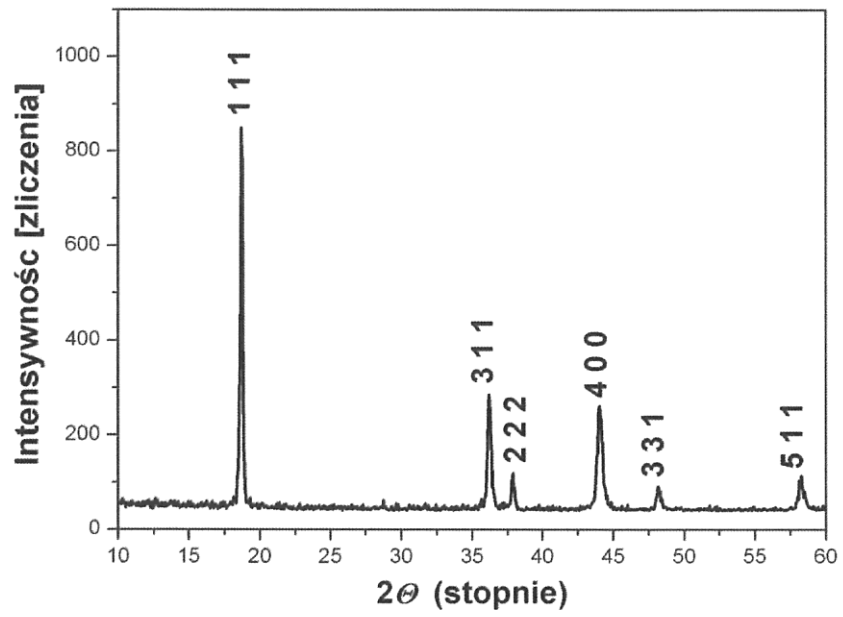


Fig. 5

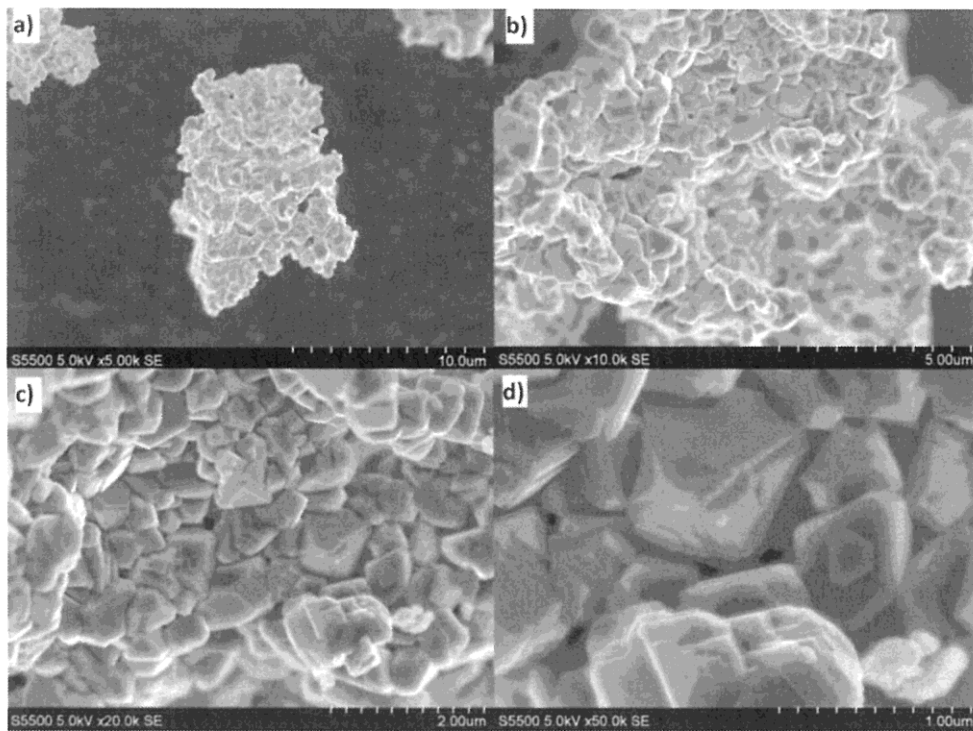


Fig. 6

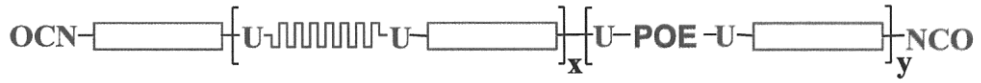


Fig. 7

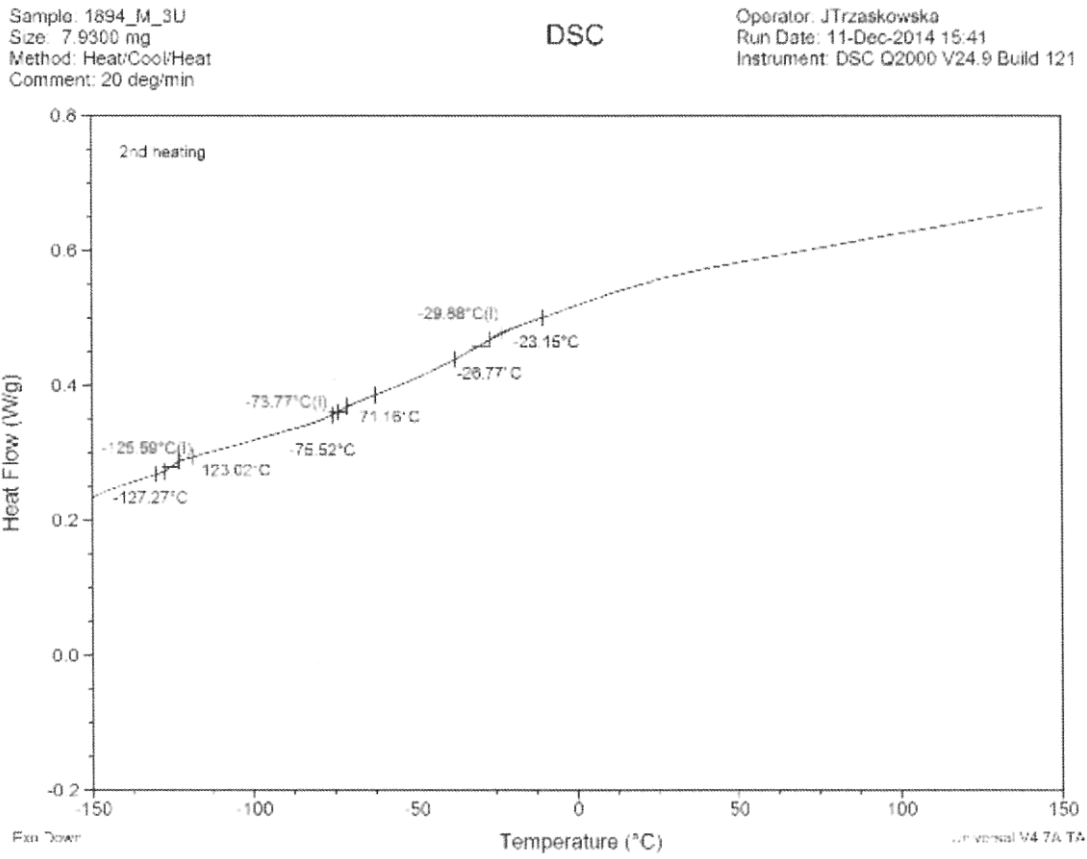


Fig. 8