

Stały elektrolit polimerowy i sposób wytwarzania stałego elektrolitu polimerowego

Zastrzeżenia patentowe

1. Stały elektrolit polimerowy oparty na kompleksie poli(tlenku etylenu) z solą metalu alkalicznego o wzorze ogólnym $\text{poly}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{MeX}$, gdzie Me oznacza Li^+ , Na^+ lub K^+ , a X oznacza ClO_4^- , Γ^- , BF_4^- , CF_3SO_3^- , AsF_6^- , $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, a n jest liczbą naturalną od 1 do 30 i oznacza stosunek molowy jednostek oksyetylenowych do liczby moli soli, **znamienny tym**, że stanowi go mieszanina kompleksu poli(tlenku etylenu) z solą metalu alkalicznego oraz karboksylowej pochodnej glinu o wzorze $(\text{R}^1)_2\text{AlR}^2$, w którym R^1 oznacza rodnik alifatyczny $\text{C}_1\text{-C}_5$, R^2 oznacza grupę o wzorze 1, w którym R^3 jest rodnikiem alifatycznym $\text{C}_1\text{-C}_5$, Y oznacza grupę $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ lub $-\text{CH}=\text{CH}-$ lub $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ lub grupę o wzorze 2, o wzorze 3 lub o wzorze 4, a m jest całkowitą liczbą dodatnią, przy czym mieszanina zawiera karboksylową pochodną glinu w ilości od 0,1 do 90% wagowych w stosunku do masy mieszaniny.

2. Sposób wytwarzania stałego elektrolitu polimerowego na bazie kompleksów poli-(tlenku etylenu) z solą metalu alkalicznego o wzorze ogólnym $\text{poly}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{MeX}$, gdzie Me oznacza Li^+ , Na^+ lub K^+ a X oznacza ClO_4^- , Γ^- , BF_4^- , CF_3SO_3^- , AsF_6^- , $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ a n jest liczbą naturalną od 1 do 30 i oznacza stosunek molowy jednostek oksyetylenowych do liczby moli soli, polegający na mieszaniu roztworów składników w acetonitrylu, wylaniu roztworu na płaską powierzchnię i odparowaniu rozpuszczalnika, **znamienny tym**, że jako składnik modyfikujący kompleks poli(tlenku etylenu) z solą metalu alkalicznego stosuje się karboksylową pochodną glinu o wzorze $(\text{R}^1)_2\text{AlR}^2$, gdzie R^1 oznacza rodnik alifatyczny $\text{C}_1\text{-C}_5$, R^2 oznacza grupę o wzorze 1, w którym R^3 jest rodnikiem alifatycznym $\text{C}_1\text{-C}_5$, Y oznacza grupę $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ lub $-\text{CH}=\text{CH}-$ lub $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ lub grupę o wzorze 2, o wzorze 3 lub o wzorze 4, a m jest całkowitą liczbą dodatnią, w ilości od 0,1 do 90% wag. w stosunku do masy mieszaniny.

* * *

Przedmiotem wynalazku jest stały elektrolit polimerowy i sposób wytwarzania stałego elektrolitu polimerowego. Takie elektrolity mogą być wykorzystane w układach do magazynowania energii elektrycznej, takich jak baterie lub akumulatory.

Znane i opisane w literaturze są różne metody modyfikacji stałych elektrolitów polimerowych opartych na kompleksach poli(tlenku etylenu) (PEO) z nieorganicznymi solami mające na celu wzrost ich przewodnictwa jonowego, poprawę właściwości mechanicznych oraz stabilności termicznej i chemicznej. Jedną z nich jest synteza sieci polimerowych np. poprzez działanie promieniowaniem γ (R.J.Mac Callum, M.J.Smith, C.A.Vincent; Solid State Ionics 11, 307, 1984). Otrzymane w ten sposób elektrolity posiadają znacznie lepsze właściwości mechaniczne, jednak proces sieciowania prowadzi do usztywnienia matrycy polimerowej i w konsekwencji do pogorszenia przewodnictwa jonowego. Inną metodą modyfikacji jest synteza stałych elektrolitów na bazie kopolimerów poli(tlenku etylenu) z poli(tlenkiem propylenu) (P.Passiniemi, S.Takkumahi, I.Kanhare, M.Syrjama; Solid State Ionics 28-30, 1001, 1988). Stosowane są także metody polegające na dodawaniu do kompleksu poli(tlenku etylenu) związków nieorganicznych w postaci proszków ceramicznych z utworzeniem układów dwufazowych (J.Weston, B.C.H.Steele; Solid State Ionics 7, 75, 1982). Wadą tej metody jest tworzenie się ścieżek nieprzewodzących na skutek nierównomiernego rozproszczenia dodatku w materiale polimerowym oraz jego aglomeracji. Wiadomo, że również dodatek różnego typu polimerów do kompleksów poli(tlenku etylenu) prowadzi do zmiany właściwości otrzymywanych elektrolitów. Przykładowo, blendy z polimetakrylanem metylu (E.Tsuchida, H.Ohno. K.Tsunami, N.Kabayaski; Solid State Ionics, 11, 227, 1983) czy polistyrenem (GB 8619049)

charakteryzują się dobrymi właściwościami mechanicznymi i termicznymi, lecz ich przewodnictwo w temperaturze pokojowej nie przekracza 10^{-6} Scm^{-1} .

Z polskiego opisu patentowego nr 181 629 znany jest stały elektrolit polimerowy składający się z kompleksu poli(tlenku etylenu) z solą nieorganiczną o wzorze $(\text{poli}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{MX})$, w którym M oznacza Li^+ , Na^+ , K^+ , X oznacza ClO_4^- , I^- , BF_4^- , CF_3SO_3^- , AsF_6^- , $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-$, a n jest całkowitą liczbą dodatnią od 5 do 30 oraz ze związku metaloorganicznego o wzorze $\text{R}_1\text{MtO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m\text{R}_2$, w którym R_1 i R_2 oznaczają rodnik alifatyczny, Mt oznacza Al., Ti, Mg, Zn, Sn. Modyfikacja pochodnymi alkoksy według tego patentu ma na celu podniesienie przewodności jonowej elektrolitów oraz nadanie wytrzymałości mechanicznej membranom powyżej temperatury topnienia PEO. Ponadto dodatek metaloorganiczny, dzięki obecności wiązań węgiel-metal, może reagować ze śladami wilgoci i innych zanieczyszczeń, o charakterze kwasowym lub zasadowym, które w czasie pracy ogniwa reagują z materiałem elektrodowym dając niepożądane opory na granicy faz elektroda-elektrolit.

Dotychczasowe badania nad materiałami polimerowymi, mogącymi zastąpić ciekłe elektrolity w ogniwach litowych, wskazują, że najlepszą zdolnością do przewodzenia jonów charakteryzuje się faza amorficzna PEO. Jednak kompleksy PEO z solami metali alkalicznych są w dużym stopniu krystaliczne w temperaturze otoczenia (faza krystaliczna PEO stanowi około 70%), a w podwyższonej temperaturze, gdy ulegnie stopieniu faza krystaliczna, następuje gwałtowne pogorszenie właściwości mechanicznych z efektem „płynięcia”. W celu poprawy tych właściwości stosuje się różne metody modyfikacji. Głównie polegają one na obniżeniu skłonności PEO do krystalizacji oraz wzmocnieniu właściwości mechanicznych fazy amorficznej. Elektrolity polimerowe według patentu PL 181 629 modyfikowane związkami metaloorganicznymi spełniają te wymagania jednak, ze względu na wysoką reaktywność wiązania alkoholowego i możliwość zachodzenia reakcji ubocznych nie mogą być wykorzystane praktycznie.

Dobre rezultaty uzyskuje się dla kompozytów z różnymi materiałami ceramicznymi, ale w układach tych występują problemy związane z homogenicznym rozproszaniem materiału ceramicznego w matrycy polimerowej, usztywnieniem matrycy, jak również obecnością grup OH na powierzchni ziaren.

Istotą wynalazku jest wykorzystanie karboksylowych pochodnych glinu jako modyfikujących dodatków do stałych elektrolitów polimerowych.

Stały elektrolit polimerowy według wynalazku stanowi mieszanina kompleksu poli-(tlenku etylenu) z solą metalu alkalicznego o wzorze ogólnym $\text{poli}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{MeX}$, gdzie Me oznacza Li^+ , Na^+ lub K^+ , a X oznacza ClO_4^- , I^- , BF_4^- , CF_3SO_3^- , AsF_6^- , $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-$, a n jest liczbą naturalną od 1 do 30 i oznacza stosunek moli jednostek oksyetylenowych do liczby moli soli oraz karboksylowej pochodnej glinu o wzorze $(\text{R}^1)_2\text{AlR}^2$, w którym R^1 oznacza rodnik alifatyczny $\text{C}_1\text{-C}_5$, R^2 oznacza grupę o wzorze 1, w którym R^3 jest rodnikiem alifatycznym $\text{C}_1\text{-C}_5$, Y oznacza grupę $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ lub $-\text{CH}=\text{CH}-$ lub $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ lub grupę o wzorze 2, o wzorze 3 lub o wzorze 4, a m jest całkowitą liczbą dodatnią, przy czym zawartość karboksylowej pochodnej glinu w mieszaninie wynosi od 0,1 do 90% wagowych w stosunku do masy mieszaniny.

Sposób wytwarzania stałego elektrolitu polimerowego według wynalazku polega na tym, że karboksylową pochodną glinu o wzorze $(\text{R}^1)_2\text{AlR}^2$, gdzie R^1 i R^2 mają wyżej podane znaczenie rozpuszcza się w acetonitrylu, roztwór dodaje się do roztworu w acetonitrylu kompleksu poli(tlenku etylenu) z solą metalu alkalicznego o wzorze $\text{poli}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{MeX}$, gdzie Me, X i n mają wyżej podane znaczenie, przy czym karboksylową pochodną glinu używa się w ilości od 0,1 do 90% wag. w stosunku do masy mieszaniny. Całość miesza się do uzyskania jednorodnego roztworu, a następnie wylewa się na płaską powierzchnię i usuwa się rozpuszczalnik przez odparowanie. Po całkowitym usunięciu rozpuszczalnika uzyskuje się folie o grubości 100-300 μm .

Zastosowanie jako dodatku karboksylowych pochodnych glinu, które w swojej strukturze zawierają ugrupowania oksyetylenowe o różnej liczbie merów tlenku etylenu kompatybilizuje te komponenty z matrycą PEO. W rezultacie uzyskuje się możliwość idealnego rozproszania dodatku w matrycy dzięki rozpuszczalności dodawanych związków w rozpuszczalnikach stosowanych do otrzymywania membran. Karboksylany glinu dzięki tworzeniu fizy-

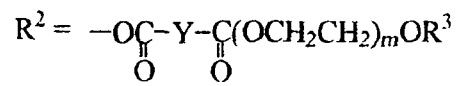
cznej sieci z łańcuchami PEO nadają membranom dobre właściwości mechaniczne w temperaturze wyższej od elektrolitów polimerowych znanych ze stanu techniki (w temperaturze do około 120°C), jak również tworzą układy żelowe o dobrych właściwościach mechanicznych zawierające do 70% wag. plastyfikatora (EC, PC). Dodatkowo wprowadzenie do kompleksów poli(tlenku etylenu) organicznych związków glinu podnosi przewodnictwo jonowe otrzymanych elektrolitów do wartości ponad 10^{-5} S/cm⁻¹ w temperaturze pokojowej i 10^{-3} S/cm⁻¹ w temperaturze 90°C. Stosowany dodatek pozwala ponadto na usunięcie na drodze chemicznej wilgoci i innych zanieczyszczeń zarówno o charakterze kwasowym, jak i zasadowym, wprowadzanych w procesie produkcji polimerów i technologii otrzymywania ogniwo elektrochemicznych, zapobiegając tworzeniu warstw pasywnych na granicy faz elektroda-elektrolit. Pochodne karboksylanowe są trwalsze i mniej reaktywne od pochodnych alkoksy zawierających wiązanie alkoholowe, dzięki czemu uzyskuje się bardziej stabilne elektrolity polimerowe.

Przedmiot wynalazku został bliżej zilustrowany w przykładach wykonania.

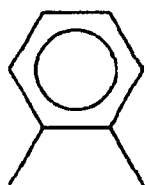
P r z y k ł a d I. W atmosferze gazu obojętnego do reaktora o pojemności 100 cm³, zaopatrzonego w mieszadło, chłodnicę zwrotną i wkraplacz wprowadzono 1.0 g trójetyloglinu w postaci 25% roztworu w toluenie, a następnie z wkraplacza dodano równomolową ilość monoeteru metylowego glikolu poli(oksyetylenowego) o masie cząsteczkowej 164. Reakcję prowadzono przy ciągłym mieszaniu przez 2 godziny. Tak otrzymany roztwór alkoholanu dwuetyloglinu w toluenie dodano do 0,88 g bezwodnika kwasu 1,4-butanowego (bursztynowego) wprowadzonego wcześniej do wypełnionego gazem obojętnym i zaopatrzony w magnetyczny element mieszający reaktora ciśnieniowego o poj. 80 cm³. Reaktor umieszczono w termostacie i ogrzewano przy ciągłym mieszaniu przez 10 godzin w temperaturze 80°C. Po tym czasie z roztworu usunięto toluen i otrzymany karboksylan dwuetyloglinu w roztworze w acetonitrylu dodano do 6,2 poli(tlenku etylenu) i 2,2 g CF₃SO₃Li rozpuszczonych w 80 cm³ acetonitrylu. Całość mieszano przez 1 godzinę, wylano na płaską powierzchnię teflonową, a następnie w suszarce próżniowej usunięto rozpuszczalnik. Otrzymana folia elektrolitu wykazywała przewodnictwo jonowe $2,9 \times 10^{-5}$ S/cm w temperaturze pokojowej i $9,2 \times 10^{-4}$ S/cm w temperaturze 90°C.

P r z y k ł a d II. Do reaktora o pojemności 100 cm³ zaopatrzonego w mieszadło, chłodnicę zwrotną i wkraplacz, w atmosferze gazu obojętnego wprowadzono 0,3 g butylolitu w postaci 30% roztworu w heksanie i poprzez wkraplacz dodano 1,64 g monoeteru metylowego glikolu poli(oksyetylenowego) o masie cząsteczkowej 350, do otrzymanego alkoholanu litu dodano, również w atmosferze gazu obojętnego 0,47 g bezwodnika bursztynowego i całość wygrzewano przez 3 godziny w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika. Po ochłodzeniu mieszaniny reakcyjnej, przez wkraplacz dodano 0,56 g dietylochloroglinu w postaci 20% roztworu w heksanie. Reakcję prowadzono przez 2 godziny. Wytrącony z roztworu produkt uboczny, chlorek litu, odsączono, a otrzymany karboksylan w roztworze acetonitrylu dodano do roztworu 10 g poli(tlenku etylenu) i 2,4 g LiClO₄ w 100 cm³ acetonitrylu. Po 1 godzinie mieszania całość wylano na płaską powierzchnię teflonową i pod próżnią usunięto rozpuszczalnik. Otrzymywana folia wykazywała przewodnictwo jonowe $5,5 \times 10^{-5}$ S/cm w temperaturze pokojowej i $5,0 \times 10^{-3}$ S/cm w temperaturze 90°C.

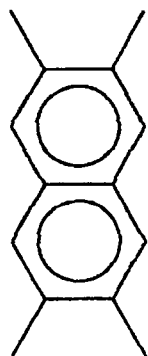
P r z y k ł a d III. W reaktorze o pojemności 100 cm³ przeprowadzono reakcję estryfikacji 1,5 g bezwodnika bursztynowego 3-krotnym nadmiarem monoeteru metylowego glikolu etylenowego w temperaturze 100°C w czasie 6 godzin. Następnie oddestylowany z mieszaniny półester, w atmosferze gazu obojętnego, dodano do 8,5 cm³ 25% roztworu trójetyloglinu w toluenie. Tak otrzymany karboksylan w acetonitrylu dodano do 7,9 g poli(tlenku etylenu) i 5,15 g LiN(CF₃SO₂)₂ w 80 cm³ acetonitrylu. Folia elektrolitu otrzymana w sposób opisany w poprzednich przykładach wykazywała przewodnictwo jonowe $3,5 \times 10^{-5}$ S/cm w temperaturze pokojowej i $1,1 \times 10^{-3}$ S/cm w temperaturze 90°C.



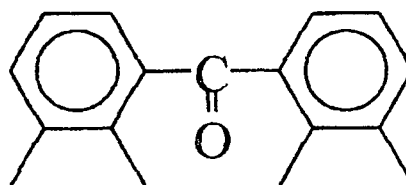
wzór 1



wzór 2



wzór 3



wzór 4