

Boranowa sól litu, sposób jej wytwarzania, jej zastosowanie oraz elektrolit polimerowy z boranową solą litu

Przedmiotem wynalazku jest nowa boranowa sól litowa zawierająca anion difluoro(szczawiano)boranowy do zastosowania jako składnik stałych lub żelowych elektrolitów polimerowych. Elektrolity przeznaczone są do pracy w ogniwach litowych i litowo-jonowych jako separatory oraz nośniki ładunku elektrycznego.

Baterie litowe znajdują obecnie bardzo szerokie zastosowanie w wielu dziedzinach techniki. Rynek baterii litowych można podzielić na dwie grupy urządzeń: duże baterie do zastosowania w przemyśle motoryzacyjnym w silnikach elektrycznych lub hybrydowych i rynek baterii małych, coraz bardziej miniaturyzowanych, do zasilania różnego typu urządzeń elektronicznych takich jak laptopy czy telefony komórkowe. W tego typu bezwodnych, odwracalnych, litowych ogniwach chemicznych najczęściej jako katodę stosuje się aktywne materiały zdolne do interkalacji litu, zaś w charakterze anody wykorzystywane są materiały zawierające lit, takie jak metaliczny lit (baterie litowe) [U.S. Pat. No. 4,576,883], jego stopy lub lit interkalowany w strukturę materiału węglowego (baterie litowo-jonowe) [U.S. Pat. No. 5,196,279], a elektrolit stanowią bezwodne roztwory soli litu.

W większości obecnie produkowanych baterii jako elektrolit stosuje się roztwory soli litu w polarnych rozpuszczalnikach organicznych, takich jak: węglan propylenu, węglan etylenu lub ich mieszaniny. Ze względu na możliwość dalszej miniaturyzacji ogniw oraz nadawania im dowolnego kształtu, szerszy zakres stabilności temperaturowej, chemicznej i elektrochemicznej coraz częściej układy ciekłe zastępuje się żelowymi elektrolitami polimerowymi, w których roztwór soli litu w polarnym rozpuszczalniku organicznym jest zamknięty w polimerowej sieci chemicznej lub fizycznej [U.S. Pat. No. 5,275,750; U.S. Pat. No. 6,821,675]. W innych rozwiązaniach roztwór elektrolitu wprowadzany jest do kanałków membrany porowatej [U.S. Pat. No. 5,176,953; U.S. Pat. No. 6,830,849]. Mechanizm przewodzenia w takich systemach jest analogiczny jak w elektrolitach ciekłych a ich przewodność jonowa jest nieznacznie obniżona z uwagi na obecność polimeru.

Dalszego postępu w dziedzinie rozwoju nowoczesnych źródeł energii upatruje się w technologiach, w których wszystkie składniki ogniw (elektrolit oraz elektrody) stanowiąc będą plastyczne elementy z udziałem materiałów polimerowych. Ta grupa elektrolitów, nazwana

stałymi elektrolitami polimerowymi, stanowi kompleksy soli i polimerów zawierających w łańcuchu głównym lub łańcuchach bocznych heteroatomy zdolne do koordynowania kationów litowych. Obecnie wiele jednostek badawczych oraz przemysłowych jest intensywnie zaangażowanych w badania nad rozwojem polimerowych baterii litowych do zastosowania zarówno w małych, jak i dużych urządzeniach (F.B. Dias, L. Plomp, J.B.J. Veldhuis, *J. Power Sourc.* **88** (2000)169–191; US Pat. No. 7,223,501; US Pat. No. 6,030,728).

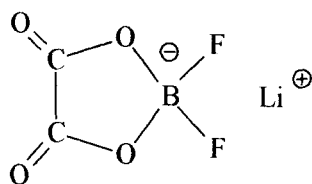
Obecnie istnieje niewielka liczba soli litowych, o których wiadomo, że są odpowiednie do zastosowania w bateriach litowych czy jonowo-litowych, lecz również i one posiadają pewne ograniczenia. Najczęściej stosowaną solą jako składnik elektrolitów jest  $\text{LiPF}_6$ , którą charakteryzuje stosunkowo wysoka przewodność jonowa oraz odporność na korozję, ale jak wiadomo jest termicznie i hydrolitycznie niestabilna. W wyniku rozkładu wydziela HF, działający destrukcyjnie na komponenty ogniwa chemicznego. Do innych soli, które potencjalnie mogłyby znaleźć zastosowanie w bateriach litowych zalicza się  $\text{LiAsF}_6$ , jej wadą jest toksyczność,  $\text{LiBF}_4$  daje stosunkowo niską przewodność jonową oraz jej odporność termiczna i hydrolityczna nie są wysokie lub  $\text{LiClO}_4$ , lecz nadchlorany ze względu na wybuchowość w przemyśle znajdują bardzo ograniczone zastosowanie. Istnieje również cała grupa soli fluoroorganicznych, których zastosowanie w bateriach opisane zostało w wielu pracach badawczych, lecz każda z nich posiada swoje indywidualne ograniczenia. Na przykład  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  lub  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$  wykazują wysoką stabilność termiczną, lecz działają korodująco na aluminiowe kolektory w bateriach o wysokim potencjale takich jak baterie litowe a cena otrzymywania pochodnej  $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$  [L.A. Dominey, US Patent No. 5,273,840 (1993)] jest zbyt wysoka, aby mogła znaleźć zastosowanie przemysłowe.

Wciąż istnieje, zatem ciągle potrzeba otrzymania takiej soli litu, która będzie miała wystarczająco wysoką przewodność jonową, odporność termiczną, nie będzie działała korodująco na pozostałe składniki baterii oraz będzie mogła być produkowana po rozsądnej cenie. W literaturze naukowej oraz patentowej odnaleźć można przykłady syntezy nowych soli litowych, które najczęściej posiadają rozbudowane aniony o dużej delokalizacji ładunku elektrycznego. Całą klasę soli imidowych opatentował i opisał Armand [US Pat. No. 5,256,821 i US Pat. No. 6,548,567; S. Lascaud, M. Perrier, A. Vallke, S. Besner, J. Prud'homme, M. Armand, *Macromolecules* **27** (1994) 7469]. Istnieje także duża grupa soli fosforu otrzymanych do zastosowania w bateriach litowych, najczęściej są to pochodne  $\text{LiPF}_6$ . W celu poprawy właściwości termicznych i wzrostu stabilności chemicznej tej soli wprowadzono w miejsce jednego lub więcej podstawników fluorkowych grupy alkilowe, najczęściej perfluorowane [M. Schmidt, U. Heider, A. Kuehner, R. Oesten, M. Jungnitz, N.

Ignatyev, P. Sartori, J. Power Sources **97-98** (2001) 557; F. Kita, H. Sakata, A. Kawakami, H. Kamizori, T. Sonoda, H. Nagashima, N. V. Pavlenko, Y. L. Yagupolskii, J. Power Sources **97-98** (2001) 581; P. Sartori, N. Ignatyev US Patent No. 6,210,830 B1 (2001)].

Interesującą grupę soli stanowią różnie podstawione sole boranowe. Wykazane zostało, że niektóre sole boranowe metali alkalicznych, zastosowane jako składniki elektrolitów polimerowych w odwracalnych ogniwach, zwiększają stabilność anody przy wysokim poziomie interkalacji kationów metalu alkalicznego w stosunku do innych soli metali alkalicznych [L.W. Shacklette US pat No. 4,522,901 (1985)]. Do tej grupy soli zaliczamy pochodne  $\text{LiBF}_4$ , w których jeden lub więcej fluorów jest zastąpionych najczęściej grupami perfluoroalkilowymi [H. J. Frohn, V. V. Bardin, Z. Anorg, Allg. Chem. **627** (2001) 15; J. Electrochem. Soc., **152** (2) (2005) A351]. Opisany został również przykład otrzymania rozpuszczalnej tetrakarboksylianowej boranowej soli litu i wykorzystania jej w syntezie elektrolitów polimerowych [H. Yamaguchi, H. Takahashi, M. Kato, J. Araib, J. Electrochem. Soc., **150** (3) (2003) A312]. W ostatnich latach wiele prac poświęcono syntezie soli litowych opartych na pochodnych chelatowych boru. Wykazują one wyższą stabilność termiczną w porównaniu z typowymi solami litowymi. Struktura chelatu sprzyja delokalizacji ładunku ujemnego w obrębie anionu. Chelatowe związki boru otrzymali Barthel i współpracownicy publikując cały szereg artykułów na ten temat, głównie dotyczących soli biszczawiano lub malonianoboranowych oraz wielu ich pochodnych [J. Barthel, A. Schmid, H.J. Gores; J. Electrochem. Soc., **147** (1) (2000) 21]. Znane są aromatyczne pochodne, których ligandy mogą być podstawione różnymi grupami polarnymi, a które zostały zaproponowane jako składniki elektrolitów do celów galwanicznych [US Pat. No. 5,660,947]. Następnie powstało wiele prac Angella poświęconych modyfikacji i zastosowaniu tychże soli w bezwodnych elektrolitach litowych [W. Xu, A.J. Shusterman, M. Videa, V. Velikov, R. Marzke, C.A. Angell; J. Electrochem. Soc., **150** (2003) E74; M. Videa, a W. Xu, B. Geil, R. Marzke, C.A. Angell; J. Electrochem. Soc., **148** (12) (2001) A1352] również wbudowanych w strukturę polimeru [Wu. Xu, L-M. Wang, C.A. Angell; Electrochim. Acta **48** (2003) 2037].

Przedmiotem wynalazku jest sól litowa zawierająca anion difluoro(szczawiano)boranowy o wzorze 1.



Wzór 1

Przedmiotem wynalazku jest także sposób wytwarzania soli litowej zawierającej anion difluoro(szczawiano)boranowy o wzorze 1, polegający na reakcji  $\text{BF}_3$  ze szczawianem litu, w temperaturze  $10\text{-}50^\circ\text{C}$ , przy czym  $\text{BF}_3$  stosuje się w nadmiarze, co najmniej dwukrotnym molowym i nie większym niż dziesięciokrotny w stosunku do szczawianu litu.

Korzystnie szczawian litu stosuje się w postaci zawiesiny w aprotonowym polarnym rozpuszczalniku, takim jak: acetonitryl, tetrahydrofuran, w którym ulega rozpuszczeniu produkt reakcji..

$\text{BF}_3$  można użyć w postaci gazowej lub w formie ciekłych lub stałych kompleksów ze związkami donorującymi, dającymi się w prosty sposób usunąć z mieszaniny poreakcyjnej, takimi jak: eter dietylowy, THF.

W wyniku przedstawionego wyżej procesu otrzymuje się difluoro(szczawiano)boran litu w równomolowej mieszaninie wraz z wydzielającym się w reakcji  $\text{LiBF}_4$ . Mieszaninę tę można rozdzielić lub zastosować bez rozdzielania.

Kolejnym przedmiotem wynalazku jest zastosowanie soli litowej określonej wzorem 1 jako składnika bezrozpuszczalnikowych stałych elektrolitów polimerowych lub polimerowych systemów zawierających elektrolit w postaci roztworu w polarnym, aprotonowym rozpuszczalniku organicznym.

Sól według wynalazku można zastosować także w mieszaninie z  $\text{LiBF}_4$ , otrzymanej w wyniku reakcji otrzymywania tej soli.

Wynalazek obejmuje również elektrolit polimerowy, który składa się z matrycy polimerowej oraz z boranowej soli litu określonej wzorem 1 lub jej mieszaniny z  $\text{LiBF}_4$ . Elektrolit według wynalazku może zawierać dodatkowo aprotonowy, niskocząsteczkowy rozpuszczalnik organiczny taki jak: węglan etylenu, węglan propylenu, węglan dietylu. W przypadku, gdy elektrolit nie zawiera rozpuszczalnika jest elektrolitem stałym, natomiast elektrolit zawierający rozpuszczalnik jest elektrolitem żelowym.

Korzystnie matrycę polimerową stanowi polimer wybrany z grupy zawierającej: polietery, poli(tlenek etylenu) (PEO) lub kopolimery tlenku etylenu z tlenkiem propylenu lub metylenu, lub jego blenda z innym polimerem polarnym takim jak np. poliwęglan.

Stałe elektrolity polimerowe z udziałem zastrzeganych boranowych soli litowych charakteryzują się przewodnością jonową w temperaturze pokojowej rzędu  $10^{-9} - 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$  a z udziałem rozpuszczalników organicznych elektrolity żelowe osiągają przewodność  $10^{-5} - 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ .

Przedmiot wynalazku został bliżej przedstawiony w przykładach wykonania.

## Przykład 1.

## Synteza difluoro(szczawiano)boranu litu

Do kolby okrągłodennej o pojemności 100 ml., zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną i mieszadło wprowadzono 5 g szczawianu litu. Następnie za pomocą szklanej strzykawki sól litową dodano 30 ml bezwodnego acetonitrylu. Następnie do nierozpuszczonej soli w acetonitrylu powoli wkroplono za pomocą strzykawki szklanej dwukrotny nadmiar molowy (13,92 g) kompleksu  $\text{BF}_3$  z eterem etylowym, przy ciągłym mieszaniu mieszaniny reakcyjnej za pomocą mieszadła magnetycznego. W miarę wkrapiania roztwór staje się klarowny. Po zakończeniu wkrapiania reakcję prowadzono jeszcze przez około 3 godziny. Następnie oddestylowano pod zmniejszonym ciśnieniem rozpuszczalniki, acetonitryl i wydzielający się reakcji eter etylowy. Otrzymano biały, krystaliczny produkt, który stanowi mieszanina soli:  $[(\text{CO}_2)_2\text{BF}_2]^- \text{Li}^+$  oraz  $\text{LiBF}_4$ . Temperatura topnienia eutektycznej mieszaniny soli wynosi  $240^\circ\text{C}$ .

*NMR (DMSO- $d_6$ )*  $^{11}\text{B}$  NMR  $[(\text{CO}_2)_2\text{BF}_2]^- \text{Li}^+$  7,536ppm (s)  $\text{LiBF}_4$  3,323ppm (s);  $^{19}\text{F}$  NMR  $[(\text{CO}_2)_2\text{BF}_2]^- \text{Li}^+$  -150,710 ppm (d)  $\text{LiBF}_4$  -148,227 ppm (d)

*FTIR*:  $\nu_{\text{C=O}}$  soli  $[(\text{CO}_2)_2\text{BF}_2]^- \text{Li}^+$  1816  $\text{cm}^{-1}$  i 1772  $\text{cm}^{-1}$ .

## Przykład 2.

## Synteza stałych elektrolitów polimerowych

W reaktorze o pojemności 250 ml rozpuszczono w atmosferze argonu 5 g poli(tlenku etylenu) o  $M_w = 5$  mln g/mol i 10% mol. mieszaniny soli litowych otrzymanych w reakcji szczawianu litu z eteratem  $\text{BF}_3$  w bezwodnym acetonitrylu. Klarowny roztwór wylano na płaską powierzchnię pokrytą teflonem i oddestylowano rozpuszczalnik pod obniżonym ciśnieniem, a następnie suszono elektrolit w warunkach próżni dynamicznej ( $10^{-3}$  Tr) przez 140 godzin. Otrzymany elektrolit stanowił elastyczną membranę. Przewodność jonowa tak otrzymanego elektrolitu wynosi  $7,74 \times 10^{-9}$  S  $\text{cm}^{-1}$  w  $T=30^\circ\text{C}$  i  $3,49 \times 10^{-6}$  S  $\text{cm}^{-1}$  w  $T=60^\circ\text{C}$ .

## Przykład 3.

Otrzymano stały elektrolit polimerowy metodą opisaną w przykładzie 2. Zastosowano poli(tlenek etylenu) i 20% mol. mieszaniny soli litowych. Otrzymano dość elastyczną membranę o wartości przewodności równej  $9,54 \times 10^{-9}$  S  $\text{cm}^{-1}$  w  $T=30^\circ\text{C}$ ,  $4,38 \times 10^{-7}$  S  $\text{cm}^{-1}$  w  $T=60^\circ\text{C}$ .

## Przykład 4.

W reaktorze o pojemności 100 ml rozpuszczono w atmosferze argonu 5 g kopolimeru akrylonitrylu z akrylanem butylu zawierającego 67% mol. akrylonitrylu oraz 7,47 g

otrzymanej mieszaniny soli litowych (60% wag.) w acetonitrylu. Postępowano zgodnie z procedurą opisaną w przykładzie 2. Otrzymano elastyczną membranę o wysokiej adhezji do elektrod. Wartość przewodności jonowej jest równa  $1,1 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$  w  $T=30^\circ\text{C}$ ,  $4,8 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$  w  $T=60^\circ\text{C}$

#### Przykład 5.

Otrzymano stały elektrolit polimerowy metodą opisaną w przykładzie 4. Zastosowano kopolimer akrylonitrylu z akrylanem butylu zawierającego 67% mol. akrylonitrylu i 90% wag. mieszaniny soli litowych. Otrzymano bardzo elastyczną membranę o bardzo wysokiej adhezji do elektrod. Wartość przewodności jonowej wynosi  $1,9 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$  w  $T=30^\circ\text{C}$ ,  $1,5 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$  w  $T=60^\circ\text{C}$ .

#### Przykład 6.

Synteza żelowych elektrolitów polimerowych.

W reaktorze o pojemności 250 ml rozpuszczono w atmosferze argonu 5 g poli(tlenku etylenu) o  $M_w=5$  mln g/mol i 10% mol. mieszaniny soli litowych otrzymanych w reakcji szczawianu litu z eteratem  $\text{BF}_3$  w bezwodnym acetonitrylu. Następnie dodano 20% wag. równowagowej mieszaniny węgla propylenu i węgla etylenu. Klarowny roztwór wylano na płaską powierzchnię pokrytą teflonem i oddestylowano rozpuszczalnik pod obniżonym ciśnieniem a następnie suszono elektrolit w warunkach próżni dynamicznej ( $10^{-2} \text{ Tr}$ ) przez 24 godziny. Otrzymano elastyczną membranę, o wysokiej adhezji do elektrod. Przewodność jonowa elektrolitu w temperaturze pokojowej wynosi  $4,38 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$  z nieznaczną tendencją do wzrostu w miarę wzrostu temperatury.


#### Przykład 7.

Otrzymano żelowy elektrolit polimerowy metodą opisaną w przykładzie 6. Zastosowano poli(tlenek etylenu), 10% mol. mieszaniny soli litowych oraz 50% wag. równowagowej mieszaniny węgla propylenu i węgla etylenu. Otrzymano elastyczną membranę o wysokiej adhezji do elektrod i przewodności jonowej równej  $5,54 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$  w  $T=30^\circ\text{C}$ ,  $3,04 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$  w  $T=60^\circ\text{C}$ .

#### Przykład 8.

Otrzymano żelowy elektrolit polimerowy metodą opisaną w przykładzie 5. Zastosowano poli(tlenek etylenu), 10% mol. wyodrębnionej soli boranowej  $[(\text{CO}_2)_2\text{BF}_2]^- \text{Li}^+$  oraz 50% wag. równowagowej mieszaniny węgla propylenu i węgla etylenu. Otrzymano elastyczną membranę o wysokiej adhezji do elektrod i przewodności jonowej rzędu  $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$  w  $T=30^\circ\text{C}$  i  $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$  w  $T=60^\circ\text{C}$ .

RZECZNIK PATENTOWY

  
dr inż. Grażyna Padée