

Boranowe sole litu, sposób otrzymywania boranowych soli litu, ich zastosowanie oraz elektrolit polimerowy z boranowymi solami litu

Przedmiotem wynalazku są nowe boranowe sole litu, sposób ich otrzymywania, ich zastosowanie oraz elektrolity polimerowe przewodzące jonowo, przeznaczone do pracy w ogniwach litowych i litowo-jonowych, jako separatory i nośniki ładunku elektrycznego.

Odwracalne ogniwa litowe i litowo-jonowe zajmują obecnie znaczącą pozycję na rynku elektrochemicznych źródeł prądu, służących do zasilania przenośnych urządzeń elektronicznych takich jak laptopy, telefony komórkowe, urządzenia kontrolno-pomiarowe, sygnalizacyjne i inne. Drugim, ostatnio intensywnie rozwijanym kierunkiem zastosowań, ze względu na wyczerpywanie się naturalnych surowców kopalnych do produkcji energii, jak również dążenie do ograniczenia emisji gazów cieplarnianych, jest wykorzystanie akumulatorów litowo-jonowych o wysokiej pojemności jako urządzeń zasilających samochody z silnikami elektrycznymi (EV) lub hybrydowymi (HEV). W tego rodzaju zastosowaniach stawiane są wysokie wymagania dotyczące uzyskiwanej mocy, gęstości prądowej, pojemności, sprawności w cyklach ładowania – rozładowania, jak i bezpieczeństwa eksploatacji. Dlatego w badaniach duży nacisk kładziony jest na udoskonalenia w istniejących rozwiązaniach oraz równolegle prowadzone są prace zdążające do opracowania nowych materiałów dla baterii nowych generacji.

Podstawowymi elementami bezwodnych, odwracalnych, litowych ogniw chemicznych jest układ dwóch elektrod: anody i katody przedzielonych separatorem zawierającym elektrolit. Jako anodę wykorzystywane są materiały zawierające lit (baterie litowe) [U.S. Pat. No. 4,576,883], jego stopy [D. Fauteux, and Koksang, R., *J. Appl. Electrochem.*, **23** (1993) 1] lub lit interkalowany w strukturę materiału węglowego (baterie litowo-jonowe) [U.S. Pat. No. 5,196,279], w charakterze katody stosuje się aktywne materiały zdolne do interkalacji litu takie jak: LiCoO_2 , LiMn_2O_4 czy badany intensywnie LiFePO_4 [B.L. Ellis, K.T. Lee, L.F. Nazar, *Chem. Mater.* **22** (2010) 691] a elektrolit stanowią bezwodne roztwory soli litu.

W zastosowaniach przemysłowych, od momentu wprowadzenia na rynek baterii litowo-jonowych przez firmę Sony w 1990 roku, jako elektrolit stosuje się głównie LiPF_6 . W postaci roztworów w węglanach alkilowych, jako rozpuszczalnikach organicznych aprotonowych, sól ta wykazuje wysokie przewodnictwo jonowe i nie jest agresywna w stosunku do materiałów, z których wykonane są kolektory [US Pat. 5079109]. Jednak zastosowana jako elektrolit w

bateriach litowo-jonowych wykazuje szereg wad, do których zalicza się niską stabilność termiczną i hydrolytyczną objawiającą się reaktywnością w stosunku do materiałów anody i katody, co ogranicza jej zastosowanie w dużych bateriach do zasilania hybrydowych samochodów elektrycznych (HEV) i elektrycznych (EV). W czasie cykli ładowania i rozładowania baterii wydzielające się produkty rozkładu soli (takie jak: HF, LiF) reagują z elektrodami, w konsekwencji spada pojemność baterii, zwłaszcza w podwyższonej temperaturze [K. Amine, J. Liu, S. Kang, I. Belharouak, Y. Hyung, D. Vissers, G. Henriksen, *J. Power Sourc.* **129** (2004) 14].

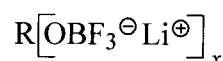
Ograniczenia, jakie charakteryzują LiPF_6 stały się motywacją do poszukiwań nowych soli, które mogłyby ją zastąpić. Badania dotyczą takich soli jak: LiClO_4 , LiBF_4 , $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$, ale żadna z nich nie znalazła zainteresowania ze strony przemysłu z uwagi na toksyczność, tendencję do wybuchowego rozkładu, wysoką reaktywność stosunku do elektrod, lub korodujący wpływ na kolektor aluminiowy. Ostatnio dużym zainteresowaniem cieszy się sól boranowa: diszczawianoboran litu (LiBOB) z powodu dobrych charakterystyk, takich jak dobra stabilność termiczna, zdolność do pasywacji powierzchni aluminiowego kolektora, oraz tworzenia stałej warstwy SEI na powierzchni obydwu elektrod [Pat. Application US 2004/0034253 A1 (Feb. 19, 2004)]. Jednakże z powodu słabej rozpuszczalności i wysokiej oporności warstwy pasywnej tworzonej przez LiBOB , co w konsekwencji redukuje moc baterii, zwłaszcza w niskiej temperaturze, nie jest ona jeszcze ostatecznym rozwiązaniem dla baterii litowych. Solą lepiej rozpuszczalną i posiadającą zdecydowanie mniejszy opór stałej warstwy SEI jest difluoroszczawianoboran litu [E. Zygadło-Monikowska, Z. Florjańczyk, N. Langwald, J. Ostrowska, A. Tomaszewska, Zgłoszenie Patentowe PL (P-385997); J. Li, K. Xie, Y. Lai, Zh. Zhang, F. Li, X. Hao, X. Chen, Y. Liu, *J. Power Sourc.* **195** (2010) 5344], który daje lepszą moc również w niskich temperaturach.

Ciecze jonowe są obecnie uważane za alternatywne w stosunku do alkilowych węglanów elektrolity do zastosowania w bateriach litowo-jonowych, ponieważ posiadają one szereg zalet, do których przede wszystkim zalicza się niepalność, nietloność i wysoką przewodność jonową. Ponadto są one stabilne chemicznie, elektrochemicznie oraz są odporne na wysoką temperaturę [M. Armand, F. Endres, D.R. MacFarlane, H. Ohno, B. Scrosati, *Nat. Mater.* **8** (2009) 621]. Jednak większość proponowanych cieczy jonowych są to sole zawierające organiczne kationy takie jak: imidazoliowy czy piroolidoniowy [US Pat. 6,365,301, Pat. Application US 2009/0169992A1]. Zastosowanie takich związków polega na wykorzystaniu

ich, jako polarnych rozpuszczalników dla typowych soli litowych (LiPF_6 , LiBF_4 , $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$). Jak wskazują badania, elektrolity z udziałem cieczy jonowych jako rozpuszczalników charakteryzują się niskimi liczbami przenoszenia litu (t_+) [T. Fromling, M. Kunze, M. Schonhoff, J. Sundermeyer, and B. Roling, *J. Phys. Chem. B* **112** (2008) 12985; S. Ferrari, E. Quartarone, P. Mustarelli, A. Magistris, M. Fagnoni, S. Protti, C. Gerbaldi, A. Spinella, *Journal of Power Sources* **195** (2010) 559]. Niskie wartości tego parametru wskazują na dominujący udział anionów w transporcie ładunku elektrycznego, które nie ulegają odwracalnym reakcjom elektrodowym, co skutkuje polaryzacją stężeniową, znacznie ograniczającą moc baterii [K.E. Thomas, S.E. Sloop, J.B. Kerr, J. Newman, *J. Power Sourc.* **89** (2000) 132].

W naszym rozwiązaniu proponujemy zastosowanie, jako elektrolitu przeznaczonego do ogniw litowo-jonowych lub innych urządzeń elektrochemicznych z przewodzeniem z udziałem kationów litowych, soli litowej o właściwościach cieczy jonowej.

Istotą wynalazku są nowe alkoksytrifluoroboranowe sole litu według wynalazku o wzorze ogólnym 1:



gdzie: $x = 1, 2, 3$, lub 4 , a R oznacza:

dla $x = 1$ $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$, $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{CN}$
 $\text{CH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n$, $\text{C}_2\text{H}_5(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n$

dla $x = 2$ $(\text{CH}_2)_n$ lub $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n$

dla $x = 3$ $\text{CH}[(\text{CH}_2)_n]_3$

dla $x = 4$ $\text{C}[(\text{CH}_2)_n]_4$

gdzie: n jest liczbą naturalną od 1 do 30.

Sole według wynalazku otrzymuje się w dwuetapowej reakcji, w której najpierw otrzymuje się kompleks koordynacyjny polioliu zdefiniowany wzorem ogólnym 2:



gdzie: $x = 1, 2, 3$, lub 4 , a R oznacza:

dla $x=1$ $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$, $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{CN}$, $\text{CH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n$, $\text{C}_2\text{H}_5(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n$

dla $x=2$ $(\text{CH}_2)_n$, $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n$

dla $x=3$ $\text{CH}[(\text{CH}_2)_n]_3$

dla $x=4$ $\text{C}[(\text{CH}_2)_n]_4$

gdzie: n jest liczbą naturalną od 1 do 30

w reakcji alkoholu $R(OH)_x$, w którym x i R mają wyżej podane znaczenie, z fluorkiem boru, a następnie otrzymany kompleks przekształca się w sól litową za pomocą alkilolitu.

Korzystnie fluorek boru stosuje się w formie kompleksu z eterem etylowym.

Korzystnie stosuje się alkilolit o C_1 - C_6 , najkorzystniej *n*-butylolit.

Korzystnie pierwszy etap reakcji, czyli syntezę kompleksu, prowadzi się przy równomolowym stosunku reagentów, ewentualnie w rozpuszczalniku, którym korzystnie jest eter, taki jak na przykład eter etylowy lub tetrahydrofuran. Ten etap reakcji prowadzi się korzystnie w temperaturze 20-25°C.

Korzystnie drugi etap reakcji, czyli przekształcanie kompleksu koordynacyjnego polioliu w sól litową, prowadzi się w przy równomolowym stosunku reagentów lub przy niewielkim nadmiarze alkilolitu, korzystnie od 1,1 do 1,2 nadmiaru. Ten etap reakcji prowadzi się korzystnie w temperaturze od -20 do 25°C, najkorzystniej od -5 do 5°C. W zależności od użytego alkoholu nie stosuje się rozpuszczalnika lub układ się rozcieńcza za pomocą heksanu.

Obydwa etapy prowadzi się w warunkach bezwodnych w atmosferze gazu obojętnego.

Jeżeli jako źródło grupy hydroksylowej stosuje się alkohole alkilowe i perfluorowane ($R = C_nH_{2n+1}$; C_nF_{2n+1}) otrzymane sole są krystalicznymi ciałami stałymi. W przypadku alkoholi zawierających jako grupę R podstawniki oksyetylenowe $[CH_3(OCH_2CH_2)_n]$ lub $(CH_2CH_2OCH_2CH_2)_n$ otrzymywane sole litowe mają charakter cieczy jonowych. Również dla pochodnych zawierających grupę nitylową $C_nH_{2n}CN$ powstałe sole wykazują niskie temperatury topnienia, bliskie temperaturze pokojowej.

Kolejnym aspektem wynalazku jest zastosowanie soli litowej określonej wzorem ogólnym 1 jako elektrolitu bez dodatków lub jako elektrolitu w formie roztworu w polarnych rozpuszczalnikach aprotonowych małowcząsteczkowych lub polimerycznych przeznaczonego do pracy w bateriach litowo-jonowych.

Korzystnie jako rozpuszczalnik aprotonowy stosuje się: węgiel etylenu, węgiel propylenu, mieszaninę węglanu etylenu z węglanem propylenu lub układ trójskładnikowy węgiel etylenu, węgiel propylenu i węgiel dimetylu.

Korzystnie jako rozpuszczalnik polimeryczny stosuje się: kopolimer fluorku winylidenu z heksafluoropropylenem [poli(VdF-*co*-HFP)], poli(tlenek etylenu) lub kopolimer akrylonitrylu z akrylanem butylu [poli(AN-*co*-ABu)].

Wynalazek obejmuje także elektrolit polimerowy, którym jest sól litowa określona wzorem 1, ewentualnie w połączeniu z matrycą polimerową albo wprowadzona do kanałków porowatego separatora.

Korzystnie matrycę polimerową stanowi: kopolimer fluorku winylidenu z heksafluoropropylenem [poli(VdF-*co*-HFP)], poli(tlenek etylenu) lub kopolimer akrylonitrylu z akrylanem butylu [poli(AN-*co*-ABu)].

Porowaty separator korzystnie stanowią polimerowe włókniny mikroporowate monowarstwowe wykonane z polipropylenu (PP), polietylenu (PE) lub wielowarstwowe, korzystnie składające się z trzech warstw PP-PE-PP.

Elektrolity z udziałem zastrzeganych boranowych soli litu charakteryzują się przewodnością jonową w temperaturze pokojowej rzędu 10^{-4} - 10^{-3} S/cm.

Dzięki zastosowaniu soli według wynalazku zawierającej kation litowy nie wprowadza się do ogniwa innych kationów konkurujących z litowymi w przenoszeniu ładunku. Ponadto proponowane przez nas ciecze jonowe zawierają oligomeryczny podstawnik oksyetylenowy znacznie ograniczający ruchliwość anionów. Sole te można stosować, jako elektrolit bez żadnych dodatków, w połączeniu z matrycą polimerową lub wprowadzone do kanalików porowatego separatora.

Przedmiot wynalazku został bliżej opisany w przykładach wykonania.

Przykład 1

Synteza alkoksytrifluoroboranów litu z udziałem monoeterów glikoli oksyetylenowych
 $CH_3O(CH_2CH_2O)_nBF_3^-Li^+$

Etap I. Synteza kompleksu monoeteru metylowego glikolu oksyetylenowego o $n=2$

z fluorkiem boru $CH_3O(CH_2CH_2O)_2BF_3^-H^+$

Do okrągłodennej kolby trój szyjnej o pojemności 250 ml zaopatrzonej w wymrażalnik połączony z balonem wypełnionym argonem, dwa wkraplacze z wyrównywaniem ciśnień oraz mieszadło magnetyczne, w atmosferze gazu obojętnego, za pomocą szklanej strzykawki wprowadzono 15 ml eteratu BF_3 . Następnie z wkraplacza powoli dodano równomolową ilość monoeteru metylowego glikolu oksyetylenowego $CH_3(OCH_2CH_2)_2OH$ (12.7g). Z uwagi na efekt egzotermiczny pojawiający się w miarę wkraplania glikolu do eteratu, kolbę chłodzono za pomocą kąpieli aceton-suchy lód. Reakcję prowadzono 3 godziny. Otrzymany kompleks w warunkach normalnych ma postać cieczy o słabym zabarwieniu. Reakcja przebiega z konwersją bliską 100%.

Analiza NMR kompleksu:

$CH_3O(CH_2CH_2O)_2BF_3^-H^+(CD_3CN)$ 1H NMR: OCH_3 3,48 ppm (3H), $BOCH_2CH_2OCH_2CH_2O$ 3,70-3,75 ppm (6H), $BOCH_2CH_2$ 4,10 ppm (2H), $BF_3^-H^+$ 10,91 ppm
 ^{19}F NMR: -152,97 ppm (s) ^{11}B NMR: 3,96 ppm (s)

Etap II. Synteza alkoksytrifluoroboranu litu $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{BF}_3^-\text{Li}^+$

Syntezę alkoksytrifluoroboranowej soli litowej przeprowadzono w układzie reakcyjnym, w którym otrzymano kompleks (etap I). W drugim wkraplaczu, przy użyciu szklanej strzykawki umieszczono 43 ml *n*-butylolitu (w postaci 2,5 M roztworu w heksanie) stosując stosunek równomolowy. Z uwagi na bardzo silny efekt egzotermiczny towarzyszący wkraplaniu BuLi do kompleksu glikolu z BF_3 , układ reakcyjny chłodzono utrzymując temperaturę od -10 do 0°C za pomocą kąpieli aceton-suchy lód. Butylolit wkraplano przy ciągłym mieszaniu mieszaniny reakcyjnej za pomocą mieszadła magnetycznego. W miarę wkraplania związku metaloorganicznego mieszanina ulega rozwarstwieniu, fazę dolną, stanowi warstwa powstającej ciekłej soli litowej, a nad nią znajduje się mieszanina rozpuszczalników: eteru etylowego i heksanu. Po wkropleniu całej objętości BuLi do mieszaniny reakcyjnej, reakcję prowadzono jeszcze przez około 1 godzinę, stopniowo doprowadzając kolbę do temperatury pokojowej. Następnie zebrano strzykawką warstwę rozpuszczalników a pozostałość wysuszono pod zmniejszonym ciśnieniem 10^{-3} mbar w temperaturze łaźni olejowej nieprzekraczającej 50°C .

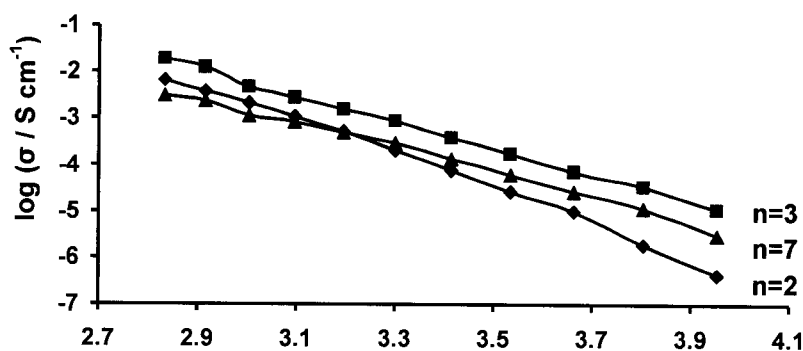
Analiza NMR soli:

$\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{BF}_3^-\text{Li}^+(\text{CD}_3\text{CN})$ ^1H NMR: OCH_3 3,37 ppm (3H), $\text{BOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ 3,56-3,66 ppm (6H), BOCH_2CH_2 3,95 ppm (2H), ^{19}F NMR: $-152,75$ ppm (s) ^{11}B NMR: 3,87 ppm (s)

Wydajność reakcji wynosi 95%.

Na podstawie pomiarów DSC ustalono, że dla soli o $n=1,2,3$ i 7 nie występuje faza krystaliczna a temperatury (T_g) zeszklenia wynoszą odpowiednio: $n=1$ $T_g = -18,9^\circ\text{C}$, $n=2$ $T_g = -25,1^\circ\text{C}$, $n=3$ $T_g = -49,2^\circ\text{C}$, $n=7$ $T_g = -53,0^\circ\text{C}$.

Przewodność jonowa wyznaczona z pomiarów impedancyjnych opisują wykresy:



Rysunek 1.

Przykład 2

Synteza alkilotrifluoroboranów litu $C_nH_{2n+1}OBF_3^-Li^+$

Synteza soli alkilotrifluoroboranowych została wykonana w sposób analogiczny do opisanego w przykładzie 1. Na obu etapach syntezy zastosowano równomolowy stosunek reagentów wychodząc z 15 g n-butanolu i 28 ml eteratu BF_3 . Z powodu silnego efektu egzotermicznego pojawiającego się podczas wkraplania BuLi do kompleksu $ROBF_3^-H^+$, kompleks alkoholu z fluorkiem boru rozcieńczono dodatkowo 10 ml eteru etylowego roztwór BuLi w heksanie został dodatkowo rozcieńczony 20 ml bezwodnego heksanu. W miarę wkraplania związku metaloorganicznego do kompleksu alkoholu z fluorkiem boru, przy ciągłym mieszaniu przy użyciu mieszadła mechanicznego, powstaje sól w postaci białego proszku. Kolbę chłodzono w kąpeli aceton-suchy lód w temperaturze poniżej $-20^\circ C$. Po wkropleniu całej objętości roztworu n-butylo-litu w heksanie do mieszaniny reakcyjnej, syntezę prowadzono jeszcze przez około 1 godzinę, stopniowo doprowadzając kolbę do temperatury pokojowej. Następnie oddzielono rozpuszczalniki: heksan oraz eter dietylowy. Sól litową suszono około 12 godz. pod zmniejszonym ciśnieniem 10^{-3} mbar w łaźni olejowej w temperaturze nieprzekraczającej $50^\circ C$. Wydajność reakcji dla n-butanolu wynosiła 85 %.

Analiza NMR:

$C_4H_9OBF_3^-H^+(CD_3CN)$ 1H NMR: $\underline{C}H_3$ 0,95 ppm (3H), $CH_3\underline{C}H_2$ 1,39 ppm (2H), $CH_2\underline{C}H_2CH_2$ 1,68 ppm (2H), $BO\underline{C}H_2$ 3,98 ppm (2H), $BF_3^-H^+$ 10,51 ppm (1H), ^{19}F NMR: -153,01 ppm (s)

$C_4H_9OBF_3^-Li^+(CD_3CN)$ 1H NMR: $\underline{C}H_3$ 0,91 ppm (3H), $CH_3\underline{C}H_2$ 1,34 ppm (2H), $CH_2\underline{C}H_2CH_2$ 1,48 ppm (2H), $BO\underline{C}H_2$ 3,78 ppm (2H), ^{19}F NMR: -153,29 ppm (s)

Przykład 3

Synteza 1,3-propano-bis-(trifluoroalkoksyboranu litu) $C_3H_6[OBF_3^-Li^+]_2$

Synteza soli alkilo-bis-(difluoroalkoksyboranowej) została wykonana w sposób analogiczny do opisanego w przykładzie 1, przy zastosowaniu dwukrotnego molowego nadmiaru eteratu fluorku boru w stosunku do diolu. Na pierwszym etapie syntezy kompleksu diolu z eteratem BF_3 towarzyszy lekki efekt egzotermiczny. Uzyskany kompleks ma postać jasnożółtej lepkiej cieczy. Na drugim etapie syntezy wkraplany jest BuLi do kompleksu diolu z fluorkiem boru, przy ciągłym mieszaniu przy użyciu mieszadła mechanicznego, powstaje wówczas sól w postaci białego proszku. Kolbę chłodzono w kąpeli aceton-suchy lód utrzymując temperaturę poniżej $0^\circ C$. Po wkropleniu całej objętości roztworu n-butylo-litu w heksanie do mieszaniny reakcyjnej, syntezę prowadzono jeszcze przez 1 godzinę, stopniowo

doprowadzając kolbę do temperatury pokojowej. Następnie oddzielono heksan oraz eter dietylowy od produktu. Sól litową suszono około 12 godz. pod zmniejszonym ciśnieniem 10^{-3} mbar w łaźni olejowej w temperaturze nieprzekraczającej 50°C . Wydajność reakcji 90%.

Analiza NMR:

$(\text{H}^+\text{BF}_3^-\text{O})_2(\text{CH}_2)_3$ (CD_3CN) $^1\text{H NMR}$: $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ 2,09 ppm (2H), BOCH_2 4,07 ppm (4H), BF_3^-H^+ 10,24 ppm (2H), $^{19}\text{F NMR}$: -152,62 ppm

$(\text{LiBF}_3\text{O})_2(\text{CH}_2)_3$ (CD_3CN) $^1\text{H NMR}$: $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ 1,89 ppm (2H), BOCH_2 3,97 ppm (4H), $^{19}\text{F NMR}$: -152,99 ppm (s)

Przykład 4

Synteza trifluoroalkosyboranu litu z 3-hydroksypropionitrylu [$\text{CNCH}_2\text{CH}_2\text{OBF}_3^-\text{Li}^+$]

Synteza soli alkilonitrylotrifluoroboranowej została wykonana w sposób analogiczny do opisanego w przykładzie 1. Na obu etapach syntezy zastosowano równomolowy stosunek reagentów wychodząc z 10 g 3-hydroksypropionitrylu i 18 ml eteratu BF_3 . Uzyskany kompleks ma jasnożółtą barwę. Na drugim etapie syntezy w miarę wkraplania związku metaloorganicznego do kompleksu alkoholu z fluorkiem boru, przy ciągłym mieszaniu powstaje sól w postaci lepkiej cieczy (frakcja dolna) oraz wydzielają się rozpuszczalniki (eter i heksan) stanowiące frakcję górną. Kolbę chłodzono w kąpeli aceton-suchy lód w zakresie temperatur od 0 do -10°C . Po wkropleniu całej objętości roztworu n-butylolitu w heksanie do mieszaniny reakcyjnej, syntezę prowadzono jeszcze przez około 1 godzinę, stopniowo doprowadzając kolbę do temperatury pokojowej. Następnie oddzielono rozpuszczalniki: heksan oraz eter dietylowy. Sól litową suszono około 12 godz. pod zmniejszonym ciśnieniem 10^{-3} mbar w łaźni olejowej w temperaturze 50°C . Uzyskana sól litowa z podstawnikiem nitrylowym w temperaturze pokojowej jest lepką cieczą o żółtej barwie. Produkt otrzymano z wydajnością 95%.

Analiza NMR:

$\text{CNCH}_2\text{CH}_2\text{OBF}_3^-\text{H}^+$ (CD_3CN) $^1\text{H NMR}$: CNCH_2 2,75 ppm (2H), BOCH_2 4,03 ppm (2H), BF_3^-H^+ 9,55 ppm (1H), $^{19}\text{F NMR}$: -152,147 ppm (s)

$\text{CNCH}_2\text{CH}_2\text{OBF}_3^-\text{Li}^+$ (CD_3CN) $^1\text{H NMR}$: CNCH_2 2,68 ppm (2H), BOCH_2 3,97 ppm (2H), $^{19}\text{F NMR}$: -153,53 ppm (s), $^{11}\text{B NMR}$: 3,78 ppm (s)

Przykład 5

Synteza elektrolitów w formie roztworów soli alkosytrifluoroboranowych z udziałem podstawników oksyetylenowych w alkilowych węglanach

Otrzymano roztwory zsyntezowanych soli litowych o wzorze ogólnym $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{BF}_3^-\text{Li}^+$ w węglanie propylenu (PC) oraz w mieszaninie węgla etylenu (EC) z PC i węglanem dimetylu (DMC) w proporcji 1:1:3 o różnych stężeniach od 0.01 do 2,2 mola/kg elektrolitu. Wszystkie z otrzymanych soli boranowych rozpuszczały się w wyżej wymienionych rozpuszczalnikach. Przewodność jonowa wyznaczona na podstawie pomiarów impedancyjnych dla soli o $n=3$ zarówno w PC jak i dla mieszaniny EC/PC/DMC jest najwyższa przy stężeniu 0,75 mol/kg elektrolitu; dla $n=2$ w EC/PC/DMC przy stężeniu 1,25 mol/kg. Przewodność roztworów w temperaturze pokojowej przyjmuje wartości rzędu 10^{-3} S/cm.

Przykład 6

Synteza stałych elektrolitów polimerowych z udziałem alkoksyt trifluoroboranu litu i PEO

Otrzymano bezrozpuszczalnikowe, stałe elektrolity polimerowe z udziałem alkoksyt trifluoroboranowych soli litu zawierających 2, 3 i 7 merów oksyetylenowych oraz matrycę polimerową w postaci poli(tlenku etylenu) (PEO).

W reaktorze o pojemności 250 ml rozpuszczono w atmosferze argonu 10 g poli(tlenku etylenu) o $M_w=5 \times 10^6$ g/mol i 10% molowych (w stosunku do liczby merów EO w matrycy polimerowej) lub 80 % wag. soli o różnej liczbie merów oksyetylenowych w bezwodnym acetonitrylu. Klarowne roztwory wylano na płaską teflonową powierzchnię i oddestylowano rozpuszczalnik w komorze próżniowej. Następnie elektrolity suszono w warunkach próżni dynamicznej (10^{-3} Tr) jeszcze przez 140 godzin. W każdym z przypadków otrzymano elastyczne membrany. Zawartość fazy krystalicznej PEO w uzyskanych elektrolitach zawiera się w granicach 36 - 60 % wag.. Przewodność jonowa w zależności od stężenia oraz rodzaju soli wynosiła od 10^{-8} do 10^{-4} S/cm.

RZECZNIK PATENTOWY

dr inż. Grzegorz Pędzić