RZECZPOSPOLITA POLSKA

Urząd Patentowy Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **227209**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **413180**

(22) Data zgłoszenia: **17.07.2015**

(51) Int.Cl.
H01M 10/0525 (2010.01)
H01M 10/0568 (2010.01)
H01M 10/0569 (2010.01)
C07C 255/09 (2006.01)
H01M 8/14 (2006.01)

(54) **Sole do elektrolitów do ogniw galwanicznych, zwłaszcza litowo-jonowych oraz sposób ich otrzymywania**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
30.01.2017 BUP 03/17

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
30.11.2017 WUP 11/17

(73) Uprawniony z patentu:
POLITECHNIKA WARSZAWSKA, Warszawa, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:
LESZEK NIEDZICKI, Warszawa, PL
TOMASZ TRZECIAK, Rzeszów, PL
JAKUB NIEWIEDZIAŁ, Czerwonak, PL

(74) Pełnomocnik:
rzecz. pat. Joanna Bocheńska

PL 227209 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku są sole do elektrolitów do ogniw galwanicznych, zwłaszcza litowo-jonowych oraz sposób otrzymywania soli do elektrolitów do ogniw galwanicznych, zwłaszcza litowo-jonowych.

Zwiększenie popularności przenośnych urządzeń elektronicznych w ciągu ostatnich 20 lat stało się możliwe dzięki ogromnym postępom w dziedzinie ogniw litowo-jonowych. Ulepszono ich parametry, jak gęstość prądu i energii, poprawiono żywotności – ilości cykli i czasu życia, zwiększono bezpieczeństwo użytkowania i zmniejszono cenę za jednostkę energii. Ciągle jednak istnieje duże pole do poprawy w zakresie stabilności używanych komponentów przy jednoczesnym utrzymaniu parametrów. Problemem jest wciąż także zawartość fluoru w stosowanych elektrolitach, co w przypadku awarii lub uszkodzenia ogniw może skutkować skażeniem środowiska toksycznymi substancjami.

Współcześnie ogniwa litowo-jonowe składają się z dwóch elektrod:

- anody, w której aktywnym składnikiem jest materiał węglowy (np. grafit), krzemowy (w tym kompozyty krzemu i tlenków krzemu) lub tytanian litu $Li_4Ti_5O_{12}$, który może interkalować jony litu;
- katody, w której materiałem aktywnym jest jeden z następujących materiałów: tlenek metalu przejściowego jak CoO_2 czy MnO_2, mieszanina tlenków metali przejściowych jak $Ni_xCo_yMn_{1-x-y}O_2$ lub fosforan metalu przejściowego, np. $FePO_4$.

Między elektrodami znajduje się nasączony ciekłym elektrolitem separator polimerowy z polipropylenu, polietylenu lub mieszaniny polipropylenu i polietylenu. Elektrolit tworzą sól litowa i rozpuszczalnik – najczęściej mieszanina węglanu etylenu i co najmniej jednego spośród węglanów organicznych: dimetylowego, dietylowego, czy etylometylowego. Istnieje tylko kilka komercyjnie dostępnych soli litowych przeznaczonych do ogniw litowych, jednak przeważająca większość komercyjnie dostępnych ogniw zawiera heksafluorofosforan litu. Niemal wszystkie używane w elektrolitach sole zawierają fluor (ew. równie trujący chlor, np. $LiClO_4$), np.: $LiPF_6$, $LiBF_4$, $LiAsF_6$, $LiSO_3CF_3$, $LiN(SO_2CF_3)_2$, $LiN(SO_2CF_2CF_3)_2$, $LiPF_3(CF_2CF_3)_3$.

Możliwość uzyskania wysokiej gęstości prądu, do zastosowań zwłaszcza w elektronice użytkowej lub pojazdach elektrycznych (w tym hybrydowych) zależy od przewodnictwa elektrolitu. Maksymalna gęstość prądu z ogniwa zależy również od rozwinięcia powierzchni elektrod, jednak potencjalnie największą barierę stanowi ograniczenie ze względu na przewodnictwo elektrolitu. Parametr ten zależy od mieszaniny użytych rozpuszczalników, ale głównie od anionu soli użytej jako elektrolit. Najpopularniejsza sól używana w ogniwach litowo-jonowych ma przewodnictwo w typowych mieszaninach rozpuszczalników na poziomie 10 mS/cm w temperaturze 20°C przy stężeniu 1 mol/kg rozpuszczalnika lub większym.

Drugim elementem który można wciąż ulepszyć jest stabilność komponentów ogniwa. Zależy od tego bezpieczeństwo użytkowników i maksymalny czas możliwego użytkowania ogniwa. Ponieważ elementem spajającym całe ogniwo jest elektrolit mający kontakt ze wszystkimi innymi komponentami, to zwłaszcza na nim powinny się skupić wysiłki dotyczące stabilności elektrochemicznej, chemicznej i termicznej.

Jest tylko kilka soli, które są dostępne komercyjnie i działają poprawnie jako nośniki jonów litu w elektrolitach: heksafluorofosforan litu ($LiPF_6$), chloran(VII) litu ($LiClO_4$), diszczawianoboran litu (LiBOB), tetrafluoroboran litu ($LiBF_4$) i bis(trifluorometylosulfonylo)imidek litu (LiTFSI).

Niestety heksafluorofosforan litu jest niestabilny termicznie – zaczyna się rozkładać już w 68°C, co zostało opisane w publikacji: Z. *Lu, L. Yang, Y. Guo, J. Power Sources 156 (2006) 555–559.* Oprócz tego rozkłada się w obecności nawet najmniejszych ilości wody (na poziomie pojedynczych ppm) rozkładając się do fluorowodoru, substancji silnie żrącej i toksycznej, oraz do trifluorofosforylu (POF_3), substancji silnie toksycznej. Ta reaktywność została opisana w publikacji: *X.-G. Teng, F.-Q. Li, P.-H. Ma, Q.-D. Ren, S.-Y. Li*, *Thermochim. Acta 436 (2005) 30–34.*

Chloran(VII) litu rozkłada się wybuchowo w kontakcie z materiałami katodowymi i anodowymi przy względnie niskich temperaturach – już przy 215°C, co opisano w publikacji: *R. Jasiński, S. Carroll, J. Electrochem. Soc. 117(1970) 218–219.*

Diszczawianoboran litu ma wprawdzie dobrą stabilność termiczną (rozkłada się w 302°C), ale rozkłada się w wyniku hydrolizy nawet w temperaturze pokojowej w obecności nawet małych ilości wilgoci, co zostało opisane w: W. *Xu, C.A. Angell, Electrochem. Solid-State Lett. 4 (2001) E1-E4.*

Tetrafluoroboran litu rozpoczyna się rozkładać już w 75°C, co zostało opisane w: *Z. Lu, L. Yang, Y. Guo, J. Power Sources 156 (2006) 555–559*. Podobnie jak w przypadku $LiPF_6$, oznacza to, że mo-

że dojść do rozkładu elektrolitu w warunkach normalnego użytkowania, np. w czasie gorącego słonecznego dnia pod maską samochodu.

Bis(trifluorometylosulfonylo)imidek litu rozkłada się już w 49°C, co zostało opisane w publikacji: *Z Lu, L. Yang, Y. Guo, J. Power Sources 156 (2006) 555–559*. Znacznie poważniejszym jednak od temperatury rozkładu problemem jest korozja aluminium, która zachodzi w obecności tego anionu już przy potencjale 3,5 V, co zostało opisane w publikacji: *L. Niedzicki, S. Grugeon, S. Lamelle, P. Judeinstein, M. Bukowska, J. Prejzner, P. Szczeciński, W. Wieczorek, M. Armand, J. Power Sources 196 (2011) 8696–8700*. Przez to nie można jej używać z większością materiałów katodowych, które dla bezpiecznego działania wymagają stabilności do przynajmniej 4,0 V.

Dotąd w warunkach wysokich temperatur stosowano wysokotemperaturowe ogniwa, np. sodowo-siarkowe. Nie są one jednak w stanie działać w temperaturach pokojowych bez specjalnych płaszczy grzejnych i poświęcania energii na utrzymywanie wysokiej temperatury wewnątrz ogniwa, co jest wysoce nieekonomiczne.

Pomijając zagrożenie pożarowe lub innego rodzaju niezamierzone wystawienie ogniwa na wysokie temperatury, istnieją zastosowania, w których działanie ogniwa zarówno w temperaturze pokojowej jak i bardzo wysokiej jest niezbędne. Przykładem niech będzie choćby ogniwo pod karoserią samochodu w upalny słoneczny dzień, gdzie pod karoserią temperatura może przekraczać 60°C. Jednocześnie w czasie pracy ogniwo dodatkowo się nagrzewa. Jednocześnie ogniwo musi działać również w niskich temperaturach – samochód elektryczny musi działać również w zimie.

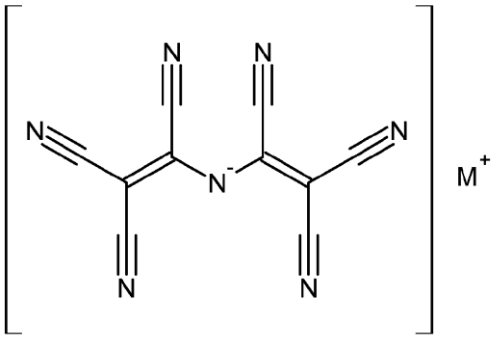
Gdy już dojdzie do uszkodzenia lub pożaru urządzenia, w którym znajdzie się ogniwo, nie powinno ono wydzielać z siebie trujących gazów. Większość ze stosowanych soli zawiera fluor, który w wysokich temperaturach najczęściej wydziela się w postaci fluorowodoru – silnie żrącego i toksycznego związku. Zwłaszcza $LiPF_6$ jest niebezpieczne, gdyż w czasie rozkładu w wysokich temperaturach wydziela fosfiny fluorowane, które są wysoce toksyczne. Brak zawartości fluoru mógłby stanowczo zwiększyć bezpieczeństwo użytkowników tych ogniw, jak i zmniejszyć ryzyko dla środowiska.

Jak dotąd, nie istniały sole litowe do elektrolitów do ogniw litowo-jonowych, które spełniały jednocześnie następujące warunki:

- w temperaturze pokojowej w mieszaninach bateryjnych z węglanem etylenu miały wyższe przewodnictwo niż 3 mS/cm (niezbędne do szybkiego ładowania i uzyskiwania wysokich natężeń prądu z ogniwa);
- stabilność w obecności wody/wilgoci (umożliwia bezpieczne użytkowanie ogniwa przez lata);
- termiczna stabilność powyżej 250°C (bezpieczeństwo w razie wypadku/pożaru);
- brak zawartości fluoru (brak trujących gazów w przypadku rozkładu termicznego i brak zagrożenia dla środowiska w przypadku wydostania się zawartości ogniwa na zewnątrz).

Celem wynalazku jest opracowanie takich soli oraz sposobu ich otrzymywania, które powoduje rozwiązanie problemu niestabilności temperaturowej, chemicznej, elektrochemicznej, zawartości fluoru i niskiego przewodnictwa.

Sole do elektrolitów do ogniw galwanicznych, zwłaszcza litowo-jonowych o wzorze ogólnym 1

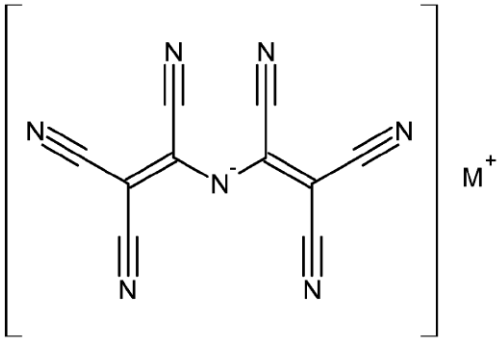


Wzór 1

gdzie:

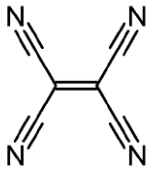
M oznacza metal jednowartościowy, zwłaszcza Li.

Sposób otrzymywania soli do elektrolitów do ogniw galwanicznych, zwłaszcza litowo-jonowych o wzorze ogólnym 1



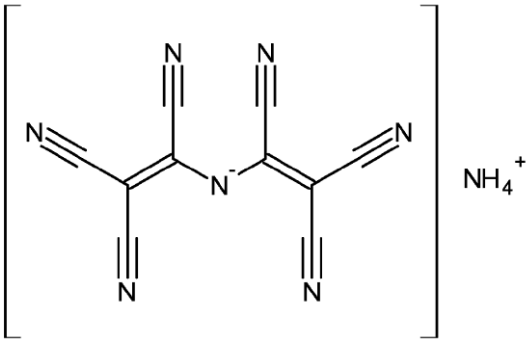
Wzór 1

gdzie M oznacza metal jednowartościowy, zwłaszcza Li. polega na reakcji związku o wzorze 2



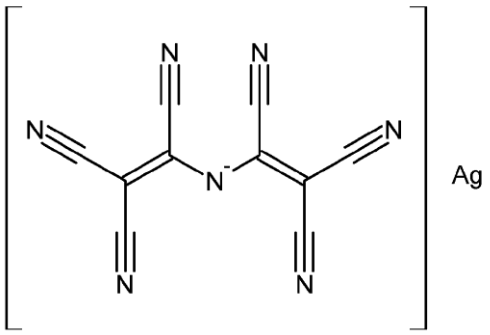
Wzór 2

ze stechiometryczną ilością amoniaku w formie wody amoniakalnej w obniżonej temperaturze. Otrzymany związek o wzorze 3



Wzór 3

poddaje się reakcji z dwukrotnym nadmiarem azotanu srebra ($AgNO_3$) w wodzie otrzymując związek o wzorze 4



Wzór 4

który poddaje się reakcji ze stechiometryczną ilością donoru metalu jednowartościowego w acetonitrylu, w wyniku czego wydziela się związek o wzorze ogólnym 1, gdzie M oznacza metal jednowartościowy, zwłaszcza Li.

Jako donor metalu jednowartościowego korzystnie stosuje się chlorek litu.

Stabilność termiczna soli LiHCAP zmierzona metodą termograwimetryczną wynosi 330°C, co jest wynikiem znacznie lepszym od komercyjnie dostępnych soli litowych. Sól jest całkowicie stabilna w kontakcie z wodą i powietrzem – powstają w reakcji prowadzonej z wodą w atmosferze powietrza i nie ulegają hydrolizie. Roztwory soli cechują się wyjątkowo dużymi przewodnictwami – w przypadku LiHCAP sięgają one 3,7 mS/cm w temperaturze pokojowej dla stężenia 0,75 mol/kg węglanu propylenu.

Wynalazek obejmuje użycie tych soli w elektrochemicznych źródłach prądu – ogniwach galwanicznych, gdzie sole mają ogólną strukturę o wzorze ogólnym 1.

P r z y k ł a d 1: Synteza 1,1,2,4,5,5-heksacyjano-3-azapentadienanu litu – skrót LiHCAP:

Tetracyjanoetylen (3 g, 23,4 mmol) rozpuszczono w acetonie (25 ml) i do tak otrzymanego roztworu wkraplano wodę amoniakalną przez ok. 1 minutę (1,6 ml, 23,4 mmol) w temp. 5°C. Zawartość kolby mieszano przez ok. pół godziny utrzymując temperaturę ok. 5°C. Kolor roztworu z jasnożółtego zmienił się na bordowy. Do zlewki zawierającej wodny roztwór $AgNO_3$ (4,01 g, 23,6 mmol w 50 ml H_2O) dodano otrzymaną w poprzednim etapie mieszaninę poreakcyjną. Zawartość zlewki mieszano przez ok. pół godziny. Tak otrzymaną zawiesinę przesączono pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymany osad przeniesiono do zlewki zawierającej zawiesinę LiCl (0,50 g, 11,8 mmol) w acetonitrylu (50 ml). Zawartość zlewki mieszano przez ok. półtorej godziny, obserwując zmianę koloru osadu z jasnoczerwonego na biały. Potem otrzymaną w ten sposób mieszaninę poreakcyjną przesączono pod zmniejszonym ciśnieniem, a przesącz chromatografowano (200 g Al_2O_3 obojętny; elucja AN 500 ml). Eluat odparowano do sucha na wyparce rotacyjnej, a otrzymaną ciemnoczerwoną pozostałość suszono pod próżnią (1 mbar, 80°C, 6 h) otrzymując 1,1,2,4,5,5-heksacyjano-3-azapentadienan litu (0,71 g, wydajność 27%).

Charakterystyka związku za pomocą magnetycznego rezonansu jądrowego:

13C NMR (125 MHz, $(CD_3)_2SO$) δ / ppm: 71,64 (s, =C), 109,39 (s, $-C^1N$), 112,79 (s, $-C^2N$), 114,70 (s, $-C^3N$), 141,96 (s, C-N);

^{15}N NMR (125 MHz, $(CD_3)_2SO$) δ / ppm: 233,28 (s, >N), 271,37 (s, $-C^3N$), 276,71 (s, $-C^2N$), 282,94 (s, $-C^1N$)

Charakterystyka związku za pomocą spektroskopii Ramana:

Raman (532 nm)/cm^{-1}: 2234 (s, C=N rozciągające), 1522 (s, C=C rozciągające), 1312 (s, C-N rozciągające).

Charakterystyka roztworów soli litowej LiHCAP:

Przewodnictwo roztworów w mieszaninie węglanu etylenu i węglanu dimetylu (o stosunku masowym 1:2) w temperaturze 20°C wynosi:

- 2,8 mS/cm dla stężenia LiHCAP 0,1 mol/kg mieszaniny;
- 4,0 mS/cm dla stężenia LiHCAP 0,2 mol/kg mieszaniny;
- 7,0 mS/cm dla stężenia LiHCAP 1 mol/kg mieszaniny.

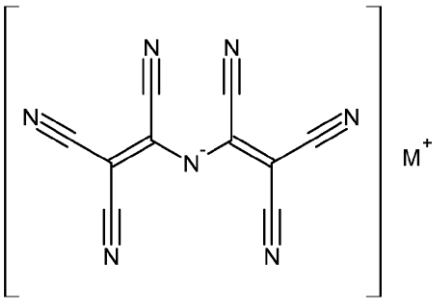
Przewodnictwo roztworów w węglanie propylenu w temperaturze 20°C wynosi:

- 3,7 mS/cm dla stężenia LiHCAP 0,75 mol/kg rozpuszczalnika;
- 3,4 mS/cm dla stężenia LiHCAP 1 mol/kg rozpuszczalnika.

Stabilność elektrochemiczna roztworów soli LiHCAP w węglanie propylenu mierzona metoda LSV wynosi 4,5 V vs Li.

Zastrzeżenia patentowe

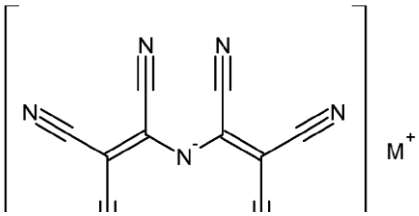
1. Sole do elektrolitów do ogniw galwanicznych, zwłaszcza litowo-jonowych o wzorze ogólnym 1



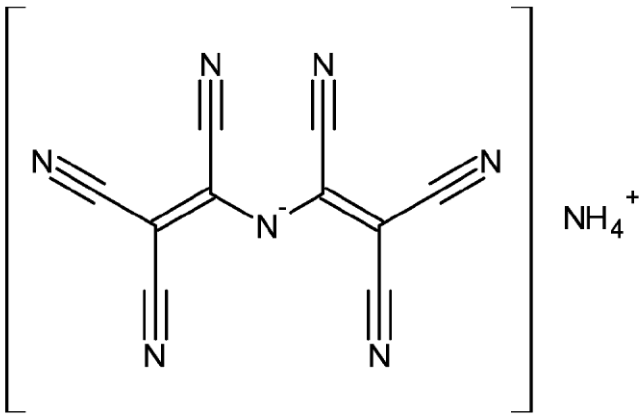
Wzór 1

gdzie:
M oznacza metal jednowartościowy.

2. Sole według zastrz. 1, **znamienne tym**, że M oznacza Li.
3. Sposób otrzymywania soli do elektrolitów do ogniw galwanicznych, zwłaszcza litowo-jonowych, **znamienny tym**, że związek o wzorze ogólnym 1

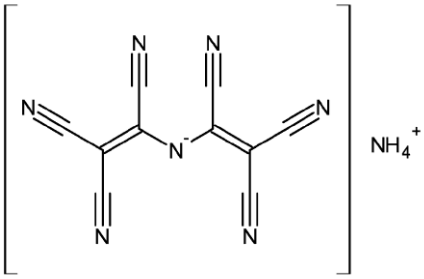


gdzie:
M oznacza metal jedr



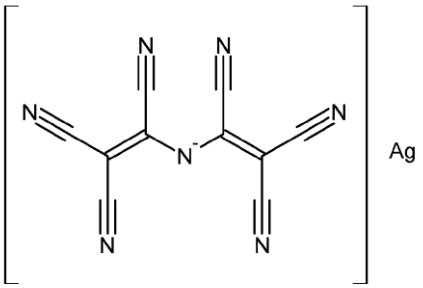
Wzór 3

ze stechiometryczną iloś emperaturze otrzymując związek o wzorze 3



Wzór 3

który to związek poddaje się reakcji z dwukrotnym nadmiarem azotanu srebra ($AgNO_2$) w wodzie otrzymując związek o wzorze 4



Wzór 4

a następnie związek o wzorze 4 poddaje się reakcji ze stechiometryczną ilością donoru metalu jednowartościowego w acetonitrylu, po czym powstały związek o wzorze ogólnym 1 wydziela się.

4. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że jako donor metalu jednowartościowego stosuje się chlorek litu.

Departament Wydawnictw UPRP
Cena 2,46 zł (w tym 23% VAT)