

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 244195 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **440334**

(22) Data zgłoszenia: **2022.02.09**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2023.08.14 BUP 33/2023**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2023.12.11 WUP 50/2023**

(51) MKP:

H01M 10/056 (2010.01)

H01M 10/26 (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

POLITECHNIKA POZNAŃSKA, Poznań, PL

(72) Twórca(-y) wynalazku:

AGNIESZKA ŚWIDERSKA-MOCEK, Wronki, PL

AGNIESZKA GABRYELCZYK, Poznań, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Marcin Walkowiak, Dobra, PL

(54) Tytuł:

Elektrolit polimerowy

PL 244195 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest elektrolit polimerowy modyfikowany muskowitem.

Elektrolit polimerowy stanowi alternatywę dla elektrolitu ciekłego w urządzeniach do magazynowania i konwersji energii takich jak komercyjne ogniwa litowo-jonowe oraz ich potencjalne zamienniki (m.in. wtórne ogniwa litowe, ogniwa sodowo-jonowe i potasowo-jonowe).

Technologia wytwarzania elektrolitu polimerowego jest nieskomplikowana, a jego użycie przyczynia się do znacznej poprawy bezpieczeństwa użytkowania ogniw poprzez zwiększenie stabilności temperaturowej i elektrochemicznej oraz zmniejszenie palności. Zwiększenie stabilności temperaturowej i elektrochemicznej rozszerza zakres optymalnej pracy ogniwa (odpowiednio: zakres temperatur pracy, napięcie znamionowe), co więcej, elektrolit polimerowy stanowi warstwę zapobiegającą zwarceniu elektrod, dzięki czemu nie jest konieczne użycie dodatkowego separatora tak jak w technologiach opartych na elektrolitach ciekłych. Jest on także elastyczny, co umożliwia zastosowanie go w ogniwach pracujących w warunkach znacznych wstrząsów lub wibracji.

Mimo szeregu właściwości o dużej wartości aplikacyjnej elektrolit polimerowy nie jest wolny od wad. Zaliczają się do nich ograniczona wytrzymałość mechaniczna, możliwy skurcz elektrolitu w podwyższonych temperaturach oraz stosunkowo niskie przewodnictwo właściwe.

Jednakże w rozwiązaniu według wynalazku uzyskano poprawę tych właściwości poprzez modyfikację elektrolitu polimerowego za pomocą dodatku naturalnego muskowitu. Ponadto dzięki zastosowaniu muskowitu wytworzony elektrolit cechuje się większą stabilnością elektrochemiczną. Muskowit jest najczęściej występującym w przyrodzie rodzajem miki, która należy do grupy glinokrzemianów warstwowych. Surowiec ten wydobywają między innymi Kanada, Stany Zjednoczone, Chiny, Indie oraz Polska.

Muskowit nie został wykorzystany wcześniej w technologiach magazynowania energii jako wypełniacz w elektrolicie polimerowym.

Ogólna klasyfikacja elektrolitów polimerowych dzieli je na żelowe i stałe (M. Zhu, J. Wu, Y. Wang, M. Song, L. Long, S.H. Siyal, X. Yang, G. Sui, J. Energy Chem. 37, 2018: 126–142). Elektrolity żelowe zawierają polimer, sól przewodzącą oraz plastifikator (najczęściej rozpuszczalnik organiczny, ciecz jonową), który nadaje im elastyczność. Z kolei elektrolity stałe składają się wyłącznie z osnowy polimerowej oraz soli przewodzącej, czasem z polimeru przewodzącego. Od elektrolitów ciekłych różnią się nie tylko stanem skupienia, lecz również mechanizmem przenoszenia ładunku: w elektrolitach polimerowych zakłada się brak wypadkowego ruchu osnowy polimerowej, natomiast migracji lub przeskoku ulegają wyłącznie jony metalu (np. litu, sodu, potasu) i aniony soli (M. Armand, Solid State Ionics, 9–10, 1983: 745–754; M. Marcinek, J. Syzdek, M. Marczewski, M. Piszcz, L. Niedzicki, M. Kalita, A. Plewa-Marczewska, A. Bitner, P. Wieczorek, T. Trzeciak, M. Kasprzyk, P. Łęzak, Z. Zukowska, A. Zalewska, W. Wieczorek, Solid State Ionics, 276, 2015: 107–126). Z różnic tych wynika szereg właściwości elektrolitów polimerowych, dzięki którym stanowią one alternatywę dla elektrolitu ciekłego w urządzeniach do magazynowania i konwersji energii takich jak ogniwa litowo-jonowe oraz ich potencjalne zamienniki (m.in. wtórne ogniwa litowe, ogniwa sodowo-jonowe i potasowo-jonowe). Elektrolity polimerowe przyczyniają się do znacznej poprawy bezpieczeństwa użytkowania ogniw poprzez zwiększenie stabilności temperaturowej oraz zmniejszenie palności. Cechują się też szerszym zakresem stabilności elektrochemicznej niż komercyjne elektrolity ciekłe (C.Y. Son, Z.-G. Wang, J. Chem. Phys. 153, 2020: 100903). Ponadto elektrolity polimerowe stanowią warstwę zapobiegającą zwarceniu elektrod, dzięki czemu nie jest konieczne użycie separatora. Ich zastosowanie rozwiązuje problem ewentualnego wycieku elektrolitu.

Żelowe elektrolity polimerowe składają się z osnowy polimerowej (np. poli(tlenek etylenu), polichlorek winylidenu), polimetakrylan metylu, poliakrylonitryl), soli przewodzącej (np. heksafluorofosforany, tetrafluoroborany, bis(trifluorometylosulfonylo)imidki litu, sodu lub potasu), a także plastifikatora nadającego im żelową konsystencję (np. estry kwasu węglowego, ciecz jonowe) (J.-H. Shin, W.A. Henderson, S. Passerini, Electrochem. Commun. 5, 2003: 1016–1020; Y. Zhao, L. Wang, Y. Zhou, Z. Liang, N. Tavajohi, B. Li, T. Li, Adv. Sci. 8, 2021: 2003675). Najczęściej posiadają one właściwości pośrednie między elektrolitami ciekłymi a w pełni stałymi. Jest to korzystne ze względu na uzyskanie zadowalającego przewodnictwa jonowego oraz elastyczności, która umożliwia zastosowanie elektrolitów żelowych w ogniwach pracujących w warunkach znacznych wstrząsów i wibracji, a nawet nieznacznej deformacji (L. Yue, J. Ma, J. Zhang, J. Zhao, S. Dong, Z. Liu, G. Cui, L. Chen, Energy Storage Mater. 5, 2016: 139–164). Cechy te powodują rosnące zainteresowanie tym rozwiązaniem ze strony przemysłu motoryzacyjnego oraz producentów przenośnych urządzeń takich jak elastyczne smartfony. Jednakże elektrolity te wykazują ograniczoną wytrzymałość mechaniczną i odporność termiczną, a także możliwy skurcz

elektrolitu w podwyższonych temperaturach (D. Bresser, S. Lyonnard, C. Jojoiu, L. Picard, S. Passerini, *Mol. Syst. Des. Eng.* 4, 2019: 779–792). Aby przeciwdziałać tym ograniczeniom, można stosować wypełniacze jako dodatki stabilizujące i poprawiające właściwości elektrolitów polimerowych. Najczęściej dodaje się nieorganiczne związki biernie chemicznie, które nie reagują z pozostałymi komponentami elektrolitu oraz całego ogniwa. Do takich substancji należą tlenek glinu Al_2O_3 , dwutlenek krzemu SiO_2 , dwutlenek tytanu TiO_2 , dwutlenek cyrkonu ZrO_2 , tlenek itru, związki z grupy perowskitów itd. (P. Fan, H. Liu, V. Marosz, N.T. Samuels, S.L. Suib, L. Sun, L. Liao, *Adv. Funct. Mater.* 31, 2021: 2101380; EP 1598896 A1 20051123). Dzięki nim uzyskuje się większą wytrzymałość mechaniczną elektrolitu polimerowego, często też poprawie ulega przewodnictwo jonowe poprzez wzrost liczby przenoszenia jonów metalu (V.P.H. Huy, S. So, J. Hur, *Nanomaterials*, 11, 2021: 614). Ponadto zauważalną poprawę przewodnictwa właściwego można uzyskać poprzez dodatek grafenu do elektrolitu polimerowego (US Patent Application 20190333713).

W stanie techniki nie są znane rozwiązania, w których wykorzystano muskowit w technologiach magazynowania energii jako wypełniacz w elektrolicie polimerowym. Muskowit jest naturalnym glino-krzemianem warstwowym o wzorze strukturalnym $\text{KAl}_2(\text{OH},\text{F})_2\text{AlSi}_3\text{O}_{10}$. Ze względu na powszechne występowanie w skorupie ziemskiej znalazł zastosowanie między innymi jako inertny wypełniacz w technologii produkcji kosmetyków, asfaltu, gumy, tapet, ceramiki, tworzyw sztucznych. Prace nad wynalazkiem potwierdziły dużą bierność elektrochemiczną muskowitu, dzięki której można go zastosować w elektrolitach polimerowych cechujących się dużą różnorodnością składu.

Istotą wynalazku jest elektrolit polimerowy składający się z

- (a) soli przewodzącej metalu pierwszej grupy głównej układu okresowego, korzystnie litu, sodu albo potasu, z anionem heksafluorofosforanowym PF_6^- ,
- (b) plastyfikatora, który stanowi mieszanina cieczy jonowej tetrafluoroboranu 1-etylo-3-metyloimidazolu z sulfolanem, 70 : 30% wag. oraz
- (c) osnowy polimerowej w postaci 12% wag. poliakrylonitrylu, którą zmodyfikowano poprzez substytucję części polimeru muskowitem do 15% wag. względem polimeru, korzystnie 5% wag.

Korzystne jest rozdrobnienie muskowitu metodą wysokoenergetycznego mielenia do średniej wielkości cząstek $6,5\ \mu\text{m}$.

Dzięki zastosowaniu wyżej przedstawionego rozwiązania uzyskano następujące efekty techniczno-użytkowe:

- zwiększenie stabilności elektrochemicznej w kierunku anodowym, istotnym ze względu na pracę elektrody dodatniej ogniw litowych i pokrewnych,
- rozszerzenie zakresu napięciowego pracy elektrolitu polimerowego do ponad 5,5 V,
- zwiększenie stabilności wymiarowej elektrolitów polimerowych w wysokich temperaturach,
- wzrost przewodnictwa właściwego elektrolitu polimerowego w podwyższonych temperaturach.

Przedstawione właściwości są atrakcyjne dla producentów ogniw litowo-jonowych, wtórnych ogniw litowych oraz wspierają rozwój obiecującej technologii ogniw sodowo-jonowych. Rozszerzenie zakresu stabilności elektrochemicznej umożliwia wytwarzanie ogniw z zastosowaniem wysokonapięciowych materiałów katodowych ($> 5\text{ V}$). Co więcej, elastyczność modyfikowanych elektrolitów polimerowych oraz ich stabilność wymiarowa są aspektami kluczowymi podczas wytwarzania bezpiecznych ogniw zasilających nowoczesne przenośne urządzenia (np. elastyczne smartfony, tablety). Z kolei wzrost przewodnictwa właściwego w podwyższonych temperaturach jest istotny, ponieważ w praktyce ogniwa i pakiety ogniw pracują w temperaturze wyższej niż temperatura otoczenia wskutek rozpraszania części energii w postaci ciepła.

PRZYKŁAD 1

Modyfikowany elektrolit polimerowy wytworzono metodą wylewania.

Synteza elektrolitu polimerowego obejmowała następujące etapy:

- spęczenie suchego poliakrylonitrylu z muskowitem w stosunku masowym 99 : 1 w dimetyloformamidzie w temperaturze 50°C ,
- połączenie składników elektrolitu polimerowego: polimer z rozdrobnionym muskowitem (12% wag. całego elektrolitu) z 88% wag. roztworu soli przewodzącej heksafluorofosforanu sodu NaPF_6 z plastyfikatorem (ciecz jonowa tetrafluoroboran 1-etylo-3-metyloimidazolu + sulfolan, 70 : 30% wag.)
- suszenie próżniowe w obniżonej temperaturze przez 50 godzin.

Badania wytworzonych elektrolitów wykonuje się następującymi technikami: woltamperometrii cyklicznej ($0,05\text{ mV s}^{-1}$) w naczyniu trójelektrodowym w celu zbadania stabilności elektrochemicznej oraz

elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej (100 000–1 Hz) w ogniwie symetrycznym w celu wyznaczenia przewodnictwa właściwego w temperaturach 25–50°C. Wyniki badań zestawiono w tabeli 1. Ponadto wykonano badanie skurczu temperaturowego (30–170°C). Wyniki badania zestawiono w tabeli 2. Oznaczenie elektrolitu polimerowego stosowane w tabeli: EP_1%M

PRZYKŁAD 2

Modyfikowany elektrolit polimerowy wytworzono metodą wylewania. Synteza elektrolitu polimerowego obejmowała następujące etapy:

- spęczenie suchego poliakrylonitrylu z muskowitem w stosunku masowym 95 : 5 w dimetyloformamidzie w temperaturze 50°C,
- połączenie składników elektrolitu polimerowego: polimer z rozdrobnionym muskowitem (12% wag. całego elektrolitu) z 88% wag. roztworu soli przewodzącej heksafluorofosforanu sodu NaPF_6 z plastyfikatorem (ciecz jonowa tetrafluoroboran 1-etylo-3-metyloimidazolu + sulfolan, 70 : 30% wag.)
- suszenie próżniowe w obniżonej temperaturze przez 50 godzin.

Badania wytworzonych elektrolitów wykonuje się następującymi technikami: voltamperometrii cyklicznej (0,05 mV s⁻¹) w naczyniu trójelektrodowym w celu zbadania stabilności elektrochemicznej oraz elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej (100 000–1 Hz) w ogniwie symetrycznym w celu wyznaczenia przewodnictwa właściwego w temperaturach 25–50°C. Wyniki badań zestawiono w tabeli 1. Ponadto wykonano badanie skurczu temperaturowego (30–170°C). Wyniki badania zestawiono w tabeli 2. Oznaczenie elektrolitu polimerowego stosowane w tabeli: EP_5%M

PRZYKŁAD 3

Modyfikowany elektrolit polimerowy wytworzono metodą wylewania. Synteza elektrolitu polimerowego obejmowała następujące etapy:

- spęczenie suchego poliakrylonitrylu z rozdrobnionym do średniej wielkości cząstek 6,5 µm muskowitem w stosunku masowym 90 : 10 w dimetyloformamidzie w temperaturze 50°C,
- połączenie składników elektrolitu polimerowego: polimer z rozdrobnionym muskowitem (12% wag. całego elektrolitu) z 88% wag. roztworu soli przewodzącej heksafluorofosforanu sodu NaPF_6 z plastyfikatorem (ciecz jonowa tetrafluoroboran 1-etylo-3-metyloimidazolu + sulfolan, 70 : 30% wag.);
- suszenie próżniowe w obniżonej temperaturze przez 50 godzin.

Badania wytworzonych elektrolitów wykonuje się następującymi technikami: voltamperometrii cyklicznej (0,05 mV s⁻¹) w naczyniu trójelektrodowym w celu zbadania stabilności elektrochemicznej oraz elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej (100 000–1 Hz) w ogniwie symetrycznym w celu wyznaczenia przewodnictwa właściwego w temperaturach 25–50°C. Wyniki badań zestawiono w tabeli 1. Ponadto wykonano badanie skurczu temperaturowego (30–170°C). Wyniki badania zestawiono w tabeli 2. Oznaczenie elektrolitu polimerowego stosowane w tabeli: EP_10%M

TABELA 1

Zestawienie właściwości elektrochemicznych wytworzonych elektrolitów polimerowych modyfikowanych za pomocą muskowitu.

	EP_1%M	EP_5%M	EP_10%M
Okno potencjalowe [V vs. Ag/Ag⁺]			
Zakres anodowy	3,02	2,98	2,80
Zakres katodowy	-2,43	-2,57	-2,30
Sumarycznie	5,45	5,54	5,10
Przewodnictwo właściwe [mS cm⁻¹]			
25°C	4.47	3.29	1.94
30°C	6.13	3.64	2.41
35°C	7.31	4.32	2.57
40°C	8.32	5.45	3.61
45°C	8.62	8.07	3.78
50°C	10.40	12.08	4.28

TABELA 2

Zestawienie skurczu termicznego elektrolitów polimerowych modyfikowanych za pomocą muskowitu jako % ubytku początkowej powierzchni próbki.

	EP_1%M	EP_5%M	EP_10%M
Skurcz termiczny [% całkowitej powierzchni]			
30°C	0	0	0
50°C	0	0	0
70°C	4,5	1,5	10,5
90°C	9,0	7,0	13,5
110°C	12,0	10,5	17,6
130°C	17,6	16,3	19,0
150°C	20,4	17,7	21,7
170°C	27,1	25,8	27,8

Zastrzeżenia patentowe

1. Elektrolit polimerowy składający się z osnowy polimerowej, soli przewodzącej oraz plastyfikatora **znamienny tym**, że sól przewodzącą stanowi sól metalu pierwszej grupy głównej układu okresowego z anionem heksafluorofosforanowym PF_6^- , plastyfikator mieszanina cieczy jono-wej tetrafluoroboranu 1-etylo-3-metyloimidazolu z sulfolanem w proporcji masowej 70 : 30 a osnowę polimerową stanowi 12% wag. poliakrylonitrylu, którą zmodyfikowano poprzez sub-stytucję części polimeru muskowitem do 15% wag. względem polimeru, korzystnie 5% wag.
2. Elektrolit polimerowy według zastrz. 1 **znamienny tym**, że solą przewodzącą w elektrolicie jest heksafluorofosforan litu, sodu albo potasu.
3. Elektrolit polimerowy według zastrz. 1 **znamienny tym**, że muskowit ma postać rozdrobnioną do średniej wielkości cząstek 6,5 μm , korzystnie metodą wysokoenergetycznego mielenia.