

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **29.05.2002**
(32) Datum podání prioritní přihlášky: **01.06.2001**
(31) Číslo prioritní přihlášky: **2001/870707**
(33) Země priority: **US**
(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu:
(Věstník č. 7/2004)
(86) PCT číslo: **PCT/IL2002/000420**
(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 2002/097941**

(21) Číslo dokumentu:

2003-3354

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. :
H 01 M 6/14

(71) Přihlašovatel:
BAR-ILAN UNIVERSITY, Ramat Gan, IL

(72) Původce:
Aurbach Doron, Bnei Brak, IL
Chasid Orit, Zur-I'gal, IL
Gofer Yossi, Hod Hasharon, IL
Gizbar Chaim, Holon, IL

(74) Zástupce:
Čermák Karel jr., JUDr. Ph.D., Národní 32, Praha 1,
11000

(54) Název přihlášky vynálezu:
Vysoce energetické dobíjecí elektrochemické články

(57) Anotace:
Řešení se týká pevného gelového typu bezvodého elektrolytu použitelného v elektrochemickém článku, kde uvedený elektrolyt zahrnuje: (a) alespoň jednu polymerní sloučeninu; (b) alespoň jedno organické rozpouštědlo; a (c) alespoň jednu elektrolyticky aktivní sůl reprezentovanou obecným vzorcem: $M'(ZR_nX_q)_n$, kde M' se zvolí z množiny sestávající z hořčíku, vápníku a hliníku; Z se zvolí z množiny sestávající z hliníku, boru, fosforu, antimonu a arsenu; R reprezentuje radikály zvolené z následující množiny zahrnující alkylový radikál, alkenylový radikál, arylový radikál, fenylový radikál, benzylový radikál a amidoskupinu; X znamená atom halogenu (I, Br, Cl, F); $m = 2$ až 3 ; $n = 0$ až 5 a $q = 6$ v případě, že Z znamená fosfor, antimon a arsen; a $n = 0$ až 3 a $q = 4$ v případě, že Z znamená hliník a bor, přičemž polymerní sloučenina, organické rozpouštědlo a elektrolyticky aktivní sůl vzájemně reagují za vzniku bezvodého elektrolytu, majícího strukturu typu pevný gel. Pevný gelový bezvodý elektrolyt se výhodně zabuduje do vysoce energetického dobíjecího elektrochemického článku, který dále obsahuje kovovou anodu a vymezenou katodu.

CZ 2003 - 3354 A3

Vysoce energetické dobíjecí elektrochemické články

Oblast techniky

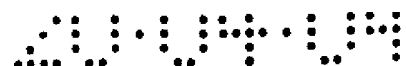
Vynález se týká elektrochemických článků používajících jako elektrolyt bezvodý gelový polymer s vmezeřenou katodou, a konkrétněji elektrochemických článků používajících bezvodý gelový polymerní elektrolytický systém, vmezeřenou katodu a hořčíkovou anodu.

Dosavadní stav techniky

Jsou známy různé druhy dobíjecích vysoce energetických elektrochemických článků. Tyto články zpravidla sestávají z oxidu přechodného kovu nebo chalkogenidového katodového aktivního materiálu, z anodového aktivního alkalického kovu nebo interkalátové sloučeniny na bázi alkalického kovu a z roztoku elektrolytu obsahujícího sůl na bázi alkálie rozpuštěnou v aprotickém organickém nebo anorganickém rozpouštědle nebo z polymerního elektrolytu.

Teoreticky je dobíjecí článek schopen se neomezeně nabíjet a vybíjet, nicméně v praxi je tento výkon nedosažitelný. Degradací mechanizmy různých anod, katod a elektrolytů jsou komplexní a odborníkům v daném oboru známy.

Pro systém baterie jsou vhodné dva základní typy katod, které lze dobíjet při teplotě okolí. Lze použít kapalnou katodu, která umožní snadný průběh reakcí. Kapalně katody jsou rovněž výhodné z toho důvodu, že tenké filmy



neboli krusty, které se tvoří na povrchu katody mají tendenci praskat, takže aktivita katody zůstává vysoko nad průběhem cyklu. Nicméně mobilita materiálu katody způsobuje to, že při kontaktu s anodou dochází ke zkratování článku. Elektrochemický článek s kapalnou katodou tedy vyžaduje vytvoření ochranného izolačního filmu na anodě.

Pevná katoda musí být nerozpustná v elektrolytu a musí být schopna v podstatě reverzním a rychlým způsobem absorbovat a desorbovat iont kompenzující náboj. Základním příkladem pevné katody této varianty je vmezeřená katoda. Interkalátová (vsazená) chemie se zaměřuje na vsazení iontů nebo neutrálních molekul do anorganické nebo organické matrice. U typické vmezeřené katody se kationty rozpuštěné v roztoku elektrolytu vsadí do struktury anorganické matrice.

Skupinu zvláště důležitých interkalátových materiálů tvoří tzv. materiály Chevrelovy fáze, které jsou rovněž známy jako Chevrelovy sloučeniny. Chevrelovy sloučeniny obsahují neměnnou část sestávající z molybdenu a chalkogenu, tj. síry, selenu, telluru, nebo jejich směsí. Neměnná část má zpravidla obecný vzorec Mo_6T_n , kde T reprezentuje chalkogen a n je zpravidla přibližně 8. Unikátní krystalická struktura Chevrelových fázových materiálů umožňuje vratné, částečně vratné nebo nevratné vsazení jednoho nebo více kovových iontů. Stechiometrii interkalátové sloučeniny může reprezentovat $\text{M}_x\text{Mo}_6\text{T}_n$, kde M reprezentuje interkalátový (vsazený) kov a x se může měnit od 0 (bez vsazeného kovu) do 4 nebo méně, v závislosti na vlastnostech konkrétního kovu.

Vsazení kovových iontů do Chevrelovy sloučeniny uvolní energii. Vzhledem k tomu, že tento proces je částečně nebo

zcela vratný, jsou tyto sloučeniny zvláště vhodné jako elektrody v elektrochemických člancích. Například lithium, hlavní interkalátový iont, lze z Chevrelovy sloučeniny izolovat aplikací elektrické energie. Energie se uvolní jako elektrická energie po reinterkalaci.

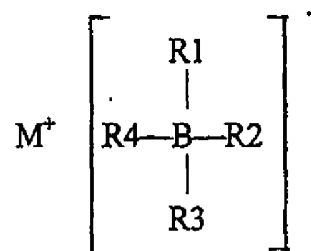
Katodový aktivní materiál ve vysoce energetických dobíjecích elektrochemických člancích musí být spárován s vhodným anodovým aktivním materiálem, který je nejběžněji vyráběn z aktivního kovu, jakým je například alkalický kov. Nicméně výkon konkrétního páru anoda-katoda je silně ovlivněn povahou elektrolytického systému. Je známo, že určité bezvodé elektrolyty podávají dobrý výkon v kombinaci s určitým párem anoda-katoda a s jinými páry anoda-katoda jsou neúčinné nebo je jejich účinnost výrazně nižší buď proto, že roztok složek elektrolytu není stabilní, nebo proto, že složky roztoků během cyklu aktivní elektrody degradují.

Proto se celá řada dokumentů týkajících se dosavadního stavu techniky zabývá katodovým aktivním materiálem, anodovým aktivním materiálem a elektrolytem nejen jako nezávislými entitami, ale rovněž jako součástmi vhodného bateriového systému.

Patent US 4 104 450 (Klemann a kol.) popisuje reverzibilní baterie s anodou vyrobenou z alkalického kovu, chalkogenidovou katodou a s elektrolytickým systémem na bázi organokovových solí alkalických kovů v organických rozpouštědlech.

Rovněž jsou popsány bezvodé elektrolytické systémy obsahující soli alkalických kovů na bázi aniontů boru nebo hliníku, které rovněž obsahují organické skupiny.

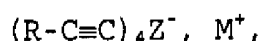
Organoborátové soli alkalických kovů reprezentované obecným vzorcem



jsou popsány v patentu US 4 511 642 (Higashi a kol.), kde R1 až R4 znamenají organické radikály zvolené z následující množiny zahrnující alkylový radikál, arylový radikál, alkenylový radikál, cykloalkylový radikál, allylový radikál, heterocyklický radikál a kyanoskupinu a M^+ reprezentuje iont alkalického kovu.

Patent US 4 139 681 popisuje články obsahující komplexy solí elektrolyticky aktivního kovu mající obecný vzorec ZMR_nX_i , kde Z znamená kov z množiny obsahující hliník, R jsou specifikované halogenované organické radikály, X se zvolí z různých halogenidů, alkylových skupin, arylových skupin, alkylarylových skupin a arylalkylových skupin. M označuje alkalický kov, přičemž výhodné provedení představuje lithium.

Patent US 4 542 081 (Armand a kol.) popisuje roztoky pro konstrukci pevných elektrolytických materiálů elektrochemických generátorů. Zde popsaná sloučenina má obecný vzorec



kde Z znamená trojvazný prvek, který je schopen dostat se do 4-koordinace, jakým je například hliník, a R

reprezentuje skupiny, které nepředstavují dárce protonů. M označuje alkalický kov.

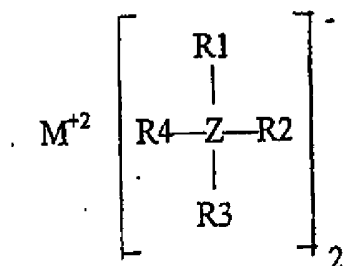
Výše zmíněný dosavadní stav techniky, včetně patentů US 4 104 450, US 4 511 642, US 4 139 681 a US 4 542 081, specifikuje, že M označuje alkalický kov. Použití anody na bázi kovu alkalických zemin, jakým je například hořčík, se zdá být nevýhodným v porovnání s použitím alkalického kovu, jakým je například lithium, protože anody na bázi alkalického kovu jsou mnohem snadněji ionizovatelné než anody na bázi kovu alkalických zemin. Kromě toho po vybití musí být článek schopen opětovného ukládání anodového kovu, který se rozpustil během výboje, a to v relativně čistém stavu a bez tvorby usazenin na elektrodách.

Nicméně alkalické baterie vykazují celou řadu nevýhod. Alkalické kovy, a zejména lithium, jsou příliš drahé. Alkalické kovy jsou vysoce reaktivní. Alkalické kovy jsou rovněž vysoce hořlavé, a oheň způsobený reakcí alkalického kovu s kyslíkem nebo jiným aktivním materiálem se extrémně těžce hasí. Lithium je jedovaté a je známo, že sloučeniny lithia způsobují závažné fyziologické poruchy, a to i v minimálním množství. Použití alkalických kovů tedy vyžaduje specializované prostředky, jakými jsou například suché prostory, specializované vybavení a specializované postupy.

Naopak kovový hořčík a kovový hliník jsou snadno zpracovatelné. Tyto kovy jsou reaktivní, ale podléhají rychlé pasivaci povrchu, takže kovy vykazují vysoce stabilní chování. Jak hořčík, tak hliník jsou v porovnání s alkalickými kovy relativně laciné.

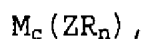
Patent US 4 894 302 (Hoffman a kol.) popisuje elektrochemický článek mající vmezeřenou katodu, anodu na

bázi kovu alkalické zeminy a bezvodý kapalný elektrolyt, který obsahuje organické rozpouštědlo a elektrolyticky aktivní organokovovou sůl kovu alkalických zemin reprezentovanou obecným vzorcem



kde Z znamená bor nebo hliník; R1 až R4 znamenají radikály zvolené z následující množiny zahrnující alkylový radikál, arylový radikál, alkylarylový radikál, arylalkylový radikál, alkenylový radikál, cykloalkylový radikál, allylový radikál, heterocyklický alkylový radikál a kyanoskupinu; a M reprezentuje kov alkalických zemin, jakým je například hořčík. Tyto radikály mohou být inertně substituovány substituenty, které nemají škodlivý vliv na elektrolytické vlastnosti elektrolytické kompozice, pokud jde o účinnost v elektrochemickém článku, a tyto substituované radikály mohou být tedy například halogenovanými nebo částečně halogenovanými deriváty radikálů výše zmíněné množiny. Zatímco výčtu širokého spektra organických radikálů a halogenovaných organických radikálů je zde věnována velká pozornost, navázání kovových druhů aniontu (Z) na další anorganické druhy zde zmiňováno není.

Patent US 5 491 039 popisuje pevný jednofázový elektrolyt obsahující pevnou polymerní matici a organokovovou iontovou sůl reprezentovanou obecným vzorcem



kde Z znamená bor, hliník nebo titan; R reprezentuje různé substituované nebo nesubstituované organické radikály; M označuje lithium, sodík, draslík nebo hořčík, c je 1 nebo 2, a n je celé číslo od 1 do 6. Stejně jako v patentu US 4 894 302 je zde popsáno široké spektrum organických radikálů zahrnujících halogenované organické radikály, ale navázání kovového druhu aniontu (Z) na další anorganický druh zde popsáno není. Ve všech případech je kovový druh Z navázán na atom uhlíku. Konkrétněji zde není popsáno přímé navázání kovového druhu aniontu (Z) na atom halogenu. Je třeba zdůraznit, že toto je zvláště významné s přihlédnutím k faktu, že patent US 5 491 039 popisuje extrémně široké rozmezí radikálů, které by mohly být vhodné pro navázání na kovový druh aniontu.

Patent US 5 491 039 i patent US 4 894 302 popisují elektrochemické články mající anodu na bázi kovu alkalické zeminy, jakým je například hořčík. Nicméně v případě komerčního využití musí být hořčíkové baterie značnou měrou dobíjecí a musí mít rozumnou skladovací dobu. Udržení elektrického napětí 1,5 V je u běžných vymezených katod a elektrolytů podle dosavadního stavu techniky problematické nebo zcela nemožné. Hořčíkové baterie pracující při 1,5 V mají značnou tendenci ukládat elektrolyt a povlékat a/nebo pasivovat oba povrchy elektrod.

V související patentové přihlášce, sériové č. 09/419 940, je popsán nový typ elektrolytu pro elektrochemický článek. Obecný vzorec elektrolytu je $M'^{+m}(ZR_nX_{q-n})_m$, kde: M' se zvolí z množiny sestávající z hořčíku, vápníku a hliníku; Z se zvolí z množiny sestávající z hliníku, boru, fosforu, antimonu a arsenu; R reprezentuje radikály zvolené z následující množiny zahrnující alkylový radikál, alkenylový radikál, arylový

radikál, fenylový radikál, benzylový radikál a amidoskupinu; X znamená atom halogenu (I, Br, Cl, F); $m=1$ až 3; a $n=0$ až 5 a $q=6$ v případě, že Z znamená fosfor, antimon a arsen, a $n=0$ až 3 a $q=4$ v případě, že Z znamená hliník a bor. Výše zmíněná související patentová přihláška popisuje slučitelnost tohoto typu elektrolytu s hořčíkem a hořčíkovou Chevrelou vymezenou katodou obecného vzorce



při poskytování báze pro výrobu funkčně schopné dobíjecí hořčíkové baterie s nominálním napětím přesahujícím 1,5 V.

Zvláštní zájem je v současné době zaměřen na použití pevných polymerních elektrolytů v moderních bateriových systémech. Nahrazení kapalného elektrolytu pevným gelovým polymerním elektrolytem poskytuje výhody ve smyslu bezpečnosti, flexibility designu a jednoduchosti výrobního zařízení a provozních procesů.

Gely na bázi lithných, sodných a draselných iontů jsou z odborné literatury známy a některé z nich mají určitou míru komerčního využití. V ostrém kontrastu s tím bylo velmi málo prací provedeno s gely na bázi hořečnatých, vápenatých a hlinitých iontů. Relativní nedostatek prací s hořečnatými, vápenatými a hlinitými gely lze připsat několika fyzikálním vlastnostem. Energie v mřížce solí hořčíku, vápníku a hliníku je zpravidla podstatně vyšší než je tomu u solí alkalických kovů. Je tedy extrémně obtížné identifikovat polymerní matici, která je natolik polární, aby způsobovala iontovou disociaci těchto solí. Je třeba zdůraznit, že rozpustnost většiny těchto solí je velmi nízká, a to i ve vodě a v ostatních vysoce dielektrických médiích, takže možnost nalezení polymerního média, které by

umožnilo jejich rozpouštění při rozumné iontové disociaci, se jeví jako velmi vzdálená. Kromě toho jsou hořčnaté, vápenaté a hlinité ionty malé a vícevazné, a jedná se tedy o ionty charakteristické extrémně vysokou hustotou náboje, která má tendenci vážně omezovat mobilitu iontů v roztoku. Očekává se, že převodové Hittorfovo číslo těchto iontů bude menší než 0,5 a elektrická vodivost roztoků těchto iontů se zdá být pro elektrolytické systémy podle vynálezu nedostatečná.

Dále je třeba zdůraznit, že základem kapalného elektrolytu zmiňovaného výše jmenovanou související patentovou přihláškou je citlivý rovnovážný stav v roztoku. Elektrochemická reaktivita elektrolytu je silně závislá na struktuře a polaritě rozpouštědla. Například nejčastěji testovaným éterickým rozpouštědlem ve výše zmiňovaných kapalných elektrolytických systémech je tetrahydrofuran (THF). Studovalo se i použití velmi podobného etheru, jakým je například 2Me-THF, který se od THF liší pouze přidáním jedné methylové skupiny. Tento zdánlivě nepatrný rozdíl má pouze malý vliv na polaritu rozpouštědla, ale v elektrolytickém systému podle vynálezu je tento rozdíl dostatečný na to, aby způsobil segregaci komplexní soli a ztrátu elektrochemické reaktivity. Tento příklad jasně demonstruje to, co je známo pouze na základě teoretických podkladů, a to konkrétně, že rozpouštědlo zásadně ovlivňuje strukturu a reaktivitu komplexní soli elektrolytu.

Za překvapivé by tedy bylo možné označit nalezení polymerní matrice, ve které by byl elektrolytický systém podle vynálezu rozpustný a se kterou by byl slučitelný do té míry, že by nedocházelo k segregaci komplexu ani k reakci s polymerní maticí, a zůstala by tedy zachována elektrochemická reaktivita.

Před navržením kapalného elektrolytického systému, který je popsán ve výše zmiňované související patentové přihlášce, byl jediným známým typem elektrolytického systému, ve kterém bylo možné reverzibilně elektrochemicky ukládat a rozpouštět hořčík, Grignardovo činidlo v etherickém roztoku. Například Liebenow (Electrochimica Acta, Sv. 43, č. 10 až 11, str. 1253 až 1256, 1998) připravil gelový polymer na bázi ethylbromidu hořečnatého v roztoku tetrahydrofuranu s polyethylenoxidem jako polymerní matricí a dokázal schopnost systému redukovat a oxidovat hořčík. Gelové polymery na bázi Grignardových činidel mohou být sice zajímavé z vědeckého pohledu, ale nelze je použít u komerčních baterií. Extrémně slabá anodová stabilita gelových polymerů na bázi Grignardových činidel předem vylučuje jejich množnost použití v pevných gelových elektrolytech. Grignardova činidla jsou navíc označována za extrémně hořlavé, korozivní a nebezpečně redukční materiály.

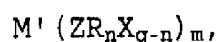
Existuje tedy potřeba vyvinout pevný polymerní bezvodý elektrolyt, který by umožnil vyrábět pevné praktické dobíjecí baterie, které by byly mnohem bezpečnější, čistější, účinnější a ekonomičtější než doposud známé baterie. Dále by bylo výhodné, pokud by jako základ pro tento elektrolyt sloužil hořčík, vápník nebo hliník, které jsou lacinými a rozšířenými surovinami.

Podstata vynálezu

Vynález se týká nového typu pevného gelového elektrolytu použitelného v elektrochemických člancích. Vlastnosti tohoto pevného gelového elektrolytu zahrnují

vysokou vodivost a elektrochemický rozsah („okno“), který může přesahovat 2,2 V vs. Mg/Mg^{+2} . Použití tohoto elektrolytu ve vhodném článku podporuje v podstatě vratné ukládání kovu a vratný interkalační proces na materiálu katody.

Vynález tedy poskytuje pevný gelový typ bezvodého elektrolytu použitelného v elektrochemickém článku, přičemž uvedený elektrolyt zahrnuje: (a) alespoň jednu polymerní sloučeninu; (b) alespoň jedno organické rozpouštědlo a (c) alespoň jednu elektrolyticky aktivní sůl reprezentovanou obecným vzorcem:

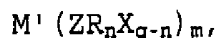


kde: M' se zvolí z množiny sestávající z hořčíku, vápníku a hliníku; Z se zvolí z množiny sestávající z hliníku, boru, fosforu, antimonu a arsenu; R reprezentuje radikály zvolené z následující množiny zahrnující alkylový radikál, alkenylový radikál, arylový radikál, fenylový radikál, benzylový radikál a amidoskupinu; X znamená atom halogenu (I , Br , Cl , F); $m=2$ až 3 ; $n=0$ až 5 a $q=6$ v případě, že Z znamená fosfor, antimon a arsen, a $n=0$ až 3 a $q=4$ v případě, že Z znamená hliník a bor, přičemž polymerní sloučenina, organické rozpouštědlo a elektrolyticky aktivní sůl vzájemně reagují za vzniku bezvodého elektrolytu majícího strukturu typu pevný gel.

Podle dalšího aspektu vynálezu se pevný gelový bezvodý elektrolyt zabuduje do elektrochemického článku, který dále zahrnuje kovovou anodu a vmezeřenou katodu.

Podle ještě dalšího aspektu vynálezu je poskytnut bezvodý elektrolyt použitelný v elektrochemickém článku, přičemž tento elektrolyt zahrnuje: (a) alespoň jedno

organické rozpouštědlo a (b) alespoň jednu elektrolyticky aktivní sůl reprezentovanou obecným vzorcem:



kde: M' se zvolí z množiny sestávající z hořčíku, vápníku a hliníku; Z se zvolí z množiny sestávající z hliníku, boru, fosforu, antimonu a arsenu; R reprezentuje radikály zvolené z následující množiny sestávající z alkylového radikálu, alkenylového radikálu, arylového radikálu, fenylového radikálu, benzylového radikálu a amidoskupiny; X znamená atom halogenu (I, Br, Cl, F); m=2 až 3; n=0 až 5 a q=6 v případě, že Z znamená fosfor, antimon a arsen, a n=0 až 3 a q=4 v případě, že Z znamená hliník a bor.

Podle ještě dalšího aspektu vynálezu se bezvodý elektrolyt zabuduje do elektrochemického článku, který dále zahrnuje kovovou anodu a vmezeřenou katodu.

Podle dalších znaků v níže popsanych výhodných provedeníh podle vynálezu znamená Z hliník.

Podle dalších znaků v níže popsanych výhodných provedeníh podle vynálezu znamená M' hořčík.

Podle dalších znaků v níže popsanych výhodných provedeníh podle vynálezu znamená M' vápník.

Podle dalších znaků v níže popsanych výhodných provedeníh podle vynálezu je elektrolyticky aktivní solí $Mg[butylAlCl_3]_2$.

Podle dalších znaků v níže popsanych výhodných provedeníh podle vynálezu je elektrolyticky aktivní solí $Mg[butylethylAlCl_2]_2$.

Podle dalších znaků v níže popsanych výhodných provedeních podle vynálezu se M' zvolí z množiny sestávající z hořčíku a vápníku, Z znamená hliník, R reprezentuje alespoň jeden typ alkalického radikálu a m je 2.

Podle dalších znaků v níže popsanych výhodných provedeních podle vynálezu obsahuje organické rozpouštědlo tetraglym (tj. tetraethylenglykoldimethylether neboli dimethoxytetraglykol).

Podle dalších znaků v níže popsanych výhodných provedeních podle vynálezu obsahuje organické rozpouštědlo tetrahydrofuran.

Podle dalších znaků v níže popsanych výhodných provedeních podle vynálezu slouží polymerní sloučenina jako matrice.

Podle dalších znaků v níže popsanych výhodných provedeních podle vynálezu se polymerní sloučenina zvolí z množiny sestávající z PVdF, PEO a PVC.

Podle dalších znaků v níže popsanych výhodných provedeních podle vynálezu se M' zvolí z množiny sestávající z hořčíku a vápníku, Z znamená hliník, R znamená alespoň jeden typ alkalického radikálu a m je 2.

Podle dalších znaků v níže popsanych výhodných provedeních podle vynálezu je vmezeženou katodou vmezežená katoda na bázi Chevrelvy fáze.

Podle dalších znaků v níže popsanych výhodných provedeních podle vynálezu je vmezežená katoda na bázi Chevrelvy fáze reprezentována obecným vzorcem



kde $1 \geq x > 0$ a $2 \geq y > 0$.

Podle dalších znaků v níže popsaných výhodných provedeníh podle vynálezu je kovovou anodou hořčík.

Podle dalších znaků v níže popsaných výhodných provedeníh podle vynálezu se polymerní sloučenina zvolí z množiny sestávající z PVdF, PEO a PVC.

Podle dalších znaků v níže popsaných výhodných provedeníh podle vynálezu se rozpouštědlo zvolí z množiny sestávající z THF a tetraglymu.

Cílem vynálezu je zcela odstranit nedostatky v současné době známých pevných gelových elektrolytů a poskytnout bázi pro výrobu funkčně schopné dobíjecí baterie na bázi hořčíku, vápníku a hliníku, která bude mít nominální napětí přesahující 1,5 V.

Stručný popis obrázků

Vynález zde bude nyní popsán pouze formou příkladných provedení, přičemž popis bude doplněn odkazy na doprovodné výkresy, na kterých:

obr. 1 znázorňuje graf, který ukazuje typický cyklický voltamogram pevného gelového elektrolytu podle vynálezu obsahujícího matrici tvořenou $\text{Mg}(\text{AlCl}_2\text{BuEt})_2$ solí a tetraglymem v poly(vinylidenfluoridu) (PVdF) a který se získal za použití zlaté elektrody;

obr. 2 znázorňuje graf napěťových vzorů elektrochemického článku sestávajícího z katody na bázi Chevrelovy

fáze, hořčíkové kovové anody a pevného gelového elektrolytu obsahujícího matici tvořenou $\text{Mg}(\text{AlCl}_2\text{BuEt})_2$ solí a tetraglymem v poly(vinylidenfluoridu) (PVdF) podle vynálezu.

Předmětem vynálezu je nový typ pevného gelového elektrolytu použitelného v elektrochemických člancích. Vlastnosti pevného gelového elektrolytu zahrnují vysokou vodivost a elektrochemický rozsah, který může přesahovat 2,2 V vs. Mg/Mg^{+2} . Použití pevného gelového elektrolytu ve vhodném článku podporuje v podstatě vratné ukládání kovového hořčíku na anodový proudový sběrač a vratnou interkalaci (vsunutí) hořčíku do materiálu katody.

Přesto, že lze alkalické kovy snadno ionizovat, bylo použití jiných kovových anod, jakými jsou například hořčíková nebo hliníková anoda, shledáno jako výhodné. Hořčík a hliník jsou v porovnání s alkalickými kovy výrazně levnější. Alkalické kovy jsou vysoce reaktivní a vysoce hořlavé a oheň způsobený alkalickým kovem je velmi obtížně uhasit. Lithium je výrazně jedovaté a je známo, že sloučeniny lithia způsobují závažné fyziologické poruchy, a to i v minimálním množství. Použití alkalických kovů tedy vyžaduje speciální opatření, například suché prostory, speciální vybavení a specializované postupy.

Hořčík a hliník jsou reaktivní, ale podléhají rychlé pasivaci povrchu, takže při všech praktických aplikacích jsou tyto kovy vysoce stabilní.

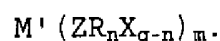
Hořčík a hliník jsou dostupné a nejsou drahé, jsou netoxické, nerizikové a snadno zpracovatelné, a jako takové jsou vysoce žádanými surovinami pro elektrochemické články,

a zejména pro elektrolytické roztoky a pevné gelové elektrolyty.

Primární elektrochemické články na bázi hořčíku jsou sice známy, nicméně se jedná o nedobíjecí články, které se používají pouze pro vojenské účely.

Udržení elektrického napětí 1,5 V je u obvyklých vymezených katod a elektrolytů podle dosavadního stavu techniky problematické nebo zcela nemožné. Hořčíkové baterie pracující při 1,5 V jsou zvláště náchylné k rozkladu elektrolytu a k inkrustaci a/nebo pasivaci povrchu elektrody.

Nyní se zjistilo, že navzdory výše naznačeným známým problémům může obtíže vznikající při spojení polymerní matrice s polárním organickým rozpouštědlem řešit elektrolyt podle vynálezu mající obecný vzorec:



Tato směs vytváří polymerní gel, který vykazuje dostatečnou vodivost při teplotě místnosti a který elektrochemicky ukládá a rozpouští kationt M' s vysokou reverzibilitou, navzdory všem výše diskutovaným omezením. Kationt M' se zvolí z množiny sestávající z hořčíku, vápníku a hliníku. Výhodněji je kationtem M' hořčík.

Z se zvolí z množiny sestávající z hliníku, boru, fosforu, antimonu a arsenu; R reprezentuje alespoň jeden typ radikálu zvolený z následující množiny zahrnující alkylový radikál, alkenylový radikál, arylový radikál, fenylový radikál, benzylový radikál a amidoskupinu; X znamená atom halogenu (I, Br, Cl, F); $m=2$ až 3; a $n=0$ až 5

a $q=6$ v případě, že Z znamená fosfor, antimon a arsen, a $n=0$ až 3 a $q=4$ v případě, že Z znamená hliník a bor.

Jak je použito v popisné části a v následujících patentových nárocích, radikál „R” označuje alespoň jeden typ radikálu zvolený z následující množiny zahrnující alkylový radikál, alkenylový radikál, arylový radikál, fenylový radikál, benzylový radikál a amidoskupinu. Příklady elektrolyticky aktivních solí majících různé R skupiny jsou $\text{Mg}[\text{butylethylAlCl}_2]_2$, $\text{Mg}[\text{benzylethylmethylAlCl}]_2$ a $\text{Ca}[\text{butylfenylAlCl}_2]_2$.

Jak je použito v popisné části a v následujících patentových nárocích, „PEO” označuje polyethylenoxid; „PVdF” označuje poly(vinylidenfluorid); „PVC” označuje poly(vinylchlorid); „Bu” označuje butylovou skupinu; „Et” označuje ethylovou skupinu; a „THF” označuje tetrahydrofuran.

Jak již bylo popsáno výše, elektrochemický rozsah článku s pevným gelovým elektrolytem podle vynálezu a vhodným párem anoda-katoda je 2,2 V, takže článek může pracovat stabilním vratným způsobem při 1,5 V bez rozkladu pevného gelového elektrolytu a inkrustace elektrod.

U výhodného provedení pevný gelový elektrolyt podle vynálezu funguje v elektrochemickém článku společně s kovovou anodou a vmezeřenou katodou.

Je známo, že určité bezvodé elektrolyty fungují dobře s určitým párem anoda-katoda a jsou neúčinné nebo podstatně méně účinné v kombinaci s dalšími páry anoda-katoda, a to buď z důvodu neinertnosti elektrolytu nebo z důvodu jeho degradace během cyklu. Zjistilo se tedy, že ošetření elektrolytu souvisí nejen s elektrolytem jako nezávislou



entitou, ale spíše s elektrolytem jako součástí systému obsahujícího příslušný pár anoda-katoda.

Podle dalších znaků v níže popsaných výhodných provedeníh podle vynálezu se pevný gelový elektrolyt podle vynálezu zabuduje do specifických elektrochemických článků obsahujících vhodný pár anoda-katoda.

Pro pevný gelový elektrolytický systém jsou sice jako materiál anody vhodné různé kovy, včetně hořčíku, lithia, hliníku a vápníku, nicméně zvláště vhodná baterie zahrnuje pevný gelový elektrolyt podle vynálezu, kovový hořčík jako anodu a hořčíkovou vmezeženou sloučeninu jako katodu.

U ještě dalšího výhodné provedení je hořčíkovou vmezeženou sloučeninou katody hořčíková Chevrelova vmezežená katoda obecného vzorce



kde $x=0$ až 1 a $y=0$ až 2.

Principy provozu elektrolytického článku s vylepšeným elektrolytem podle vynálezu se stanou zřejmější po prostudování následujícího popisu doplněného o odkazy na doprovodné výkresy a po prostudování části uvádějící příkladná provedení vynálezu.

Pevný elektrolyt podle vynálezu zahrnuje polymerní sloučeninu, organické rozpouštědlo a elektrochemicky aktivní organokovové soli obecného vzorce $\text{M}'(\text{ZR}_n\text{X}_{q-n})_m$, který byl popsán výše. Organokovové soli tohoto obecného vzorce lze kombinovat se slučitelnými neorganokovovými solemi nebo se slučitelnými organokovovými solemi jiného obecného vzorce.



Mnoho typů polymerních sloučenin lze použít jako matrici pro vytvoření pevného gelového elektrolytu podle vynálezu, včetně poly(ethylenoxidu) (PEO), poly(propylenoxidu) (PPO), poly(vinylidenfluoridu) (PVdF), poly(hexafluorpropylenu) (HFP), poly(vinylchloridu) (PVC), poly(methylmetakrylátu) (PMMA), poly(akrylonitrilu) (PAN), (PEEK), (MEEP) a jejich směsí.

Interkalátové katody použité ve spojení s pevným gelovým elektrolytem podle vynálezu zahrnují oxidy přechodných kovů, chalkogenidy a halogenidy a jejich kombinace. Konkrétněji oxidy přechodných kovů zahrnují V_2O_5 , TiS_2 , MoS_2 , ZrS_2 , Co_3O_4 , MnO_2 , Mn_2O_4 a chalkogenidy zahrnují Chevrelovy fázové sloučeniny.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

Hořčíková Chevrelova vmezeřená katoda použitelná ve spojení s pevným gelovým elektrolytem podle vynálezu se syntetizovala podle postupu, který vyvinuli Goecke a Schöhlhorn (E. Goecke, R. Schöhlhorn, G. Aselmann a W. Muller-Warmuth) a publikovali v Inorg. Chem. 26, str. 1805 (1987). Elementární síra, molybden a měď o vysoké čistotě se přidaly ve stechiometrickém poměru 4:3:1. Po dokonalém promíchání a slisování do pelet se směs uzavřela do křemíkové ampule za podtlaku 0,01 Pa. Ampule se umístila do pece a teplota se zvyšovala rychlostí 400 °C/h na 450 °C. Teplota se udržovala při 450 °C po dobu 24 h. Potom se teplota opět zvyšovala rychlostí 400 °C/h na 700 °C a při 700 °C udržovala 24 h. Potom se teplota zvyšovala rychlostí 120 °C/h na 1050 °C a při 1050 °C se udržovala

48 h. Po ochlazení na teplotu místnosti rychlostí 120 °C/h se ampule otevřela rozlomením. Získaný sulfid měďnatomolybdenový ($\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$) se pomocí hmoždíře a tloučku rozemlel na jemný prášek.

Práškový sulfid měďnatomolybdenový se smísil s teflonem obsahujícím saze (CB). Výsledná pasta se rozetřela na síto z nerezové oceli a lisovala. Kompozitová elektroda vytvořená tímto způsobem se sušila za vakua při teplotě místnosti 24 h.

Elektroda se následně podrobila chemickému nebo elektrochemickému předběžnému ošetření, při kterém byla odebrána část iontů mědi z hostitelské matrice ($\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$). Elektrochemická deinterkalace mědi se prováděla v bezvodém prostředí 1M roztoku $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ v acetonitrilu. Odebírání iontů se provádělo způsobem galvanostatického nabíjení, při kterém se řídila horní mez potenciálu. Chemická deinterkalace mědi se realizovala přímou reakcí $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ s vodným roztokem kyseliny obsahujícím FeCl_3 jako oxidační činidlo.

Po důkladném propláchnutí v acetonitrilu a následném sušení elektrody se cykly nabíjení-vybíjení prováděly v 1M roztoku $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ v acetonitrilu při různých rychlostech snímání v rozsahu -1,6 V až 0,01 V vzhledem k Ag/Ag^+ referenční elektrodě. Byla pozorována předpokládaná elektrochemická redoxní aktivita s hlavním oxidačním píkem při -1,219 V vs. Ag/Ag^+ a odpovídajícím hlavním redukčním píkem při -1,41 V vs. Ag/Ag^+ . Náboj související s interkalačním-deinterkalačním procesem byl 71 mAh/g, respektive 72 mAh/g, což odpovídá $y=1,09$ až 1,12 v obecném vzorci



Chemická a elektrochemická reverzibilita interkalačního procesu byla demonstrována na několika cyklech.

Příklad 2

Pokud jde o obrázky, obr. 1 znázorňuje graf ukazující typický cyklický voltamogram elektrochemického článku zahrnujícího zlatou elektrodu, pevný gelový elektrolyt obsahující PVdF matrici s ether-hořečnatými organohalogenovanými aluminátovými solemi a tetraglymovým rozpouštědlem.

Obr. 1 znázorňuje potenciodynamické chování $\text{Mg}(\text{AlCl}_2\text{BuEt})_2$, které vykazuje v přítomnosti tetraglymu v PVdF matrici při použití zlaté pracovní elektrody. Pík při $-0,8 \text{ V}$ je důsledkem ukládání kovového hořčíku a pík přibližně při $0,7 \text{ V}$ je připisován následnému elektrochemickému rozpouštění kovového hořčíku. Elektrochemický rozsah získaný za použití tohoto systému přesahuje $2,2 \text{ V}$. Z cyklického voltamogramu je zcela zřejmé, že proces ukládání a rozpouštění hořčíku je zcela vratný.

Příklad 3

Připravil se elektrochemický článek sestávající z Chevrelvy fázové katody, hořčíkové kovové anody a pevného gelového elektrolytu obsahujícího PVdF, $\text{Mg}(\text{AlCl}_2\text{BuEt})_2$ soli a tetraglymu. Katoda o hmotnosti 74,3 mg se vyrobila ze směsi mědi louhovaného Chevrelva fázového materiálu obsahujícího 10 % hmotn. sazí s 10 % hmotn. PVdF jako



pojiva, která byla rozetřena na síto vyrobené z nerezové oceli. Pevný gelový elektrolyt se připravil z 0,25M $\text{Mg}(\text{AlCl}_2\text{BuEt})_2$ soli a tetraglymu v PVdF matrici. Anodu tvořil kotouč vyrobený z čistého kovového hořčíku o průměru 16 mm a tloušťce 0,2 mm.

Baterie se zapouzdřila do článku z nerezové oceli „mincového typu“ bez separátoru. Článek se podrobil cyklům na standardním přístroji pro nabíjení-vybíjení s proudovou hustotou 23,3 mA/g. Meze potenciálu pro cyklus byly 0,5 V při stavu úplného vybití a 1,8 V při stavu úplného nabití.

Baterie se podrobila kontinuální cyklizaci v časové periodě 3 měsíce. Z obr. 2, na kterém je prezentováno několik cyklů, je jasně patrná schopnost článku opakovaně se vybíjet a nabíjet. Výkon baterie zůstává silný po celou dobu experimentu. Měřená hustota náboje dosažená při každém vybití je 61 mAh/g katodového materiálu.

Příklad 4

Pevný gelový elektrolyt podle vynálezu se připravil následujícím způsobem: komerční reakční činidlo MgBu_2 se rozpustilo v heptanu. Komerční reakční činidlo AlEtCl_2 se po kapkách přidalo do roztoku MgBu_2 podle molárního poměru. Směs se 48 h míchala pod inertním plynem a $\text{Mg}(\text{BuEtAlCl}_2)_2$ se vykrytalizoval z roztoku. Rozpouštědlo se odstranilo vakuací. Do organohořečnaté soli se pozvolna přidala etherová rozpouštědla za vzniku nasyceného roztoku (přibližně 0,5M). Komerčně dostupný práškový PVdF určený pro aplikace do gelových polymerů se přidal do výše přidaného roztoku a směs se míchala a ohřívala do té doby, než se vytvořil jednofázový polymerní gel.



Na závěr je třeba uvést, že výše uvedený popis a příklady provedení vynálezu mají pouze ilustrativní charakter a nikterak neomezují rozsah vynálezu, který je jednoznačně vymezen přiloženými patentovými nároky.



P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Elektrochemický článek, vyznačující se tím, že obsahuje:

- (a) kovovou anodu;
- (b) katodu; a
- (c) bezvodý elektrolyt zahrnující:
 - (i) alespoň jedno organické rozpouštědlo a
 - (ii) alespoň jednu elektrolyticky aktivní sůl reprezentovanou obecným vzorcem:



kde:

M' znamená kationt, který se zvolí z množiny sestávající z hořčíku, vápníku a hliníku;

Z se zvolí z množiny sestávající z hliníku, boru, fosforu, antimonu a arsenu;

R reprezentuje radikály zvolené z následující množiny obsahující alkylový radikál, alkenylový radikál, arylový radikál, fenylový radikál, benzylový radikál a amidoskupinu;

X znamená atom halogenu (I, Br, Cl, F);

m=2 až 3;

n=0 až 5 a q=6 v případě, že Z znamená fosfor, antimon a arsen; a

n=0 až 3 a q=4 v případě, že Z znamená hliník a bor;

příčemž uvedená kovová anoda a uvedený kationt zahrnují identický kov zvolený z množiny sestávající z hořčíku, vápníku a hliníku.

2. Elektrochemický článek podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že bezvodý elektrolyt dále zahrnuje:

(iii) alespoň jednu polymerní sloučeninu.

3. Elektrochemický článek podle nároku 2, **vyznačující se tím**, že polymerní sloučenina, organické rozpouštědlo a elektrolyticky aktivní sůl vzájemně reagují za vzniku bezvodého elektrolytu majícího strukturu pevného gelu.

4. Elektrochemický článek podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že identickým kovem je hořčík.

5. Elektrochemický článek podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že kovovou anodou je hořčík.

6. Elektrochemický článek podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že Z reprezentuje hliník.

7. Elektrochemický článek podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že M' reprezentuje vápník.

8. Elektrochemický článek podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že elektrolyticky aktivní solí je $\text{Mg}[\text{butylAlCl}_3]_2$.

9. Elektrochemický článek podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že elektrolyticky aktivní solí je $\text{Mg}[\text{butylethylAlCl}_2]_2$.

10. Elektrochemický článek podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že se M' zvolí z množiny sestávající z hořčíku a vápníku, Z reprezentuje hliník, R reprezentuje alespoň jeden typ alkalického radikálu a m je 2.

11. Elektrochemický článek podle nároku 2, **vyznačující se tím**, že organické rozpouštědlo obsahuje tetraglym.

12. Elektrochemický článek podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že katodou je vmezeřená katoda.

13. Elektrochemický článek podle nároku 12, **vyznačující se tím**, že vmezeřenou katodou je Chevrelůva fázová vmezeřená katoda.

14. Elektrochemický článek podle nároku 13, **vyznačující se tím**, že Chevrelůva fázová vmezeřená katoda je reprezentována obecným vzorcem



kde $1 \geq x > 0$ a $2 \geq y > 0$.

15. Elektrochemický článek podle nároku 2, **vyznačující se tím**, že polymerní sloučenina zahrnuje poly(vinyliden-fluorid).

16. Elektrochemický článek podle nároku 2, **vyznačující se tím**, že polymerní sloučenina zahrnuje polyethylenoxid (PEO).

17. Elektrochemický článek podle nároku 2, **vyznačující se tím**, že polymerní sloučenina zahrnuje poly(vinylchlorid) (PVC).

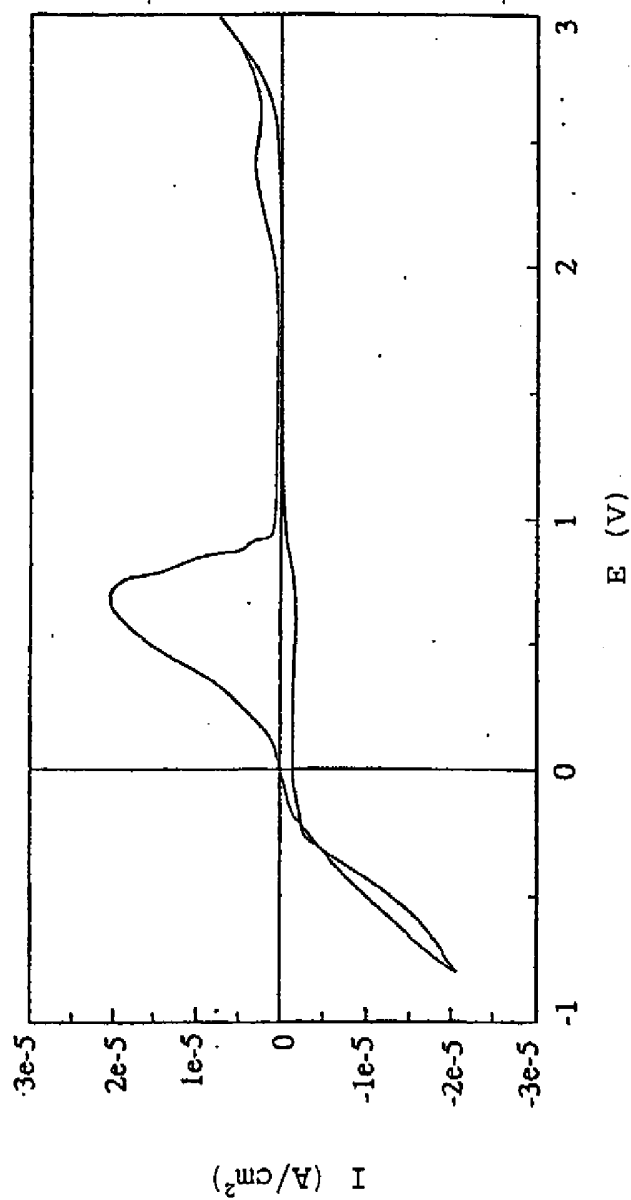
18. Elektrochemický článek podle nároku 2, **vyznačující se tím**, že rozpouštědlo zahrnuje tetrahydrofuran (THF).

Zastupuje:



Obr. 1

Cyklický voltamogram $\text{Mg}(\text{AlCl}_2\text{R}_2)_2$ /
tetraglym/PVdF na Au elektrodě



Obr. 2

Typický diagram potenciál-čas pro dobíjecí Mg baterii s
 $\text{Mg}(\text{AlCl}_2\text{R}_2)_2/\text{tetraglym}/\text{PVdF}$ membránou jako elektrolytem

