

RZECZPOSPOLITA  
POLSKA



Urząd Patentowy  
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **233550**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **407506**

(22) Data zgłoszenia: **12.03.2014**

(51) Int.Cl.

**C01B 25/45 (2006.01)**

**H01M 4/58 (2010.01)**

**H01M 10/02 (2006.01)**

(54) **Sposób otrzymywania krystalicznego nanometrycznego fosforanu litowo-żelazowego**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

**14.09.2015 BUP 19/15**

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

**31.10.2019 WUP 10/19**

(73) Uprawniony z patentu:

**AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA  
IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE,  
Kraków, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**JANINA MOLENDĄ, Łazy, PL  
WOJCIECH ZAJĄC, Jaworzno, PL  
ANDRZEJ KULKA, Kraków, PL**

(74) Pełnomocnik:

**rzecz. pat. Elżbieta Postolek**

**PL 233550 B1**

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania krystalicznego nanometrycznego fosforanu litowo-żelazowego o wzorze  $\text{LiFePO}_4$ , znajdującego zastosowanie jako materiał katodowy w odwracalnych ogniwach litowych typu *Li-ion* o napięciu pracy powyżej 2,5 V.

Odwracalne ogniwa litowe typu *Li-ion* znalazły szerokie zastosowanie do zasilania przenośnych urządzeń elektronicznych, a także ostatnio w samochodach elektrycznych do ich zasilania. Ogniwa litowe typu *Li-ion* składają się z katody, anody grafitowej oraz rozdzielającego je elektrolitu przewodzącego jony litu. Podstawowe parametry pracy ogniwa, takie jak napięcie, gęstość prądu i gęstość energii, zależą w głównej mierze od zastosowanego materiału katodowego. Powszechnie stosowanymi materiałami katodowymi są tlenki o strukturze warstwowej, jak np.  $\text{UCoO}_2$  lub tlenki o strukturze spinelu, np.  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . Jednakże materiały te są kosztowne w produkcji, szkodliwe dla środowiska oraz mogą ulegać degradacji podczas pracy.

W amerykańskim opisie patentowym US 5 910 382 ujawniono związki, zawierające w swojej strukturze polianiony  $\text{PO}_4^{3-}$  oraz kationy metali przejściowych, które mogą być stosowane jako materiały katodowe dla ogniw litowych. Spośród nich fosforan litowo-żelazowy  $\text{LiFePO}_4$  o strukturze oliwinu ma najbardziej korzystne własności. Wykazuje on wysokie napięcie pracy tj. około 3,4 V względem litu metalicznego oraz dużą pojemność teoretyczną wynoszącą około 170 mAh/g, a ponadto cechuje się wysoką stabilnością chemiczną i termiczną i jest przyjazny środowisku oraz tani w produkcji. Powyższe właściwości fizykochemiczne sprawiają, że materiał ten jest szczególnie atrakcyjny z punktu widzenia zastosowania w ogniwach litowych przeznaczonych dla elektrycznie zasilanych samochodów, gdzie wymóg bezpieczeństwa użytkowania jest traktowany priorytetowo. Jednak związek ten wykazuje bardzo niskie przewodnictwo jonowo-elektronowe w temperaturze pracy ogniwa, co powoduje, że transport ładunku elektrycznego w warstwie katodowej jest poważnie utrudniony. Ograniczenia te sprawiają, że nie można materiału tego zastosować bezpośrednio w ogniwach litowych o wysokich gęstościach czerpanego prądu i energii.

W wielu laboratoriach badawczych prowadzone są prace mające na celu poprawę właściwości elektrochemicznych  $\text{LiFePO}_4$ , które koncentrują się na opracowaniu kompozytowych katod  $\text{LiFePO}_4$ -węgiel oraz jednocześnie na uzyskaniu jak najmniejszych ziaren materiału tak, aby długość drogi dyfuzji litu podczas ładowania i rozładowania była jak najkrótsza. Jednocześnie prace eksperymentalne i teoretyczne pokazały, że transport jonów litu w tym materiale może zachodzić wyłącznie w kierunku krystalograficznym [010] [D. Morgan, A. Van der Ven, and G. Ceder, *Electrochemical and Solid-State Letters* 7 (2004) A30-A32 i R. Amin, P. Balaya, J. Maier, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 10 (2007) A13-A16]. Zatem wysoce celowym jest prowadzenie syntezy w taki sposób, aby otrzymać  $\text{LiFePO}_4$  w postaci nanometrycznych ziaren o wyeksponowanych płaszczyznach [W. Zajac, J. Marzec, W. Maziarz, A. Rakowska, J. Molenda, *Functional Materials Letters* 4 (2011) 117-122].

W literaturze patentowej [zgłoszenia: WO2010149681 A1, WO2011100487 A2, WO2010023194 A1 oraz WO2011057646 A1] oraz w publikacjach naukowych [M. K. Devaraju, I. Honma, *Advanced Engineering Materials* 2 (2012) 284-297 oraz A.V. Murugan, T. Muraliganth, A. Manthiram, *Electrochemistry Communications* 10 (2008) 903-906] przedstawiono szereg metod syntezy między innymi  $\text{LiFePO}_4$ , w wyniku których otrzymuje się materiał, charakteryzujący się wielkością ziaren rzędu kilkunastu nanometrów. Jednym ze sposobów otrzymywania nanometrycznego fosfooliwinu jest wprowadzenie podczas wysokotemperaturowej syntezy w fazie stałej do mieszaniny substratów np.  $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{FeC}_2\text{O}_4 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  prekursorów węglowych np. sacharozy, które podczas wygrzewania w wysokiej temperaturze w atmosferze beztlenowej (np. 700°C, argon) ulegają pirolizie i równocześnie ograniczają rozrost ziaren [zgłoszenie WO2010149681 A1]. Modyfikacja wysokotemperaturowej metody syntezy materiału o wzorze  $\text{LiMPO}_4$ , gdzie M obejmuje jeden lub więcej z następujących metali: Fe, Co, Ni, Mn, polegająca na utworzeniu roztworu wodnego zawierającego jony  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Mn}^+$  oraz  $\text{PO}_4^{3-}$ , późniejszym odparowaniu wody z roztworu oraz wygrzaniu osadu w temperaturze poniżej 800°C w warunkach nieutleniających została zaproponowana w międzynarodowym zgłoszeniu patentowym WO 02099913 A1. Z kolei zastosowanie metod „soft chemistry”, m.in. metody hydrotermalnej [M. K. Devaraju, I. Honma, *Advanced Engineering Materials* 2 (2012) 284-297, PL/EP1682446 T3] lub metody współstrącania [W. Zajac, J. Marzec, W. Maziarz, A. Rakowska, J. Molenda, *Functional Materials Letters* 4 (2011) 117-122], pozwala na obniżenie temperatury syntezy  $\text{LiFePO}_4$ , co prowadzi do wyeliminowania procesu nadmiernego rozrostu ziaren zachodzącego w podwyższonych temperaturach i do ograniczenia nakładów finansowych związanych z uzyskaniem wysokich temperatur. Bardziej kompleksowa synteza fosforanów litowo-metalowych o wzorze  $\text{LiFePO}_4$ , w tym  $\text{LiFePO}_4$ , metodą hydrotermalną odbywającą się

w środowisku wodnym, została zaproponowana w zgłoszeniu patentowym EP1858804 A2. Autorzy zaprezentowali 5 etapową metodę cyklicznego wytwarzania fosforanów litowo-metalowych metodą moką, w której w finalnym – 5 etapie syntezy w warunkach podwyższonego ciśnienia i temperatury, wytwarzany jest  $\text{LiFePO}_4$  natomiast naddatkowy fosforan litu jest ponownie używany w etapie 1 w kolejnych syntezach.

Spośród opisanych w literaturze sposobów otrzymywania nanometrycznego  $\text{LiFePO}_4$  metoda zaproponowana przez zespół C. Delacourt'a [C. Delacourt, C. Wurm, P. Reale, M. Morcrette, C. Masquelier, *Solid State Ionics* 173 (2004) 113–118 oraz opis patentowy EP1899268 B1] wydaje się być szczególnie interesująca, jednak posiada istotne ograniczenia. Metoda ta oparta jest na reakcji współstrącenia nanometrycznego  $\text{LiFePO}_4$  z roztworów  $\text{LiOH}$ ,  $\text{FeSO}_4$  i  $\text{H}_3\text{PO}_4$  w rozpuszczalnikach, będących mieszaniną wody i cieczy organicznych. W metodzie C. Delacourt'a, w temperaturze pokojowej do wodnej mieszaniny zawierającej 0,1-molowe roztwory jonów  $\text{Fe}^{2+}$  i  $\text{PO}_4^{3-}$  dodawano dimetylosulfotlenek (DMSO) do momentu, w którym mieszanina składała się z 50% objętościowych wody i 50% objętościowych DMSO. Do otrzymanej mieszaniny dodawano 0,3 molowy roztwór jonów  $\text{Li}^+$  aż do uzyskania roztworu o pH zawierającym się w przedziale 7–7,5, a w tak przygotowanej mieszaninie stosunki molowe  $\text{Li} : \text{Fe} : \text{P}$  były bliskie 3:1:1. Następnie otrzymany roztwór podgrzano do temperatury wrzenia rozpuszczalnika, która znajduje się pomiędzy temperaturami 105 i 120°C. Uzyskany osad odfiltrowano i przemyto wodą destylowaną, a w końcowym kroku poddano wygrzewaniu w temperaturze 500°C przez 3 h w atmosferze azotu z dodatkiem 5% wodoru. Do głównych ograniczeń metody można zaliczyć obecność stosunkowo dużej ilości jonów  $\text{Fe(III)}$  w materiale katodowym po współstrącaniu, co prowadzi do konieczności przeprowadzenia dodatkowej obróbki termicznej w atmosferze redukcyjnej w wysokich temperaturach wynoszących powyżej 200°C. Wadą takiego postępowania jest wzrost kosztów wytwarzania materiału katodowego związany z wieloetapową procedurą oraz rozrost ziaren  $\text{LiFePO}_4$ , który jest nieuchronny w wysokich temperaturach.

Istotą sposobu otrzymywania krystalicznego nanometrycznego fosforanu litowo-żelazowego o wzorze  $\text{LiFePO}_4$ , na drodze współstrącenia z wrzącego wodnego roztworu zawierającego jony  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  i  $\text{PO}_4^{3-}$  oraz ciecz organiczną, który po odsączeniu i przemyciu wodą destylowaną i alkoholem poddaje się suszeniu jest to, że do wrzącego wodnego roztworu wprowadza się czynnik redukcyjny w ilości od 10 do 100% molowych w stosunku do ilości jonów żelaza i/lub przez ten roztwór przepuszcza się gazową mieszkankę redukcyjną, przy czym jako czynnik redukcyjny stosuje się co najmniej jedną substancję wybraną z grupy obejmującej jodek potasu oraz tiosiarczany amonu, a jako gazowy czynnik redukcyjny stosuje się mieszkankę zawierającą argon z dodatkiem wodoru. Proces współstrącania prowadzi się w temperaturze nie wyższej niż 110°C i pod ciśnieniem równym ciśnieniu atmosferycznemu.

Korzystnym jest, że jako czynnik redukcyjny stosuje się jodek potasu wprowadzany w ilości 15% molowych do roztworu zawierającego jony  $\text{Fe}^{2+}$ .

Korzystnym jest, że gazowa mieszkanka redukcyjna zawiera 5% objętościowych wodoru.

Nieoczekiwanie okazało się, iż wprowadzenie do roztworu, z którego jest strącany nanometryczny proszek  $\text{LiFePO}_4$  czynnika redukcyjnego nie dopuszcza do utlenienia jonów  $\text{Fe}^{2+}$  do  $\text{Fe}^{3+}$ , a także pozwala na wyeliminowanie końcowego etapu wygrzewania otrzymanego proszku w nieutleniających warunkach. Ponadto stosowanie czynnika redukcyjnego pozwala na obniżenie zawartości  $\text{Fe(III)}$  w uzyskiwanym materiale z około 25% wagowych do około 12% wagowych.

Zaletą sposobu według wynalazku jest zredukowanie z dwóch do jednego etapu procesu syntezy proszku  $\text{LiFePO}_4$ , który pozbawiony jest węgla i charakteryzuje się rozkładem ziaren w granicach 30–200 nm oraz obniżoną zawartością jonów  $\text{Fe}^{3+}$ . Ponadto uzyskany tym sposobem proszek bezpośrednio może być stosowany jako materiał katodowy w odwracalnych ogniwach litowych typu *Li-ion*. Sposób ten pozwala na poprawę odwracalnej pojemności ogniw skonstruowanych na bazie przygotowanego materiału oraz obniżenie kosztów produkcji związanych z wyeliminowaniem etapu wygrzewania materiału w wysokich temperaturach.

Przedmiot wynalazku został bliżej przedstawiony w przykładach wykonania oraz na rysunku, który przedstawia pojemności rozładowania w kolejnych cyklach pod różnymi obciążeniami ogniw  $\text{Li/Li}^+/\text{LiFePO}_4$  z katodami wykonanymi z materiału o strukturze oliwinu, otrzymanego na drodze współstrącenia, przy czym jako czynnik redukcyjny stosowano jodek potasu w ilości 15% objętościowych w stosunku do ilości jonów żelaza lub gazową mieszkankę redukcyjną o składzie 95% objętościowych Ar i 5% objętościowych wodoru. Symbol  $C/n$  oznacza obciążenie prądowe konieczne do zmiany zawartości litu o 1 mol na mol materiału katodowego w ciągu  $n$  godzin, natomiast oznaczenie  $nC$  – obciążenie prądowe niezbędne do zmiany zawartości litu o 1 mol na mol materiału katodowego w czasie  $1/n$  godzin.

Dla porównania przeprowadzono badania dla ogniw z katodami z materiału otrzymanego bez stosowania czynnika redukcyjnego. Na rysunku przedstawiono także pojemności rozładowania w kolejnych cyklach pod różnymi obciążeniami ogniw Li/Li<sup>+</sup>/LiFePO<sub>4</sub> z katodami, wykonanymi z materiału katodowego ujawnionego w opisie patentowym EP 1899268 A1.

#### Przykład I

W celu otrzymania 3,2 g krystalicznego nanometrycznego proszku LiFePO<sub>4</sub> najpierw przygotowano trzy roztwory, przy czym roztwór 1 uzyskano poprzez zmieszanie w reaktorze o pojemności 2000 ml z zamocowaną chłodnicą zwrotną 1,36 cm<sup>3</sup> 85% wodnego roztworu H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ze 100 cm<sup>3</sup> wody destylowanej i 100 cm<sup>3</sup> glikolu etylenowego. Następnie przygotowano roztwór 2 przez rozpuszczenie 0,498 g KI w 100 cm<sup>3</sup> wrzącej wody destylowanej, po czym dodano 5,5601 g FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O i 100 cm<sup>3</sup> glikolu etylenowego, przy czym ilość jodku potasu stanowiła 15% molowych względem ilości jonów Fe<sup>2+</sup>. Z kolei przygotowano roztwór 3 przez rozpuszczenie 2,5174 g LiOH·H<sub>2</sub>O w 100 cm<sup>3</sup> wrzącej wody destylowanej, a następnie dodano 100 cm<sup>3</sup> glikolu etylenowego. Po doprowadzeniu roztworu 1 do wrzenia wprowadzono do reaktora wrzący roztwór 2 i po ich zmieszaniu wprowadzono wrzący roztwór 3 z szybkością 15 ml/minutę, przy czym podczas wprowadzania roztworu 3 następowało wydzielanie szarozielonego osadu. Mieszaninę reakcyjną pozostawiono w reaktorze przez 16 godzin w temperaturze wrzenia pod chłodnicą zwrotną. Następnie mieszaninę reakcyjną wystudowano do temperatury pokojowej i odsączono osad od roztworu za pomocą lejka Büchnera, po czym osad przemyto 3 razy wodą destylowaną i 3 razy alkoholem izopropylowym. Z kolei osad suszono w suszarce próżniowej w temperaturze 70°C przez 12 godzin uzyskując krystaliczny nanometryczny proszek LiFePO<sub>4</sub> o strukturze oliwiny i o zawartości Fe(III) 19,5% wagowych, przy czym wielkość kryształitów otrzymanego materiału katodowego wynosi od 30 do 200 nm, a wydajność przeprowadzonej syntezy – ponad 90%.

#### Przykład II

W celu otrzymania 3,2 g krystalicznego nanometrycznego proszku LiFePO<sub>4</sub> najpierw przygotowano trzy roztwory, przy czym roztwór 1 uzyskano poprzez zmieszanie w reaktorze o pojemności 2000 ml z zamocowaną chłodnicą zwrotną 1,36 cm<sup>3</sup> 85% wodnego roztworu H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ze 100 cm<sup>3</sup> wody destylowanej i 100 cm<sup>3</sup> glikolu etylenowego. Roztwór 1 doprowadzono do wrzenia i przepuszczono przez niego przez okres 40 minut z szybkością 50 ml/minutę gazową mieszkankę składającą się z argonu z dodatkiem 5% objętościowych wodoru. Następnie przygotowano roztwór 2 przez rozpuszczenie 5,5601 g FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O w 100 cm<sup>3</sup> wrzącej wody destylowanej i dodanie 100 cm<sup>3</sup> glikolu etylenowego. Z kolei przygotowano roztwór 3 przez rozpuszczenie 2,5174 g LiOH·H<sub>2</sub>O w 100 cm<sup>3</sup> wrzącej wody destylowanej, a następnie dodanie 100 cm<sup>3</sup> glikolu etylenowego. Do reaktora zawierającego wrzący roztwór 1, przez który z szybkością 50 ml/minutę przepuszczano gazowy czynnik redukcyjny, który stanowi mieszkankę zawierającą argon z dodatkiem 5% objętościowych wodoru, najpierw wprowadzono wrzący roztwór 2, a następnie dodano z szybkością 15 ml/minutę wrzący roztwór 3, przy czym podczas wprowadzania roztworu 3 następowało wydzielanie szarozielonego osadu. Mieszaninę reakcyjną pozostawiono w reaktorze pod chłodnicą zwrotną przez 16 godzin w temperaturze wrzenia i ciągłym przepływie mieszkanki gazowej. Następnie mieszaninę reakcyjną wystudowano do temperatury pokojowej i odsączono osad od roztworu za pomocą lejka Büchnera, po czym osad przemyto 3 razy wodą destylowaną i 3 razy alkoholem izopropylowym. Z kolei osad suszono w suszarce próżniowej w temperaturze 70°C przez 12 godzin uzyskując krystaliczny nanometryczny proszek LiFePO<sub>4</sub> o strukturze oliwiny i o zawartości Fe(III) 12,0% wagowych, przy czym wielkość kryształitów otrzymanego materiału katodowego wynosi od 30 do 200 nm, a wydajność przeprowadzonej syntezy – ponad 90%.

### Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania krystalicznego nanometrycznego fosforanu litowo-żelazowego o wzorze LiFePO<sub>4</sub> na drodze współstrącenia z wrzącego wodnego roztworu zawierającego jony Li<sup>+</sup>, Fe<sup>2+</sup> i PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> oraz ciecz organiczną, który po odsączeniu i przemyciu wodą destylowaną i alkoholem poddaje się suszeniu, **znamienny tym**, że do wrzącego wodnego roztworu wprowadza się czynnik redukcyjny w ilości od 10 do 100% molowych w stosunku do ilości jonów żelaza i/lub przez ten roztwór przepuszcza się gazową mieszkankę redukcyjną, przy czym jako czynnik redukcyjny stosuje się co najmniej jedną substancję wybraną z grupy obejmującej jodek po-

- tasu oraz tiosiarczan amonu, a jako gazowy czynnik redukcyjny stosuje się mieszanke zawierajacą argon z dodatkiem wodoru, zaś proces współstrącania prowadzi się w temperaturze nie wyższej niż 110°C i pod ciśnieniem równym ciśnieniu atmosferycznemu.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako czynnik redukcyjny stosuje się jodek potasu wprowadzany w ilości 15% molowych do roztworu zawierającego jony  $\text{Fe}^{2+}$ .
  3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że gazowa mieszanaka redukcyjna zawiera 5% objętościowych wodoru.

Rysunek



