RZECZPOSPOLITA POLSKA

Urząd Patentowy Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **236748**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **408216**

(22) Data zgłoszenia: **16.05.2014**

(51) Int.Cl.
H01M 4/525 (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01)
H01M 4/04 (2006.01)
C01G 49/02 (2006.01)
B22F 3/10 (2006.01)

(54) **Sposób otrzymywania katody, zawierającej aktywny elektrochemicznie tlenek litowo-żelazowy**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
23.11.2015 BUP 24/15

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
08.02.2021 WUP 03/21

(73) Uprawniony z patentu:
AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE, Kraków, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:
JANINA MOLENDA, Łazy, PL
KONRAD ŚWIERCZEK, Kraków, PL
WOJCIECH ZAJĄC, Jaworzno, PL
ANDRZEJ KULKA, Kraków, PL

(74) Pełnomocnik:
rzecz. pat. Elżbieta Postołek

PL 236748 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania katody, zawierającej aktywny elektrochemicznie tlenek litowo-żelazowy o strukturze α-$LiFeO_2$ znajdującej zastosowanie w odwracalnych ogniwach litowych typu Li-ion o napięciu pracy powyżej 1,5 V.

Odwracalne ogniwa litowe typu *Li*-ion znalazły szerokie zastosowanie do zasilania przenośnych urządzeń elektronicznych i narzędzi, a ostatnio także w samochodach. Ogniwa litowe typu Li-ion składają się z katody i anody, których materiały mogą w sposób odwracalny wbudowywać jony litu oraz rozdzielającego je elektrolitu przewodzącego te jony. Podstawowe parametry pracy ogniwa, takie jak napięcie, gęstość czerpanego prądu i energii, zależą w głównej mierze od zastosowanego materiału katodowego. Powszechnie stosowanymi materiałami katodowymi są tlenki o strukturze warstwowej, takie jak np. $LiCoO_2$ lub tlenki o strukturze spinelu, np. $LiMn_2O_4$. Jednakże materiały te są kosztowne w produkcji, szkodliwe dla środowiska oraz posiadają niewystarczającą stabilność względem elektrolitu, co prowadzi do ich degradacji podczas pracy.

W ostatnich latach trwają poszukiwania materiału katodowego dla ogniw Li-ion na bazie związków żelaza i jednym z aktywnych elektrochemicznie jest tlenek litowo-żelazowy o strukturze α-$LiFeO_2$.

Opis patentowy EP 0 825 153 B1 ujawnia sposób wytwarzania materiału katodowego w postaci krystalicznych cząstek tlenku litowo-żelazowego o strukturze warstwowej i wzorze ogólnym $Li_xFe_{1-y}M_yO_2$, gdzie M oznacza co najmniej jeden metal wybrany z grupy obejmującej: Co, Ni, Mn i Al, a $0 < x \leq 1$ zaś y = 0,005–0,1. Sposób ten polega na ogrzewaniu mieszaniny, zawierającej krystaliczne cząstki tlenowodorotlenku żelaza (III) i związku litu oraz ewentualnie co najmniej jeden metal wybrany z grupy obejmującej: Co, Ni, Mn i Al w temperaturze od 100 do 150°C. Następnie uzyskane cząstki zawiesza się w wodzie o temperaturze niższej od 30°C, po czym zawiesinę poddaje się filtracji i wysuszeniu, a cząstki tlenku poddaje się obróbce cieplnej poprzez wygrzewanie w temperaturze 100–250°C.

Natomiast opis patentowy US 6 720 111 B2 przedstawia sposób otrzymywania kompozytu o strukturze warstwowej i wzorze ogólnym $LiFeO_2 – Li_{2-x}MO_{3-y}$, gdzie M oznacza co najmniej jeden metal wybrany z grupy obejmującej: Mn, Ti i Sn, $0 \leq x < 2$, $0 \leq y \leq 1$, a ilość żelaza przedstawia zależność $0,1 \leq Fe/(Fe+M) \leq 0,9$. Sposób ten polega na tym, że związki żelaza oraz ewentualnie zawierające co najmniej jeden metal z grupy: Mn, Ti i Sn rozpuszcza się w wodzie i dodaje związki litu, uzyskany roztwór odparowuje się, a osad poddaje się suszeniu w atmosferze utleniającej lub redukującej.

Z kolei publikacje naukowe prezentują możliwość otrzymywania elektroaktywnej fazy α-$LiFeO_2$ na drodze reakcji stopionych soli (FeOOH + $LiNO_3$ + LiOH) w temperaturze 200–300°C (J. Morales, J. Santos-Pena, Electrochemistry Communications 9, 2007, 2116–2120), metodę tę stosuje się także do otrzymywania kompozytu α-$LiFeO_2$/C (Md. M. Rahman, J.-Z. Wang, M. F, Hassan, S. Chou, Z. Chen and H. K. Liu, Energy and Environmental Science 4, 2011, 952–957).

α-$LiFeO_2$ otrzymuje się również poprzez wymianę jonową używając jako prekursora α-$NaFeO_2$, w którym na drodze wymiany jonowej zastępuje się jony Na^+ przez jony Li^+ (M. Hirayama, H. Tomita, K. Kubota, R. Kanno, Journal of Power Sources 196, 2011, 6809–6814) albo na drodze elektrochemicznej interkalacji jonów litu do α-Fe_2O_3 (A. Brandt, F. Winter, S. Klamor, F. Berkemeier, J. Rana, R. Pottgen and A. Balducci, Journal of Materials Chemistry A 1 2013, 11229–11236).

W celu poprawy efektywności procesów elektrodowych w akumulatorach litowych powszechnie stosuje się kompozytowe materiały katodowe i najczęściej wytwarzanymi połączeniami są materiał aktywny/węgiel np. $LiMn_2O_4$/węgiel lub $LiFePO_4$/węgiel. Z publikacji B. Kang G. Ceder, Nature 458, 2009, 190–193 wiadomym jest, że obecność dodatkowych faz amorficznych, które znajdują się na powierzchni $LiFePO_4$ i nie biorą bezpośredniego udziału w reakcjach elektrodowych, w dużym stopniu poprawiają właściwości elektrochemiczne tego materiału poprzez bardziej efektywne rozprowadzanie jonów litu i elektronów w objętości warstwy katodowej. Z publikacji K.-S. Park, D. Im, A. Benayad, A. Dylla, K. J. Stevenson, J. B. Goodenough, Chemistry of Materials 24, 2012, 2673–2683 wiadomym jest, że wprowadzenie do $LiCoO_2$ 10% wagowych roztworu stałego utworzonego przez Li_2MoO_3 i α-$LiFeO_2$ w stosunku molowym 9:1 znacząco poprawia odwracalność pojemności rozładowania/ładowania $LiCoO_2$ w akumulatorze litowym, przeciwdziałając degradacji tego materiału podczas długotrwałych okresów ładowania-rozładowania.

Istota sposobu otrzymywania katody, zawierającej aktywny elektrochemicznie tlenek litowo-żelazowy o strukturze α-$LiFeO_2$ polegającego na obróbce termicznej mieszaniny zawierającej związki żelaza oraz litu, charakteryzuje się tym, że zhomogenizowane stałe reagenty, zawierające jony Li^+, Fe^{2+} i/lub Fe^{3+} i MoO_4^{2-} poddaje się obróbce termicznej polegającej na ich nagrzewaniu do temperatury

400–900°C i wygrzewaniu przez okres minimum 10 godzin, przy czym stosunek ilości jonów litu: jonów żelaza: jonów reszty kwasu molibdenowego wynosi 2,5–3,5 : 0,5–1,5 : 2,5–3,5. Następnie kształtki rozkrusza się, a otrzymaną mieszaninę, zawierającą prekursor $LiFeO_2$ łączy się ze składnikami w postaci grafitu, sadzy, polifluorku winylidenu oraz N-metylo-2-pirolidonu, a z uzyskanej mieszanki wykonuje się warstwę, którą wygrzewa się w atmosferze argonu. Z kolei zestawia się ogniwo litowe z udziałem otrzymanej warstwy, którą poddaje się cyklom ładowania/rozładowania w zakresie napięć 4,8–1,2 V, po których uzyskana warstwa pełni rolę katody. Korzystnym jest, że obróbkę termiczną stałych reagentów prowadzi się w atmosferze utleniającej.

Atmosferę utleniającą stanowi mieszanina gazów zawierająca objętościowo: 1–100% tlenu i 0–99% gazu obojętnego.

Otrzymana zgodnie z wynalazkiem katoda składa się z krystalitów α-$LiFeO_2$ otoczonych osnową amorficznych faz zawierających molibden, powstających bezpośrednio w ogniwie litowym podczas pierwszych cykli ładowania/rozładowania, które stabilizują fazę α-$LiFeO_2$ podczas pracy ogniwa. Ponadto materiał katody, stanowiący stabilny materiał kompozytowy, nie ulega przemianom strukturalnych podczas większej liczby cykli ładowania/rozładowania i wykazuje wysoką odwracalność pojemności ogniwa.

Wynalazek ilustruje poniższy przykład oraz rysunek, na którym fig. 1 przedstawia krzywe napięcia ogniwa Li/Li^+/materiał katody dla pierwszych trzech cykli ładowania/rozładowania przy obciążeniu prądem 0,02 A/g, fig. 2 – pojemność rozładowania oraz odwracalność ogniwa Li/Li^+/materiał katody w trakcie sześćdziesięciu cykli ładowania-rozładowania przy różnym obciążeniu prądowym, fig. 3 – charakterystyki napięciowe ogniwa Li/Li^+/katoda w funkcji pojemności podczas rozładowania przy różnym obciążeniu prądowym, a fig. 4 – dyfraktogram rentgenowski katody po sześćdziesięciu cyklach ładowania/rozładowania, przy czym zaznaczono refleksy dyfrakcyjne pochodzące od α-$LiFeO_2$, grafitu oraz aluminium.

Substraty w postaci Li_2CO_3 w ilości 1,9916 g, H_2MoO_4 w ilości 8,7299 g i $FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$ w ilości 3,2323 g umieszczono w komorze młyna obrotowo-wibracyjnego wypełnionego mielnikami i jako czynnik dyspergujący dodano propanol w takiej ilości, aby zapełnić 2/3 objętości komory i poddano mieleniu przez okres 30 minut. Po homogenizacji składników otrzymaną mieszaninę suszono w suszarce w temperaturze 70°C do momentu odparowania propanolu. Z uzyskanego proszku uformowano drogą prasowania pod ciśnieniem 0,5 t/cm^2 kształtki w postaci pastylek o średnicy 13 mm i o wysokości 5 mm, które w łódce alundowej umieszczono w piecu wysokotemperaturowym. Następnie w atmosferze powietrza pastylki poddano obróbce termicznej, polegającej na ich nagrzaniu do temperatury 600°C z szybkością 1,25°/min., wygrzewaniu w tej temperaturze przez 60 godzin i swobodnym chłodzeniu wraz z piecem. Pastylki rozkruszono w moździerzu, a otrzymaną mieszaninę, zawierającą prekursor $LiFeO_2$, wymieszano przez 12 godzin w atmosferze argonu z mieszanką, składającą się z grafitu, sadzy, polifluorku winylidenu oraz N-metylo-2-pirolidonu użytych w stosunku 70:15:10:5. Zawiesinę w postaci pasty wylano na podłoże aluminiowe i suszono w suszarce próżniowej przez 1 godzinę, a z uzyskanej warstwy wycięto krążki o średnicy 10 mm i wysokości 0,1 mm, które sprasowano pod naciskiem 1 t/cm^2, a następnie wygrzewano w atmosferze Ar w temperaturze 80°C przez okres 12 godzin Otrzymaną warstwę w postaci krążka złożono w ogniwo typu Li/elektrolit/warstwa katodowa, przy czym jako elektrolit użyto 1 M roztwór $LiPF_6$ w mieszaninie: węglan etylenu – węglan dietylu w proporcji objętościowej 1:1. Otrzymane ogniwo poddano co najmniej trzem cyklom ładowania/rozładowania w zakresie napięć 4,4–1,5 V, podczas których materiał katody uległ transformacji do stabilnego kompozytu, składającego się z krystalitów α-$LiFeO_2$ otoczonych osnową amorficznych faz zawierających molibden.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania katody, zawierającej aktywny elektrochemicznie tlenek litowo-żelazowy o strukturze α-$LiFeO_2$ polegający na obróbce termicznej mieszaniny zawierającej związki żelaza oraz litu, **znamienny tym**, że zhomogenizowane stałe reagenty, zawierające jony Li^+, Fe^{2+} i/lub Fe^{3+} i MoO_4^{2-} poddaje się obróbce termicznej polegającej na ich nagrzewaniu do temperatury 400–900°C i wygrzewaniu przez okres minimum 10 godzin, przy czym stosunek ilości jonów litu : jonów żelaza : jonów reszty kwasu molibdenowego wynosi 2,5–3,5; 0,5–1,5 : 2,5–3,5, po czym kształtki rozkrusza się, a otrzymaną mieszaninę, zawierającą prekursor $LiFeO_2$ łączy się ze składnikami w postaci grafitu, sadzy, polifluorku winylidenu oraz N-metylo-2-pirolidonu, a z uzyskanej mieszanki wykonuje się warstwę, którą wygrzewa się w atmosfe-

rze argonu, a następnie zestawia się ogniwo litowe z udziałem otrzymanej warstwy, którą poddaje się cyklom ładowania/rozładowania w zakresie napięć 4,8–1,2 V, po których uzyskana warstwa pełni rolę katody.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym** że obróbkę termiczną stałych reagentów prowadzi się w atmosferze utleniającej.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że atmosferę utleniającą stanowi mieszanina gazów zawierająca objętościowo: 1–100% tlenu i 0–99% gazu obojętnego.

Rysunki

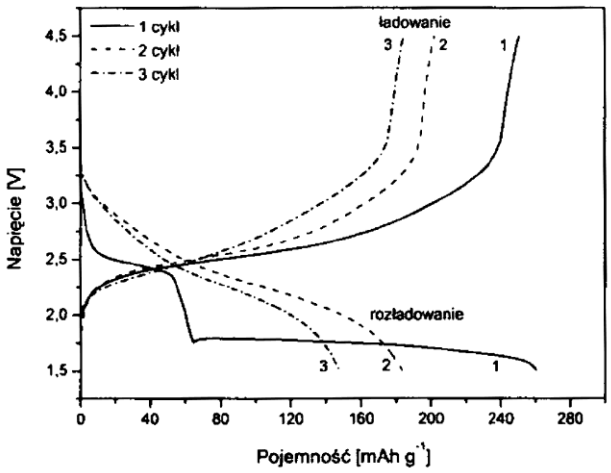

Fig. 1.

Krzywe napięcia ogniwa Li/Li$^+$/katoda dla pierwszych trzech cykli ładowania/rozładowania przy obciążeniu prądem 0,02 A/g.

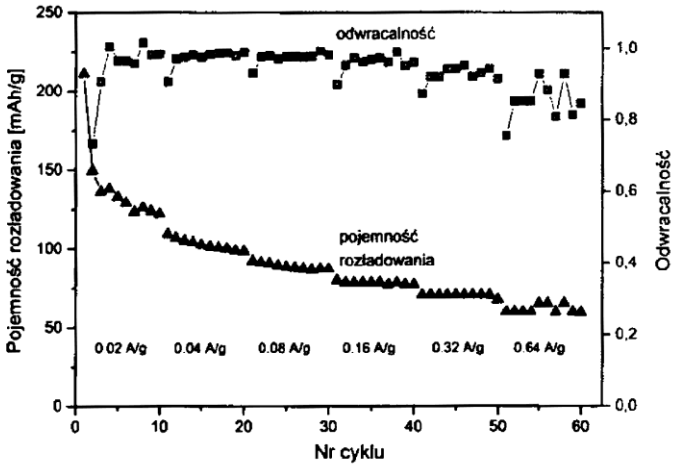

Fig. 2.

Pojemność rozładowania oraz odwracalność (sprawność faradajowska) ogniwa Li/Li$^+$/katoda w trakcie sześćdziesięciu cykli ładowania-rozładowania przy różnym obciążeniu prądowym.

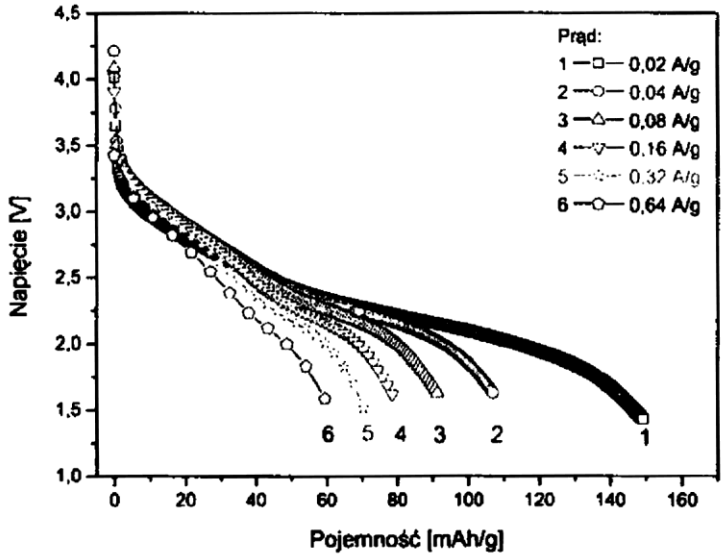

Fig. 3.

Charakterystyki napięciowe ogniwa Li/Li^+/katoda w funkcji pojemności podczas rozładowania przy różnym obciążeniu prądowym.

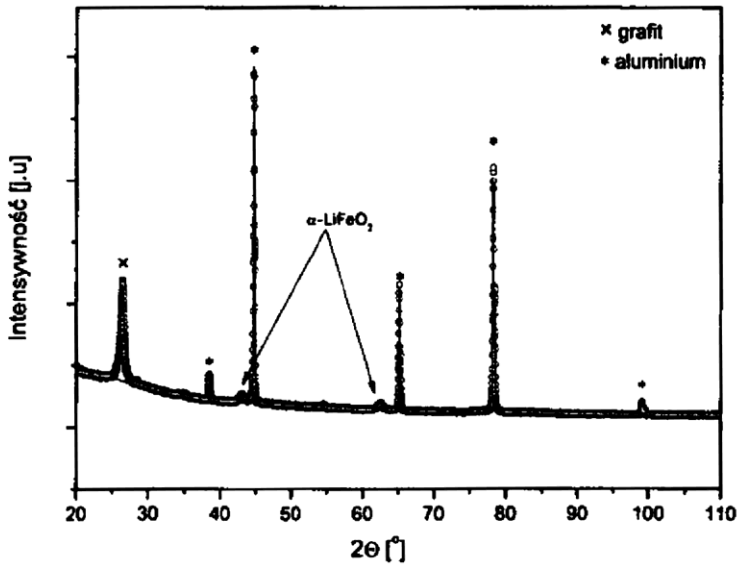

Fig. 4.

Dyfraktogram rentgenowski katody po sześćdziesięciu cyklach ładowania/rozładowania. Zaznaczono refleksy dyfrakcyjne pochodzące od α-$LiFeO_2$, grafitu oraz aluminium.