

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 779 755**

51 Int. Cl.:

C01B 25/37 (2006.01)

C01B 25/45 (2006.01)

H01M 4/58 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.03.2015 PCT/PL2015/000037**

87 Fecha y número de publicación internacional: **17.09.2015 WO15137836**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.03.2015 E 15717267 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.11.2019 EP 3116828**

54 Título: **Procedimiento de fabricación de fosfato nanométrico cristalino de metal de transición y litio**

30 Prioridad:

12.03.2014 PL 40750614

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

19.08.2020

73 Titular/es:

**AKADEMIA GORNICZO-HUTNICZA IM.
STANISLAWA STASZICA W KRAKOWIE (100.0%)
Al. Mickiewicza 30
30-059 Krakow, PL**

72 Inventor/es:

**MOLENDNA, JANINA;
ZAJAC, WOJCIECH y
KULKA, ANDRZEJ**

74 Agente/Representante:

GARCÍA LÓPEZ, Eduardo

ES 2 779 755 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de fabricación de fosfato nanométrico cristalino de metal de transición y litio

5 Esta invención se refiere a un procedimiento de fabricación de fosfato nanométrico cristalino de metal de transición y litio, particularmente LiFePO_4 , el cual está destinado a un material de cátodo en baterías de iones de litio reversibles (células de iones de litio), adecuadas para proporcionar más de 2,5 V de voltaje de salida.

10 Las baterías de iones de litio reversibles se usan ampliamente en dispositivos electrónicos portátiles y más recientemente en la alimentación de vehículos eléctricos. Las células de iones de litio consisten en un cátodo, un ánodo gráfico y, separándolos, un electrolito que conduce iones de litio. Los parámetros operativos básicos de una célula de iones de litio, tales como tensión, densidad de corriente y de potencia, dependen principalmente del material de cátodo usado. Los materiales de cátodo usados comúnmente incluyen óxidos en capas tales como LiCoO_2 u óxidos que poseen una estructura en espinela, es decir LiMn_2O_4 . Sin embargo, estos materiales son
15 costosos de fabricar y dañinos para el medio ambiente, y pueden llegar a degradarse durante la operación.

La patente estadounidense US 5.910.382 presenta compuestos, que contienen en sus estructuras polianiones PO_4^{3-} y cationes de metales de transición, que pueden aplicarse como materiales de cátodo para baterías de iones de litio. Entre ellos, el fosfato de hierro y litio LiFePO_4 con una estructura cristalina de olivino tiene las propiedades más favorables. Posee un alto voltaje operativo (en comparación con el metal de litio) de aproximadamente 3,4 V y una alta capacidad teórica igual a aproximadamente 170 mAh/g; adicionalmente, este material presenta alta estabilidad química y térmica, es inocuo a nivel ambiental y económico de fabricar. Las propiedades fisicoquímicas enumeradas hacen a este material particularmente ventajoso para aplicación en células de iones de litio destinadas a vehículos eléctricos, donde las cuestiones de seguridad son cruciales. Sin embargo, presenta conductividad electrónica-iónica mixta extremadamente baja a las temperaturas a las cuales opera una célula de iones de litio, que inhibe fuertemente el transporte de cargas en la capa de cátodo. Estas limitaciones impiden que este material se use directamente en baterías de iones de litio con altas densidades de corriente y de energía. Se conoce, a partir de la solicitud de patente CN102838102 A, el método de preparación de fosfato de hierro y litio a escala nanométrica. La invención utiliza una reacción solvotérmica realizada a una temperatura entre 160 y 240°C. El disolvente precursor comprende etilenglicol y agua. El procedimiento comprende disolver secuencialmente ácido ascórbico, ácido fosfórico, sulfato ferroso hexahidratado en disolvente mixto, añadir hidróxido de litio disuelto en etilenglicol y agua y el polietilenglicol y la realización de reacción solvotérmica para obtener nanovarillas microcristalinas de fosfato de hierro y litio. Una característica distintiva de dicho método es la etapa de tratamiento solvotérmico y la temperatura a la cual se realiza la reacción (dichos 160-240°C) y el tipo del antioxidante aplicado. Un tratamiento solvotérmico requiere reactores avanzados para soportar la presión autógena a temperaturas que superan el punto de ebullición del disolvente.
20
25
30
35

Se conoce, a partir de la solicitud de patente CN102842716 A, un método de preparación para fosfato de hierro y litio a escala nanométrica el cual consiste en preparar disolución acuosa que contiene glucosa e hidróxido de litio, añadir ácidos fosfóricos y luego sulfato ferroso, luego calentar el recipiente sellado con dicha mezcla a una temperatura de alrededor de 600°C. Características distintivas de dicho método son: usar microondas para procedimientos de calentamiento y alta temperatura de tal calentamiento (dichos 600°C) y usar reactor sellado a alta presión y el tipo de aditivos aplicados. Los reactores de microondas sellados, a pesar de ser muy eficientes en la transferencia directa de energía al disolvente y la mezcla de reacción, son costosos y exigentes si va a aumentarse la escala de un procedimiento para producción a gran escala.
40
45

Se conoce a partir de la solicitud de patente US 2009/0117020, un método de formación hidrotérmica o solvotérmica de $\text{Li}_x\text{M}_y\text{PO}_4$ nanoestructurado en un reactor de microondas sellado a una temperatura de 300°C (ejemplo 1 y ejemplo 2). El procedimiento tiene lugar en disoluciones acuosas y no acuosas en presencia o ausencia de precursor de carbono, donde M es uno de los siguientes metales: Fe, Mn, Co, Ti, Ni, Cu, V, Mo, Zn, Mg, Cr, Al, Ga, B, Zr, Nb, o una combinación de los mismos y x está entre 0 y 1 e y está entre 0,8 y 1,2. También se conoce que la presencia de glucosa en la mezcla de reacción da como resultado la deposición de una película de carbono sobre nanopartículas precipitadas ("recubrimiento de carbono *in situ*") mediante carbonización hidrotérmica por microondas seguida por calentamiento a 700°C. Los reactores de microondas sellados, a pesar de ser muy eficientes en la transferencia directa de energía al disolvente y la mezcla de reacción, son costosos y exigentes si va a aumentarse la escala de un procedimiento para producción a gran escala.
50
55

Se conoce, a partir de la solicitud de patente US 2004/0151649, el método de obtención de fosfatos de litio de la fórmula general de $\text{Li}(\text{Fe}_x\text{M}_1\text{yM}_2\text{z})\text{PO}_4$ en la que M1 representa al menos un elemento del grupo que comprende Sc, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Zr y La; M2 representa al menos un elemento del grupo que comprende Sc, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Zr y La; x = entre 0,5 y 1, y = entre 0 y 0,5, z = entre 0 y 0,5, siempre que $x + y + z = 1$, o $x = 0$, $y = 1$ y $z = 0$. El método comprende tres etapas: (i) precipitar compuestos precursores de elementos Li, Fe, M1 y/o M2 a partir de disoluciones acuosas, luego (ii) secar el producto bajo una atmósfera de gas inerte o atmósfera reductora a una temperatura entre temperatura ambiente y 200°C, y luego (iii) templar el producto a una temperatura de 300-1000°C. La característica distintiva de la invención
60
65

dada a conocer en el documento US 2004/0151649 es el procedimiento de múltiples que contiene la etapa de temple final bajo atmósfera inerte o reductora a temperaturas entre 300 y 1000°C.

Muchos laboratorios llevan a cabo investigación dedicada a la mejora de las propiedades electroquímicas de LiFePO₄. Esta investigación se centra en el desarrollo de un cátodo compuesto por LiFePO₄/carbono y la preparación de materiales con tamaños de grano más pequeños, que pueden acortar la distancia de difusión del litio durante la carga y descarga. Adicionalmente, el trabajo experimental y teórico ha revelado que el transporte de iones de litio en este material puede producirse sólo a lo largo de la dirección cristalográfica [010] [D. Morgan, A. Van der Ven, y G. Ceder, *Electrochemical and Solid-State Letters* 7 (2004) A30-A32 y R. Amin, P. Balaya, J. Maier, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 10 (2007) A13-A16]. Por consiguiente, es altamente beneficioso llevar a cabo la síntesis que conduzca a LiFePO₄ con granos nanométricos que poseen planos expuestos [010]. [W. Zajac, J. Marzec, W. Maziarz, A. Rakowska, J. Molenda, *Functional Materials Letters* 4 (2011) 117-122].

En patentes [solicitudes de patente: WO2010149681 A1, WO2011100487 A2, WO2010023194 A1 y WO2011057646 A1] y en artículos de investigación [M. K. Devaraju, I. Honma, *Advanced Engineering Materials* 2 (2012) 284-297 y A. V. Murugan, T. Muraliganth, A. Manthiram, *Electrochemistry Communications* 10 (2008) 903-906] se presentaron varios métodos de síntesis que conducen a un material con granos de tamaño nanométrico, que incluyen LiFePO₄. Un método de preparación de fosfo-olivino nanométrico es la introducción de precursores de carbono tales como sacarosa, que pirolizan durante el tratamiento térmico a altas temperaturas bajo una atmósfera no oxidante (por ejemplo, 700°C, argón) y reducen el crecimiento de grano [solicitud de patente WO2010149681 A1] en la mezcla de reactantes, por ejemplo, Li₂CO₃ + FeC₂O₄ + NH₄H₂PO₄, durante la síntesis a altas temperaturas. Por otro lado, aplicar métodos de "química suave", entre otros el método hidrotérmico [M. K. Devaraju, I. Honma, *Advanced Engineering Materials* 2 (2012) 284-297] o el método de coprecipitación [W. Zajac, J. Marzec, W. Maziarz, A. Rakowska, J. Molenda, *Functional Materials Letters* 4 (2011) 117-122], permite la reducción de la temperatura de síntesis de LiFePO₄, lo que conduce a la eliminación del procedimiento de crecimiento de grano que se produce a temperaturas más altas y reduce los costes asociados con la obtención de altas temperaturas.

Entre los procedimientos de síntesis de LiFePO₄ nanométrico descritos en la bibliografía, el método propuesto por Delacourt *et al.* [C. Delacourt, C. Wurm, P. Reale, M. Morcrette, C. Masquelier, *Solid State Ionics* 173 (2004) 113-118 y solicitud de patente EP1899268 B1] parece particularmente interesante, pero tiene limitaciones considerables. Este método está basado en la reacción de coprecipitación de LiFePO₄ nanométrico a partir de disoluciones de LiOH, FeSO₄ y H₃PO₄ que se componen de agua y líquidos orgánicos. En el método de Delacourt, a temperatura ambiente, se añadió gradualmente dimetilsulfóxido (DMSO) a una disolución acuosa que contenía disoluciones 0,1 molares de iones Fe²⁺ y PO₄³⁻, hasta que la mezcla contenía agua al 50% en volumen y DMSO al 50% en volumen. Luego, se añadió disolución de ion Li⁺ 0,3 mol a la mezcla obtenida hasta que el pH de la última estaba dentro del intervalo de 7-7,5 y las razones molares Li:Fe:P estaban cerca de 3:1:1. Posteriormente, la mezcla se calentó, alcanzando la temperatura de ebullición del disolvente, es decir entre 105 y 120°C. El precipitado obtenido se filtró, se lavó con agua destilada y, en la etapa final, se recoció a una temperatura de 500°C durante 3 horas bajo una atmósfera de nitrógeno con el 5% de hidrógeno. Como la limitación principal de este método, puede citarse el número relativamente grande de iones Fe(III) en el material de cátodo después de la coprecipitación, que conduce a la necesidad de tratamiento con calor adicional bajo una atmósfera reductora a temperaturas por encima de los 200°C. Otro inconveniente de este método es un aumento de los costes de fabricación del material de cátodo relacionado con el procedimiento de múltiples etapas, así como el crecimiento de los granos de LiFePO₄, que es inevitable a altas temperaturas.

La esencia del procedimiento de síntesis de fosfato nanométrico de metal de transición y litio con la fórmula química LiMPO₄ (donde M indica un ion de metal de transición o una mezcla de iones de metales de transición seleccionados de Fe, Mn, Co y Ni, particularmente LiFePO₄), usando la coprecipitación de polvo nanométrico para conseguir un precipitado a partir de una disolución en ebullición, que consiste en agua y líquido orgánico, que contiene iones Li⁺, M²⁺, PO₄³⁻, que, después de filtrarse y lavarse con agua así como etanol, se seca, es que se introduce un agente reductor a una disolución en ebullición, que es al menos una de las sustancias de un grupo que comprende yoduro de potasio, tiosulfato de amonio y cloruro de estaño(II), con una cantidad molar que oscila entre el 15 y el 100% en moles en relación con la cantidad de iones de metales de transición, y/o se hace pasar una mezcla de gas reductor a través de esta disolución.

Ventajosamente, se usa como agente reductor el yoduro de potasio introducido a la disolución, que contiene iones Fe²⁺ al 15% en moles en relación con su cantidad.

Ventajosamente, se usa una mezcla que contiene argón con la adición del 5% en volumen de hidrógeno como mezcla de gas reductor.

Sorprendentemente, resultó que la introducción del agente reductor en la disolución, a partir de la cual el polvo de LiMPO₄ nanométrico se precipita, obstaculiza la oxidación de iones M²⁺ a iones M³⁺, y adicionalmente permite la eliminación de la etapa final de recocer el polvo obtenido en condiciones no oxidantes. Adicionalmente, la aplicación de un agente reductor permite una reducción en la cantidad de metal de transición (III) en el material obtenido de desde aproximadamente el 25 hasta aproximadamente el 12%.

El procedimiento según la invención es ventajoso, debido a que el procedimiento de síntesis de polvo de LiMPO_4 puede completarse en un curso de acción individual. Además, el polvo de LiMPO_4 sintetizado está libre de carbono, muestra un contenido menor de iones M^{3+} , y presenta un tamaño de grano fino dentro del intervalo de 30-200 nm.

5 Adicionalmente, el polvo obtenido según este procedimiento puede usarse directamente como material de cátodo en células de iones de litio reversibles. El procedimiento permite la mejora de la capacidad reversible de células construidas usando el material obtenido y reducción de costes de producción asociados con la eliminación de la etapa final, que comprende recocer el material a altas temperaturas.

10 La presente invención se ilustra en los ejemplos y en un dibujo que presenta la capacidad de descarga en los siguientes ciclos a diversas velocidades de descarga de células de $\text{Li/Li}^+/\text{LiFePO}_4$ con cátodos elaborados a partir de materiales de olivino obtenidos mediante coprecipitación, y con yoduro de potasio en una cantidad del 15% en volumen en relación con la cantidad de los iones de hierro o una mezcla gaseosa que comprende el 95% en volumen de Ar y el 5% en volumen de hidrógeno usado como agente reductor. El símbolo C/n indica la densidad de corriente necesaria para cargar litio en la cantidad de 1 mol por mol del material de cátodo en el plazo de n horas; el símbolo nC indica la densidad de corriente necesaria para cargar litio en la cantidad de 1 mol por mol del material de cátodo en el plazo de 1/n horas. Para facilitar la comparación, se llevaron a cabo exámenes de células con cátodos que contenían el material obtenido sin la adición de ningún agente reductor. La figura presenta capacidades de descarga en los siguientes ciclos a diversas velocidades de descarga de las células de $\text{Li/Li}^+/\text{LiFePO}_4$ con cátodos elaborados a partir del material de cátodo dado a conocer en la patente EP 1899268.

Ejemplo I

25 Con el fin de preparar 3,2 g de polvo nanométrico cristalino de LiFePO_4 , se prepararon inicialmente tres disoluciones; la disolución 1 se obtuvo mezclando 1,36 cm^3 de disolución acuosa de H_3PO_4 al 85% con 100 cm^3 de agua destilada y 100 cm^3 de etilenglicol en un reactor con un volumen de 2000 ml con un condensador a reflujo. A continuación, se preparó la disolución 2 disolviendo 0,498 g de KI en 100 cm^3 de agua destilada en ebullición; luego se añadieron 5,5601 g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y 100 cm^3 de etilenglicol, en la cual la cantidad de KI era igual al 15% en moles en relación con iones de Fe^{2+} . Más tarde, se preparó la disolución 3 disolviendo 2,5174 g de $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ en 100 cm^3 de agua destilada en ebullición; a continuación, se añadieron 100 cm^3 de etilenglicol. Se calentaron todas las disoluciones hasta el punto de ebullición; se introdujo la disolución 2 (en ebullición) al reactor y, después de que se habían mezclado las disoluciones 1 y 2, se introdujo la disolución 3 a una velocidad de 15 ml/min. Durante la introducción de la disolución 3, apareció un precipitado verde grisáceo. La mezcla de reacción se dejó en el reactor durante 16 horas a temperatura de ebullición en un condensador a reflujo. A continuación, se enfrió la mezcla de reacción hasta temperatura ambiente y se filtró el precipitado de la disolución usando un embudo de Büchner y se lavó tres veces con agua destilada y tres veces con alcohol isopropílico. A continuación se secó el precipitado filtrado en un secador a vacío a 70°C durante 12 horas para obtener un polvo de LiFePO_4 nanométrico cristalino con una estructura de olivino y un contenido de Fe(III) del 19,5% en peso; el tamaño de cristalito del material de cátodo obtenido fue de 30-200 nm y el rendimiento de la síntesis fue de más del 90%.

40

Ejemplo II

45 Con el fin de preparar 3,2 g de polvo nanométrico cristalino de LiFePO_4 , se prepararon inicialmente tres disoluciones; la disolución 1 se obtuvo mezclando 1,36 cm^3 de disolución acuosa de H_3PO_4 al 85% con 100 cm^3 de agua destilada y 100 cm^3 de etilenglicol en un reactor con un volumen de 2000 ml con un condensador a reflujo. La disolución 1 se calentó hasta el punto de ebullición y se hizo pasar a través de ella una mezcla de gases que se componía de argón y el 5% en volumen de hidrógeno durante 40 minutos a una velocidad de 50 ml/min. A continuación, se preparó la disolución 2 disolviendo 5,5601 g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ en 100 cm^3 de agua destilada en ebullición y 100 cm^3 de etilenglicol. Más tarde, se preparó la disolución 3 disolviendo 2,5174 g de $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ en 100 cm^3 de agua destilada en ebullición; a continuación, se añadieron 100 cm^3 de etilenglicol. Se introdujo la disolución 2 (en ebullición) en el reactor que contenía la disolución 1 (en ebullición), a través de la cual se hizo pasar una mezcla de gases que se componía de argón y el 5% en volumen de hidrógeno a una velocidad de 50 ml/min; luego se introdujo la disolución 3 (en ebullición) a una velocidad de 15 ml/min. Durante la introducción de la disolución 3, apareció un precipitado verde grisáceo. La mezcla de reacción se dejó en el reactor durante 16 horas a temperatura de ebullición en un condensador a reflujo con un flujo continuo de la mezcla de gases. A continuación, se enfrió la mezcla de reacción hasta temperatura ambiente y se filtró el precipitado de la disolución usando un embudo de Büchner y se lavó tres veces con agua destilada y tres veces con alcohol isopropílico. A continuación, se secó el precipitado filtrado en un secador a vacío a 70°C durante 12 horas para obtener un polvo de LiFePO_4 nanométrico cristalino con una estructura de olivino y un contenido de Fe(III) del 12,0% en peso; el tamaño de cristalito del material de cátodo obtenido fue de 30-200 nm y el rendimiento de la síntesis fue de más del 90%.

60

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de fabricación de fosfato nanométrico de metal de transición y litio con la fórmula general $LiMPO_4$, donde M indica un elemento o mezcla de elementos seleccionados de Fe, Mn, Co y Ni, particularmente $LiFePO_4$, usando un método de coprecipitación para conseguir un precipitado a partir de una disolución en ebullición, que consiste en agua y líquido orgánico, que contiene iones Li^+ , M^{2+} , PO_4^{3-} , que, después de filtración y lavado con agua destilada y alcohol, se seca, caracterizado porque, en la disolución en ebullición se introduce un agente reductor, que es al menos una de las sustancias de un grupo que comprende yoduro de potasio, tiosulfato de amonio y cloruro de estaño(II), en la cantidad del 10-100% en moles en relación con los iones de metales de transición, y/o se hace pasar a través de la disolución una mezcla de gas reductor.
2. Procedimiento descrito en la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que se introduce yoduro de potasio en la disolución que contiene iones Fe^{2+} en la cantidad del 15% en moles como agente reductor.
3. Procedimiento descrito en la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que se aplica una mezcla de argón-hidrógeno como mezcla de gas reductor.
4. Procedimiento descrito en la reivindicación 3, caracterizado por el hecho de que la mezcla contiene el 5% en volumen de hidrógeno.

