



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2011 00087**

(22) Data de depozit: **02/02/2011**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/03/2017** BOPI nr. 3/2017

(41) Data publicării cererii:
30/08/2012 BOPI nr. 8/2012

(73) Titular:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
ELECTROCHIMIE ȘI MATERIE
CONDENSATĂ - INCEMC TIMIȘOARA,
STR.DR.AUREL PĂUNESCU PODEANU
NR.144, TIMIȘOARA, TM, RO**

(72) Inventatori:
• **MICLĂU MARINELA,
ALEEA STUDENȚILOR NR. 25, BL. G,
AP. 309, TIMIȘOARA, TM, RO;**

• **BOKINALA KIRAN KUMAR,
ALEEA STUDENȚILOR, CĂMIN 19, AP. 505,
TIMIȘOARA, TM, RO;**
• **URSU DANIEL, STR. INDEPENDENȚEI,
BL. 14, SC.D, AP. 54, CĂLAN, HD, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
**WO 2010/150038 A1; KR 20050025748 (A);
CN 1541945 (A)**

(54) **PROCEDEU DE SINTEZĂ A LiCoO₂ ÎN CONDIȚII
HIDROTERMALE**



RO 127789 B1

1 Invenția se referă la un procedeu de obținere a materialelor de tipul LiCoO_2 cu structură
stratificată, de puritate 100% și cu un grad ridicat de cristalinitate, în condiții hidrotermale,
3 utilizând o temperatură de numai 220°C .

Bateriile pe bază de Li sunt utilizate aproape în toate dispozitivele electronice (încă din
5 1991), datorită voltajului și densității de energie mari, ceea ce a permis micșorarea dimen-
siunilor acestora în comparație cu bateriile pe bază de plumb-acid, dar și datorită reducerii
7 impactului negativ asupra mediului. Cuplate cu ciclul lor de viață lung și capacitatea de
încărcare/descărcare (aproximativ 4 V), bateriile pe bază de Li reprezintă o posibilă soluție
9 pentru rezolvarea problemei stocării energiei neconvenționale, însă prețul rămâne ridicat
(aproximativ 700 euro/kWh), datorat atât procesului tehnologic de obținere (temperaturi ridicate
11 de sinteză în domeniul $600\dots 1200^\circ\text{C}$, etape intermediare de sinteză pentru obținerea unui grad
de cristalinitate ridicat, folosirea electroliților organici), dar și posibilelor limitări cauzate de
13 reducerea resurselor naturale de Li. O alternativă la electroliții organici folosiți în bateriile
comerciale, electroliții apoși prezintă următoarele avantaje:

15 (i) rezolvă problema referitoare la riscurile de inflamare ale electroliților organici;

17 (ii) costurile de fabricare sunt reduse, deoarece tehnologia de asamblare a acestor
baterii cu electroliți apoși nu implică anumite condiții speciale de securitate a muncii, iar sărurile
de litium și sodiu folosite în electroliții apoși nu sunt scumpe;

19 (iii) conductivitatea ionică a electroliților apoși este de 2 ori mai mare ca a electroliților
organici, ceea ce determină o creștere a eficacității și a densității de energie;

21 (iv) nu poluează.

În acest context, performanțele catodului pe bază de Li depind în mod drastic de
23 puritate, dimensiunea particulelor, cristalinitatea și stabilitatea în soluții apoase ale materialului
 LiCoO_2 . De asemenea, metoda de sinteză a LiCoO_2 este importantă atât pentru îmbunătățirea
25 performanțelor materialului, cât și din punct de vedere al simplificării etapelor tehnologice de
obținere. Tehnologia hidrotermală se bazează pe proprietățile fizice ale apei în condiții
27 subcritice, și anume, constanta dielectrică mare ($\epsilon = 78,5$ la 25°C) și polaritate mare a
moleculilor de apă ($\mu = 1,84$ debye).

29 Procedeu conform invenției, de obținere a materialelor de tipul LiCoO_2 cu structură
stratificată, de puritate 100% și cu un grad ridicat de cristalinitate, în sisteme de autoclavare,
31 prevăzute cu sisteme de monitorizare și control al temperaturii și presiunii, utilizează ca mediu
de lucru o soluție bazică pe bază de NaOH și o concentrație redusă de peroxid de hidrogen
33 (5%) la temperatura de 220°C , și un grad de umplere a autoclavei de 85%.

Informațiile din literatură, referitoare la metodele de sinteză a LiCoO_2 , și anume, sol-gel,
35 hidrotermal, cristalizare controlată, sinteză termică, se referă la metode de sinteză care implică
temperaturi de sinteză mari ($600\dots 1200^\circ\text{C}$) și multe etape tehnologice sau condiții extreme de
37 lucru (hidrotermal utilizând peroxid de hidrogen în concentrație de 50%), ce determină o uzură
mare a aparaturii de sinteză, condiții de lucru periculoase, dar și costuri finale ridicate ale
39 bateriei pe bază de Li.

Este cunoscut, din cererea de brevet **WO 2010/150038 A1**, un procedeu de creștere a
41 $\text{LiCo}_y\text{O}_z \cdot t \text{MO}_x$ (MO_x selectat din grupul oxizilor lantanici), ce constă în sinteza termică a unui
amestec pe bază de Co_3O_4 și Li_2CO_3 utilizând temperaturi în domeniul $600\dots 1200^\circ\text{C}$ și timpul
43 de reacție cuprins între 3 h și 40 h.

De asemenea, din documentul de brevet **KR 20050025748 (A)** este cunoscută o metodă
45 de sinteză hidrotermală de LiCoO_2 în care, pentru a reduce timpul de reacție, se aplică un
impuls de curent electric și un adaos de zaharină într-o soluție apoasă în care sarea de litium și
47 o sare de cobalt se dizolvă în apă, se aplică un impuls de curent electric și apoi se barbotează
oxigen gazos.

RO 127789 B1

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția este obținerea de materiale de tipul LiCoO_2 cu structura stratificată, într-o singură etapă, de puritate înaltă și cu un grad ridicat de cristalinitate, stabile în soluții apoase. 1
3

Procedeul de obținere a materialelor de tipul LiCoO_2 cu structura stratificată, conform invenției, elimină dezavantajele procedeelelor cunoscute prin aceea că se obține o soluție pe bază de Co(OH)_2 în concentrație de 13 mmol/l și 26 mmol/l, LiOH în concentrație de 2 mol/l, la care se adaugă 2 M NaOH și 5% peroxid de hidrogen; soluția omogenizată se introduce în sistemul de autoclavare, realizându-se un grad de umplere a autoclavei de 85% și, ulterior, are loc încălzirea la temperatura de sinteză de 220°C , timp de 12 h. 5
7
9

Soluția propusă constă în utilizarea LiOH atât ca material precursor al materialului LiCoO_2 cu structura stratificată, cât și ca mineralizator și oxidant pentru materialul precursor Co(OH)_2 . De asemenea, introducerea și a NaOH în mediul de reacție generează un mediu bazic ce permite o solubilizare bună a Co(OH)_2 în soluția hidrotermală. 11
13

Se prezintă în continuare sistemul de autoclavare, conform invenției, în legătură cu fig. 1...7, ce reprezintă: un sistem simplu, perfect ermetic, ce constă din corp autoclavă teflon (1), capac autoclavă teflon (2), piesa metalică pentru presare (3), piesa metalică în fundul cămășii metalice (4), o cămașă metalică (5), capac de închidere metalic (6), ansamblu autoclavă teflon și cămașă metalică (7), volumul util fiind de 60 ml. 15
17

Procedeul conform invenției prezintă avantajul că amestecul de LiOH și NaOH are un dublu efect asupra mecanismului de sinteză a materialului LiCoO_2 cu structura stratificată, și anume: 19
21

- un efect oxidativ ridicat asupra materialului precursor al cobaltului în mediul apos de reacție, Co^{2+} trecând relativ ușor în starea de oxidare Co^{3+} , concentrația necesară de peroxid de hidrogen fiind redusă la numai 5%; 23

- o solubilizare mare a materialului precursor al cobaltului, ce determină apariția speciilor hidrate de tipul $[\text{Co(OH)}_4]^-$ și $[\text{Li(OH)}_2]^-$ în soluția hidrotermală, și suprasaturarea acestor specii hidrate, urmată de apariția primilor centri de cristalizare a LiCoO_2 , asigurând un grad de cristalinitate ridicat al materialului obținut, dar și o puritate de 100%, ceea ce a permis excluderea altor etape tehnologice de calcinare. 25
27
29

Astfel, prezenta invenție rezolvă principalele probleme tehnologice ridicate în procesul de sinteză a materialului LiCoO_2 , și anume: 31

- reduce concentrația de peroxid de hidrogen de la 50% la 5%;
- reduce numărul de etape tehnologice ale procesului de sinteză la numai unul;
- eliminarea etapei de calcinare a permis reducerea temperaturilor de lucru de la $600\text{...}1200^\circ\text{C}$ la numai 220°C ; 33
35

- mediul de sinteză perfect ermetic, asigurat de sistemul simplu de autoclavare, propus de invenție, asigură o puritate a materialului obținut de 100%, dar și eliminarea emanării în atmosferă/mediul înconjurător a substanțelor potențial toxice, cât și reducerea costurilor de producție a materialului, consumurile energetice fiind doar o fracțiune din consumurile în incintele deschise. 37
39

Se prezintă în continuare un exemplu de realizare a invenției, referitor la procedeul de obținere a materialului LiCoO_2 în condiții hidrotermale: 41

a. s-au calculat și cântărit cantitățile de Co(OH)_2 și LiOH necesare obținerii unei concentrații de 13 mmol/l și 26 mmol/l pentru Co(OH)_2 și, respectiv, de 2 mol/l pentru LiOH . De exemplu, pentru o concentrație de 26 mmol/l pentru Co(OH)_2 , se cântăresc 2,5 mg de Co(OH)_2 și 1,22 g de LiOH ; 43
45

b. amestecul celor două materiale precursore a fost mojarat bine, pentru obținerea unei omogenizări de calitate; 47

RO 127789 B1

- 1 c. amestecul omogenizat este introdus în autoclava de teflon (1);
2 d. se prepară o soluție bazică 2 M NaOH din 4,08 g NaOH și 49 ml H₂O, care se adaugă
3 în autoclava de teflon;
4 e. se calculează cantitatea de peroxid de hidrogen de concentrație 30%, ce trebuie
5 adăugată în autoclava de teflon, pentru a obține o concentrație finală de 5% peroxid de
6 hidrogen, și un grad de umplere a autoclavei de 85%. De exemplu, s-au adăugat 2,5 ml de H₂O₂
7 de concentrație de 30%;
8 f. se închide rapid sistemul de autoclavare, pentru a evita pierderea de oxigen din soluția
9 de reacție;
10 g. se setează temperatura sistemului de încălzire astfel: crește până la valoarea de
11 220°C cu viteza de 50°C/h, și apoi rămâne în acest regim 12 h;
12 h. răcirea se face cu aceeași viteză de 50°C/h;
13 i. la sfârșitul procesului de sinteză, materialul LiCoO₂ se spală cu apă distilată și se
14 usucă la temperatura ambiantă.
15 Pentru confirmarea unicității fazei cristaline, a simetriei corespunzătoare grupului spațial
16 R3m și a gradului de cristalinitate, am utilizat difracția de raze X la temperatura ambiantă,
17 microscopia electronică de baleiaj a permis determinarea dimensiunii particulelor (aproximativ
18 200 nm) și a uniformității distribuției dimensionale a acestora, iar analizele EDAX au pus în
19 evidență compoziția chimică stoichiometrică și puritatea materialului de tip LiCoO₂.

RO 127789 B1

Revendicări

1. Procedeu de obținere a materialelor de tipul LiCoO_2 cu structura stratificată în condiții hidrotermale, prin solubilizarea și cristalizarea Co(OH)_2 și LiOH , într-un sistem de autoclavare umplut cu soluție bazică de NaOH , **caracterizat prin aceea că** se obține un amestec omogen din Co(OH)_2 și LiOH , amestecul format se mojarază, se introduce într-o autoclavă de teflon, se prepară apoi o soluție bazică de NaOH , care se adaugă în autoclavă împreună cu peroxid de hidrogen 5%, temperatura de încălzire fiind de 220°C , timp 12 h, răcirea făcându-se cu o viteză de 50°C/h , după care materialul LiCoO_2 obținut se spală cu apă distilată și se usucă la temperatura ambiantă, materialul obținut având o puritate de 100%. 3 5 7 9
2. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** peroxidul de hidrogen de concentrație redusă 5% se obține prin omogenizarea amestecului format din peroxidul de hidrogen 30% cu LiOH și NaOH , având efect oxidativ și mineralizator asupra mecanismului de sinteză. 11 13
3. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** procesul de sinteză are loc într-o singură etapă, la temperatura de 220°C . 15

(51) Int.Cl.

C01G 51/00 (2006.01);

H01M 10/05 (2010.01);

H01M 4/525 (2010.01)

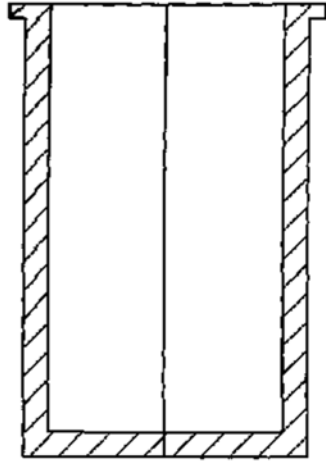


Fig. 1

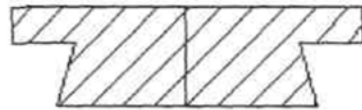


Fig. 2

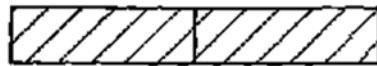


Fig. 3

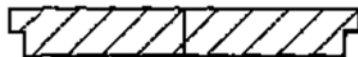


Fig. 4

(51) Int.Cl.

C01G 51/00 (2006.01);

H01M 10/05 (2010.01);

H01M 4/525 (2010.01)

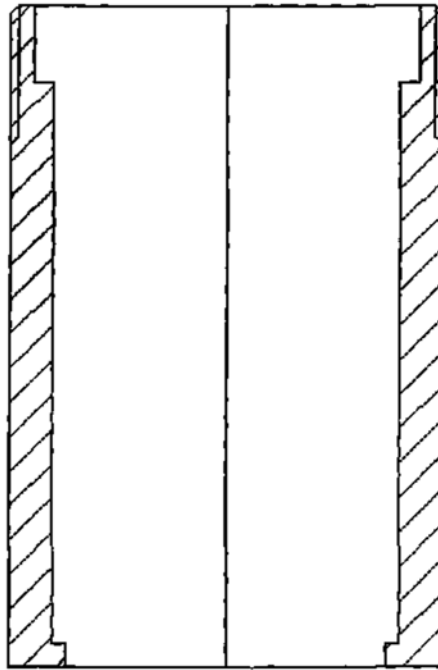


Fig. 5

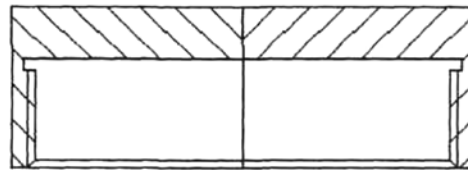


Fig. 6

(51) Int.Cl.

C01G 51/00 (2006.01);

H01M 10/05 (2010.01);

H01M 4/525 (2010.01)

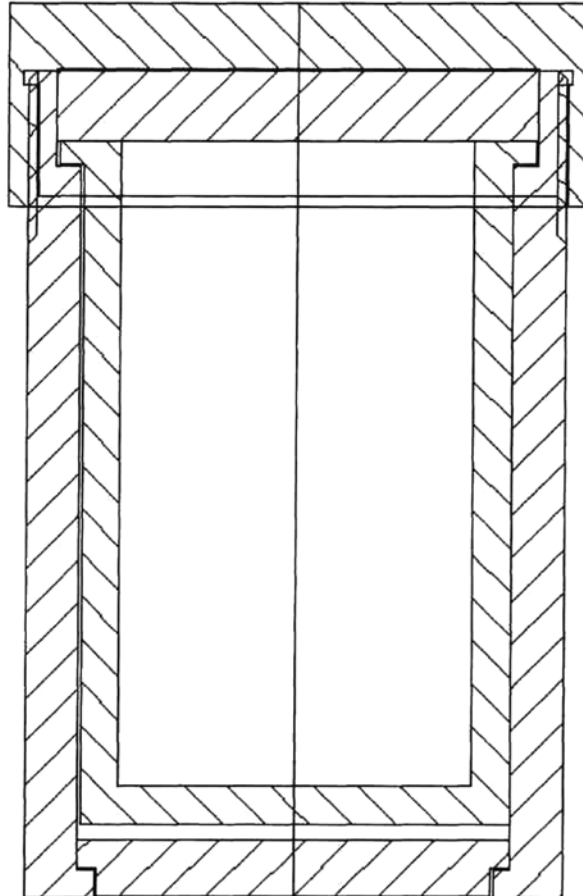


Fig. 7

