

(12) МЕЖДУНАРОДНАЯ ЗАЯВКА, ОПУБЛИКОВАННАЯ В
СООТВЕТСТВИИ С ДОГОВОРом О ПАТЕНТНОЙ КООПЕРАЦИИ (РСТ)

(19) Всемирная Организация
Интеллектуальной Собственности
Международное бюро

(43) Дата международной публикации
06 июля 2023 (06.07.2023)



(10) Номер международной публикации
WO 2023/128802 A1

(51) Международная патентная классификация:

H01M 4/13 (2010.01) *H01M 10/0525* (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01) *C01B 32/158* (2017.01)

(21) Номер международной заявки: РСТ/RU2022/000170

(22) Дата международной подачи:

20 мая 2022 (20.05.2022)

(25) Язык подачи: Русский

(26) Язык публикации: Русский

(30) Данные о приоритете:

2021139491 29 декабря 2021 (29.12.2021) RU

(71) Заявитель: МСД ТЕКНОЛОДЖИС С.А Р.Л. (МСД
TECHNOLOGIES S.A R.L.) [LU/LU]; 1, ул. Пудрери
Леделанж, L-3364, Leudelange (LU).

(72) Изобретатель; и

(71) Заявитель: ПРЕДТЕЧЕНСКИЙ, Михаил Рудоль-
фович (PREDTECHENSKIY, Mikhail Rudolfovich)
[RU/RU]; ул. Никитина, д. 64, кв. 68 г. Новосибирск,
630008, g. Novosibirsk (RU).

(72) Изобретатели: ХАСИН, Александр Александрович
(KHASIN, Aleksandr Aleksandrovich); наб. Космода-
мианская, д. 4/22, корп. Б, кв. 133 г. Москва, 115035,
g. Moskva (RU). БОБРЕНОК, Олег Филиппович
(BOBRENOK, Oleg Filippovich); ул. Русская, д. 35, кв.
612 г. Новосибирск, 630058, g. Novosibirsk (RU). КО-
СОЛАПОВ, Андрей Геннадьевич (KOSOLAPOV,
Andrey Gennadievich); ул. Ленинградская, д. 101/2, кв.
2 г. Новосибирск, 630008, g. Novosibirsk (RU).

(54) Title: CARBON NANOTUBE DISPERSION, CATHODE PASTE AND CATHODE

(54) Название изобретения: ДИСПЕРСИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК, КАТОДНАЯ ПАСТА И КАТОД

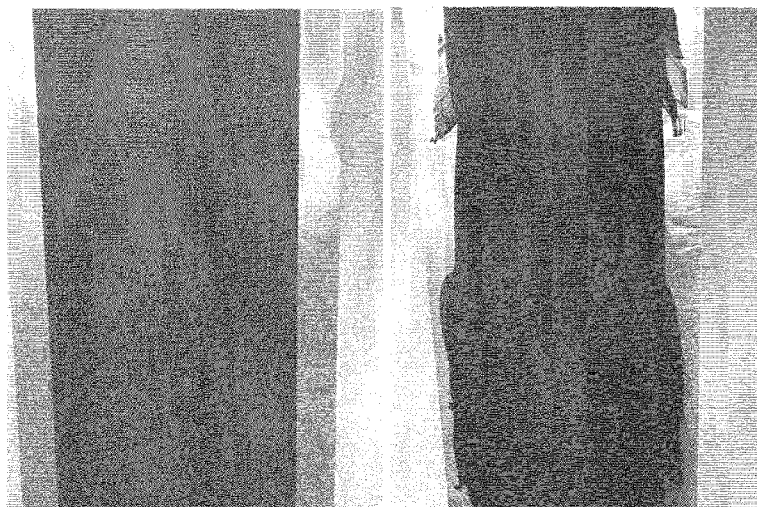


Fig. 5

(57) **Abstract:** The invention proposes a dispersion containing a solvent, the majority of the molecules of which are electrically neutral, hydrogenated nitrile butadiene rubber, and single-walled and/or double-walled carbon nanotubes in an amount of from 0.2 to 2 wt%, with a mass ratio of single-walled and/or double-walled carbon nanotubes to hydrogenated nitrile butadiene rubber of not less than 0.1 and not more than 10. Also proposed is a method for preparing the dispersion, a method for preparing a cathode paste, a cathode paste, a method for preparing a cathode, and a cathode. The invention solves the problem of producing a dispersion containing a solvent, the majority of the molecules of which are electrically neutral, hydrogenated nitrile butadiene rubber, and single-walled and/or double-walled carbon nanotubes that exhibits both high stability during storage and transportation and low viscosity during various manufacturing processes

[продолжение на следующей странице]



WO 2023/128802 A1

(74) **Агент:** БЕЗРОДНЫЙ, Александр Евгеньевич (BEZRODNY, Alexandr Evgenievich); ООО "Тюбол Центр НСК" ул. Инженерная, д. 24 г. Новосибирск, 630090, g. Novosibirsk (RU).

(81) **Указанные государства** (если не указано иначе, для каждого вида национальной охраны): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) **Указанные государства** (если не указано иначе, для каждого вида региональной охраны): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), евразийский (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), европейский патент (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Опубликована:

— с отчётом о международном поиске (статья 21.3)

in which it is used, such as in the preparation of a cathode paste and subsequently of a cathode for a lithium ion battery.

(57) **Реферат:** Изобретение предлагает дисперсию, содержащую растворитель, большинство молекул которого электронейтральны, гидрированный бутадиен-нитрильный каучук и одностенные и/или двустенные углеродные нанотрубки в количестве от 0,2 до 2 масс. % и массовым отношением одностенных и/или двустенных углеродных нанотрубок к гидрированному бутадиен-нитрильному каучуку не меньше 0,1 и не больше 10. Предложен способ приготовления дисперсии, способ приготовления катодной пасты, катодная паста, способ изготовления катода и катод. Изобретение решает задачи получения дисперсии, содержащей растворитель, большинство молекул которого электронейтральны, гидрированный бутадиен-нитрильный каучук и одностенные и/или двустенные углеродные нанотрубки, обладающей высокой стабильностью при хранении и транспортировке и одновременно низкой вязкостью в условиях различных технологических процессов ее использования, приготовления катодной пасты и затем катода литий-ионной батареи.

Дисперсия углеродных нанотрубок, катодная паста и катод.

Область техники

Изобретение относится к дисперсиям одностенных и/или двустенных углеродных нанотрубок и их агломератов в жидкой фазе, обладающим
5 одновременно высокой стабильностью и умеренной вязкостью, способам приготовления таких дисперсий, к использованию таких дисперсий для приготовления катодных паст, к катодным пастам и к способам изготовления катодов литий-ионных батарей.

Предшествующий уровень техники

10 Дисперсии одностенных и двустенных углеродных нанотрубок могут быть использованы для внесения этих углеродных наноматериалов в различные покрытия и композитные материалы, в том числе – в катодные пасты, используемые для изготовления катодов литий-ионных батарей. Присутствие одностенных и двустенных углеродных нанотрубок в катодах
15 литий-ионных батарей может улучшить их технические характеристики: понизить внутреннее сопротивление, повысить удельную емкость, улучшить циклируемость (то есть повысить ёмкость батареи после определенного числа циклов заряда-разряда). Однако для достижения этого технического результата необходимо, чтобы одностенные и/или двустенные углеродные
20 нанотрубки были оптимальным образом диспергированы и распределены в материале катода литий-ионной батареи.

Одностенные и двустенные углеродные нанотрубки склонны к объединению в пучки и агломераты более сложной геометрии. Агломерация углеродных нанотрубок в длинные и толстые пучки в ряде применений
25 является желательной, в том числе, например, для обеспечения высокой электропроводности катода, однако приводит к увеличению скорости седиментации диспергированных агломератов углеродных нанотрубок, то

есть к снижению стабильности дисперсии или катодной пасты. Снижение стабильности дисперсии сокращает время хранения дисперсии, приводит к ограничениям в возможных логистических и технологических схемах, повышает риск неоднородности последующего смешения с материалом катодной пасты и – как результат – брака при производстве литий-ионной батареи. Еще в большей степени с этими рисками сопряжено снижение стабильности катодной пасты, содержащей одностенные и/или двустенные углеродные нанотрубки и их агломераты.

В современном уровне техники известны способы повышения стабильности дисперсий путем предотвращения агломерации диспергированных частиц, например, углеродных нанотрубок, с применением диспергирующих агентов и поверхностно-активных веществ. Для одностенных углеродных нанотрубок известно, например, что хлоросульфоновая кислота полностью сдвигает равновесие процесса агломерации в сторону индивидуальных нанотрубок [A.N.G. Parra-Vasquez, N. Behabtu, M.J. Green, C.L. Pint, C.C. Young, J. Schmidt, E. Kesselman, A. Goyal, P.M. Ajayan, Y. Cohen, Y. Talmon, R.H. Hauge, M. Pasquali “Spontaneous Dissolution of Ultralong Single- and Multiwalled Carbon Nanotubes” ACS Nano 2010 4 (7), 3969-3978]. Этот подход, однако, имеет недостаток, что в дисперсии уменьшается или полностью исключается присутствие длинных пучков углеродных нанотрубок, присутствие которых в некоторых применениях даёт преимущества, снижая порог электрической перколяции и повышая электропроводность полученного с использованием такой дисперсии покрытия или композиционного материала, например, катода литий-ионной батареи.

С другой стороны, дисперсии одностенных или двустенных углеродных нанотрубок характеризуются высокой вязкостью, которая увеличивается с ростом концентрации нанотрубок и их пучков, а также

соотношения их длины к толщине [A.N.G. Parra-Vasquez, J.G. Duque, M.J. Green, M. Pasquali, "Assessment of length and bundle distribution of dilute single-walled carbon nanotubes by viscosity measurements." AIChE J., 60 (2014) 1499-1508.]. Дополнительная агломерация пучков углеродных нанотрубок в
5 агломераты сложной формы, приводят к очень высокой вязкости дисперсии, что создает технологические трудности в дальнейшем использовании дисперсии, например, в нанесении покрытий или в перекачке по технологическим линиям в производственном процессе.

В то же время высокая вязкость дисперсии понижает подвижность
10 углеродных нанотрубок и их пучков, а также скорость седиментации агломератов и повышает таким образом стабильность дисперсии и, наоборот, в дисперсиях с низкой вязкостью подвижность и скорость седиментации агломератов выше. Таким образом, в выборе дисперсий углеродных нанотрубок приходится искать компромисс между высокой стабильностью
15 дисперсии и её низкой вязкостью.

В связи с этим существует техническая проблема получения дисперсии, в которой высокая стабильность дисперсии и возможность её длительного хранения без расслоения и изменения свойств сочеталась бы с низкой вязкостью, необходимой для использования дисперсии, в том числе в
20 процессах получения катодной пасты для литий-ионных батарей. Аналогичная техническая проблема существует в отношении катодной пасты, содержащей одностенные и/или двустенные углеродные нанотрубки: необходимо обеспечить её высокую вязкость при хранении до использования (нанесения на токоприемник катода), высокую вязкость после нанесения на
25 токоприемник без растекания для обеспечения качества края слоя активного материала катода и одновременно низкую вязкость катодной пасты в условиях технологического процесса её нанесения на токоприемник.

Существуют решения, в которых получают гели с очень высокой вязкостью, содержащие углеродные нанотрубки в диспергированном состоянии. В заявке на изобретение [WO2006112162A1, NISSHINBO IND INC, MASUDA GEN, KATO YASUHARU 26.10.2006; МПК: C08F2/44, 5 C08F20/34, B82B1/00, C01B31/02, C08F12/22] предлагают гель, содержащий диспергированные углеродные нанотрубки, на основе ионной жидкости, например полученной реакцией нейтрализации бензойной кислоты или её производных и основания. Такой гель, содержащий углеродные нанотрубки, обеспечивает возможность неограниченно долгого хранения без агломерации 10 нанотрубок и седиментации их агломератов. Однако использование в качестве дисперсионной среды ионной жидкости накладывает значительные ограничения на области применения дисперсии. В подавляющем числе применений, в том числе для приготовления катодных паст, такой гель не может быть использован непосредственно и перед использованием 15 потребуется получение из него дисперсии на основе водного и/или органического растворителя, преимущественно содержащего электронейтральные молекулы. Стабильность такой дисперсии уже не будет обеспечена стабильностью исходного геля, также как не будет обеспечена и стабильность катодной пасты. Кроме того, для многих применений, в том 20 числе для использования в процессах приготовления катодных паст и изготовления катодов литий-ионных батарей, исходные компоненты ионной жидкости могут быть нежелательны даже после разбавления и диспергирования в растворителе.

Известны решения, в которых выбирают такой состав дисперсии, при 25 котором вязкость дисперсии и/или её комплексный модуль находятся в узком диапазоне, представляющем собой компромисс между высокой вязкостью, необходимой для сохранения высокого качества дисперсии углеродных нанотрубок, и низкой вязкостью, желательной для технологичности

перекачки и переработки этой дисперсии в конечный продукт. Например, патент [EP 3333946B1; LG CHEM LTD, 17-03-2021; H01M4/62, H01M4/13, H01M10/0525, H01M4/139, H01M4/04, H01M4/02] заявляет дисперсию пучков углеродных нанотрубок в дисперсионной среде, содержащую также гидрированный бутадиен-нитрильный каучук с содержанием звеньев, полученных гидрированием сопряженного диена, от 1 до 15 масс. %, дополнительно характеризующуюся комплексным модулем упругости при частоте 1 Гц от 20 до 500 Па. Комплексный модуль упругости при частоте 1 Гц используется авторами цитируемого патента как мера вязкости жидкости:

при низкой величине комплексного модуля упругости вязкость жидкости слишком мала, при высокой величине комплексного модуля упругости вязкость жидкости слишком высока и дальнейший производственный процесс (формирования электродов) перестает быть технологичным. Как описано в цитируемом патенте, вязкость дисперсии с заявленным выше комплексным модулем упругости составляет от 2 до 20 Па·с при скорости сдвига $1/(6,3 \text{ с})$. Цитируемое изобретение не ставит задачи обеспечения высокой стабильности дисперсии, однако ограничение вязкости ниже 20 Па·с является недостаточной для того, чтобы дисперсия оставалась стабильной длительное время, что является недостатком, препятствующим эффективной организации производственного процесса, включая эффективное хранение и транспортировку дисперсии. Данное изобретение выбрано за Прототип.

Техническая задача

Таким образом, существует техническая проблема получения дисперсии одностенных и/или двустенных углеродных нанотрубок, характеризующейся высокой стабильностью при хранении и транспортировке и одновременно низкой вязкости этой дисперсии в условиях различных технологических процессов её использования, в том числе – в процессе приготовления катодной пасты и затем катода литий-ионной

батарей. Аналогичная техническая проблема существует в отношении катодной пасты, содержащей одностенные и/или двустенные углеродные нанотрубки: необходимо получить катодную пасту, характеризующуюся высокой вязкостью при хранении до использования (нанесения на токоприемник катода), высокой вязкостью после нанесения на токоприемник без растекания для обеспечения качества края слоя активного материала катода и одновременно низкой вязкостью катодной пасты в условиях технологического процесса её нанесения на токоприемник. В итоге существует проблема изготовления катода литий-ионной батареи, обладающего высоким качеством, которое проявляется в высокой удельной ёмкости и стабильности работы в последовательных циклах заряда-разряда. Известные решения, в том числе изобретение [EP 3333946B1], выбранное за прототип, не позволяют решить техническую проблему.

Раскрытие изобретения

Для решения технической проблемы необходимо, чтобы дисперсия в спокойном состоянии при хранении проявляла себя как высоковязкая жидкость, то есть чтобы вязкость дисперсии составляла более 20 Па·с при скорости сдвига равной или менее $1/6,3 \text{ с}^{-1}$, что обеспечивает возможность длительного хранения и/или транспортировки дисперсии без агломерации и/или седиментации углеродных нанотрубок, и одновременно, чтобы вязкость дисперсии в технологическом потоке была значительно ниже: менее 2 Па·с при скорости сдвига равной или более $18,6 \text{ с}^{-1}$, то есть достаточно малой для проведения технологического процесса, в котором используется данная дисперсия, в том числе — для технологического процесса приготовления катодной пасты. Здесь и далее при описании сущности изобретения и в примерах его использования под термином «вязкость» понимается динамическая вязкость при температуре 25 °С. Условия хранения и использования дисперсии могут характеризоваться другой температурой.

Важно отметить, что указанные здесь и используемые далее значения характерных скоростей сдвига при хранении и транспортировке ($< 1/6,3 \text{ с}^{-1}$) и скоростей сдвига при технологическом процессе ($> 18,6 \text{ с}^{-1}$) не являются абсолютными и условно приняты для того, чтобы обеспечить возможность количественного описания вязкостей дисперсий. Для некоторых условий транспортировки скорости сдвига могут превысить $1/6,3 \text{ с}^{-1}$, а для некоторых технологических процессов с использованием дисперсии скорости сдвига могут оказаться ниже $18,6 \text{ с}^{-1}$, что не отрицает те преимущества, которые имеет предлагаемая изобретением дисперсия.

Исследования, проведенные авторами настоящего изобретения, показали, что возможно получение дисперсий одностенных и двустенных углеродных нанотрубок и их агломератов, являющихся неидеальными псевдопластичными жидкостями и подчиняющихся известному для некоторых неидеальных жидкостей степенному закону Оствальда-де Ваале [W. Ostwald, "Ueber die rechnerische Darstellung des Strukturgebietes der Viskosität". Kolloid-Zeitschrift 47 (1929) 176–187]

$$\mu_{\text{eff}} = K \left(\frac{\partial u}{\partial y} \right)^{n-1} \quad (1)$$

В соответствии с этим законом их вязкость зависит от скорости сдвига в потоке жидкости и тем меньше, чем скорость сдвига больше. Псевдопластичные жидкости характеризуются значениями $n < 1$. Чем ниже значение показателя поведения жидкости, n , тем сильнее зависит от скорости сдвига вязкость псевдопластичной жидкости. Дальнейшие исследования показали, что значение показателя поведения жидкости можно значительно понизить, внося в состав дисперсии одностенных и/или двустенных углеродных нанотрубок гелирующий агент (гелеобразователь), в качестве которого в органических растворителях особенно значительного эффекта

удается добиться при использовании гидрированного бутадиен-нитрильного каучука (HNBR, Hydrogenated nitrile-butadiene rubber, Hydrogenated acrylonitrile-butadiene rubber). Одновременное внесение HNBR и одностенных и/или двустенных углеродных нанотрубок позволяет добиться синергетического эффекта, выражающегося в снижении показателя поведения жидкости, n , (то есть в большем отличии дисперсии от идеальной ньютоновской жидкости), относительно показателей поведения жидкости для соответствующих дисперсий углеродных нанотрубок в растворителе и раствора или суспензии HNBR в растворителе.

Синергетический эффект является следствием образования в суспензии областей геля HNBR, соединенных между собой пучками одностенных и/или двустенных углеродных нанотрубок. Полученная сеть обеспечивает очень высокую вязкость дисперсии при малых сдвиговых нагрузках, однако межмолекулярные связи между углеродными нанотрубками и молекулами HNBR настолько слабы, что увеличение сдвиговой нагрузки разрушает их и приводит к снижению вязкости.

Настоящим изобретением предлагается дисперсия, содержащая растворитель, большинство молекул которого электронейтральны, гидрированный бутадиен-нитрильный каучук и одностенные и/или двустенные углеродные нанотрубки, отличающаяся тем, что содержание одностенных и/или двустенных углеродных нанотрубок составляет от 0,2 до 2 масс. % и массовое отношение одностенных и/или двустенных углеродных нанотрубок к гидрированному бутадиен-нитрильному каучуку не меньше 0,1 и не больше 10.

Дисперсия такого состава имеет преимущество очень высокой динамической вязкости дисперсии при малых сдвиговых нагрузках и низкой динамической вязкости при сдвиговых нагрузках (например, менее $1/6,3 \text{ c}^{-1}$), характерных для технологического процесса (например, более $18,6 \text{ c}^{-1}$) за

счет синергетического влияния на вязкость одностенных и/или двустенных углеродных нанотрубок и HNBR.

Под гидрированным бутадиен-нитрильным каучуком, HNBR, понимается полимер, полученный гидрированием бутадиен-нитрильного каучука, то есть полимера, полученного сополимеризацией ацетонитрила и бутадиена. HNBR содержит ацетонитрильные звенья с формулой “-CH₂-CH(CN)-”, полибутадиеновые звенья и гидрированные полибутадиеновые звенья. Под термином «полибутадиеновые звенья» подразумеваются звенья полимерной цепи с формулой “-CH₂-CH=CH-CH₂-” (1,4-полибутадиеновые звенья) или с формулой “>CH-CH=CH₂” (1,2-полибутадиеновые звенья), под термином «гидрированных полибутадиеновых звеньев» подразумеваются звенья полимерной цепи с формулой “-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-” или “>CH-CH₂-CH₃”, соответственно, то есть насыщенные звенья, полученные гидрированием полибутадиеновых звеньев. В некоторых применениях предпочтительным является использование в качестве полностью гидрированного каучука, содержащего менее 1 масс. % остаточных полибутадиеновых звеньев, например, Therban[®] 3406 или Therban[®] 3404. В некоторых других применениях предпочтительно использовать частично гидрированный каучук с остаточным содержанием полибутадиеновых звеньев более 3 масс. %, или более 5 масс. %, или более 17 масс. %, например, Therban[®] 3496.

Предпочтительно, чтобы содержание гидрированных полибутадиеновых звеньев в HNBR составляло более 15 масс. %. Наиболее предпочтительно, чтобы содержание гидрированных полибутадиеновых звеньев в HNBR составляло более 40 масс. %.

В некоторых случаях предпочтительно, чтобы HNBR содержал более 20 масс. % ацетонитрильных звеньев. В некоторых случаях предпочтительно, чтобы вязкость гидрированного бутадиен-нитрильного каучука ML₍₁₊₄₎100 °C

составляла менее 50 ед. Муни. Для некоторых применений предпочтительно, чтобы такой низковязкий бутадиен-нитрильный каучук был полностью гидрированным, то есть содержал менее 1 масс. % остаточных полибутадиеновых звеньев, например, Therban® 3404.

5 Присутствие HNBR в дисперсии приводит к повышению коэффициента густоты потока, K , и понижению показателя поведения жидкости, n . Присутствие одностенных и/или двустенных углеродных нанотрубок и/или их агломератов в дисперсии также приводит к повышению коэффициента густоты потока, K , и понижению показателя поведения жидкости, n . Одновременное присутствие HNBR и одностенных и/или двустенных углеродных нанотрубок и/или их агломератов в дисперсии приводит к синергетическому эффекту, выражающемуся в значительном снижении показателя поведения жидкости, n (то есть в большем отличии дисперсии от идеальной ньютоновской жидкости) относительно показателей поведения жидкости для соответствующих дисперсий углеродных нанотрубок в растворителе и HNBR в растворителе.

Содержание одностенных и/или двустенных углеродных нанотрубок в дисперсии, при котором возможно достижение технического результата, составляет от 0,2 до 2 масс. %. Предпочтительное содержание одностенных и/или двустенных углеродных нанотрубок в дисперсии определяется используемым технологическим оборудованием, особенностями логистики. Предпочтительно, чтобы содержание одностенных и/или двустенных углеродных нанотрубок составляло от 0,3 до 1,4 масс. %. Для некоторых применений предпочтительно, чтобы содержание одностенных и/или двустенных углеродных нанотрубок составляло от 0,3 до 0,6 масс. %, наиболее предпочтительно для этих применений содержание от 0,35 до 0,45 масс. %. Для некоторых других применений предпочтительно, чтобы содержание одностенных и/или двустенных углеродных нанотрубок в

дисперсии составляло от 0,6 до 1,2 масс. %, наиболее предпочтительно для этих применений содержание от 0,7 до 1 масс. %

Предпочтительно, чтобы массовое отношение одностенных и/или двустенных углеродных нанотрубок к HNBR в дисперсии было не меньше 0,2 и не больше 5. Наиболее предпочтительно, чтобы массовое отношение одностенных и/или двустенных углеродных нанотрубок к HNBR в дисперсии было не меньше 0,5 и не больше 3. Однако синергетический эффект, приводящий к достижению технического результата, может быть достигнут и при массовом отношении одностенных и/или двустенных углеродных нанотрубок к HNBR в дисперсии в диапазоне от 0,1 до 0,5. Для некоторых применений наиболее предпочтительным является массовое отношение одностенных и/или двустенных углеродных нанотрубок к HNBR в дисперсии было не меньше 0,5 и не больше 5. Синергетический эффект, приводящий к достижению технического результата, может быть достигнут и при массовом отношении одностенных и/или двустенных углеродных нанотрубок к HNBR в дисперсии в диапазоне от 3 до 10.

Присутствие в составе дисперсии именно одностенных и/или двустенных углеродных нанотрубок является необходимым условием достижения технического результата. Известно, что одностенные углеродные нанотрубки отличаются малым диаметром, который у стабильных одностенных углеродных нанотрубок составляет менее 4 нм, например, 1,5 нм, и при этом большой длиной, которая может превышать 5 мкм. Таким образом у одностенных углеродных нанотрубок очень велико отношение их длины к диаметру, которое может превышать 3000. Также известно, что для двустенных углеродных нанотрубок внешний диаметр не превышает 6 нм, например он может составлять 2,8 нм, и при этом их длина также может превышать 5 мкм. Объединение одностенных и/или двустенных углеродных нанотрубок в агломераты может сопровождаться образованием агломерата с

соотношением длины к диаметру как несколько меньшим, так и большим, чем у индивидуальных нанотрубок в его составе. Предпочтительно, чтобы агрегаты одностенных и/или двустенных углеродных нанотрубок содержали пучки одностенных и/или двустенных углеродных нанотрубок с соотношением длина:диаметр более 100, более предпочтительно, чтобы соотношением длина:диаметр одностенных и/или двустенных углеродных нанотрубок было более 500, наиболее предпочтительно, чтобы соотношением длина:диаметр одностенных и/или двустенных углеродных нанотрубок было более 1000.

Способность одностенных и/или двустенных углеродных нанотрубок взаимодействовать друг с другом силами Ван дер Ваальса (π - π взаимодействие) и объединяться в агрегаты (пучки) также очень важна для достижения технического результата. Присутствие дефектов в составе одностенных и/или двустенных углеродных нанотрубок снижает эту способность. Поэтому желательно, чтобы одностенные и/или двустенные углеродные нанотрубки содержали как можно меньшее количество дефектов. Количественным показателем, характеризующим содержание дефектов в структуре одностенных и/или двустенных углеродных нанотрубок, является соотношение интенсивностей линий G и D в спектре комбинационного рассеяния света – чем больше это соотношение, тем меньше дефектов содержат углеродные нанотрубки. Предпочтительно, чтобы соотношение интенсивностей линий G и D в спектре комбинационного рассеяния света с длиной волны 532 нм составляло не менее 10, более предпочтительно, чтобы соотношение интенсивностей линий G и D в спектре комбинационного рассеяния света с длиной волны 532 нм составляло не менее 40, еще более предпочтительно, чтобы соотношение интенсивностей линий G и D в спектре комбинационного рассеяния света с длиной волны 532 нм составляло не менее 60 и наиболее предпочтительно, чтобы оно было не менее 80.

Для многих применений, в том числе для использования в приготовлении катодной пасты и дальнейшем изготовлении катода, является предпочтительным, чтобы одностенные и/или двустенные углеродные нанотрубки в составе дисперсии были агломерированы и мода распределения
5 числа агломератов углеродных нанотрубок по их гидродинамическому диаметру составляла от 100 нм до 1 мкм, наиболее предпочтительно, чтобы мода распределения числа агломератов углеродных нанотрубок по их гидродинамическому диаметру составляет от 300 нм до 800 нм. При этом распределение числа агломератов углеродных нанотрубок по их
10 гидродинамическому диаметру может характеризоваться более, чем одной модой: например, быть бимодальным или тримодальным. Распределение числа суспендированных частиц (например, пучков углеродных нанотрубок) по их размеру принято определять методом динамического рассеяния света (ДРС), который позволяет определять коэффициент диффузии
15 суспендированных частиц D_{diff} , который связан с эффективным гидродинамическим диаметром D_h по известному соотношению Стокса-Эйнштейна.

Как уже отмечено выше, способность одностенных и/или двустенных углеродных нанотрубок взаимодействовать друг с другом силами Ван-дер-
20 Ваальса (π - π взаимодействие) и объединяться в агломераты (пучки) также очень важна для достижения технического результата, но особенно это важно для обеспечения стабильности катодной пасты, для приготовления которой используют дисперсию. Предпочтительно, чтобы длина значительной части пучков превышала характерный размер активного катодного материала,
25 например превышал 10 мкм. В связи с этим необходимо отметить, что длина пучков одностенных и/или двустенных углеродных нанотрубок значительно превышает гидродинамический диаметр. Соотношение Стокса-Эйнштейна для частиц цилиндрической формы (нанотрубок и их пучков) с длиной L и

диаметром d , с учетом усреднения по всем возможным ориентациям выражается уравнением (2)

$$D_{\text{diff}} = \frac{kT}{3\pi\eta L} \left[\ln \left(\frac{L}{d} \right) + 0.32 \right] \quad (2)$$

[N.Nair, W.Kim, R.D. Braatz, M.S. Strano, “Dynamics of Surfactant-Suspended Single-Walled Carbon Nanotubes in a Centrifugal Field” Langmuir, 2008, Vol.24, pp.1790-1795 doi: 10.1021/la702516u] или, если полагать частицы вытянутыми эллипсоидами, то уравнением (3)

$$D_{\text{diff}} = \frac{kT}{3\pi\eta L \sqrt{1 - (d/L)^2}} \ln \left[\frac{1 + \sqrt{1 - (d/L)^2}}{(d/L)} \right] \quad (3)$$

[J. Gigault, I. Le Hécho, S. Dubascoux, M. Potin-Gautier, G. Lespes Single walled carbon nanotube length determination by asymmetrical-flow field-flow fractionation hyphenated to multi-angle laser-light scattering. J. Chromatogr. A, 2010, Vol. 1217, pp.7891-7897].

Две модели (2) и (3) приводят к очень близким значениям коэффициента формы, показывающего, во сколько раз длина пучка больше его эффективного гидродинамического диаметра. Учитывая, что соотношение длины к диаметру у подавляющего большинства пучков нанотрубок в суспензии находится в диапазоне от 100 до 10000, коэффициент формы лежит в узком диапазоне от 5 до 10. В связи с этим длину пучка углеродных нанотрубок, L , можно оценить с точностью до коэффициента 2 из величины эффективного гидродинамического диаметра по неравенствам (4):

$$5D_h < L < 10D_h \quad (4)$$

В связи с этим, предпочтительным является, чтобы распределение агломератов одностенных и/или двустенных углеродных нанотрубок (их

пучков) по гидродинамическому диаметру характеризовалось более, чем одной модой и/или хотя бы одна мода составляла более 2 мкм.

Присутствие агломератов одностенных и/или двустенных углеродных нанотрубок с размером более 10 мкм проявляется в еще одном свойстве дисперсии одностенных и/или двустенных углеродных нанотрубок и HNBR – быстрой сегрегации дисперсии при осциллирующей сдвиговой деформации в узком щелевом канале, размер которого сопоставим с размером агломерата. В связи с этим предпочтительно, чтобы дисперсия обладала способностью сегрегировать на растворитель с низким содержанием одностенных и/или двустенных углеродных нанотрубок и высококонцентрированный гель одностенных и/или двустенных углеродных нанотрубок и HNBR при приложении осциллирующей сдвиговой деформации с частотой 1 Гц и относительной амплитудой сдвиговой деформации (shear strain) 100 % в ячейке реометра с геометрией “плоскость – конус”, например в ячейке реометра “плоскость – конус” с углом конуса 1°.

Кроме одностенных и/или двустенных углеродные нанотрубок дисперсия в своем составе может содержать примеси других аллотропных модификаций углерода, в том числе аморфного углерода и/или графита и/или многостенных углеродных нанотрубок, не ограничиваясь приведенными примерами. Влияние этих примесей на реологию дисперсии незначительно и поэтому присутствие этих примесей не сказывается на техническом результате.

Дисперсия одностенных и/или двустенных углеродных нанотрубок и/или их агломератов может содержать примеси металлов 8-11 групп Периодической системы химических элементов или карбида металла, использованного в качестве катализатора при получении углеродных нанотрубок, например, железа или кобальта или других металлов, биметаллических частиц или их сплавов, присутствие которых обусловлено

методом получения этих углеродных нанотрубок. Для некоторых применений, в том числе для использования в приготовлении катодной пасты и дальнейшем изготовлении катода, является желательным, чтобы содержание примесей металлов 8-11 групп Периодической системы химических элементов в одностенных и/или двустенных углеродных нанотрубках и/или их агломератах составляло менее 1 масс. %. Для некоторых применений более предпочтительно, чтобы содержание примесей металлов 8-11 групп Периодической системы химических элементов в одностенных и/или двустенных углеродных нанотрубках и/или их агломератах составляло менее 0,1 масс. %. Для других применений, напротив, нет причин столь жестко ограничивать содержание примесей металлов 8-11 групп Периодической системы химических элементов и их содержание в одностенных и/или двустенных углеродных нанотрубках и/или их агломератах может составлять до 15 масс. %.

Для максимального проявления синергетического эффекта достижения минимальных значений показателя поведения жидкости, n , оказалось предпочтительно, чтобы поверхность одностенных и/или двустенных углеродных нанотрубок содержала функциональные группы. Для некоторых применений предпочтительно, чтобы одностенные и/или двустенные углеродные нанотрубки содержали на поверхности карбонильные и/или гидроксильные и/или карбоксильные группы. Для других применений, предпочтительно, чтобы углеродные нанотрубки содержали на поверхности хлор-содержащие группы, не ограничиваясь приведенными примерами. В этом случае взаимодействие между углеродными нанотрубками и ацетонитрильными звеньями молекул каучука оказывается сильнее, а синергетическое влияние HNBR и нанотрубок на понижение показателя поведения жидкости наиболее выражено. Функциональные группы могут быть получены на поверхности углеродных нанотрубок различными

известными из современного уровня техники методами. Например, карбоксильные функциональные группы могут быть получены на поверхности углеродных нанотрубок термообработкой в растворе азотной кислоты, а хлор-содержащие функциональные группы – одним из способов, описанных в изобретении [RU2717516C2; MCD TECH, 23-03-2020; МПК: C01B32/174, B82B3/00, B82B1/00], не ограничиваясь приведенными примерами. Способы функционализации углеродных нанотрубок не являются предметом настоящего изобретения. Предпочтительно, чтобы содержание функциональных групп на поверхности одностенных и/или двустенных углеродных нанотрубок было не менее 0,1 масс. %. Для некоторых применений предпочтительно, чтобы одностенные и/или двустенные углеродные нанотрубки содержали на поверхности не менее 0,1 масс. % карбонильных и/или гидроксильных и/или карбоксильных групп. Наиболее предпочтительно, чтобы содержание хлора на поверхности одностенных и/или двустенных углеродных нанотрубок было не менее 0,1 масс. %. Однако технический результат может быть достигнут и при использовании одностенных и/или двустенных углеродных нанотрубок, не содержащих на поверхности функциональных групп, например, специально прогретых в инертной атмосфере для удаления возможно присутствовавших на поверхности функциональных групп.

Выбор растворителя определяется требованиями к последующему процессу использования дисперсии. Например, в качестве растворителя в дисперсии выступает органический растворитель, например N-метил-2-пирролидон, этиленкарбонат, тетрагидрофуран, диметилсульфоксид, диметилацетамид или их смесь или другие, не ограничиваясь приведенными примерами, или растворы двух или более растворителей, а также растворы органических растворителей в воде. При этом с точки зрения безопасности производства и эксплуатации дисперсии является предпочтительным, чтобы

температура вспышки растворителя составляла не менее 70 °С. Для некоторых применений предпочтительно, чтобы температура вспышки органического растворителя составляла не менее 80 °С, например N-метил-2-пирролидон (температура вспышки 89 °С) или диметилацетамид (температура вспышки 87 °С) или другие растворители, не ограничиваясь приведенными примерами.

Дисперсии, содержащие растворитель, HNBR и одностенные и/или двустенные углеродные нанотрубки, являются псевдопластичными и за счет синергетического взаимодействия одностенных и/или двустенных углеродных нанотрубок и HNBR в составе дисперсии, они характеризуются очень сильной зависимостью вязкости дисперсии от скорости сдвига в потоке. Это позволяет решить техническую проблему для большей части применений, в которой необходимо обеспечить с одной стороны высокую вязкость невозмущенной дисперсии (при её хранении и/или транспортировке) и, с другой стороны, требуемую вязкость в конкретных условиях использования дисперсии – при течении дисперсии по трубе или при распылении дисперсии через форсунку или в других вариантах использования, характеризующихся заданной скоростью сдвига в потоке. Для решения проблемы предпочтительно, чтобы значение показателя поведения жидкости, n , было достаточно мало: не более 0,37, а коэффициент густоты потока, K , составлял не менее 3,2 Па·с ^{n} . Более предпочтительно, чтобы значение показателя поведения жидкости, n , было не более 0,30, наиболее предпочтительно, чтобы значение показателя поведения жидкости, n , было не более 0,2.

Под показателем поведения жидкости, n , и коэффициентом густоты потока K понимаются параметры зависимости динамической вязкости дисперсии, μ_{eff} , от скорости сдвига, γ , описываемые уравнением Оствальда-де Ваале (1). Важно отметить, что зависимость вязкости дисперсии от скорости

сдвига необязательно должна в точности следовать степенному закону Оствальда-де Ваале. В случае, если поведение вязкости дисперсии от скорости сдвига отличается от степенного закона, за показатель поведения жидкости, n , и коэффициент густоты потока, K , принимаются параметры, соответствующие наилучшей линейной аппроксимации на графике зависимости логарифма вязкости от логарифма скорости сдвига, проведенной, например, по критерию наименьших квадратов.

Предпочтительно, чтобы показатель поведения жидкости, n , и коэффициент густоты потока, K удовлетворяли условию $n < 1,25 \cdot \lg(K/(\text{Па} \cdot \text{с}^n)) - 0,628$. В этом случае вязкость дисперсии в спокойном состоянии при хранении остается высокой, более 20 Па·с при скорости сдвига равной или менее $1/6,3 \text{ с}^{-1}$, что обеспечивает возможность длительного хранения и/или транспортировки дисперсии без агломерации и/или седиментации углеродных нанотрубок и их агломератов.

Предпочтительно, чтобы показатель поведения жидкости, n , и коэффициент густоты потока, K , удовлетворяли условию $n < 1,24 - 0,787 \cdot \lg(K/(\text{Па} \cdot \text{с}^n))$. В этом случае вязкость дисперсии в потоке оказывается ниже 2 Па·с при скорости сдвига равной или более $18,6 \text{ с}^{-1}$ и, следовательно, достаточно малой для проведения технологического процесса, в котором используется данная дисперсия, в том числе для приготовления катодной пасты.

Еще одним подходом описания вязких свойств жидкости является измерение комплексного модуля упругости G^* при осциллирующей сдвиговой деформации и его действительной компоненты – модуля накопления, G' , и мнимой компоненты – модуля потерь, G'' . Эти величины принято измерять в термостатированных при температуре $20 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ ячейках с геометрией «плоскость-плоскость» или, предпочтительно, в ячейках с геометрией «плоскость-конус», так как последние обеспечивают одинаковую

скорость сдвига по всему объему ячейки. Для конуса с углом 1° осцилляция конуса относительно плоскости на 1° с частотой 1 Гц означает амплитуду сдвиговой деформации 100 % и скорость сдвига 1 с^{-1} . Как уже отмечалось выше, для достижения технического результата, необходимым является чтобы при стационарных скоростях сдвига меньших 1 с^{-1} , например при $(1/6,3) \text{ с}^{-1}$, дисперсия проявляла себя как неидеальная псевдопластичная вязкоупругая жидкость с динамической вязкостью более 20 Па·с. Такие значения скорости сдвига соответствуют амплитуде сдвиговой деформации менее 16 % при частоте колебаний 1 Гц. К сожалению, для дисперсий, содержащих углеродные нанотрубки, невозможно установить непосредственное соответствие между динамической вязкостью в условиях стационарного потока и компонентами комплексного модуля, определяемых в осциллирующей системе. Однако очевидно, что больший модуль потерь, G'' , означает большую вязкость, а для того, чтобы дисперсию можно было охарактеризовать как вязкоупругую жидкость фазовый угол $\delta = \arctan(G''/G')$ должен быть больше 15° , предпочтительно - более 18° . В связи с этим предпочтительным является, чтобы дисперсия характеризовалась модулем потерь более 27 Па при приложении осциллирующей сдвиговой деформации с частотой 1 Гц и относительной амплитудой сдвиговой деформации в диапазоне от 5 до 10 % в ячейке реометра с геометрией “конус-плоскость” и фазовым углом более 18° при приложении осциллирующей сдвиговой деформации с частотой 1 Гц и относительной амплитудой сдвиговой деформации в диапазоне от 5 до 10 % в ячейке реометра с геометрией “конус-плоскость”.

Настоящим изобретением предлагается способ приготовления дисперсии, содержащей растворитель, большинство молекул которого электронейтральны, от 0,2 до 2 масс. % одностенных и/или двустенных углеродных нанотрубок и гидрированный бутадиен-нитрильный каучук с

массовым отношением одностенных и/или двустенных углеродных нанотрубок к гидрированному бутадиен-нитрильному каучуку не меньше 0,1 и не больше 10, отличающийся тем, что он включает в себя последовательность чередующихся между собой не менее трех стадий диспергирования (Д) и не менее двух стадий покоя (П), где любая из стадий диспергирования (Д) представляет собой либо стадию механической обработки дисперсии при скорости сдвига не менее 10000 с^{-1} при удельной вложенной энергии не менее $10\text{ Вт}\cdot\text{ч}/\text{кг}$ или стадию ультразвуковой обработки при частоте не менее 20 кГц при удельной вложенной энергии не менее $1\text{ Вт}\cdot\text{ч}/\text{кг}$, а стадия покоя (П) представляет собой выдерживание дисперсии между двумя последовательными стадиями диспергирования (Д) в условиях со скоростью сдвига менее 10 с^{-1} в течение не менее 1 минуты.

Предлагаемый способ приготовления дисперсии позволяет с одной стороны диспергировать одностенные углеродные нанотрубки за счет высоких скоростей сдвига на стадиях (Д), а с другой стороны сформировать сегрегированную структуру двухкомпонентного геля (self-sorting), содержащего области геля, содержащего преимущественно HNBR и растворитель, которые связаны в единую сеть одностенными и/или двустенными углеродными нанотрубками, во время стадий покоя (П). Необходимо отметить, что такой способ приготовления позволяет достичь лучшего диспергирования и распределения одностенных и/или двустенных углеродных нанотрубок. В связи с тем, что получаемая дисперсия является псевдопластичной в ходе механической или ультразвуковой обработки дисперсии, возможно образование локальных зон с низкой вязкостью в областях с высокой скоростью сдвига и локальных зон с высокой вязкостью в областях с низкой скоростью сдвига и низкой интенсивностью или практически отсутствием массопереноса между этими зонами. В связи с этим в предлагаемом способе для достижения технического результата

необходимо более чем двукратное повторение стадий механической или ультразвуковой обработки, а между периодически повторяющимися стадиями механической или ультразвуковой обработки дисперсия находилась в покое, либо в условиях относительно низких скоростей сдвига
5 менее 10 c^{-1} в течение интервала времени не менее 1 минуты.

Механическую обработку можно осуществлять при использовании различных аппаратов для диспергирования или смешения, обеспечивающих требуемую скорость сдвига в потоке дисперсии, включая, например, диспергаторы и гомогенизаторы типа ротор-статор (диссоolverы),
10 коллоидные мельницы, бисерные мельницы, планетарные мельницы, гомогенизаторы высокого давления (high-pressure homogenizer, HPH), роторно-пульсационные аппараты (РПА). В некоторых применениях оказывается достаточно и предпочтительно, чтобы механическую активацию проводили с использованием дискового диссоolverа, то есть мешалки
15 вертикального типа с дисковым импеллером, предпочтительно – с зубчатым дисковым импеллером (фрезой). В случае использования бисерной мельницы или гомогенизаторов высокого давления, предусматривающих прохождения потока дисперсии через зону с очень высокой скоростью сдвига, осуществление стадии диспергирования (Д) подразумевает прокачку всего
20 объема дисперсии через мельницу или гомогенизатор. При этом стадия покоя (П) подразумевает нахождение диспергируемой смеси, содержащей растворитель, HNBR и одностенные и/или двустенные углеродные нанотрубки, между циклами диспергирования в ёмкости, где она подвергается лишь медленному перемешиванию со скоростью сдвига менее
25 10 c^{-1} .

Выбор оборудования для осуществления механической или ультразвуковой обработки, удельная мощность, длительность обработки на каждой стадии, определяется имеющимся в наличии оборудованием,

составом дисперсии: выбранным растворителем, концентрацией углеродных нанотрубок, концентрацией и маркой выбранного HNBR, присутствием других наполнителей и добавок. В связи с этим для некоторых составов дисперсий некоторые варианты оборудования могут быть неприменимы.

5 В некоторых случаях предпочтительно, чтобы способ включал в себя последовательность чередующихся между собой не менее пяти стадий диспергирования (Д) и не менее четырех стадий покоя (П), где любая из стадий диспергирования (Д) представляет собой либо стадию механической обработки дисперсии при скорости сдвига не менее 10000 с^{-1} при удельной
10 вложенной энергии не менее $10\text{ Вт}\cdot\text{ч}/\text{кг}$ или стадию ультразвуковой обработки при частоте не менее 20 кГц при удельной вложенной энергии не менее $1\text{ Вт}\cdot\text{ч}/\text{кг}$, а стадия покоя (П) представляет собой выдерживание дисперсии между двумя последовательными стадиями диспергирования (Д) в условиях со скоростью сдвига менее 10 с^{-1} в течение не менее 1 минуты. В
15 других применениях предпочтительно, чтобы способ включал в себя последовательность чередующихся между собой не менее 10 стадий диспергирования (Д) и не менее 9 стадий покоя (П). В других применениях предпочтительно, чтобы способ включал в себя последовательность чередующихся между собой не менее 30 стадий диспергирования (Д) и не
20 менее 29 стадий покоя (П).

В некоторых применениях последовательность чередующихся не менее трех стадий (Д) и не менее двух стадий (П) реализуется путем циркуляции дисперсии между одним или несколькими аппаратами, в которых осуществляются стадии механической обработки или ультразвуковой
25 обработки, и емкостью, в которой дисперсия выдерживается при медленном перемешивании при скоростях сдвига менее 10 с^{-1} . При этом предпочтительно, чтобы кратность такой циркуляции дисперсии за время приготовления дисперсии составляла не менее 5. В некоторых вариантах

реализации способа кратность циркуляции дисперсии за время приготовления может составлять не менее 10. В других применениях предпочтительно, чтобы кратность циркуляции дисперсии за время приготовления составляла не менее 30. Предпочтительное количество циклов циркуляции определяется составом дисперсии, типом используемого диспергирующего оборудования, удельной вложенной мощностью на стадии диспергирования.

Для некоторых применений предпочтительно, способ приготовления включал в себя циркуляцию дисперсии между роторно-пульсационным аппаратом при скорости сдвига не менее 10000 с^{-1} с удельной вложенной энергией не менее $10\text{ Вт}\cdot\text{ч}/\text{кг}$, аппаратом ультразвуковой обработки с погруженным в неё соноотродом (УЗ-зондом, УЗ-активатором) с частотой не менее 20 кГц с удельной вложенной энергией не менее $1\text{ Вт}\cdot\text{ч}/\text{кг}$, со скоростью циркуляции от 100 до $10000\text{ кг}/\text{час}$ и емкостью, в которой дисперсия выдерживается при медленном перемешивании при скоростях сдвига менее 10 с^{-1} и времени пребывания в ёмкости не менее 1 мин. Под временем пребывания подразумевается отношение объема ёмкости к скорости циркуляции, то есть среднее время нахождения дисперсии в ёмкости в приближении аппарата идеального смешения (residence time). Для некоторых применений предпочтительно, чтобы скорость сдвига между ротором и статором роторно-пульсационного аппарата составляла не менее 20000 с^{-1} , наиболее предпочтительно, чтобы она составляла не менее 50000 с^{-1} . Для некоторых применений предпочтительно, чтобы удельная вложенная энергия при прохождении дисперсией роторно-пульсационного аппарата составляла не более $30\text{ Вт}\cdot\text{ч}/\text{кг}$, однако технический результат может быть достигнут и при удельной вложенной энергии при прохождении дисперсией роторно-пульсационного аппарата от 10 до $30\text{ Вт}\cdot\text{ч}/\text{кг}$ дисперсии. Предпочтительно также, чтобы ультразвуковую обработку проводили с

частотой не менее 40 кГц, а вложенная удельная энергия составляла более 2 Вт·ч/кг, однако технический результат может быть достигнут и при частоте от 20 до 40 кГц и при вложенной удельной энергии от 1 до 2 Вт·ч/кг, для этого потребуется большее количество циклов.

5 Для некоторых применений предпочтительно, чтобы способ приготовления включал в себя циркуляцию дисперсии со скоростью циркуляции от 100 до 10000 кг/час между диспергатором высокого давления (HPH, high pressure homogenizer) при скорости сдвига не менее 10000 с^{-1} с удельной вложенной энергией не менее 10 Вт·ч/кг и ёмкостью, в которой
10 дисперсия выдерживается при медленном перемешивании при скоростях сдвига менее 10 с^{-1} со средним временем нахождения в ёмкости не менее 1 мин. Давление перед клапаном диспергатора может составлять более 30 МПа, например, более 60 МПа, и определяется конструкцией диспергатора. Диаметр сопла также определяется конструкцией диспергатора, которая не
15 является предметом настоящего изобретения, и может составлять менее 2 мм, например 700 мкм. Для некоторых применений предпочтительно, чтобы скорость сдвига при в диспергаторе составляла более 70000 с^{-1} , наиболее предпочтительно, чтобы она составляла более 500000 с^{-1} . Для некоторых применений предпочтительно, вложенная чтобы удельная энергия на каждой
20 стадии диспергирования составляла более 20 Вт·ч/кг, наиболее предпочтительно, чтобы удельная вложенная энергия на каждой стадии диспергирования – более 30 Вт·ч/кг. Однако технический результат может быть достигнут и при вложенной удельная энергия на каждой стадии диспергирования от 10 до 20 Вт·ч/кг дисперсии, для этого потребуется
25 большее количество циклов.

Настоящим изобретением предлагается способ приготовления катодной пасты (cathode paste, cathode slurry), содержащей активный материал, растворитель, гидрированный бутадиен-нитрильный каучук и не

менее 0,005 масс. % одностенных и/или двустенных углеродных нанотрубок, отличающийся тем, что он включает стадии (1) смешения литий-содержащего активного компонента и дисперсии, описанной выше, то есть содержащей растворитель, большинство молекул которого электронейтральны, гидрированный бутадиен-нитрильный каучук и одностенные и/или двустенные углеродные нанотрубки при содержании одностенных и/или двустенных углеродных нанотрубок в дисперсии от 0,2 до 2 масс. % и массовом отношении одностенных и/или двустенных углеродных нанотрубок к гидрированному бутадиен-нитрильному каучуку в составе дисперсии не меньше 0,1 и не больше 10 и (2) перемешивания полученной смеси до однородной пасты.

Настоящим изобретением предлагается катодная паста, содержащая активный материал, растворитель, гидрированный бутадиен-нитрильный каучук и одностенные и/или двустенные углеродные нанотрубки, отличающаяся тем, что она содержит не менее 0,005 масс. % одностенных и/или двустенных углеродных нанотрубок и приготовлена описанным выше способом. Предпочтительно, чтобы катодная паста содержала не менее 0,01 масс. % одностенных и/или двустенных углеродных нанотрубок.

На стадии (2) перемешивание полученной на стадии (1) смеси до образования однородной суспензии может быть осуществлено любым известным методом смешения и оборудованием для смешения, например, с применением мешалок вертикального типа (также известных как диссоolverы), планетарных смесителей, смесителей типа «ротор-статор», двухшнековых смесителей, не ограничиваясь приведенными примерами. В некоторых применениях предпочтительно, чтобы перемешивание проводили с использованием дискового диссоolverа, то есть мешалки вертикального типа с дисковым импеллером, предпочтительно – с зубчатым дисковым импеллером (фрезой). Наиболее предпочтительно использовать на стадии (2)

планетарные смесители. Необходимо отметить, что выбор метода смешения на стадии (2) и выбор оборудования для осуществления этой стадии не является предметом данного изобретения.

Под активным материалом катодной пасты подразумевается любой
5 подходящий в качестве активного катодного материала литий-содержащий материал, то есть материал, обладающий следующим набором свойств (согласно обзору [M.S.Wittingham, Lithium Batteries and Cathode Materials, Chem.Rev. 2004, Vol. 104, pp. 4271-4301]): (1) содержит легко
восстановимый/окисляемый ион, например катион переходного металла; (2)
10 способен вступать в обратимое взаимодействие с литием, которое не приводит к кардинальному изменению его структуры; (3) реакция взаимодействия материала с литием имеет высокую свободную энергию (потенциал Гельмгольца) реакции; (4) реакция взаимодействия материала с
литием протекает с высокой скоростью. Например, активным материалом
15 катодной пасты может выступать один из ряда: LiTiS_2 , LiVSe_2 , LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiFePO_4 (называемый также LFP), $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ (где x, y, z – положительные числа, меньшие 1, такие что $x+y+z=1$, называемый также NMC, например, NMC 811 для $\text{LiNi}_{0,8}\text{Mn}_{0,1}\text{Co}_{0,1}\text{O}_2$), или другой, не
ограничиваясь приведенными примерами, или смесь нескольких таких
20 материалов.

Одновременное присутствие в катодной пасте одностенных и/или
двустенных углеродных нанотрубок и HNBR за счет синергетического
эффекта, аналогичного описанному выше для дисперсии, приводит к
значительному отличию реологических свойств пасты от идеальной
25 (Ньютоновской) жидкости, выражающемся в том, что значение показателя
поведения жидкости, n , для катодной пасты мало. Предпочтительно, чтобы
оно составляло не более 0,3 при коэффициенте густоты потока, K , не менее
10 Па·с/п, что означает, что катодная паста одновременно обладает с одной

стороны весьма низкой вязкостью, например, не более 1 Па·с при скоростях сдвига 100 с^{-1} или больших, характерных для последующего процесса нанесения катодной пасты на токопроводящую пластину электрода, и с другой стороны высокой вязкостью, например, не менее 10 Па·с при скорости сдвига 1 с^{-1} . Такое сочетание свойств катодной пасты является предпочтительным и позволяет решить техническую проблему обеспечения высокой вязкости при хранении до использования (нанесения на токоприемник катода), высокой вязкости после нанесения на токоприемник без растекания для обеспечения качества края слоя активного материала катода и одновременно низкой вязкости катодной пасты в условиях технологического процесса её нанесения на токоприемник.

Катодная паста может содержать один или несколько органических растворителей или водный раствор органических растворителей. Среди органических растворителей наиболее предпочтительно использование N-метил-2-пирролидона, но также могут быть использованы другие растворители, например, этиленкарбонат, тетрагидрофуран, диметилсульфоксид, диметилацетамид или другие, не ограничиваясь приведенными примерами. Очевидно, что катодная паста должна содержать растворитель или растворители, входящие в состав дисперсии, описанной выше, то есть содержащей растворитель, большинство молекул которого электронейтральны, HNBR и одностенные и/или двустенные углеродные нанотрубки, использованной при приготовлении катодной пасты. Однако катодная паста дополнительно может содержать другой растворитель, если это даёт какие-либо преимущества с точки зрения осуществления технологического процесса. Дополнительный растворитель, тот же по своей химической природе, что и в составе дисперсии, или отличающийся, может быть добавлен на стадии смешения (1) литий-содержащего активного катодного материала и дисперсии, содержащей одностенные и/или

двустенные углеродные нанотрубки и HNBR, или может быть добавлен в дополнительной стадии смешения, предшествующей стадии смешения (1), или может быть добавлен в отдельной стадии смешения, после стадии смешения (1) и до стадии (2).

5 В катодную пасту могут быть дополнительно внесены связующие, обеспечивающие требуемую пластичность и прочность катодного материала после высушивания. Эти добавки, представляющие собой чаще всего высокомолекулярные (полимерные) материалы, могут быть внесены в виде растворов или в виде суспензий, например в виде водных суспензий, в виде
10 суспензий на основе N-метил-2-пирролидона или на основе другого растворителя, выбор которого определяется особенностями используемого технологического процесса. В качестве таких добавок можно использовать, например, суспензии фторопластов, латексы различных каучуков, полиакриловой кислоты или её солей, например Na или Li соль. В катодную
15 пасту в качестве связующего может быть дополнительно добавлен гидрированный бутадиен-нитрильный каучук, той же марки, что в дисперсии или другой марки. Связующие могут быть добавлены на стадии смешения (1) литий-содержащего активного катодного материала и дисперсии, содержащей одностенные и/или двустенные углеродные нанотрубки и
20 HNBR, или могут быть добавлены в дополнительной стадии смешения, предшествующей стадии смешения (1), или могут быть добавлены в отдельной стадии смешения, после стадии смешения (1) и до стадии (2).

Для достижения технического результата важно, чтобы дисперсия, использованная для приготовления пасты на стадии (1) содержала
25 одновременно HNBR и одностенные и/или двустенные углеродные нанотрубки, то есть недостаточно, чтобы дисперсия, использованная для приготовления пасты содержала одностенные и/или двустенные углеродные

нанотрубки, а HNBR был внесен в неё уже в ходе приготовления катодной пасты.

Обобщая написанное выше, для некоторых применений является предпочтительным, чтобы процесс приготовления катодной пасты включал одну или несколько дополнительных стадий смешения с растворителем и/или одной или несколькими связующими и/или электропроводящими добавками, осуществляемыми до осуществления стадии (2). Для некоторых применений является предпочтительным, чтобы на стадии смешения (1) в смесь также вносили растворитель и/или одну или несколько связующих и/или электропроводящих добавок.

Предпочтительным является, чтобы массовое отношение одностенных и/или двустенных углеродных нанотрубок к HNBR в катодной пасте было не меньше 0,05 и не больше 10. Для некоторых применений предпочтительно, чтобы массовое отношение одностенных и/или двустенных углеродных нанотрубок к HNBR в катодной пасте было не меньше 0,1 и не больше 5. Наиболее предпочтительно, чтобы массовое отношение одностенных и/или двустенных углеродных нанотрубок к HNBR в катодной пасте было не меньше 0,33 и не больше 3. Однако синергетический эффект, приводящий к достижению технического результата может быть достигнут и при массовом отношении одностенных и/или двустенных углеродных нанотрубок к HNBR в катодной пасте в диапазоне от 0,03 до 0,33. Для некоторых применений наиболее предпочтительным является массовое отношение одностенных и/или двустенных углеродных нанотрубок к HNBR в катодной пасте не меньше 0,5 и не больше 2. Синергетический эффект, приводящий к достижению технического результата может быть достигнут и при массовом отношении одностенных и/или двустенных углеродных нанотрубок к HNBR в катодной пасте в диапазоне от 2 до 10.

В некоторых применениях предпочтительно, чтобы катодная паста дополнительно содержала не менее 0,01 масс. % электропроводящих добавок, отличных от одностенных и/или двустенных углеродных нанотрубки, например, графит, технический углерод, ацетиленовую сажу, углеродные волокна различной морфологии, толщины и длины, например, многостенные углеродные нанотрубки, или металлические частицы, не ограничиваясь приведенными примерами, например, присутствие таких добавок может давать дополнительное преимущество снижения внутреннего сопротивления катода.

Катодная паста может содержать частицы металлов 8-11 групп Периодической системы химических элементов, являющиеся примесями в одностенных и/или двустенных углеродных нанотрубках, обусловленными процессом производства углеродных нанотрубок. Присутствие этих электропроводящих добавок, в том числе металлических частиц, не сказывается на достижении технического результата. Необходимо отметить, однако, что для большинства применений присутствие металлических частиц является нежелательным и что для большинства применений предпочтительно, чтобы содержание примесей металлов 8-11 групп в составе катодной пасты составляло менее 1 масс. % от содержания одностенных и двустенных углеродных нанотрубок. Для некоторых применений предпочтительно, чтобы содержание примесей металлов 8-11 групп в составе катодной пасты составляло менее 0,1 масс. % от содержания одностенных и двустенных углеродных нанотрубок.

Настоящим изобретением предлагается способ изготовления катода литий-ионной батареи, отличающийся тем, что он включает в себя последовательность стадий приготовления описанной выше катодной пасты: (1) смешения литий-содержащего активного компонента и описанной выше дисперсии, то есть содержащей растворитель, большинство молекул

которого электронейтральны, гидрированный бутадиен-нитрильный каучук и одностенные и/или двустенные углеродные нанотрубки, причем содержание одностенных и/или двустенных углеродных нанотрубок в дисперсии составляет от 0,2 до 2 масс. % и массовое отношение одностенных и/или двустенных углеродных нанотрубок к гидрированному бутадиен-нитрильному каучуку в дисперсии не меньше 0,1 и не больше 10 и (2) перемешивания полученной смеси до однородной пасты, а также стадии (3) нанесения полученной пасты на токоприемник, (4) высушивание нанесенной пасты до формирования катода и (5) уплотнение катода до требуемой плотности. Способ изготовления катода может включать в себя дополнительные стадии внесения связующего и/или дополнительного растворителя, того же по своей химической природе, что и в составе дисперсии, или отличающегося, которые могут быть добавлены на стадии смешения (1) литий-содержащего активного катодного материала и дисперсии, содержащей одностенные и/или двустенные углеродные нанотрубки и HNBR, или могут быть добавлены в отдельной стадии смешения, предшествующей стадии смешения (1), или могут быть добавлены в отдельной стадии смешения после стадии смешения (1) до стадии (2).

Настоящим изобретением предлагается катод литий-ионной батареи, отличающийся тем, что он изготовлен способом, включающим последовательность стадий приготовления описанной выше катодной пасты: (1) смешения литий-содержащего активного компонента и описанной выше дисперсии, то есть содержащей растворитель, большинство молекул которого электронейтральны, гидрированный бутадиен-нитрильный каучук и одностенные и/или двустенные углеродные нанотрубки, причем содержание одностенных и/или двустенных углеродных нанотрубок в дисперсии составляет от 0,2 до 2 масс. % и массовое отношение одностенных и/или двустенных углеродных нанотрубок к гидрированному бутадиен-

нитрильному каучуку не меньше 0,1 и не больше 10 и (2) перемешивания полученной смеси до однородной пасты, а также стадии (3) нанесения полученной пасты на токоприемник, (4) высушивание нанесенной пасты до формирования катода и (5) уплотнение катода до требуемой плотности.

5 Благодаря одновременному присутствию в катодной пасте HNBR и одностенных и/или двустенных углеродных нанотрубок, оказывающих влияние на зависимость вязкости от скорости сдвига и обеспечивающих одновременно стабильность катодной пасты и умеренную вязкость в условиях её нанесения на токоприемник, литий-ионная батарея с
10 предлагаемым изобретением катодом обладает высокой стабильностью работы в последовательных циклах заряда-разряда. Например, ёмкость батареи после 400 циклов заряда и разряда с силой тока 1 С может составлять более 80 % от исходной ёмкости батареи, в некоторых применениях – более 90 %, а в некоторых применениях – более 95 %. Достигаемая стабильность
15 работы батареи зависит от используемого в катоде батареи активного материала, а также от используемого в батарее анода.

Изобретение иллюстрируют нижеследующие Примеры и Фигуры, приведенные только в целях иллюстрации и не ограничивающие возможные применения изобретения. Для удобства основная информация по
20 приведенным Примерам сведены также в Таблицу, содержащую данные о составах и свойствах дисперсий.

Краткое описание чертежей

Fig.1. Микрографии просвечивающей электронной микроскопии одностенных углеродных нанотрубок Tuball™, входящих в состав дисперсий
25 по Примерам 1 и 4, а также Примеру сравнения 9.

Fig.2. Данные динамического рассеяния света о распределении объемной доли частиц (нанотрубок и их пучков), %, по гидродинамическому

диаметру, D_h , мкм, в дисперсиях по Примеру 1 (круги), Примеру 2 (треугольники) и по Примеру 5 (квадраты).

Fig.3. Зависимости динамической вязкости, Па·с, дисперсии по Примеру 1 (круги), Примеру 2 (квадраты), Примеру 3 (ромбы), Примеру сравнения 8 (темные треугольники) и раствора по Примеру сравнения 9 (светлые треугольники, эти значения умножены на 100 удобства представления) от скорости сдвига, s^{-1} .

Fig.4. Зависимость динамической вязкости, Па·с, катодной пасты по Примеру 1 (круги), по Примеру 2 (квадраты), по Примеру 3 (ромбы) и по Примеру сравнения 8 (темные треугольники) от скорости сдвига, s^{-1} .

Fig.5. Фотографии нанесенного слоя пасты на токоприемнике по Примеру 1 (слева) и по Примеру сравнения 9 (справа).

Fig.6. Зависимость ёмкости, отнесенной к начальной ёмкости, %, от числа циклов заряда-разряда (ток заряда 1С, ток разряда 1С), для литий-ионной батареи с катодом по Примеру 1.

Fig.7. Зависимость ёмкости, отнесенной к начальной ёмкости, %, от числа циклов заряда-разряда (ток заряда 1С, ток разряда 1С), для литий-ионной батарей с катодами по Примерам 2 и 3.

Fig.8. Микрографии просвечивающей электронной микроскопии одностенных и двустенных углеродных нанотрубок, входящих в состав дисперсий по Примеру 3.

Fig.9. Зависимость ёмкости, отнесенной к начальной ёмкости, %, от числа циклов заряда-разряда (ток заряда 0,5 С, ток разряда 1С), для литий-ионной батареи с катодом по Примеру 4.

Fig.10. Сегрегация дисперсии после приложения к дисперсии по Примеру 5 осциллирующей с частотой 1 Гц сдвиговой деформации с

амплитудой 100 % в ячейке реометра геометрии «конус-плоскость»: слева – измерительная плоскость, справа – измерительный конус, угол конуса 1° .

Таблица. Сводные данные о составах и свойствах дисперсий по Примерам 1-9.

Номер прим.	Содерж. УНТ, масс. %	Содерж. HNBR, масс. %	Масс. отн. УНТ: HNBR	Растворитель	Отно ш. G/D	Модифиц. группы, примеси в УНТ масс. %	D _{hm} , нм	K, Па·с ⁿ	n	Вязкость при (1/6,3)с ⁻¹ Па·с	Вязкость при 18,6 с ⁻¹ , Па·с
1	0,4	0,8	0,5	NMP	80	Cl: 0,24 Fe: 0,46	380	22,5	0,15	105	1,9
2	0,4	0,6	0,67	NMP	56	Fe: 0,4	500	15,3	0,22	67	1,6
3	0,4	0,6	0,67	NMP	34	-	н/д	7,3	0,13	36	0,52
4	0,9	0,3	3	DMSO	80	Cl: 0,24 Fe: 0,46	520	21	0,16	99	1,8
5	0,4	0,4	1	DMAA	24	COOH: 0,62 Fe: 0,006	280	14,5	0,26	57	1,7
6	0,2	2	0,1	этилен-карбонат	63	Cl: 0,15 Fe: 0,68	380	3,4	0,03	20,3	0,2
7	2	0,2	10	DMSO + NMP	46	Fe: 14,2	560	12	0,37	38	1,9
8 (ср)	1,2	0	-	NMP	80	Cl: 0,24 Fe: 0,46	н/д	6,6	0,63	13,1	2,2
9 (ср)	0	1,2	0	NMP	-	-	-	0,0061	0,89	0,0075	0,0044

Лучший вариант осуществления изобретения

Пример 1.

Дисперсия содержит 0,8 масс. % частично гидрированного бутадиен-нитрильного каучука марки Therban® 3496 с вязкостью $ML_{(1+4)} 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 55 ед.

5 Муни с содержанием ни трильных звеньев 34 масс. %, с остаточным содержанием полибутадиеновых звеньев 18 масс. % и содержанием звеньев, полученных гидрированием сопряженных диеновых звеньев, 48 масс. %. Дисперсия также содержит 0,4 масс. % одностенных углеродных нанотрубок и их агломератов. В качестве растворителя использован N-метил-2-

10 пироллидон (NMP). Одностенные углеродные нанотрубки, использованные для приготовления дисперсии – ОУНТ Tuball™. Диаметр ОУНТ распределен в диапазоне от 1,2 до 2,1 нм и средний диаметр составляет 1,54 нм (определение диаметра проводили методами ПЭМ сухого остатка суспензии, а также по положениям полос поглощения S_{1-1} в спектре оптического

15 поглощения суспензии). Спектроскопия комбинационного рассеяния света с длиной волны 532 нм показывает присутствие сильной полосы G при $\text{ca. } 1580\text{ см}^{-1}$, характерной для одностенных углеродных нанотрубок, и полосы D при $\text{ca. } 1330\text{ см}^{-1}$, характерной для других аллотропных форм углерода и дефектов одностенных углеродных нанотрубок. Соотношение интенсивности

20 полос G/D составляет 80,5. Удельная площадь поверхности, определенная из изотерм адсорбции азота составляет $1220\text{ м}^2/\text{г}$. Микрографии просвечивающей электронной микроскопии использованных ОУНТ приведены на Fig.1. ОУНТ, использованные для приготовления дисперсии, дополнительно модифицировали хлором методом, описанным в изобретении

25 [RU2717516C2; MCD TECH, 23-03-2020; МПК: C01B32/174, B82B3/00, B82B1/00]. По данным энергодисперсионной спектроскопии содержание хлора в ОУНТ Tuball составляет 0,25 масс. %. По данным атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ICP-AES)

использованные ОУНТ содержат примесь 0,46 масс. % металла 8 группы – железа. Массовое отношение одностенных углеродных нанотрубок к HNBR составляет 0,5.

Дисперсия была приготовлена смешением NMP, HNBR и ОУНТ в
5 необходимых пропорциях и 8 кратным повторением чередующихся стадий диспергирования в гомогенизаторе высокого давления Chaoli GJB500 (Д) и выдерживания в покое в емкости объемом 65 л при медленном перемешивании рамной мешалкой и скорости сдвига около 2 с^{-1} (П). Диспергирование осуществляли при давлении 60 МПа, объемной скорости
10 прокачки дисперсии 300 кг/ч со скоростью сдвига в сопле клапана гомогенизатора около $2,3 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}$. Измеренная потребляемая мощность 16 кВт, удельная вложенная энергия на стадии (Д) составляла около 53 Вт·ч/кг. Время пребывания дисперсии в емкости на стадии (П) составляло около 13 минут.

15 Распределение числа пучков углеродных нанотрубок по их размеру определяли методом динамического рассеяния света (ДРС) дисперсии, разбавленной водой до концентрации ОУНТ 0,001 масс. %. Распределение объемной доли частиц (нанотрубок и их агломератов) в разбавленной дисперсии по гидродинамическому диаметру, полученное методом ДРС на
20 приборе Malvern Zetasizer ZS представлена на Fig.2 кривой с круглыми маркерами. По данным Fig.2 распределение объемной доли нанотрубок и их агломератов по размеру бимодальное с гидродинамическими диаметрами в диапазонах 100-1000 нм и 4-7 мкм. Первый и наиболее интенсивный максимум описывается логнормальным распределением объемной доли
25 нанотрубок и их агломератов по гидродинамическому диаметру с модой при $D_{hm} = 380 \text{ нм}$, вторая мода D_{h2m} около 5 мкм.

Измерения комплексного модуля, проведенные на реометре Anton Paar MCR302 на ячейке с геометрией «конус – плоскость» с углом конуса 1° , частотой осцилляций 1 Гц, показали, что при амплитуде осцилляций в

диапазоне от 0,05 до 0,1°, соответствующем сдвиговым деформациям от 5 до 10 %, модуль потерь G'' лежит в диапазоне от 53 до 75 Па, что означает высокую вязкость дисперсии в состоянии относительного покоя, а фазовый угол составляет 27,5°, что характеризует дисперсию как вязкоупругую
5 неидеальную жидкость.

Дисперсия характеризуется зависимостью вязкости (Па·с) от скорости сдвига (с^{-1}), представленной на Fig.3 кругами (кривая 1). Вязкость измеряли при постоянной температуре 25 °С при помощи вискозиметра Brookfield DV2-TLV со шпинделем SC4-21. Зависимость вязкости от скорости сдвига
10 хорошо описывается степенным законом Оствальда-де Ваале в диапазоне от 0,093 с^{-1} до 47 с^{-1} . Показатель поведения жидкости, n составляет 0,15, а коэффициент густоты потока составляет 22,5 $\text{Па}\cdot\text{с}^{0.15}$. В области малых скоростей сдвига менее 1/6,3 с^{-1} вязкость дисперсии составляет более 100 Па·с, а в области скоростей сдвига более 18,6 с^{-1} – менее 1,95 Па·с.
15 Экстраполяция по степенному закону позволяет оценить вязкость дисперсии при скорости сдвига 100 с^{-1} как 0,8 Па·с.

Основные параметры дисперсии приведены в сводной Таблице.

Дисперсия была использована для приготовления катодной пасты, содержащей 98.83 масс. частей LiNiCoAlO_2 (NCA) активного материала,
20 29.82 масс. частей растворителя NMP, 1 массовую часть связующего поливинилиденфторида, 1 массовую часть ацетиленовой сажи, 0,12 масс. частей гидрированного бутадиен-нитрильного каучука марки Arlanxeo и 0,06 масс. частей одностенных углеродных нанотрубок.

Приготовление катодной пасты осуществили последовательностью
25 стадий:

- внесения в 15 г дисперсии 10 г раствора, содержащего 1 г связующего поливинилиденфторида (PVDF) марки Solef 5130 и 9 г NMP, размешивания на верхнеприводной мешалке 30 мин, - дополнительная стадия внесения связующего и растворителя, осуществленная до стадии (1);

- смешения полученной смеси с 98,83 г активного компонента LiNiCoAlO_2 (NCA) размешивания 30 мин - стадия (1);

- внесения в полученную смесь 1 г ацетиленовой сажи и дополнительно 6 г растворителя NMP - дополнительная стадия внесения электропроводящих добавок и растворителя, осуществленная после стадии (1);

- перемешивания в течение 16 часов до получения однородной пасты – стадия (2).

Благодаря одновременному присутствию одностенных углеродных нанотрубок и HNBR, полученная катодная паста также обладает резко выраженной зависимостью вязкости пасты от скорости сдвига, как демонстрируют круглые маркеры (кривая 1) на Fig.4. Показатель поведения жидкости, n составляет 0,19, а коэффициент густоты потока составляет $33,1 \text{ Па}\cdot\text{с}^{0,16}$. Аппроксимация зависимости позволяет оценить, что при скорости сдвига 100 с^{-1} вязкость пасты составляет меньше $0,8 \text{ Па}\cdot\text{с}$, что обеспечивает технологическую возможность нанесения на пластину токоприёмника. При скоростях сдвига менее 1 с^{-1} её вязкость составляет более $33 \text{ Па}\cdot\text{с}$, что обеспечивает стабильность пасты при её хранении до использования, а также стабильность слоя пасты на токоприёмнике до высушивания.

Стабильность пасты при хранении определяли по изменению распределения содержания твердых частиц по высоте слоя пасты после хранения пасты в цилиндрической пробирке объемом 50 мл и диаметром 30 мм. Для этого пасту помещали в пробирку, закрывали её крышкой и выдерживали её в течение 7 суток при стандартных условиях (атмосферное давление, 25°C). После этого пипеткой отбирали верхнюю треть, среднюю треть и нижнюю треть пробирки и методом высушивания определяли массовые доли растворителя и твердых нелетучих компонентов в пробах. Для катодной пасты по данному Примеру содержание растворителя в исходной пасте составляло 22,8 масс. %, после хранения в течение недели, содержание растворителя в нижней трети составляло 23,2 масс. %, в средней

части – 22,7 масс. %, в верхней части – 22,5 масс. %. Отличие от исходного содержания растворителя не превышает 2 отн. %, что значительно меньше, чем для пасты, описанной ниже в Примере сравнения 8, и указывает на высокую стабильность полученной пасты. Паста может быть использована для приготовления катода после хранения в течение 7 суток.

Катод литий-ионной батареи приготовили путём нанесения полученной пасты на токоприемник (стадия 3), высушивания нанесенной пасты до формирования катода (стадия 4) и уплотнения катода до требуемой плотности 3,8 г/см². Фотография нанесенного на токоприемник слоя катодной пасты приведена на Fig.5 (левое фото). Для определения характеристик катода была собрана ячейка с Li анодом и Li электродом сравнения и электролитом, представляющим собой 1 М раствор LiPF₆ в смеси растворителей пропиленкарбонат:этилметил-карбонат:диметилкарбонат в объемном соотношении 1:1:1 с добавлением 1% об. винилкарбоната. Начальная удельная ёмкость катода при токе разряда 0,02 А/г катодного материала составляет 210 мА·ч/г катодного материала.

Литий-ионную батарею собрали из полученного катода и анода, активным материалом которого является монооксид кремния с загрузкой 4,3 мг/см². Был использован полипропиленовый сепаратор толщиной 25 мкм. В качестве электролита, использовали 1,2 М раствор LiPF₆ в смеси растворителей пропиленкарбонат:этилметил-карбонат:диметилкарбонат в объемном соотношении 1:1:1 с добавлением 10 % об. фторэтиленкарбоната. Начальная ёмкость батареи при разрядном токе 0,1 С составила 1500 мА·ч. Зависимость ёмкости, отнесенной к начальной ёмкости, от числа циклов заряда-разряда (ток заряда 1500 мА, ток разряда 1500 мА) представлена на Fig.6. Через 400 циклов ёмкость батареи составляет 86 % от начальной ёмкости, а через 800 циклов ёмкость батареи составляет 80 % от начальной ёмкости.

Полученная высокая стабильность работы конечного изделия батареи в циклах заряда-разряда подтверждает достигнутый технический результат на уровне дисперсии: стабильность дисперсии в сочетании с её технологичностью в процессе получения катодной пасты, на уровне катодной пасты: стабильность катодной пасты (отсутствие расслоения) и технологичность в процессе нанесения на токоприемник (в том числе - ровные края покрытия без растекания материала на токоприёмник), на уровне катода: высокое качество катода, его высокая удельная емкость и высокая стабильность при циклировании.

10 Варианты осуществления изобретения

Пример 2.

Дисперсия содержит 0,6 масс. % гидрированного бутадиен-нитрильного каучука марки низковязкого Therban® 3404 с вязкостью $ML_{(1+4)} 100\text{ }^{\circ}C$ 39 ед. Муни, содержанием нитрильных звеньев 34 масс. %, с остаточным содержанием полибутадиеновых звеньев менее 0,9 масс. % и содержанием гидрированных полибутадиеновых звеньев 65 масс. %. Дисперсия содержит также 0,4 масс. % одностенных углеродных нанотрубок и их агломератов. В качестве растворителя выступает N-метил-2-пирролидон (NMP) – органический растворитель с температурой вспышки 89 °C.

20 Одностенные углеродные нанотрубки, использованные для приготовления дисперсии – ОУНТ Tuball™-99. Диаметр ОУНТ распределен в диапазоне от 1,2 до 2,1 нм и средним диаметром 1,58 нм (определение диаметра проводили методами ПЭМ сухого остатка суспензии, а также по положениям полос поглощения S_{1-1} в спектре оптического поглощения суспензии).

25 Спектроскопия комбинационного рассеяния света с длиной волны 532 нм показывает присутствие сильной полосы G при 1580 см^{-1} , характерной для одностенных углеродных нанотрубок, и полосы D при 1330 см^{-1} , характерной для других аллотропных форм углерода и дефектов одностенных углеродных нанотрубок. Соотношение интенсивности полос

G/D составляет 56. Удельная площадь поверхности, определенная из изотерм адсорбции азота составляет $1160 \text{ м}^2/\text{г}$. По данным атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ICP-AES) использованные ОУНТ содержат примесь 0,4 масс. % металла 8 группы - Fe. Массовое
5 отношение одностенных углеродных нанотрубок к HNBR в пасте составляет 0,667.

Дисперсия была приготовлена смешением NMP, HNBR и ОУНТ в необходимых пропорциях и 10 кратным диспергированием в гомогенизаторе высокого давления NETZSCH Omega 500 при давлении 65 МПа и скорости
10 прокачки дисперсии 300 кг/ч (стадия Д). Оценка скорости сдвига в сопле составляет около $9 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}$. Потребляемая мощность 8 кВт, удельная вложенная энергия на стадии (Д) составляла около 27 Втч/кг. Между
каждыми двумя стадиями диспергирования (Д) дисперсию выдерживали в ёмкости объемом 50 л в покое при медленном перемешивании рамной
15 мешалкой и скорости сдвига около 1 с^{-1} в течение 10 минут (стадия П).

Распределение числа пучков углеродных нанотрубок по их размеру определяли методом динамического рассеяния света (ДРС) дисперсии, разбавленной водой до концентрации ОУНТ 0,001 % масс. Распределение
объемной доли частиц (нанотрубок и их агломератов) в разбавленной
20 дисперсии по гидродинамическому диаметру, полученное методом ДРС на приборе Malvern Zetasizer ZS представлена на Fig.2 кривой с треугольными маркерами. По данным Fig.2 распределение объемной доли нанотрубок и их
агломератов по размеру бимодальное с гидродинамическими диаметрами в диапазонах 100-1000 нм и 4-8 мкм. Первый и наиболее интенсивный
25 максимум описывается логнормальным распределением объемной доли нанотрубок и их агломератов по гидродинамическому диаметру с модой при $D_{hm} = 500 \text{ нм}$, вторая мода D_{h2m} около 6,5 мкм.

Дисперсия характеризуется зависимостью вязкости (Па·с) от скорости сдвига (с^{-1}), представленной на Fig.3 квадратными маркерами. Показатель

поведения жидкости, n составляет 0,22, а коэффициент густоты потока составляет 15,3 Па·с^{0.22}. В области малых скоростей сдвига менее 1/6,3 с⁻¹ вязкость дисперсии составляет более 65 Па·с, а в области скоростей сдвига более 18,6 с⁻¹ – менее 1,54 Па·с. Экстраполяция по степенному закону
5 позволяет оценить вязкость дисперсии при скорости сдвига 100 с⁻¹ как 0,41 Па·с.

Измерения комплексного модуля, проведенные на реометре Anton Paar MCR302 на ячейке с геометрией «конус – плоскость» с углом конуса 1°, частотой осцилляций 1 Гц, показали, что при амплитуде осцилляций в
10 диапазоне от 0,05 до 0,1°, соответствующем сдвиговым деформациям от 5 до 10 %, модуль потерь G'' лежит в диапазоне от 38 до 50 Па, что означает высокую вязкость дисперсии в состоянии относительного покоя, а фазовый угол лежит в диапазоне от 23° до 25°, что характеризует дисперсию как вязкоупругую неидеальную жидкость.

15 Основные параметры дисперсии приведены в сводной Таблице.

Дисперсия была использована для приготовления катодной пасты, содержащей 75,3 масс. % $\text{LiNi}_{0,8}\text{Mn}_{0,1}\text{Co}_{0,1}\text{O}_2$ (NMC811) активного материала, 23,9 масс. % растворителя NMP, 0,79 масс. % связующего поливинилиденфторида, 0,012 масс. % HNBR, и 0,008 масс. % одностенных
20 углеродных нанотрубок. Массовое отношение одностенных углеродных нанотрубок к HNBR составляет 0,67. Приготовление катодной пасты осуществили последовательностью стадий:

- внесения в 2,53 г дисперсии 10 г раствора, содержащего 10 масс. % поливинилиденфторида (PVDF) в NMP, и размешивания на верхнеприводной
25 мешалке 30 мин, - дополнительная стадия внесения связующего и растворителя, осуществленная до стадии (1);

- смешения полученной смеси с 95 г активного компонента NCM811 и дополнительно 18 г растворителя NMP – стадия (1);

- перемешивания в течение 16 часов до получения однородной пасты – стадия (2).

Благодаря одновременному присутствию одностенных углеродных нанотрубок и HNBR, полученная катодная паста также обладает резко
5 выраженной зависимостью вязкости от скорости сдвига, как демонстрируют на Fig.4 квадратные маркеры. Показатель поведения жидкости, n составляет 0,16, а коэффициент густоты потока составляет $17,6 \text{ Па}\cdot\text{с}^{0.16}$. Измеренная при скорости сдвига $46,5 \text{ с}^{-1}$ вязкость составляет $0,69 \text{ Па}\cdot\text{с}$, а экстраполяция зависимости до скорости сдвига 100 с^{-1} даёт оценку вязкости около $0,37 \text{ Па}\cdot\text{с}$,
10 что обеспечивает технологическую возможность нанесения на пластину токоприёмника. При скоростях сдвига менее 1 с^{-1} её вязкость составляет более $17,6 \text{ Па}\cdot\text{с}$, что обеспечивает стабильность пасты при её хранении до использования, а также стабильность слоя пасты на токоприёмнике до высушивания.

15 Стабильность пасты при хранении определяли по изменению распределения содержания твердых частиц по высоте слоя пасты после хранения пасты в цилиндрической пробирке объемом 50 мл и диаметром 30 мм. Для этого пасту помещали в пробирку, закрывали её крышкой и выдерживали её в течение 7 суток при стандартных условиях (атмосферное
20 давление, 25°C). После этого пипеткой отбирали верхнюю треть, среднюю треть и нижнюю треть пробирки и методом высушивания определяли массовые доли растворителя и твердых нелетучих компонентов в пробах. Для катодной пасты по данному Примеру содержание растворителя в исходной пасте составляло 23,9 масс. %, после хранения в течение недели,
25 содержание растворителя в верхней трети составляло 24,4 масс. %, в средней части – 23,7 масс. %, в нижней части – 23,5 масс. %. Отличие от исходного содержания растворителя не превышает 2 отн. %, что значительно меньше, чем для пасты, описанной ниже в Примере сравнения 8, и указывает на высокую стабильность полученной пасты.

Катод литий-ионной батареи приготовили путём нанесения полученной пасты на токоприемник (стадия 3), высушивания нанесенной пасты до формирования катода (стадия 4) и уплотнения катода до требуемой плотности $3,7 \text{ г/см}^2$ (стадия 5). Для определения характеристик катода была собрана ячейка с Li катодом и Li электродом сравнения и электролитом, представляющим собой 1 М раствор LiPF_6 в смеси растворителей пропиленкарбонат:этилметил-карбонат:диметилкарбонат в объемном соотношении 1:1:1 с добавлением 5% об. винилкарбоната. Начальная удельная ёмкость катода при токе разряда $0,02 \text{ А/г}$ катодного материала составляет $185 \text{ мА} \cdot \text{ч/г}$ катодного материала.

Литий-ионную батарею собрали из полученного катода и анода, активным материалом которого является графит. Был использован полипропиленовый сепаратор толщиной 25 мкм. В качестве электролита, использовали 0,8 М раствор LiPF_6 в смеси растворителей пропиленкарбонат:этилметил-карбонат:диметилкарбонат в объемном соотношении 1:1:1 с добавлением 1 % об. винилкарбоната. Начальная ёмкость батареи при разрядном токе 0,1 С составила $1520 \text{ мА} \cdot \text{ч}$. Зависимость ёмкости, отнесенной к начальной ёмкости от числа циклов заряда-разряда (ток заряда 1500 мА, ток разряда 1500 мА) представлена на Fig.7, набор точек 2. Через 500 циклов ёмкость батареи составляет более 90 % от начальной ёмкости.

Пример 3.

Дисперсия аналогичная описанной в Примере 2, но содержит смесь одностенных и двустенных углеродных нанотрубок с диаметрами от 1,2 до 2,8 нм и средним диаметром 1,8 нм (определение диаметра проводили методами ПЭМ сухого остатка суспензии, а также по положениям полос дыхательной моды в спектрах комбинационного рассеяния света). Соотношение интенсивности полос G/D в спектре КР света с длиной волны 532 нм составляет 34. Присутствие двухстенных углеродных нанотрубок,

объединенных в пучок вместе с одностенными углеродными нанотрубками, подтверждается электронными микрографиями, приведенными на Fig.8. Концентрация углеродных нанотрубок в дисперсии составляет 0,4 масс. %. Дисперсия содержит также масс. 0,6 % гидрированного бутадиен-
5 нитрильного каучука марки Therban® 3406. Массовое отношение одностенных и двустенных углеродных нанотрубок к HNBR в пасте составляет 0,667.

Дисперсия была приготовлена смешением NMP, HNBR и смеси ОУНТ и ДУНТ в необходимых пропорциях и 32 кратным диспергированием в
10 гомогенизаторе высокого давления NETZSCH Omega 500 при давлении 65 МПа и скорости прокачки дисперсии 300 кг/ч (стадия Д). Оценка скорости сдвига в сопле составляет около 9.105 с^{-1} . Потребляемая мощность 8 кВт, удельная вложенная энергия на стадии (Д) составляла около 27 Втч/кг. Между каждыми двумя стадиями диспергирования (Д) дисперсию
15 выдерживали в емкости объемом 50 л в покое при медленном перемешивании рамной мешалкой и скорости сдвига около 1 с^{-1} в течение 10 минут (стадия П).

Дисперсия характеризуется зависимостью вязкости (Па·с) от скорости сдвига (с^{-1}), представленной на Fig.3 ромбами (кривая 3). Вязкость измеряли
20 при постоянной температуре 25 °С при помощи вискозиметра Brookfield DV2-TLV со шпинделем SC4-21. Зависимость вязкости от скорости сдвига хорошо описывается степенным законом Оствальда-де Ваале в диапазоне от $0,093 \text{ с}^{-1}$ до $46,5 \text{ с}^{-1}$. Показатель поведения жидкости, n составляет 0,13, а коэффициент густоты потока составляет $7,3 \text{ Па·с}^{0.13}$. В области малых
25 скоростей сдвига менее $1/6,3 \text{ с}^{-1}$ вязкость дисперсии составляет более 37 Па·с, а в области скоростей сдвига более $18,6 \text{ с}^{-1}$ – менее 0,6 Па·с.

Измерения комплексного модуля, проведенные на реометре Anton Paar MCR302 на ячейке с геометрией «конус – плоскость» с углом конуса 1° , частотой осцилляций 1 Гц, показали, что при амплитуде осцилляций в

диапазоне от $0,05^\circ$ до $0,1^\circ$, соответствующем сдвиговым деформациям от 5 до 10 %, модуль потерь G'' лежит в диапазоне от 35 до 40 Па, что означает высокую вязкость дисперсии в состоянии относительного покоя, а фазовый угол лежит в диапазоне от 20° до 26° , что характеризует дисперсию как
5 вязкоупругую неидеальную жидкость.

Основные параметры дисперсии приведены в сводной Таблице.

Дисперсия была использована для приготовления катодной пасты, содержащей 73,9 масс. % активного материала $\text{LiNi}_{0,8}\text{Mn}_{0,1}\text{Co}_{0,1}\text{O}_2$ (NMC811), 25,2 масс. % растворителя NMP, 0,75 масс. % связующего
10 поливинилиденфторида PVDF, 0,09 масс. % гидрированного бутадиен-нитрильного каучука марки Therban® 3406 и 0,06 масс. % одностенных и двустенных углеродных нанотрубок. Приготовление катодной пасты осуществили последовательностью стадий:

- внесения в 120 г дисперсии 100 г раствора, содержащего 6 г
15 связующего поливинилиденфторида (PVDF) и 94 г NMP, размешивания на верхнеприводной мешалке 30 мин, - дополнительная стадия внесения связующего и растворителя, осуществленная до стадии (1);

- смешения полученной смеси с 300 г активного компонента $\text{LiNi}_{0,8}\text{Mn}_{0,1}\text{Co}_{0,1}\text{O}_2$ (NMC811), размешивания 30 мин, внесения в полученную
20 смесь еще 292,8 г активного компонента $\text{LiNi}_{0,8}\text{Mn}_{0,1}\text{Co}_{0,1}\text{O}_2$ (NMC811) - стадия (1);

- перемешивания в течение 16 часов до получения однородной пасты – стадия (2).

Благодаря одновременному присутствию одностенных/двустенных
25 углеродных нанотрубок и HNBR в использованной для приготовления пасты дисперсии, полученная катодная паста также обладает резко выраженной зависимостью вязкости от скорости сдвига, как демонстрирует Fig.4 (ромбические маркеры, кривая 3). Показатель поведения жидкости, n составляет 0,1, а коэффициент густоты потока составляет $13 \text{ Па}\cdot\text{с}^{0.1}$.

Измеренная при скорости сдвига $46,5 \text{ с}^{-1}$ вязкость составляет $0,41 \text{ Па}\cdot\text{с}$, а экстраполяция зависимости до скорости сдвига 100 с^{-1} даёт оценку вязкости около $0,21 \text{ Па}\cdot\text{с}$. Столь низкая вязкость обеспечивает технологическую возможность нанесения на пластину токоприёмника. При скоростях сдвига
5 менее 1 с^{-1} её вязкость составляет более $13 \text{ Па}\cdot\text{с}$, что обеспечивает стабильность пасты при её хранении до использования, а также стабильность слоя пасты на токоприёмнике до высушивания.

Стабильность пасты при хранении определяли по изменению распределения содержания твердых частиц по высоте слоя пасты после
10 хранения пасты в цилиндрической пробирке объемом 50 мл и диаметром 30 мм . Для этого пасту помещали в пробирку, закрывали её крышкой и выдерживали её в течение 7 суток при стандартных условиях (атмосферное давление, $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$). После этого пипеткой отбирали верхнюю треть, среднюю треть и нижнюю треть пробирки и методом высушивания определяли
15 массовые доли растворителя и твердых нелетучих компонентов в пробах. Для катодной пасты по данному Примеру содержание растворителя в исходной пасте составляло $25,2 \text{ масс. \%}$, после хранения в течение недели, содержание растворителя в верхней трети составляло $25,7 \text{ масс. \%}$, в средней части – $25,0 \text{ масс. \%}$, в нижней части – $24,8 \text{ масс. \%}$. Отличие от исходного
20 содержания растворителя не превышает $2 \text{ отн. \%}$, что значительно меньше, чем для пасты, описанной ниже в Примере сравнения 8, и указывает на высокую стабильность полученной пасты.

Катод литий-ионной батареи приготовили путём нанесения полученной пасты на токоприемник (стадия 3), высушивания нанесенной пасты до
25 формирования катода (стадия 4) и уплотнения катода до требуемой плотности $3,8 \text{ г/см}^2$ (стадия 5). Для определения характеристик катода была собрана ячейка с Li анодом и Li электродом сравнения и электролитом, представляющим собой 1 М раствор LiPF_6 в смеси растворителей пропиленкарбонат:этилметил-карбонат:диметилкарбонат в объемном

соотношении 1:1:1 с добавлением 5% об. винилкарбоната. Начальная удельная ёмкость катода при токе разряда 0,02 А/г катодного материала составляет 197 мА·ч/г катодного материала.

Литий-ионную батарею собрали из полученного катода и анода, активным материалом которого является графит. Был использован полипропиленовый сепаратор толщиной 25 мкм. В качестве электролита, использовали 0,8 М раствор LiPF_6 в смеси растворителей пропиленкарбонат:этилметил-карбонат:диметилкарбонат в объемном соотношении 1:1:1 с добавлением 1 % об. винилкарбоната. Начальная ёмкость батареи при разрядном токе 0,1 С составила 1650 мА·ч. Зависимость ёмкости, отнесенной к начальной ёмкости от числа циклов заряда-разряда (ток заряда 1650 мА, ток разряда 1650 мА) представлена на Fig.7, набор точек 3. Через 500 циклов ёмкость батареи составляет более 85 % от начальной ёмкости.

Пример 4.

Дисперсия содержит 0,3 масс. % гидрированного бутадиен-нитрильного каучука марки Therban® 3406 с вязкостью $\text{ML}_{(1+4)} 100^\circ\text{C}$ 63 ед. Муни, содержанием нитрильных звеньев 34 масс. %, с остаточным содержанием полибутадиеновых звеньев менее 0,9 масс. % и содержанием звеньев, полученных гидрированием сопряженных диеновых звеньев, 65 масс. % и 0,9 масс. % одностенных углеродных нанотрубок и их агломератов в диметилсульфоксиде (DMSO). Для приготовления дисперсии использованы те же ОУНТ Tuball™, модифицированные хлором, что и в Примере 1. Диаметр ОУНТ распределен в диапазоне от 1,2 до 2,1 нм и средним диаметром 1,54 нм, отношение интенсивности полос G/D составляет 81, удельная площадь поверхности, определенная из изотерм адсорбции азота составляет 1220 м²/г, содержание хлора в ОУНТ Tuball составляет 0,24 масс. %. По данным атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ICP-AES) использованные ОУНТ содержат примесь 0,46 масс. %

металла 8 группы - Fe. Микрографии просвечивающей электронной микроскопии использованных одностенных углеродных нанотрубок приведены на Fig.1. Массовое отношение одностенных углеродных нанотрубок к HNBR в пасте составляет 3.

5 Дисперсия была приготовлена смешением DMSO, HNBR и ОУНТ в необходимых пропорциях и 15 кратным повторением чередующихся стадий: диспергирования в роторно-пульсационном аппарате РПА с потребляемой мощностью 32 кВт диаметром ротора 190 мм, зазором между ротором и статором 700 мкм и скоростью вращения ротора 2940 об/мин, 10 ультразвуковой обработки в аппарате объемом 100 л частотой 40 кГц в вложенной акустической мощностью сонотрода 1600 Вт и покоя в баке 220 л с медленным перемешиванием якорной мешалкой со скоростью 30 об/мин и скоростью сдвига около 2 с^{-1} . Скорость циркуляции дисперсии между РПА, аппаратом ультразвуковой диспергации и емкостью составляет 1000 кг/ч, на 15 стадии (Д) диспергирования в аппарате РПА в дисперсию вкладывают энергию около 32 Вт·ч/кг, на стадии (Д) ультразвуковой обработки в дисперсию вкладывают энергию около 1,8 Вт·ч/кг, на стадии (П) среднее время пребывания дисперсии в ёмкости при скоростью сдвига около 2 с^{-1} составляет около 13 мин.

20 Одностенные углеродные нанотрубки агломерированы в пучки. Распределение частиц (углеродных нанотрубок и их агломератов) по их размеру определяли методом динамического рассеяния света (ДРС) разбавленной до концентрации ОУНТ 0,001 % масс. дисперсии. Распределение объемной доли пучков нанотрубок по размеру бимодальное с 25 гидродинамическими диаметрами в диапазонах 300-1100 нм и 4-8 мкм. Первый и наиболее интенсивный максимум описывается логнормальным распределением объемной доли пучков по гидродинамическому диаметру с модой при $D_{hm} = 520 \text{ нм}$, вторая мода D_{hm2} са. 5,5 мкм

Вязкость дисперсии измеряли при постоянной температуре 25 °С при помощи вискозиметра Brookfield DV2-TLV со шпинделем SC4-21. Зависимость вязкости от скорости сдвига хорошо описывается степенным законом Оствальда-де Ваале в диапазоне от 0,093 с⁻¹ до 186 с⁻¹. Показатель поведения жидкости, n составляет 0,16, а коэффициент густоты потока составляет 21 Па·с^{0.16}. В области малых скоростей сдвига менее 1/6,3 с⁻¹ вязкость дисперсии составляет более 98 Па·с, а в области скоростей сдвига более 18,6 с⁻¹ – менее 1,8 Па·с.

Измерения комплексного модуля, проведенные на реометре Anton Paar MCR302 на ячейке с геометрией «конус – плоскость» с углом конуса 1°, частотой осцилляций 1 Гц, показали, что при амплитуде осцилляций в диапазоне от 0,05° до 0,1°, соответствующем сдвиговым деформациям от 5 до 10 %, модуль потерь G'' лежит в диапазоне от 74 до 102 Па, что означает высокую вязкость дисперсии в состоянии относительного покоя, а фазовый угол лежит в диапазоне от 41° до 50°, что характеризует дисперсию как вязкоупругую неидеальную жидкость.

Основные параметры дисперсии приведены в сводной Таблице.

Дисперсия была использована для приготовления катодной пасты, содержащей 71,4 масс. % активного материала $\text{LiNi}_{0,6}\text{Mn}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$ (NMC622), 28,5 масс. % DMSO, 0,021 масс. % гидрированного бутадиен-нитрильного каучука марки Therban® 3406 и 0,064 масс. % одностенных углеродных нанотрубок. Приготовление катодной пасты осуществили последовательностью стадий:

- смешения 120 г активного компонента $\text{LiNi}_{0,6}\text{Mn}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$ (NMC622) с 20 г дисперсии и 60 г DMSO (внесение дополнительного количества растворителя, осуществленная на стадии (1)), размешивания 30 мин, внесения в полученную смесь еще 80 г активного компонента $\text{LiNi}_{0,6}\text{Mn}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$ (NMC622) - стадия (1);

- перемешивания в течение 16 часов до получения однородной пасты – стадия (2).

Массовое отношение одностенных углеродных нанотрубок к HNBR = 1. Благодаря одновременному присутствию одностенных углеродных нанотрубок и HNBR, полученная катодная паста обладает резко выраженной зависимостью вязкости от скорости сдвига. Показатель поведения жидкости, составляет 0,14, коэффициент густоты потока $22 \text{ Па}\cdot\text{с}^{0,14}$. Измеренная при скорости сдвига $46,5 \text{ с}^{-1}$ вязкость составляет $0,82 \text{ Па}\cdot\text{с}$, а экстраполяция зависимости до скорости сдвига 100 с^{-1} даёт оценку вязкости около $0,42 \text{ Па}\cdot\text{с}$, что обеспечивает технологическую возможность нанесения на пластину токоприёмника. При скоростях сдвига менее 1 с^{-1} её вязкость составляет более $22 \text{ Па}\cdot\text{с}$, что обеспечивает стабильность пасты при её хранении до использования, а также стабильность слоя пасты на токоприёмнике до высушивания.

Стабильность пасты при хранении определяли по изменению распределения содержания твердых частиц по высоте слоя пасты после хранения пасты в цилиндрической пробирке объемом 50 мл и диаметром 30 мм. Для этого пасту помещали в пробирку, закрывали её крышкой и выдерживали её в течение 7 суток при стандартных условиях (атмосферное давление, $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$). После этого пипеткой отбирали верхнюю треть, среднюю треть и нижнюю треть пробирки и методом высушивания определяли массовые доли воды и твердых нелетучих компонентов в пробах. Для катодной пасты по данному Примеру содержание DMSO в исходной пасте составляло 28,5 масс. %, после хранения в течение недели, содержание растворителя в нижней трети составляло 27,8 масс. %, в средней части – 28,4 масс. %, в верхней части – 29,3 масс. %. Отличие от исходного содержания растворителя не превышает 3 отн. %, что указывает на высокую стабильность полученной пасты.

Катод литий-ионной батареи приготовили путём нанесения полученной пасты на токоприемник (стадия 3), высушивания нанесенной пасты до формирования катода (стадия 4) и уплотнения катода до требуемой плотности 3,6 г/см² (стадия 5). Для определения характеристик катода была собрана ячейка с Li анодом и Li электродом сравнения и электролитом, представляющим собой 1 М раствор LiPF₆ в смеси растворителей пропиленкарбонат:этилметил-карбонат:диметилкарбонат в объемном соотношении 1:1:1 с добавлением 5% об. винилкарбоната. Начальная удельная ёмкость катода при токе разряда 0,017 А/г катодного материала составляет 176 мА·ч/г катодного материала.

Литий-ионную батарею собрали из полученного катода и анода, активным материалом которого является графит. Был использован полипропиленовый сепаратор толщиной 25 мкм. В качестве электролита, использовали 0,8 М раствор LiPF₆ в смеси растворителей пропиленкарбонат : этилметилкарбонат : диметилкарбонат в объемном соотношении 1:1:1 с добавлением 1 % об. винилкарбоната. Начальная ёмкость батареи при разрядном токе 0,1 С составила 1200 мА·ч. Зависимость ёмкости, отнесенной к начальной ёмкости от числа циклов заряда-разряда (ток заряда 600 мА, ток разряда 1200 мА) представлена на Fig.9. Через 400 циклов ёмкость батареи составляет более 80 % от начальной ёмкости.

Пример 5.

Дисперсия содержит 0,4 масс. % частично гидрированного бутадиен-нитрильного каучука марки Therban® LT 2057 с вязкостью ML₍₁₊₄₎ 100 °С 67 ед. Муни с содержанием нитрильных звеньев 21 масс. %, с остаточным содержанием полибутадиеновых звеньев 5,5 масс. % и содержанием звеньев, полученных гидрированием сопряженных диеновых звеньев, 73,5 масс. % и масс. 0,4 % одностенных углеродных нанотрубок и их агломератов в диметилацетамиде (DMAA). Для приготовления дисперсии использованы ОУНТ Tuball™, подвергнутые многостадийной химической очистке и

кипячению в азотной кислоте в течение 4 часов. По данным атомно-эmissionной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ICP-AES) содержание Fe в использованных ОУНТ составляет 600 ppm или 0,06 масс. %. По данным потенциометрического титрования, на поверхности ОУНТ
5 после такой обработки содержится около 0,62 масс. % карбоксильных групп. Диаметр ОУНТ распределен в диапазоне от 1,2 до 2,1 нм и средним диаметром 1,60 нм, соотношение интенсивности полос G/D составляет 24, удельная площадь поверхности, определенная из изотерм адсорбции азота составляет 1280 м²/г. Массовое отношение одностенных углеродных
10 нанотрубок к HNBR в пасте составляет 1.

Дисперсия была приготовлена смешением DMAA, HNBR и ОУНТ в необходимых пропорциях и 6 кратным диспергированием в гомогенизаторе высокого давления NETZSCH Omega 500 при давлении 45 МПа и скорости прокачки дисперсии 500 кг/ч. Оценка скорости сдвига в сопле составляет
15 около 10⁶ с⁻¹. Потребляемая мощность составила 5,8 кВт, удельная вложенная энергия на стадии (Д) составляла около 11,6 Вт·ч/кг. Между каждыми двумя стадиями диспергирования дисперсию выдерживали в емкости объемом 65 л в покое при медленном перемешивании рамной мешалкой и скорости сдвига около 3 с⁻¹ в течение 7 минут.

Вязкость измеряли при постоянной температуре 25 оС при помощи вискозиметра Brookfield DV2-TLV со шпинделем SC4-21. Зависимость вязкости от скорости сдвига хорошо описывается степенным законом Оствальда-де Ваале в диапазоне от 0,093 с⁻¹ до 186 с⁻¹. Показатель поведения жидкости, n составляет 0,26, а коэффициент густоты потока составляет 14,5
25 Па·с^{0.26}. В области малых скоростей сдвига менее 1/6,3 с⁻¹ вязкость дисперсии составляет более 56 Па·с, а в области скоростей сдвига более 18,6 с⁻¹ – менее 1,7 Па·с.

Одностенные углеродные нанотрубки в дисперсии агломерированы в пучки. Распределение числа пучков углеродных нанотрубок по их размеру

определяли методом динамического рассеяния света (ДРС) дисперсии, разбавленной NMP до концентрации ОУНТ 0,001 масс. %. Распределение числа частиц (нанотрубок и их пучков) в дисперсии по гидродинамическому диаметру, полученное методом ДРС на приборе Malvern Zetasizer ZS
5 представлена на Fig.2 кривой с квадратными маркерами. По данным Fig.2 распределение объемной доли нанотрубок и их агломератов по размеру тримодальное с гидродинамическими диаметрами в диапазонах 100-600 нм, 600-1100 и 5-9 мкм. Первый и наиболее интенсивный максимум описывается логнормальным распределением объемной доли нанотрубок и их
10 агломератов по гидродинамическому диаметру с модой при $D_{hm} = 295$ нм, второй максимум с модой D_{h2m} около 900 нм, а третья мода D_{h3m} около 6,5 мкм характеризует большие агломераты (пучки) одностенных углеродных нанотрубок, имеющих длину более 30 мкм.

Присутствие агломератов одностенных углеродных нанотрубок с
15 размером более 10 мкм проявляется быстрой сегрегации дисперсии на растворитель с низким содержанием одностенных углеродных нанотрубок и высококонцентрированный гель одностенных углеродных нанотрубок и HNBR, при осциллирующей сдвиговой деформации с частотой 1 Гц в ячейке реометра с геометрией “плоскость – конус”, например в ячейке реометра
20 “плоскость – конус” с углом конуса 1° при относительной амплитуде сдвиговой деформации (shear strain) 100 % или более, как это показано на Fig.10 (слева измерительная плоскость, справа – измерительный конус).

Основные параметры дисперсии приведены в сводной Таблице.

Дисперсия была использована для приготовления катодной пасты,
25 содержащей 60.8 масс. % активного материала $\text{LiNi}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{O}_2$ (NMC11), 38.2 масс. % растворителя диметилацетамида (DMAA), 0,91 масс. % связующего поливинилиденфторида PVDF, 0,024 масс. % гидрированного бутадиен-нитрильного каучука марки Therban® LT 2057 и 0,024 масс. %

одностенных углеродных нанотрубок. Приготовление катодной пасты осуществили последовательностью стадий:

- внесения в 50 г дисперсии 272,5 г раствора, содержащего 7,5 г связующего поливинилиденфторида (PVDF) и 265 г DMAA, размешивания на верхнеприводной мешалке 30 мин, - дополнительная стадия внесения связующего и растворителя, осуществленная до стадии (1);
- смешения полученной смеси с 300 г активного компонента $\text{LiNi}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{O}_2$ (NMC11), размешивания 30 мин, внесения в полученную смесь еще 200 г активного компонента $\text{LiNi}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{O}_2$ (NMC11) - стадия (1);
- перемешивания в течение 16 часов до получения однородной пасты – стадия (2).

Катод литий-ионной батареи приготовили путём нанесения полученной пасты на токоприемник (стадия 3), высушивания нанесенной пасты до формирования катода (стадия 4) и уплотнения катода до требуемой плотности 3,5 г/см² (стадия 5). Для определения характеристик катода была собрана ячейка с Li анодом и Li электродом сравнения и электролитом, представляющим собой 1 М раствор LiPF_6 в смеси растворителей пропиленкарбонат:этилметил-карбонат:диметилкарбонат в объемном соотношении 1:1:1 с добавлением 5% об. винилкарбоната. Начальная удельная ёмкость катода при токе разряда 0,015 А/г катодного материала составляет 151 мА·ч/г катодного материала.

Литий-ионную батарею собрали из полученного катода и анода, активным материалом которого является графит. Был использован полипропиленовый сепаратор толщиной 25 мкм. В качестве электролита, использовали 0,8 М раствор LiPF_6 в смеси растворителей пропиленкарбонат:этилметил-карбонат:диметилкарбонат в объемном соотношении 1:1:1 с добавлением 1 % об. винилкарбоната. Начальная ёмкость батареи при разрядном токе 0,1 С составила 950 мА·ч. Через 500

циклов заряда-разряда (ток заряда 950 мА, ток разряда 950 мА) ёмкость батареи составляет 85,3 % от начальной ёмкости.

Пример 6.

Дисперсия содержит 2 масс. % частично гидрированного бутадиен-
5 нитрильного каучука марки Therban® LT 2057 с вязкостью $ML_{(1+4)} 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 67 ед. Муни с содержанием нитрильных звеньев 21 масс. %, с остаточным содержанием полибутадиеновых звеньев 5,5 масс. % и содержанием звеньев, полученных гидрированием сопряженных диеновых звеньев, 73,5 масс. % и 0,2 масс. % одностенных углеродных нанотрубок и их агломератов в
10 этиленкарбонате. Одностенные углеродные нанотрубки, использованные для приготовления дисперсии – ОУНТ Tuball™. Диаметр ОУНТ распределен в диапазоне от 1,2 до 2,1 нм и средним диаметром 1,54 нм, соотношение интенсивности полос G/D составляет 63, удельная площадь поверхности, определенная из изотерм адсорбции азота составляет 1240 м²/г. ОУНТ,
15 использованные для приготовления дисперсии, дополнительно модифицировали хлором методом, описанным в изобретении [RU2717516C2; MCD TESH, 23-03-2020; МПК: C01B32/174, B82B3/00, B82B1/00]. По данным энергодисперсионной спектроскопии содержание хлора в ОУНТ Tuball составляет 0,15 масс. %. По данным атомно-эмиссионной
20 спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ICP-AES) содержание Fe в использованных ОУНТ составляет 0,68 масс. %. Массовое отношение одностенных углеродных нанотрубок к HNBR в пасте составляет 0,1.

Дисперсия была приготовлена смешением 4890 г этиленкарбоната, 100 г HNBR и 10 г ОУНТ в термостатированной при 50 °C ёмкости и
25 чередованием 35 стадий ультразвукового диспергирования (Д) погруженным в дисперсию соноотродом с частотой ультразвука 22 кГц и акустической мощностью 800 Вт в течение 2 минут и 34 стадий покоя (П) длительностью 2 минуты каждая, в течение которых ультразвук отключали, а дисперсию медленно перемешивали лопастной мешалкой со скоростью сдвига менее 0,5

с⁻¹. Удельная вложенная энергия на каждой стадии (Д) составляла около 5,3 Вт·ч/кг.

Одностенные углеродные нанотрубки агломерированы в пучки. Распределение числа пучков углеродных нанотрубок по их размеру определяли методом динамического рассеяния света (ДРС) разбавленной до концентрации ОУНТ 0,001 % масс. дисперсии. Распределение объемной доли частиц (нанотрубок и их пучков) в дисперсии по гидродинамическому диаметру широкое с гидродинамическими диаметрами в диапазоне от 200 нм до 3 мкм с модой при $D_{hm} = 380$ нм.

Вязкость дисперсии измеряли при постоянной температуре 40 +/- 1 °С (выше температуры плавления этиленкарбоната) при помощи вискозиметра Brookfield DV2-TLV со шпинделем SC4-21. Зависимость вязкости от скорости сдвига описывается степенным законом Оствальда-де Ваале в диапазоне от 0,093 с⁻¹ до 100 с⁻¹. Показатель поведения жидкости, n составляет 0,03, а коэффициент густоты потока составляет 3,4 Па·с^{0.03}. В области малых скоростей сдвига менее 1/6,3 с⁻¹ вязкость дисперсии составляет более 20,3 Па·с, а в области скоростей сдвига более 18,6 с⁻¹ – менее 0,2 Па·с.

Основные параметры дисперсии приведены в сводной Таблице.

Дисперсия была использована для приготовления катодной пасты, содержащей 65.93 масс. % активного материала $\text{LiNi}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{O}_2$ (NMC111), 32,6 масс. % растворителя этиленкарбоната, 0,67 масс. % гидрированного бутадиен-нитрильного каучука марки Therban® LT 2057 и 0,07 масс. % одностенных углеродных нанотрубок. Приготовление катодной пасты осуществили последовательностью стадий:

- смешения при температуре 50°C 73,35г дисперсии с 100 г активного компонента $\text{LiNi}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{O}_2$ (NMC11), размешивания 30 мин, внесения в полученную смесь еще 48,35 г активного компонента $\text{LiNi}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{O}_2$ (NMC11) - стадия (1);

- перемешивания в течение 16 часов при температуре 50°C до получения однородной пасты – стадия (2).

Катод литий-ионной батареи приготовили путём нанесения полученной пасты на токоприемник, высушивания нанесенной пасты до формирования катода и уплотнения катода до требуемой плотности 3,5 г/см². Для 5 определения характеристик катода была собрана ячейка с Li анодом и Li электродом сравнения и электролитом, представляющим собой 1 М раствор LiPF₆ в смеси растворителей пропиленкарбонат:этилметил-карбонат:диметилкарбонат в объемном соотношении 1:1:1 с добавлением 5% 10 об. винилкарбоната. Начальная удельная ёмкость катода при токе разряда 0,015 А/г катодного материала составляет 152 мА·ч/г катодного материала.

Литий-ионную батарею собрали из полученного катода и анода, активным материалом которого является графит. Был использован полипропиленовый сепаратор толщиной 25 мкм. В качестве электролита, 15 использовали 0,8 М раствор LiPF₆ в смеси растворителей пропиленкарбонат:этилметил-карбонат:диметилкарбонат в объемном соотношении 1:1:1 с добавлением 1 % об. винилкарбоната. Начальная ёмкость батареи при разрядном токе 0,1 С составила 2230 мА·ч. Через 500 циклов заряда-разряда (ток заряда 2230 мА, ток разряда 2230 мА) ёмкость 20 батареи составляет 85.8 % от начальной ёмкости.

Пример 7.

Дисперсия содержит 0,2 масс. частично гидрированного бутадиен-нитрильного каучука марки Therban® 3496 с вязкостью ML₍₁₊₄₎ 100 °C 55 ед. Муни с содержанием нитрильных звеньев 34 масс. %, с остаточным 25 содержанием полибутадиеновых звеньев 18 масс. % и содержанием звеньев, полученных гидрированием сопряженных диеновых звеньев, 48 масс. % и 2 масс. % одностенных углеродных нанотрубок и их агломератов в растворе, содержащем N-метил-2-пирролидон (NMP) и диметилсульфоксид (DMSO) в соотношении 1:1 масс. Одностенные углеродные нанотрубки,

использованные для приготовления дисперсии – ОУНТ Tuball™. Диаметр ОУНТ распределен в диапазоне от 1,2 до 2,1 нм и средним диаметром 1,62 нм, соотношение интенсивности полос G/D составляет 46, удельная площадь поверхности, определенная из изотерм адсорбции азота составляет 580 м²/г.

5 По данным термогравиметрии в токе 5 % кислорода в Ar, зольный остаток после окисления материала при 950 °С составляет около 20 масс. %. Зольный остаток содержит преимущественно оксид железа Fe₂O₃. По данным рентгеновской дифракции использованные ОУНТ содержат фазу нанодисперсного металлического железа. По данным энергодисперсионной
10 спектроскопии содержание Fe в использованных ОУНТ составляет 14,2 масс. %, что согласуется с данными о массе зольного остатка. Массовое отношение одностенных углеродных нанотрубок к HNBR в пасте составляет 10.

Дисперсия была приготовлена смешением воды, поливинилпирролидона и ОУНТ в необходимых пропорциях и 32 кратной
15 циркуляцией дисперсии со скоростью прокачки дисперсии 200 кг/ч между диспергатором высокого давления Chaoli GJB500 (стадия (Д)) при давлении 30 МПа и ёмкостью объемом 65 л, в которой в дисперсия находится покое (стадия (П)) при медленном перемешивании рамной мешалкой и скорости сдвига около 2 с⁻¹. Оценка скорости сдвига в диспергаторе составляет более
20 150000 с⁻¹, измеренная потребляемая мощность составляла 11,4 кВт. Удельная вложенная энергия на цикле диспергирования составляет около 57 Вт·ч/кг. Среднее время нахождения в емкости на стадии (П) составляло около 20 минут.

Одностенные углеродные нанотрубки в дисперсии агломерированы в
25 пучки. Распределение частиц (углеродных нанотрубок и их агломератов) по их размеру определяли методом динамического рассеяния света (ДРС) разбавленной до концентрации ОУНТ 0,001 % масс. дисперсии. Распределение объемной доли пучков нанотрубок по размеру бимодальное с гидродинамическими диаметрами в диапазонах 300-1100 нм и 5-9 мкм.

Первый и наиболее интенсивный максимум описывается логнормальным распределением объемной доли пучков по гидродинамическому диаметру с модой при $D_{hm} = 560$ нм.

Вязкость дисперсии измеряли при постоянной температуре 25 °C при помощи вискозиметра Brookfield DV2-TLV со шпинделем SC4-21. Зависимость вязкости от скорости сдвига описывается степенным законом Оствальда-де Ваале в диапазоне от $0,093 \text{ с}^{-1}$ до 100 с^{-1} . Показатель поведения жидкости, n составляет 0,37, а коэффициент густоты потока составляет $12 \text{ Па}\cdot\text{с}^{0.37}$. В области малых скоростей сдвига менее $1/6,3 \text{ с}^{-1}$ вязкость дисперсии составляет более $38 \text{ Па}\cdot\text{с}$, а в области скоростей сдвига более $18,6 \text{ с}^{-1}$ – менее $1,9 \text{ Па}\cdot\text{с}$.

Измерения комплексного модуля, проведенные на реометре Anton Paar MCR302 на ячейке с геометрией «конус – плоскость» с углом конуса 1° , частотой осцилляций 1 Гц, показали, что при амплитуде осцилляций в диапазоне от $0,05^\circ$ до $0,1^\circ$, соответствующем сдвиговым деформациям от 5 до 10 %, модуль потерь G'' лежит в диапазоне от 90 до 112 Па, что означает высокую вязкость дисперсии в состоянии относительного покоя, а фазовый угол лежит в диапазоне от 32° до 35° , что характеризует дисперсию как вязкоупругую неидеальную жидкость.

Основные параметры дисперсии приведены в сводной Таблице.

Дисперсия была использована для приготовления катодной пасты, содержащей 57.04 масс. % активного материала $\text{LiNi}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{O}_2$ (NMC11), 41.4 масс. % смеси растворителей N-метил-2-пирролидона (NMP) и диметилсульфоксида (DMSO) в соотношении 1:1 масс, 1,17 масс. % связующего поливинилиденфторида PVDF, 0,01 масс. % гидрированного бутадиен-нитрильного каучука марки Therban® LT 2057 и 0,09 масс. % одностенных углеродных нанотрубок. Приготовление катодной пасты осуществили последовательностью стадий:

- внесения в 702 г раствора, содержащего 7,5 г связующего поливинилиденфторида (PVDF) и 700г смеси растворителей NMP и DMSO в соотношении 1:1 масс 6.82г, размешивания на верхнеприводной мешалке 30 мин, - дополнительная стадия внесения связующего и растворителя, осуществленная до стадии (1);
- смешения полученной смеси с 700 г активного компонента $\text{LiNi}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{O}_2$ (NMC11), размешивания 30 мин, внесения в полученную смесь еще 273,5 г активного компонента $\text{LiNi}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{O}_2$ (NMC11) - стадия (1);
- перемешивания в течение 16 часов до получения однородной пасты – стадия (2).

Катод литий-ионной батареи приготовили путём нанесения полученной пасты на токоприемник (стадия 3), высушивания нанесенной пасты до формирования катода (стадия 4) и уплотнения катода до требуемой плотности 3,5 г/см² (стадия 5). Для определения характеристик катода была собрана ячейка с Li анодом и Li электродом сравнения и электролитом, представляющим собой 1 М раствор LiPF_6 в смеси растворителей пропиленкарбонат:этилметил-карбонат:диметилкарбонат в объемном соотношении 1:1:1 с добавлением 5% об. винилкарбоната. Начальная удельная ёмкость катода при токе разряда 0,015 А/г катодного материала составляет 149 мА·ч/г катодного материала.

Литий-ионную батарею собрали из полученного катода и анода, активным материалом которого является графит. Был использован полипропиленовый сепаратор толщиной 25 мкм. В качестве электролита, использовали 0,8 М раствор LiPF_6 в смеси растворителей пропиленкарбонат:этилметил-карбонат:диметилкарбонат в объемном соотношении 1:1:1 с добавлением 1 % об. винилкарбоната. Начальная ёмкость батареи при разрядном токе 0,1 С составила 3500 мА·ч. Через 700

циклов заряда-разряда (ток заряда 3500 мА, ток разряда 3500 мА) ёмкость батареи составляет 82,4 % от начальной ёмкости.

Пример 8 (сравнения).

Дисперсия содержит 1,2 масс. % одностенных углеродных нанотрубок и их агломератов в N-метил-2-пироллидоне (NMP). Для приготовления дисперсии использовали те же одностенные углеродные нанотрубки ОУНТ Tuball™, которые были использованы для приготовления дисперсий по Примерам 1 и 4: средний диаметр 1,54 нм; соотношение интенсивности полос G/D в спектре комбинационного рассеяния света с длиной волны 532 нм составляет 80; удельная площадь поверхности составляет 1220 м²/г; содержание хлора составляет 0,25 масс. %; содержание примеси железа составляет 0,46 масс. %. В дисперсии не содержится HNBR. Дисперсию готовили процедурой, аналогичной Примеру 1.

Дисперсия характеризуется зависимостью вязкости (Па·с) от скорости сдвига (с⁻¹), представленной на Fig.3 темными треугольниками (кривая 8). Зависимость вязкости от скорости сдвига хорошо описывается степенным законом Оствальда-де Ваале в диапазоне от 0,093 с⁻¹ до 93 с⁻¹. Показатель поведения жидкости, n составляет 0,63, а коэффициент густоты потока составляет 3,0 Па·с^{0.63}. Показатель поведения жидкости значительно выше, чем для дисперсий, содержащих одновременно и ОУНТ и HNBR. Это проявляется в значительно более пологой зависимости вязкости от скорости сдвига. В области малых скоростей сдвига около 1/6,3 с⁻¹ вязкость дисперсии составляет около 13 Па·с, а в области скоростей сдвига около 18,6 с⁻¹ – около 2,2 Па·с. Таким образом, вязкость при высоких скоростях сдвига значительно больше, чем для дисперсий, содержащих одновременно и ОУНТ и HNBR, а при низких скоростях сдвига значительно ниже, чем для дисперсий, содержащих одновременно и ОУНТ и HNBR. Как демонстрирует приведенный ниже Пример 9 наблюдаемое различие не может быть объяснено простым аддитивным влиянием внесения HNBR в дисперсию, но

причиной его является синергетический эффект одновременного присутствия ОУНТ и HNBR на реологические свойства дисперсии.

Измерения комплексного модуля, проведенные на реометре Anton Paar MCR302 на ячейке с геометрией «конус – плоскость» с углом конуса 1° , частотой осцилляций 1 Гц, показали, что при амплитуде осцилляций в диапазоне от $0,05^\circ$ до $0,1^\circ$, соответствующем сдвиговым деформациям от 5 до 10 %, модуль потерь G'' лежит в диапазоне от 21 до 26 Па, что означает недостаточную вязкость дисперсии в состоянии относительного покоя, а фазовый угол лежит в диапазоне от 14° до 17° .

Дисперсия была использована для приготовления катодной пасты, состав и последовательность приготовления которой аналогична Примеру 1, за исключением гидрированного бутадиен-нитрильного каучука в дисперсии. В связи с большей концентрацией ОУНТ в дисперсии, количество вносимой дисперсии было меньше в 3 раза для поддержания того же соотношения ОУНТ к активному компоненту катода, соответствующее количество растворителя было внесено дополнительно.

Приготовление катодной пасты осуществили последовательностью стадий: внесения в 5 г дисперсии дополнительно 10 г раствора, содержащего 1 г поливинилиденфторида (PVDF) в 9 г NMP, размешивания на верхнеприводной мешалке 30 мин; смешения полученной смеси с 98,83 г активного компонента LiNiCoAlO_2 (NCA) размешивания 30 мин; внесения в полученную смесь 1 г ацетиленовой сажи и дополнительно 15 г растворителя и перемешивания в течение 16 часов до получения однородной пасты.

Зависимость вязкости полученной анодной пасты от скорости сдвига иллюстрируют темные треугольники (кривая 8) на Fig.4. Наблюдаемая зависимость описывается степенным законом Оствальда-де Ваале с показателем поведения жидкости, $n = 0,43$ и коэффициентом густоты потока составляет $4,7 \text{ Па}\cdot\text{с}^{0,43}$. При скоростях сдвига около 1 с^{-1} вязкость пасты составляет около $4,7 \text{ Па}\cdot\text{с}$. Эта вязкость, как показали исследования

стабильности пасты при хранении и опыты по нанесению катода, оказывается недостаточной для достижения требуемого технического результата - отсутствия расслоения катодной пасты при хранении и высокого качества катода, полученного её нанесением на токоприемник.

5 Стабильность пасты при хранении определяли по изменению распределения содержания твердых частиц по высоте слоя пасты после хранения пасты в цилиндрической пробирке объемом 50 мл и диаметром 30 мм. Для этого пасту помещали в пробирку, закрывали её крышкой и выдерживали её в течение 7 суток при стандартных условиях (атмосферное
10 давление, 25 °C), и анализировали аналогично процедуре описанной в Примере 1. Через 7 суток на поверхности пасты образовался слой мутного супернатанта толщиной около 4 мм. Для катодной пасты по данному Примеру содержание растворителя в исходной пасте составляло 22,3 масс. %, после хранения в течение недели, содержание растворителя в верхней трети
15 составляло 34,0 масс. %, в средней части – 17,5 масс. %, в нижней части – 15,4 масс. %. Произошло значительное расслоение катодной пасты, исключающее её использование по прошествии 7 суток.

При попытке приготовления катода с использованием полученной катодной пасты не удаётся получить качественное покрытие токоприемника
20 катодной пастой – см. Fig.5 (фото справа). Полученная дисперсия без HNBR в её составе и катодная паста, приготовленная с использованием такой дисперсии, не позволяют достичь требуемого технического результата.

Пример 9 (сравнения).

Раствор содержит 1,2 масс. % частично гидрированного бутадиен-
25 нитрильного каучука марки Therban® 3496 с содержанием нитрильных звеньев 34 масс. %, с остаточным содержанием полибутадиеновых звеньев 18 масс. % и содержанием звеньев, полученных гидрированием сопряженных диеновых звеньев, 48 масс. % в N-метил-2-пирролидоне (NMP). Для приготовления раствора/дисперсии использовали тот же гидрированный

бутадиен-нитрильный каучук, который был использован для приготовления дисперсии по Примеру 1.

Раствор характеризуется очень слабой зависимостью вязкости (Па·с) от скорости сдвига (с^{-1}), представленной на Fig.3 светлыми треугольниками (кривая 9). Для наглядности приведенные на графике величины вязкости раствора умножены на коэффициент 100. Зависимость вязкости от скорости сдвига можно аппроксимировать степенным законом Оствальда-де Ваале в диапазоне от $0,093 \text{ с}^{-1}$ до 100 с^{-1} . Показатель поведения жидкости, n составляет 0,89, а коэффициент густоты потока составляет $6,1 \text{ мПа·с}^{0.89}$. Показатель поведения жидкости очень высок, то есть раствор близок по своему поведению к Ньютонской жидкости.

Из сравнения зависимостей вязкости от скорости сдвига раствора HNBR (Пример сравнения 9) и дисперсии ОУНТ без HNBR (Пример сравнения 8) с зависимостью вязкости от скорости сдвига дисперсий, содержащих одновременно и ОУНТ и HNBR, следует синергетический эффект одновременного присутствия ОУНТ и HNBR на реологию дисперсии.

Промышленная применимость

Настоящее изобретение может использоваться для приготовления дисперсий одностенных и/или двустенных углеродных нанотрубок и их агломератов в жидкой фазе, катодных паст, катодов литий-ионных батарей.

Формула изобретения

1. Дисперсия, содержащая растворитель, большинство молекул которого электронейтральны, гидрированный бутадиен-нитрильный каучук и одностенные и/или двустенные углеродные нанотрубки, отличающаяся тем, что содержание одностенных и/или двустенных углеродных нанотрубок составляет от 0,2 до 2 масс. % и массовое отношение одностенных и/или двустенных углеродных нанотрубок к гидрированному бутадиен-нитрильному каучуку не меньше 0,1 и не больше 10.
2. Дисперсия по п. 1, отличающаяся тем, что гидрированный бутадиен-нитрильный каучук содержит более 15 масс. % гидрированных полибутадиеновых звеньев.
3. Дисперсия по п. 2, отличающаяся тем, что гидрированный бутадиен-нитрильный каучук содержит более 40 масс. % гидрированных полибутадиеновых звеньев и/или менее 1 масс. % остаточных полибутадиеновых звеньев.
4. Дисперсия по п. 1, отличающаяся тем, что гидрированный бутадиен-нитрильный каучук содержит более 20 масс. % ацетонитрильных звеньев.
5. Дисперсия по п.1, отличающаяся тем, что в качестве растворителя выступает органический растворитель с температурой вспышки не менее 70 °С.
6. Дисперсия по п. 5, отличающаяся тем, что в качестве растворителя используют один из органических растворителей из ряда: N-метил-2-пирролидон, этиленкарбонат, диметилсульфоксид, диметилацетамид или их смесь.
7. Дисперсия по п. 1, отличающаяся тем, что одностенные и/или двустенные углеродные нанотрубки, содержат на поверхности не менее 0,1 масс. % функциональных групп.

8. Дисперсия по п. 7, отличающаяся тем, что одностенные и/или двустенные углеродные нанотрубки, содержат на поверхности не менее 0,1 масс. % хлора.
9. Дисперсия по п. 7, отличающаяся тем, что одностенные и/или двустенные углеродные нанотрубки, содержат на поверхности не менее 0,1 масс. % карбонильных и/или гидроксильных и/или карбоксильных групп.
10. Дисперсия по п. 1, отличающаяся тем, что одностенные и/или двустенные углеродные нанотрубки в её составе агломерированы и мода распределения числа агломератов углеродных нанотрубок по их гидродинамическому диаметру составляет от 100 нм до 1 мкм.
11. Дисперсия по п.10, отличающаяся тем, что мода распределения числа агломератов углеродных нанотрубок по их гидродинамическому диаметру составляет от 300 нм до 800 нм.
12. Дисперсия по п.10, отличающаяся тем, что распределение числа агломератов углеродных нанотрубок по их гидродинамическому диаметру характеризуется более, чем одной модой.
13. Дисперсия по п.12, отличающаяся тем, что распределение числа агломератов углеродных нанотрубок по гидродинамическому диаметру имеет моду при более 2 мкм.
14. Дисперсия по п. 1, отличающаяся тем, что она сегрегирует на растворитель и высококонцентрированный гель одностенных и/или двустенных углеродных нанотрубок и гидрированного бутадиен-нитрильного каучука при приложении осциллирующей сдвиговой деформации с частотой 1 Гц и относительной амплитудой сдвиговой деформации 100 % в ячейке реометра с геометрией “плоскость-конус”.
15. Дисперсия по п.1, отличающаяся тем, что соотношение интенсивностей линий G и D в спектре комбинационного рассеяния света с длиной волны 532 нм составляет не менее 10.

16. Дисперсия по п.15, отличающаяся тем, что соотношение интенсивностей линий G и D в спектре комбинационного рассеяния света с длиной волны 532 нм составляет не менее 40.
17. Дисперсия по п.16, отличающаяся тем, что соотношение интенсивностей
5 линий G и D в спектре комбинационного рассеяния света с длиной волны 532 нм составляет не менее 60.
18. Дисперсия по п.17, отличающаяся тем, что соотношение интенсивностей линий G и D в спектре комбинационного рассеяния света с длиной волны 532 нм составляет не менее 80.
- 10 19. Дисперсия по п.1, отличающаяся тем, что одностенные и/или двустенные углеродные нанотрубки и/или их агломераты содержат примеси металлов 8-11 групп Периодической системы химических элементов
20. Дисперсия по п.19, отличающаяся тем, что содержание примесей металлов 8-11 группы Периодической системы химических элементов в
15 одностенных и/или двустенных углеродных нанотрубках и/или их агломератах составляет менее 1 масс. %.
21. Дисперсия по п.20, отличающаяся тем, что содержание примесей металлов 8-11 группы Периодической системы химических элементов в одностенных и/или двустенных углеродных нанотрубках и/или их
20 агломератах составляет менее 0,1 масс. %.
22. Дисперсия по п. 1, отличающаяся тем, что она является псевдопластичной жидкостью с показателем поведения жидкости, n , не более 0,37, а коэффициентом густоты потока, K , не менее 3,2 Па·с ^{n} .
23. Дисперсия по п. 1, отличающаяся тем, что зависимость её вязкости от
25 скорости сдвига следует степенному закону Оствальда – де Ваале и показатель поведения жидкости, n и коэффициент густоты потока, K удовлетворяют условию $n < 1,25 * \lg(K/(\text{Па} \cdot \text{с}^n)) - 0,628$.
24. Дисперсия по п. 1, отличающаяся тем, что зависимость её вязкости от скорости сдвига следует степенному закону Оствальда – де Ваале и

показатель поведения жидкости, n и коэффициент густоты потока, K удовлетворяют условию $n < 1,24 - 0,787 \cdot \lg(K/(\text{Па} \cdot \text{с}^n))$.

25. Дисперсия по п.1, отличающаяся тем, что она характеризуется модулем потерь более 27 Па при приложении осциллирующей сдвиговой деформации с частотой 1 Гц и относительной амплитудой сдвиговой деформации в диапазоне от 5 до 10 % в ячейке реометра с геометрией “конус-плоскость” и фазовым углом более 18° при приложении осциллирующей сдвиговой деформации с частотой 1 Гц и относительной амплитудой сдвиговой деформации в диапазоне от 5 до 10 % в ячейке реометра с геометрией “конус-плоскость”.

26. Способ приготовления дисперсии, содержащей растворитель, большинство молекул которого электронейтральны, от 0,2 до 2 масс. % одностенных и/или двустенных углеродных нанотрубок и гидрированный бутадиен-нитрильный каучук с массовым отношением одностенных и/или двустенных углеродных нанотрубок к гидрированному бутадиен-нитрильному каучуку не меньше 0,1 и не больше 10, отличающийся тем, что он включает в себя последовательность чередующихся между собой не менее трех стадий диспергирования (Д) и не менее двух стадий покоя (П), где любая из стадий диспергирования (Д) представляет собой либо стадию механической обработки дисперсии при скорости сдвига не менее 10000 с^{-1} при удельной вложенной энергии не менее $10 \text{ Вт} \cdot \text{ч} / \text{кг}$ или стадию ультразвуковой обработки при частоте не менее 20 кГц при удельной вложенной энергии не менее $1 \text{ Вт} \cdot \text{ч} / \text{кг}$, а стадия покоя (П) представляет собой выдерживание дисперсии между двумя последовательными стадиями диспергирования (Д) в условиях со скоростью сдвига менее 10 с^{-1} в течение не менее 1 минуты.

27. Способ по п. 26, отличающийся тем, что он включает в себя последовательность чередующихся между собой не менее 10 стадий диспергирования (Д) и не менее 9 стадий покоя (П).

28. Способ по п. 27, отличающийся тем, что он включает в себя последовательность чередующихся между собой не менее 30 стадий диспергирования (Д) и не менее 29 стадий покоя (П).
29. Способ по п. 26, отличающийся тем, что последовательность чередующихся стадий (Д) и (П) реализуют путем циркуляции дисперсии между одним или несколькими аппаратами, в которых осуществляют стадии механической обработки или ультразвуковой обработки, и емкостью, в которой дисперсию выдерживают при медленном перемешивании при скоростях сдвига менее 10 с^{-1} .
30. Способ по п. 29, отличающийся тем, что кратность циркуляции дисперсии за время приготовления составляет не менее 10.
31. Способ по п. 30, отличающийся тем, что кратность циркуляции дисперсии за время приготовления составляет не менее 30.
32. Способ приготовления по п. 29, отличающийся тем, что включает в себя циркуляцию дисперсии со скоростью циркуляции от 100 до 10000 кг/час между роторно-пульсационным аппаратом при скорости сдвига не менее 10000 с^{-1} с удельной вложенной энергией не менее $10\text{ Вт}\cdot\text{ч}/\text{кг}$, аппаратом ультразвуковой обработки погруженным в неё соноотродом с частотой не менее 20 кГц с удельной вложенной энергией не менее $1\text{ Вт}\cdot\text{ч}/\text{кг}$ и емкостью, в которой дисперсию выдерживают при медленном перемешивании при скоростях сдвига менее 10 с^{-1} и временем пребывания в ёмкости не менее 1 мин.
33. Способ приготовления по п. 29, отличающийся тем, что включает в себя циркуляцию дисперсии со скоростью циркуляции от 100 до 10000 кг/час между диспергатором высокого давления при скорости сдвига не менее 10000 с^{-1} с удельной вложенной энергией не менее $10\text{ Вт}\cdot\text{ч}/\text{кг}$ и емкостью, в которой дисперсию выдерживают при медленном перемешивании при скоростях сдвига менее 10 с^{-1} со временем пребывания в ёмкости не менее 1 мин.

34. Способ приготовления катодной пасты, содержащей активный материал, растворитель, гидрированный бутадиен-нитрильный каучук и не менее 0,005 масс. % одностенных и/или двустенных углеродных нанотрубок, отличающийся тем, что он включает стадии (1) смешения литий-содержащего активного компонента и дисперсии по п. 1 и (2) перемешивания полученной смеси до однородной пасты.
35. Способ по п. 34, отличающийся тем, что на стадии смешения (1) в смесь также вносят растворитель и/или одну или несколько связующих и/или электропроводящих добавок.
36. Способ по п. 34, отличающаяся тем, что он включает одну или несколько дополнительных стадий смешения с растворителем и/или одной или несколькими связующими и/или электропроводящими добавками, осуществляемые до осуществления стадии (2).
37. Катодная паста, содержащая активный материал, растворитель, гидрированный бутадиен-нитрильный каучук и одностенные и/или двустенные углеродные нанотрубки, отличающаяся тем, что она содержит не менее 0,005 масс. % одностенных и/или двустенных углеродных нанотрубок и приготовлена способом по п. 34.
38. Катодная паста по п. 37, отличающаяся тем, что её динамическая вязкость при скорости сдвига 1 с^{-1} составляет не менее $10 \text{ Па}\cdot\text{с}$ и её динамическая вязкость при скорости сдвига 100 с^{-1} составляет не более $1 \text{ Па}\cdot\text{с}$.
39. Катодная паста по п. 37, отличающаяся тем, что является псевдопластичной жидкостью с показателем поведения жидкости, n , не более 0,3, а коэффициентом густоты потока, K , не менее $10 \text{ Па}\cdot\text{с}^n$.
40. Катодная паста по п. 37, отличающаяся тем, что она дополнительно содержит не менее 0,01 масс. % одной или нескольких электропроводящих добавок из ряда: многостенные углеродные нанотрубки, сажа, графит, металлы 8-11 групп Периодической системы химических элементов.

41. Способ изготовления катода литий-ионной батареи, отличающийся тем, что он включает в себя последовательность стадий (1) смешения литий-содержащего активного компонента и дисперсии по п. 1, (2) перемешивания полученной смеси до однородной пасты, (3) нанесения полученной пасты на токоприемник, (4) высушивания нанесенной пасты до формирования катода и (5) уплотнения катода до требуемой плотности.
42. Катод литий-ионной батареи, отличающийся тем, что он изготовлен способом по п.41.

1/10

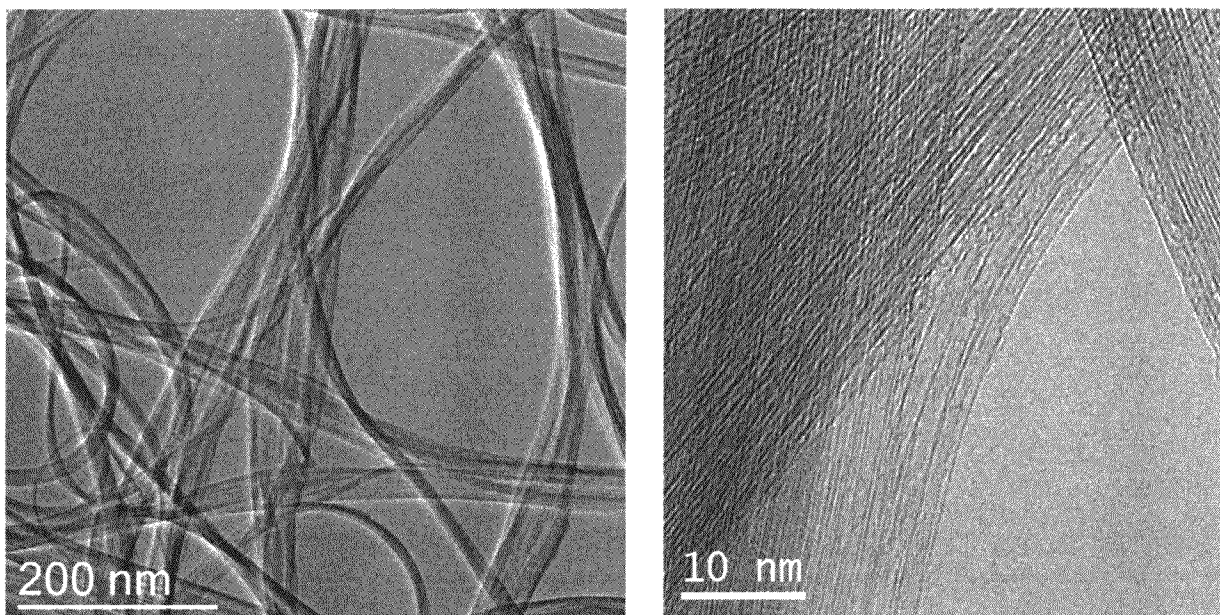


Fig. 1

2/10

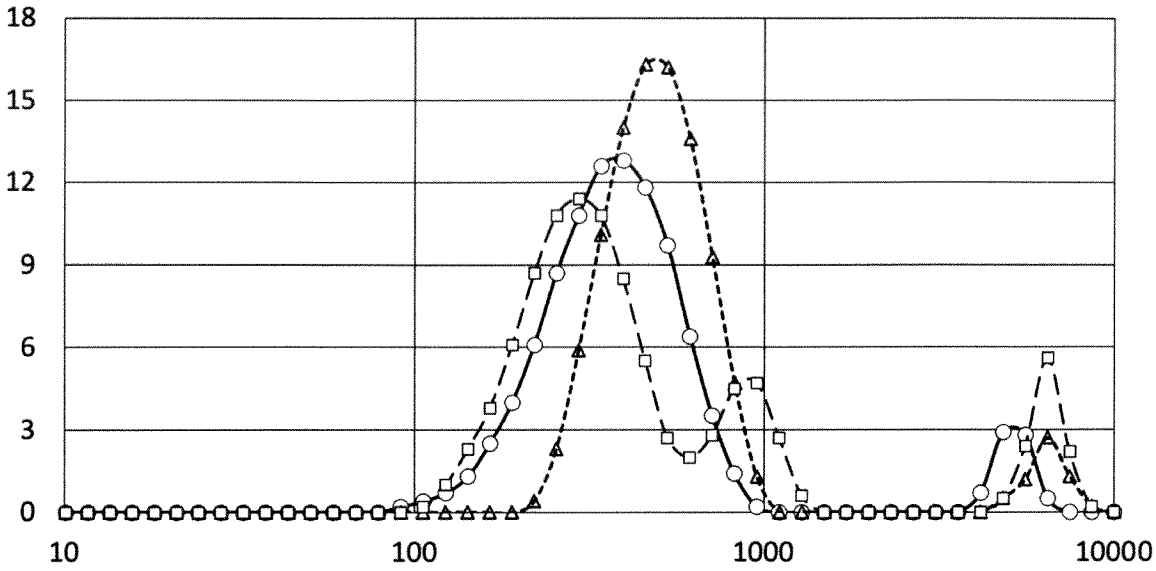


Fig. 2

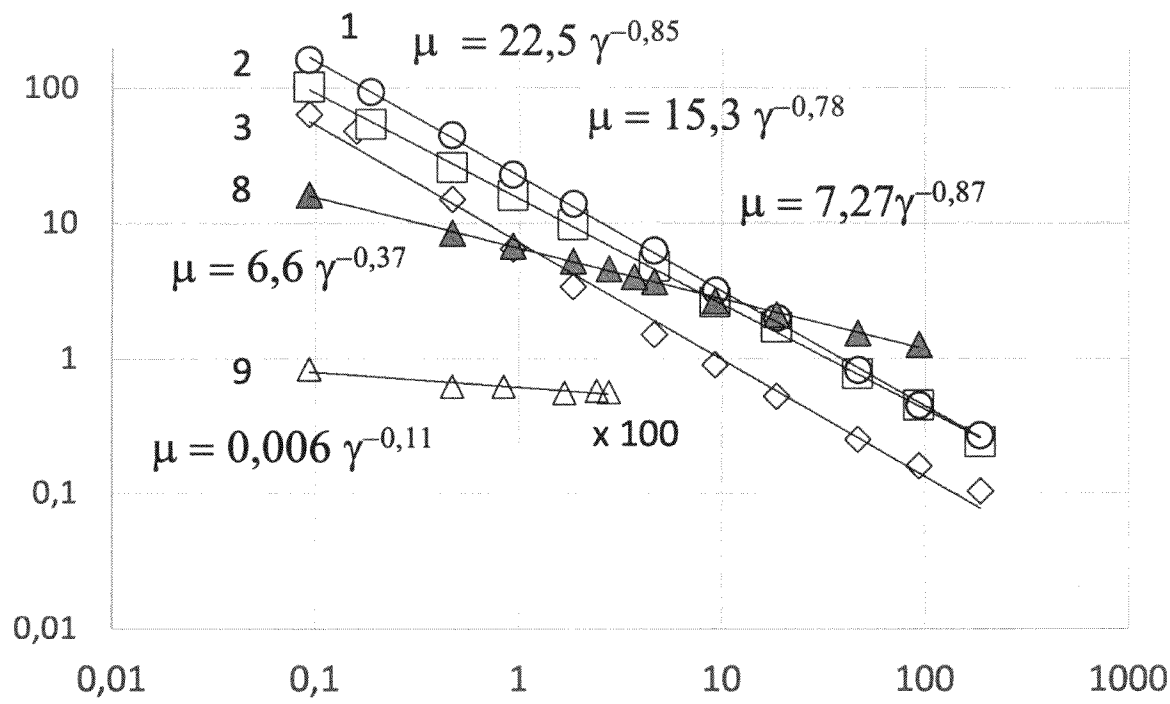


Fig. 3

4/10

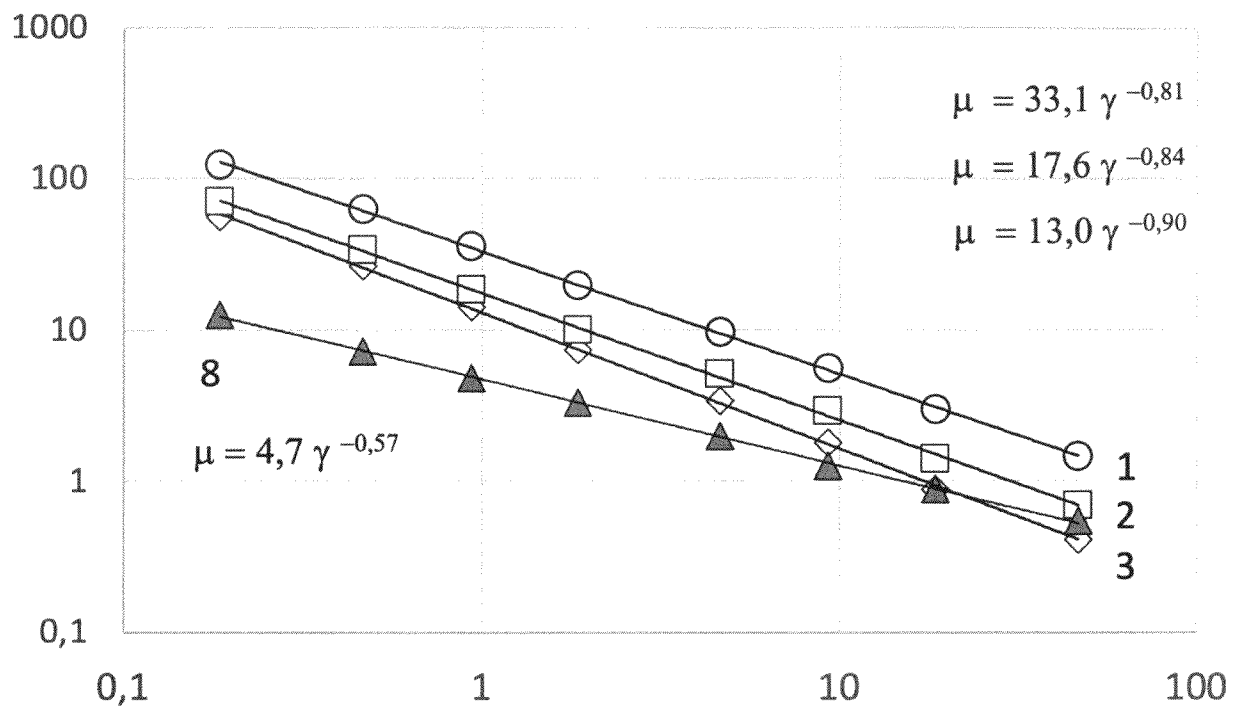


Fig. 4

5/10

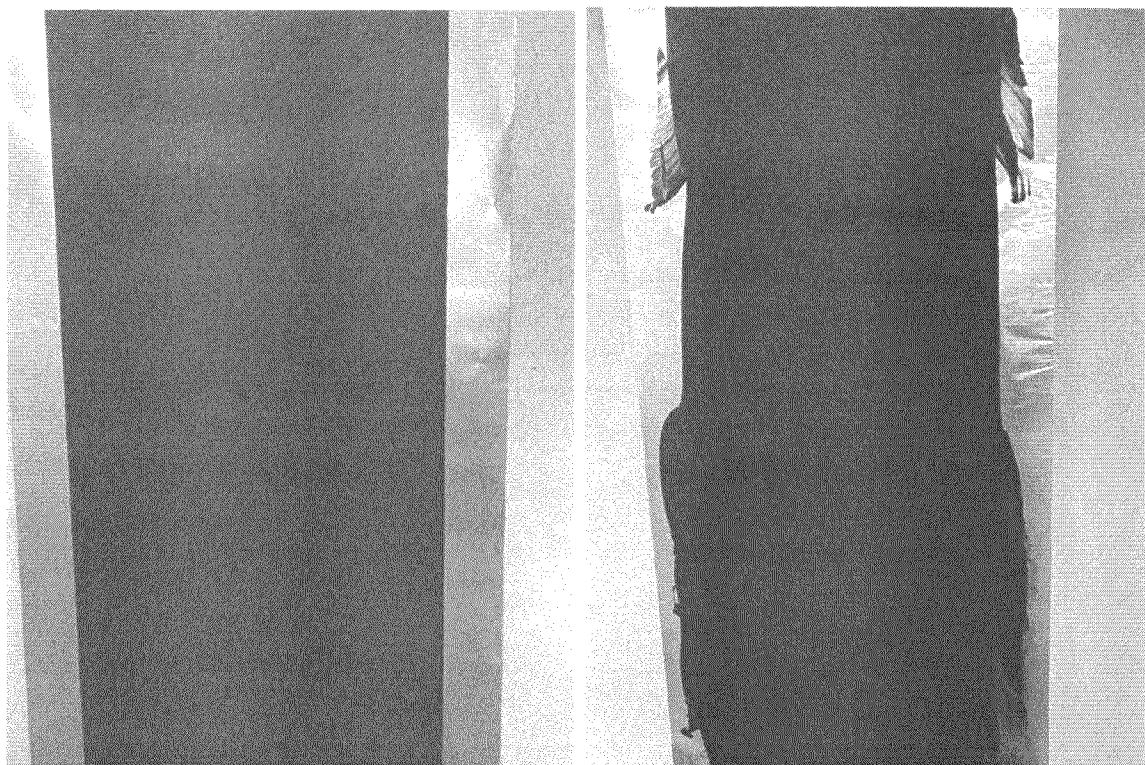


Fig. 5

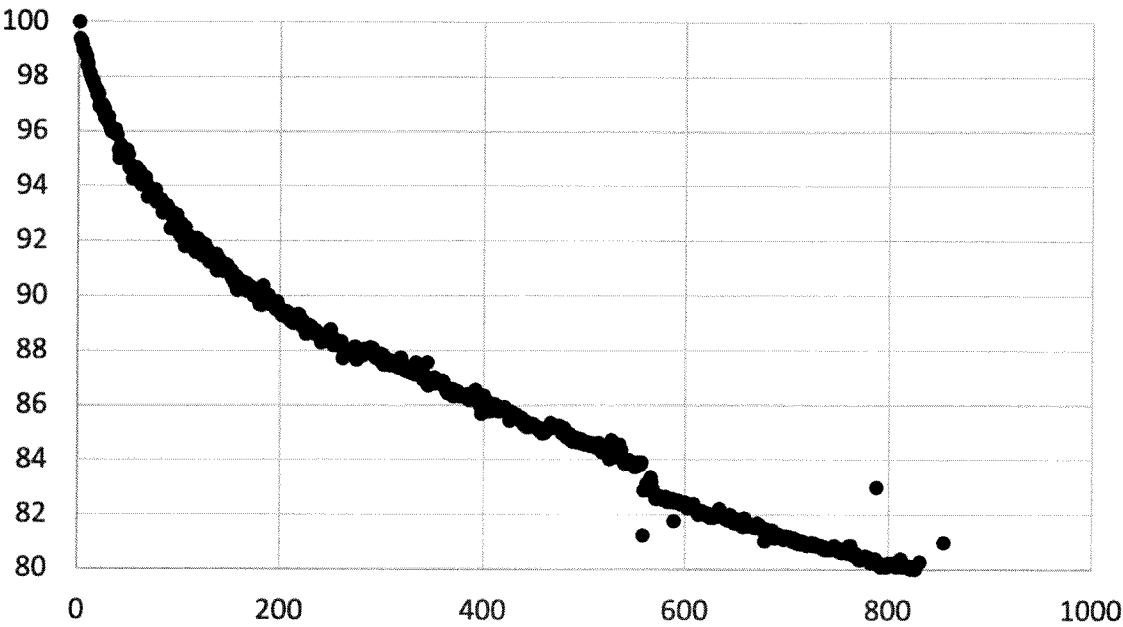


Fig. 6

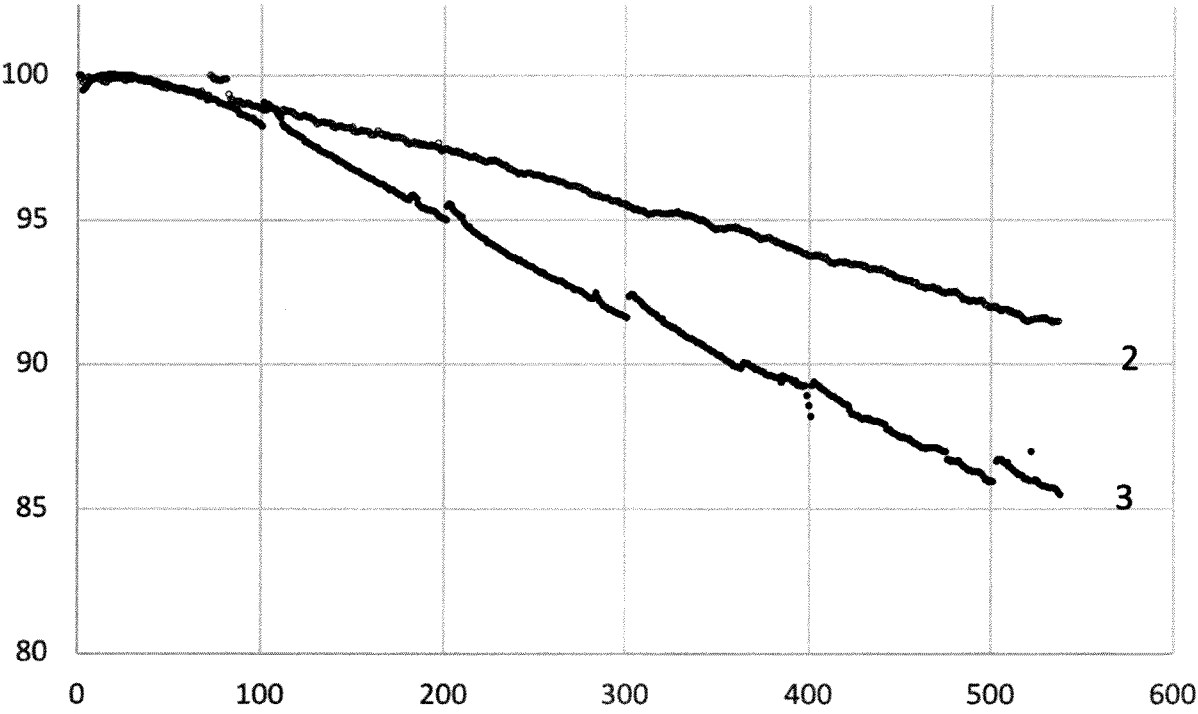


Fig. 7

8/10

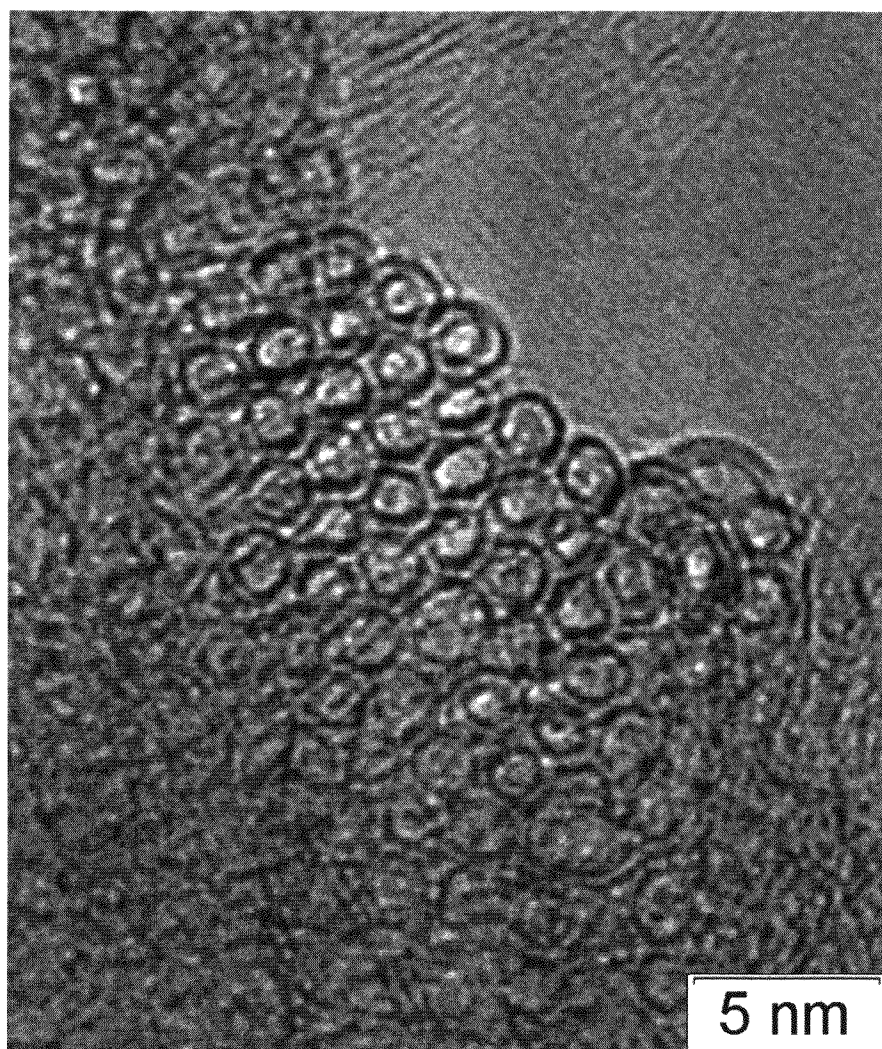


Fig. 8

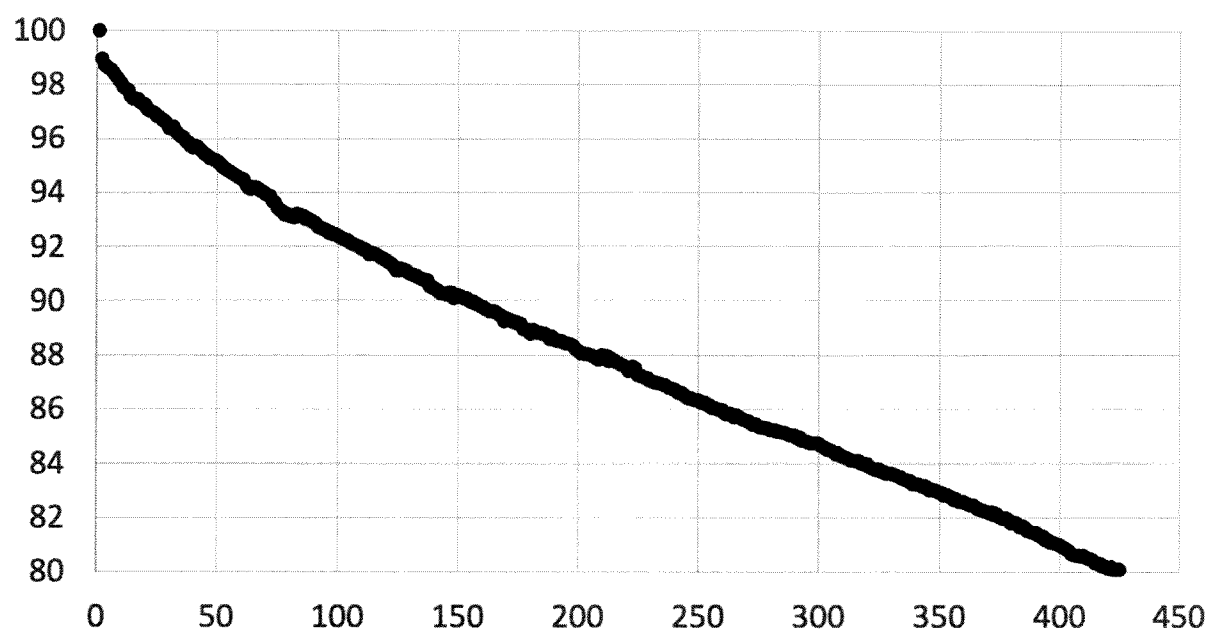


Fig. 9

10/10

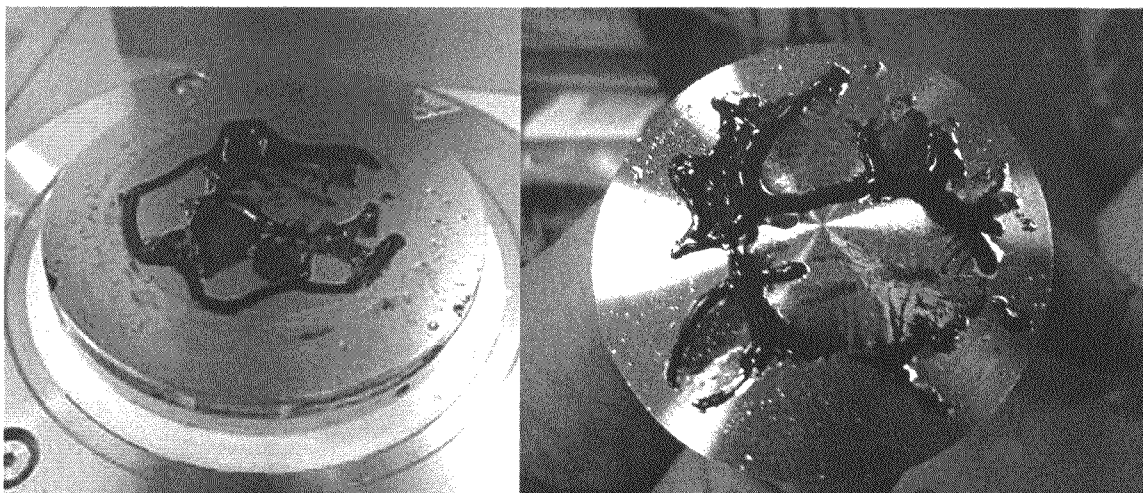


Fig. 10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/RU 2022/000170

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/13 (2010.01) H01M 4/62 (2006.01) H01M 10/0525 (2010.01) C01B 32/158 (2017.01)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M 4/00-4/62, 4/04, 4/06, 10/00-10/0525, C01B 32/158

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

PatSearch (RUPTO Internal), USPTO, PAJ, Espacenet, Information Retrieval System of FIPS

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
D, A	EP 3333946 A1 (LG CHEM, LTD) 13.06.2018, paragraphs [0011]-[0013], [0033], [0072], [0082], [0087], [0095], [0096], [0106]-[0110], [0115]-[0118], [0121], [0135], [0152]-[0153]	1-42
D, A	WO 2006/112162 A1 (NISSHINBO INDUSTRIES, INC et al.) 26.10.2006, the claims	1-42
A	RU 2749904 C1 (MSD TEKNOLODZHIS S.A.R.L.) 18.06.2021, the claims	1-42
A	RU 2717516 C2 (MSD TEKNOLODZHIS S.A.R.L.) 23.03.2020, the claims	1-42
A	WO 2021/220773 A1 (TOYO INK SC HOLDINGS CO., LTD et al.) 04.11.2021, the claims	1-42

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search

01 August 2022 (01.08.2022)

Date of mailing of the international search report

01 September 2022 (01.09.2022)

Name and mailing address of the ISA/ RU

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

ОТЧЕТ О МЕЖДУНАРОДНОМ ПОИСКЕ

Номер международной заявки

PCT/RU 2022/000170

А. КЛАССИФИКАЦИЯ ПРЕДМЕТА ИЗОБРЕТЕНИЯ <i>H01M 4/13</i> (2010.01) <i>H01M 4/62</i> (2006.01) <i>H01M 10/0525</i> (2010.01) <i>C01B 32/158</i> (2017.01) Согласно Международной патентной классификации МПК		
В. ОБЛАСТЬ ПОИСКА Проверенный минимум документации (система классификации с индексами классификации) H01M 4/00-4/62, 4/04, 4/06, 10/00-10/0525, C01B 32/158 Другая проверенная документация в той мере, в какой она включена в поисковые подборки Электронная база данных, использовавшаяся при поиске (название базы и, если, возможно, используемые поисковые термины) PatSearch (RUPTO Internal), USPTO, PAJ, Espacenet, Information Retrieval System of FIPS		
С. ДОКУМЕНТЫ, СЧИТАЮЩИЕСЯ РЕЛЕВАНТНЫМИ:		
Категория*	Цитируемые документы с указанием, где это возможно, релевантных частей	Относится к пункту №
D, A	EP 3333946 A1 (LG CHEM, LTD) 13.06.2018, абзацы [0011]-[0013], [0033], [0072], [0082], [0087], [0095], [0096], [0106]-[0110], [0115]-[0118], [0121], [0135], [0152]-[0153]	1-42
D, A	WO 2006/112162 A1 (NISSHINBO INDUSTRIES, INC et al.) 26.10.2006, формула	1-42
A	RU 2749904 C1 (МСД ТЕКНОЛОДЖИС С.А.Р.Л.) 18.06.2021, формула	1-42
A	RU 2717516 C2 (МСД ТЕКНОЛОДЖИС С.А.Р.Л.) 23.03.2020, формула	1-42
A	WO 2021/220773 A1 (TOYO INK SC HOLDINGS CO., LTD et al.) 04.11.2021, формула	1-42
☐ последующие документы указаны в продолжении графы С. ☐ данные о патентах-аналогах указаны в приложении		
* Особые категории ссылочных документов: “А” документ, определяющий общий уровень техники и не считающийся особо релевантным “D” документ, цитируемый заявителем в международной заявке “Е” более ранняя заявка или патент, но опубликованная на дату международной подачи или после нее “L” документ, подвергающий сомнению притязание(я) на приоритет, или который приводится с целью установления даты публикации другого ссылочного документа, а также в других целях (как указано) “O” документ, относящийся к устному раскрытию, использованию, экспонированию и т.д. “P” документ, опубликованный до даты международной подачи, но после даты испрашиваемого приоритета	“Т” более поздний документ, опубликованный после даты международной подачи или приоритета, но приведенный для понимания принципа или теории, на которых основывается изобретение “Х” документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска; заявленное изобретение не обладает новизной или изобретательским уровнем, в сравнении с документом, взятым в отдельности “Y” документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска; заявленное изобретение не обладает изобретательским уровнем, когда документ взят в сочетании с одним или несколькими документами той же категории, такая комбинация документов очевидна для специалиста “&” документ, являющийся патентом-аналогом	
Дата действительного завершения международного поиска	Дата отправки настоящего отчета о международном поиске	
01 августа 2022 (01.08.2022)	01 сентября 2022 (01.09.2022)	
Наименование и адрес ISA/RU: Федеральный институт промышленной собственности, Бережковская наб., д. 30, корп. 1, Москва, Г-59, ГСП-3, 125993, Российская Федерация тел. +7(499)240-60-15, факс +7(495)531-63-18	Уполномоченное лицо: Ковалева Е. Телефон № 8(495)531-65-15	