



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 119053571 A

(43) 申请公布日 2024. 11. 29

(21) 申请号 202280085329.5

(22) 申请日 2022.12.23

(30) 优先权数据

FR2114402 2021.12.23 FR

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.06.21

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/FR2022/052494 2022.12.23

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/118766 FR 2023.06.29

(71) 申请人 欧洲技术研究圣戈班中心

地址 法国库伯瓦

(72) 发明人 J·布鲁林

C·M·奥尼卡布斯奎特

X·库雷特 A·文森特

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

专利代理师 韦欣华 张华

(51) Int.Cl.

C04B 41/45 (2006.01)

C04B 41/00 (2006.01)

B01L 3/04 (2006.01)

C04B 35/117 (2006.01)

C04B 35/443 (2006.01)

C04B 35/622 (2006.01)

C04B 41/87 (2006.01)

H01M 4/139 (2006.01)

F27D 5/00 (2006.01)

F27B 14/10 (2006.01)

权利要求书2页 说明书9页

(54) 发明名称

涂有 $MgAl_2O_4$ 尖晶石涂层和刚玉的容器

(57) 摘要

用于制造包含锂的氧化物粉末的容器,其内壁的表面至少部分被具有以下结晶相的涂层覆盖,作为基于结晶相的总重量的百分比计:- $MgAl_2O_4$ 尖晶石:大于25%和至多60%,和-除 $MgAl_2O_4$ 尖晶石和刚玉外的结晶相:<10%, -刚玉:补充至100%。

1. 用于制造包含锂的氧化物粉末的容器,其内壁的表面至少部分、优选大于80%被具有以下结晶相的涂层覆盖,作为百分比并基于结晶相的总重量计:

- MgAl_2O_4 尖晶石:大于25%和至多60%,和
- 除 MgAl_2O_4 尖晶石和刚玉外的结晶相:<10%,
- 刚玉:补充至100%。

2. 根据前述权利要求所述的容器:

-其中按基于结晶相的重量百分比计,所述涂层具有大于30%和/或小于55%的尖晶石含量,和/或

-包含大于90重量%的氧化物、碳化物、氮化物、氮氧化物、硼化物及其混合物,和/或

-其中所述涂层的厚度为大于 $50\mu\text{m}$ 且小于 $2000\mu\text{m}$,和/或

-其中被所述涂层覆盖的内壁的表面包括所述容器的底部和侧面与所述底部接触的部分,和/或

-其内壁的表面的超过85%被所述涂层覆盖。

3. 根据权利要求1或2所述的容器:

-其中按基于结晶相的重量百分比计,所述涂层具有大于35%和/或小于50%的尖晶石含量,和/或

-包含大于95重量%的氧化物、碳化物、氮化物、氮氧化物、硼化物及其混合物,和/或

-其中所述涂层的厚度为大于 $100\mu\text{m}$ 且小于 $1500\mu\text{m}$,和/或

-其内壁的表面的超过90%被所述涂层覆盖。

4. 根据权利要求1至3之一所述的容器:

-包含大于99重量%的氧化物、碳化物、氮化物、氮氧化物、硼化物及其混合物,和/或

-其中所述涂层的厚度为大于 $200\mu\text{m}$ 且小于 $1000\mu\text{m}$,和/或

-其内壁的表面的超过95%被所述涂层覆盖。

5. 根据前述权利要求之一所述的容器:

-其中所述涂层的厚度为大于 $300\mu\text{m}$ 且小于 $800\mu\text{m}$,和/或

-其涂层基本在所述容器的内壁的整个表面上延伸。

6. 根据前述权利要求之一所述的容器,包含大于90重量%、优选大于95重量%的氧化物。

7. 根据前述权利要求所述的容器,包含 Al_2O_3 、 MgO 、 ZrO_2 、 SiO_2 、 Y_2O_3 及其混合物。

8. 根据前述权利要求之一所述的容器,按氧化物重量百分比计具有大于90%、优选大于95%的 $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{MgO}+\text{ZrO}_2+\text{SiO}_2+\text{Y}_2\text{O}_3$ 含量。

9. 根据前述权利要求之一所述的容器,其具有:

-按氧化物重量百分比计,大于90%、优选大于95%的 Al_2O_3 含量,或

-按氧化物重量百分比计,大于90%、优选大于95%的 SiO_2 含量,或

-按氧化物重量百分比计,大于90%、优选大于95%的 $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{MgO}$ 含量,或

-按氧化物重量百分比计,大于90%、优选大于95%的 $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Y}_2\text{O}_3$ 含量,或

-按氧化物重量百分比计,大于90%、优选大于95%的 $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{MgO}+\text{SiO}_2$ 含量,或

-按氧化物重量百分比计,大于90%、优选大于95%的 $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{ZrO}_2+\text{SiO}_2$ 含量,或

-按氧化物重量百分比计,大于90%、优选大于95%的 $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{ZrO}_2$ 含量,或

-按氧化物重量百分比计,大于90%、优选大于95%的 $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$ 含量。

10.根据前述权利要求之一所述的容器,总计并按基于结晶相重量的重量百分比计,所述容器包含大于90%、优选大于95%的刚玉、 MgAl_2O_4 尖晶石、堇青石、莫来石、任选稳定的二氧化锆、方镁石及其混合物。

11.根据前述权利要求所述的容器,总计并按基于结晶相的总重量的百分比计,包含大于90%、优选大于95%的刚玉、或莫来石、或刚玉和堇青石的混合物、或刚玉和莫来石的混合物、或刚玉和 MgAl_2O_4 尖晶石的混合物、或刚玉和堇青石和尖晶石的混合物、或刚玉和二氧化锆的混合物、或刚玉和莫来石和二氧化锆的混合物、或堇青石和莫来石的混合物。

12.根据权利要求1至5之一所述的容器,包含大于90重量%、优选大于95重量%的碳化物、氮化物、氧氮化物、硼化物及其混合物。

13.根据前述权利要求所述的容器,包含总计大于90重量%、优选大于95重量%的碳化物、氮化物、 SiAlON 及其混合物。

14.根据前述权利要求所述的容器,包含总计大于90重量%、优选大于95重量%的碳化硅、氮化硅、 SiAlON 及其混合物。

15.根据前述权利要求所述的容器,包含大于90重量%、优选大于95重量%的碳化硅和氮化硅的混合物。

16.根据前述权利要求之一所述的容器:

- 具有选自多边形、圆形或椭圆形的周界,和/或
- 包括底部和至少一个侧面,优选具有小于20mm且大于2mm的平均厚度,和/或
- 具有大于0.1升且小于25升的体积。

17.根据前述权利要求之一所述的容器,用于制造一种或几种锂化过渡金属的氧化物粉末。

涂有 MgAl_2O_4 尖晶石涂层和刚玉的容器

技术领域

[0001] 本发明涉及一种容器,其内壁的表面至少部分、优选大于80%被涂层覆盖,并涉及所述容器用于制造包含锂的氧化物粉末、特别是一种或几种锂化过渡金属的氧化物的用途。

背景技术

[0002] 对锂离子电池组的需求不断增加。它们中的许多包含由含锂的氧化物,特别是一种或几种锂化过渡金属的氧化物,特别是 LiFePO_4 (或LPF)、 LiMn_2O_4 (或LMO) 或锂-镍-钴-锰 (或Li-NMC) 氧化物制成的部件,通常为阴极。

[0003] 该阴极通常通过使所述一种或几种锂化过渡金属的氧化物的粉末成型来制造。

[0004] 用于制造所述粉末的常规方法包括制造氧化物和/或不同氧化物前体的混合物,随后进行热处理以便能够进行一种或几种锂化过渡金属的氧化物的固相合成。在所述热处理过程中,将混合物放置在容器中,通常被称为“匣钵”。用于合成所述粉末以及所述混合物、特别是含锂元件的条件将该容器置于特殊的压力下。

[0005] 需要提高所述容器的使用寿命。

[0006] 本发明的一个目的是至少部分满足该需要。

[0007] 发明概述

[0008] 根据本发明,该目的通过一种容器来实现,所述容器的内壁的表面部分、优选大于80%、优选在全部所述内壁上被涂层覆盖,所述涂层具有以下结晶相,按基于结晶相的总重量的重量百分比计:

[0009] - MgAl_2O_4 尖晶石:大于25%和至多60%,和

[0010] -除 MgAl_2O_4 尖晶石和刚玉外的结晶相:<10%,和

[0011] -刚玉:补充至100%。

[0012] 本发明人已经发现,根据本发明的涂覆容器在其使用过程中表现出更低的降解,这可以获得更长的使用寿命,并且特别可以获得用于制造一种或几种锂化过渡金属的氧化物粉末的更大循环数。

[0013] 根据本发明的优选但非限制性的实施方案,如果适当的话这些实施方案可以彼此组合:

[0014] -按基于结晶相的重量百分比计,该涂层具有大于30%、优选大于35%和/或小于55%、优选小于50%的尖晶石含量;

[0015] -该容器包含大于90重量%、优选大于95重量%、优选大于99重量%的氧化物、碳化物、氮化物、氮氧化物、硼化物及其混合物;

[0016] -该涂层具有大于 $50\mu\text{m}$ 、优选大于 $100\mu\text{m}$ 、优选大于 $200\mu\text{m}$ 、优选大于 $300\mu\text{m}$ 且小于 $2000\mu\text{m}$ 、优选小于 $1500\mu\text{m}$ 、优选小于 $1000\mu\text{m}$ 、优选小于 $800\mu\text{m}$ 的厚度;

[0017] -覆盖的内壁的表面包括所述容器的底部和侧面与所述底部接触的部分;

[0018] -该内壁的表面超过85%、优选超过90%、优选超过95%被覆盖;

- [0019] -该涂层基本在所述容器的内壁的整个表面上延伸；
- [0020] -该容器包含大于90重量%、优选大于95重量%的氧化物；
- [0021] -该容器包含 Al_2O_3 、 MgO 、 ZrO_2 、 SiO_2 、 Y_2O_3 及其混合物；
- [0022] -按氧化物重量百分比计，该容器具有大于90%、优选大于95%的 Al_2O_3 + MgO + ZrO_2 + SiO_2 + Y_2O_3 含量；
- [0023] -按氧化物重量百分比计，该容器具有大于90%、优选大于95%的 Al_2O_3 含量；
- [0024] -按氧化物重量百分比计，该容器具有大于90%、优选大于95%的 SiO_2 含量；
- [0025] -按氧化物重量百分比计，该容器具有大于90%、优选大于95%的 Al_2O_3 + MgO 含量；
- [0026] -按氧化物重量百分比计，该容器具有大于90%、优选大于95%的 Al_2O_3 + Y_2O_3 含量；
- [0027] -按氧化物重量百分比计，该容器具有大于90%、优选大于95%的 Al_2O_3 + MgO + SiO_2 含量；
- [0028] -按氧化物重量百分比计，该容器具有大于90%、优选大于95%的 Al_2O_3 + ZrO_2 + SiO_2 含量；
- [0029] -按氧化物重量百分比计，该容器具有大于90%、优选大于95%的 Al_2O_3 + ZrO_2 含量；
- [0030] -按氧化物重量百分比计，该容器具有大于90%、优选大于95%的 Al_2O_3 + SiO_2 含量；
- [0031] -按基于结晶相重量的重量百分比计，该容器包含大于90%、优选大于95%的刚玉、 MgAl_2O_4 尖晶石、堇青石、莫来石、任选稳定的二氧化锆、方镁石及其混合物；
- [0032] -总计并基于结晶相重量按重量百分比计，该容器包含大于90%、优选大于95%的刚玉、或莫来石、或刚玉和堇青石的混合物、或刚玉和莫来石的混合物、或刚玉和 MgAl_2O_4 尖晶石的混合物、或刚玉和堇青石和尖晶石的混合物、或刚玉和二氧化锆的混合物、或刚玉和莫来石和二氧化锆的混合物、或堇青石和莫来石的混合物；
- [0033] -该容器包含大于90重量%、优选大于95重量%的碳化物、氮化物、氧氮化物、硼化物及其混合物；
- [0034] -该容器包含大于90重量%、优选大于95重量%的碳化物、氮化物、 SiAlON 及其混合物；
- [0035] -该容器包含大于90重量%、优选大于95重量%的碳化硅、氮化硅、 SiAlON 及其混合物；
- [0036] -该容器包含大于90重量%、优选大于95重量%的碳化硅和氮化硅的混合物；
- [0037] -该容器具有选自多边形、圆形或椭圆形的周界；
- [0038] -该容器包括底部和至少一个侧面，优选具有小于20mm且大于2mm的平均厚度；
- [0039] -该容器具有大于0.1升且小于25升的体积。
- [0040] 本发明还涉及根据本发明的涂覆容器用于制造包含锂的氧化物粉末、特别是一种或几种锂化过渡金属的氧化物的用途。
- [0041] 定义
- [0042] -“陶瓷”理解为是指既不是金属也不是有机的产品。在本发明的语境中，碳被认为是陶瓷产品。
- [0043] -“涂层”理解为是指具有不同于该容器表面的性质的材料层。
- [0044] -结晶氧化物的“前体”理解为是指一种或多种材料，其在高于1100°C的温度下、优选在空气中热处理之后产生所述结晶氧化物。例如，刚玉前体可以是过渡型氧化铝或勃姆

石或氢氧化铝。

[0045] -为了清楚起见,简单氧化物的化学式用于表示这些氧化物在组合物中的含量。例如,“MgO”或“Al₂O₃”是指这些简单氧化物在所考虑的组合物中的含量,而“氧化镁”和“氧化铝”分别用于表示MgO和Al₂O₃的这些组成氧化物的相的有效存在。

[0046] -“刚玉”通常理解为是指斜方六面体晶形的氧化铝。

[0047] -“sialon”,或SiAlON,是至少元素Si,Al和N的氮氧化物化合物,特别是符合下式之一的化合物:

[0048] -Si_xAl_yO_uN_v,其中:

[0049] -x为大于或等于0、大于0.05、大于0.1或大于0.2,并且小于或等于1、小于或等于0.8或小于或等于0.4,

[0050] -y为大于或等于0、或大于0.1、大于0.3或大于0.5,并且小于或等于1,

[0051] -u为大于0、大于0.1或大于0.2,并且小于或等于1或小于或等于0.7,

[0052] -v为大于0、大于0.1、大于0.2或大于0.5、或大于0.7,并且小于或等于1,

[0053] -x+y>0,

[0054] x、y、u和v是化学计量指数,并且相对于最高的指数归一化,使得最高的指数等于1;

[0055] -Me_xSi_{12-(m+n)}Al_(m+n)O_nN_{16-n},其中0≤x≤2,Me是选自镧系元素、Fe、Y、Ca、Li阳离子及其混合物的阳离子,0≤m≤12,0≤n≤12和0<n+m≤12,通常称为“α'-SiAlON”或“SiAlON-α'”。

[0056] -除非另行提及,所有氧化物含量均为氧化物重量百分比。金属元素的氧化物的重量含量是指根据工业中通常的惯例以最稳定的氧化物形式表示的该元素的总含量。

[0057] -氧化物含量的总和并不暗示存在所有这些氧化物。

[0058] -“包含”或“包括”应当没有限制地解释为意味着可以存在所述那些元素外的元素。

[0059] 发明详述

[0060] 容器

[0061] 该容器优选是陶瓷的。

[0062] 优选地,该容器包含大于90重量%、优选大于95重量%、优选大于99重量%、优选大于99.5重量%的氧化物、碳化物、氮化物、氧氮化物、硼化物及其混合物。

[0063] 该容器优选包含大于90重量%、优选大于95重量%、优选大于99重量%、优选大于99.5重量%的:

[0064] -氧化物,或

[0065] -碳化物、氮化物、氧氮化物、硼化物及其混合物,优选碳化物、氮化物、氧氮化物及其混合物,优选碳化物、氮化物、SiAlON及其混合物,优选碳化物、氮化物及其混合物,优选碳化硅、氮化硅及其混合物。

[0066] 在第一实施方案中,该容器包含大于90重量%、优选大于95重量%、优选大于99重量%、优选大于99.5重量%的氧化物。

[0067] 优选地,所述氧化物选自或包含Al₂O₃、MgO、ZrO₂、SiO₂、Y₂O₃及其混合物。

[0068] 按氧化物重量百分比计,该容器优选具有大于90重量%、优选大于95重量%、优选

大于98重量%的 $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{MgO}+\text{ZrO}_2+\text{SiO}_2+\text{Y}_2\text{O}_3$ 含量。

[0069] 按氧化物重量百分比计,该容器优选具有大于90重量%、优选大于95重量%、优选大于98重量%的 $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{MgO}+\text{ZrO}_2+\text{SiO}_2$ 含量。

[0070] 更优选地,按氧化物重量百分比计,该容器具有大于90重量%、优选大于95重量%、优选大于98重量%的 $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{MgO}+\text{SiO}_2$ 含量。

[0071] 在所述第一实施方案的一个实施方案中,按氧化物重量百分比计,该容器具有大于90重量%、优选大于95重量%、优选大于98重量%、优选大于99重量%的 Al_2O_3 含量。

[0072] 在所述第一实施方案的一个实施方案中,按氧化物重量百分比计,该容器具有大于90重量%、优选大于95重量%、优选大于98重量%、优选大于99重量%的 SiO_2 含量。

[0073] 在所述第一实施方案的一个实施方案中,按氧化物重量百分比计,该容器具有大于90重量%、优选大于95重量%、优选大于98重量%、优选大于99重量%的 $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{MgO}$ 含量。

[0074] 在所述第一实施方案的一个实施方案中,按氧化物重量百分比计,该容器具有大于90重量%、优选大于95重量%、优选大于98重量%、优选大于99重量%的 $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Y}_2\text{O}_3$ 含量。

[0075] 在所述第一实施方案的一个实施方案中,按氧化物重量百分比计,该容器具有大于90重量%、优选大于95重量%、优选大于98重量%、优选大于99重量%的 $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{MgO}+\text{SiO}_2$ 含量。

[0076] 在所述第一实施方案的一个实施方案中,按氧化物重量百分比计,该容器具有大于90重量%、优选大于95重量%、优选大于98重量%、优选大于99重量%的 $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{ZrO}_2+\text{SiO}_2$ 含量。

[0077] 在所述第一实施方案的一个实施方案中,按氧化物重量百分比计,该容器具有大于90重量%、优选大于95重量%、优选大于98重量%、优选大于99重量%的 $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{ZrO}_2$ 含量。

[0078] 在所述第一实施方案的一个实施方案中,按氧化物重量百分比计,该容器具有大于90重量%、优选大于95重量%、优选大于98重量%、优选大于99重量%的 $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$ 含量。

[0079] 优选地,按基于结晶相重量的重量百分比计,该容器包含总计大于90%、优选大于95%的刚玉、 MgAl_2O_4 尖晶石、堇青石、莫来石、任选稳定的二氧化锆、方镁石及其混合物。更优选地,按基于结晶相重量的重量百分比计,该容器包含总计大于90%、优选大于95%、优选大于99%、优选大于99.5%的刚玉、 MgAl_2O_4 尖晶石、堇青石、莫来石、任选稳定的二氧化锆及其混合物。

[0080] 优选地,按基于结晶相重量的重量百分比计,该容器包含大于90%、优选大于95%的刚玉、或莫来石、或刚玉和堇青石的混合物、或刚玉和莫来石的混合物、或刚玉和 MgAl_2O_4 尖晶石的混合物、或刚玉和堇青石和尖晶石的混合物、或刚玉和二氧化锆的混合物、或刚玉和莫来石和二氧化锆的混合物、或堇青石和莫来石的混合物。

[0081] 在第二实施方案中,该容器包含大于90%、优选大于95%、优选大于99%、优选大于99.5%的碳化物、氮化物、氧氮化物、硼化物及其混合物,优选碳化物、氮化物、氧氮化物及其混合物,优选碳化物、氮化物、 SiAlON 及其混合物。

[0082] 该容器优选包含大于90重量%、优选大于95重量%、优选大于98重量%、优选大于99重量%的碳化硅、氮化硅、 SiAlON 及其混合物。

[0083] 在所述第二实施方案的一个实施方案中,该容器包含大于90%的碳化硅且补充物包含硅金属。

[0084] 更优选地,该容器包含大于90重量%、优选大于95重量%、优选大于98重量%、优选大于99重量%的碳化硅、氮化硅及其混合物。

[0085] 在所述第二实施方案的一个实施方案中,该容器包含大于90重量%、优选大于95重量%、优选大于98重量%、优选大于99重量%的碳化硅。

[0086] 在所述第二实施方案的一个实施方案中,该容器包含大于90重量%、优选大于95重量%、优选大于98重量%、优选大于99重量%的碳化硅与氮化硅的混合物,优选地,碳化硅的量对氮化硅的量的重量比大于1、优选大于2且小于10、优选小于8、优选小于6。

[0087] 优选地,按基于结晶相重量的重量百分比计,该容器包含总计大于90%、优选大于95%的:

[0088] -刚玉、 $MgAl_2O_4$ 尖晶石、堇青石、莫来石、任选稳定的二氧化锆、方镁石及其混合物,优选刚玉、 $MgAl_2O_4$ 尖晶石、堇青石、莫来石、任选稳定的二氧化锆及其混合物,优选刚玉、尖晶石、堇青石及其混合物,或

[0089] -碳化硅、氮化硅及其混合物。

[0090] 该容器可以具有任何形状。

[0091] 根据本发明的所述容器的周界可以选自多边形,特别是矩形和正方形,圆形或椭圆形。

[0092] 优选地,根据本发明的容器包括底部和至少一个侧面,底部和至少一个侧面优选具有小于20mm、更优选小于15mm、或甚至小于10mm和/或优选大于2mm、优选大于4mm、更优选大于5mm的平均厚度。

[0093] 在一个实施方案中,所述容器的底部的厚度大于其侧面的厚度,优选大10%、优选大20%、优选大30%。

[0094] 在一个实施方案中,所述容器的底部和侧面具有小于10%、优选小于5%的厚度差。优选地,在所述实施方案中,所述容器的底部的厚度与其侧面的厚度基本相同。

[0095] 在一个实施方案中,该壁的厚度不是恒定的。优选地,侧面的厚度在容器底部的侧面上更大。优选地,侧面与容器底部接触的部分的厚度比侧面与容器底部相对的部分的厚度大10%。

[0096] 在一个实施方案中,根据本发明的容器具有小于500mm、优选小于400mm、和/或优选大于100mm、优选大于200mm的长度(即最大长度),以及小于500mm、优选小于400mm、和/或优选大于100mm、优选大于200mm的宽度(即垂直于该长度测得的最小尺寸)。

[0097] 在一个实施方案中,容器的底部与所述至少一个侧面之间的角度等于90°。在一个实施方案中,所述角度大于90°且小于100°。

[0098] 在一个实施方案中,该容器具有小于500mm、优选小于400mm和/或优选大于100mm、优选大于200mm的直径。

[0099] 优选地,该容器具有大于0.1升、优选大于1升、优选大于2升、优选大于3升和/或优选小于25升、优选小于20升、优选小于15升的体积。

[0100] 在一个实施方案中,根据本发明的容器的CMC底部和侧面形成整体式组装件。换句话说,所述底部与侧面是同一部件,底部与侧面之间的连接部包含优选大于5mm、优选大于10mm、优选大于20mm的半径。

[0101] 在一个实施方案中,该容器是不同部件的组装件,例如板,所述各种部件之间的连

接部尤其能够借助于榫卯组装件、和/或托架式组装件、和/或嵌入型组装件(特别是使用凹口或凹槽)、和/或陶瓷销、和/或陶瓷螺钉、和/或陶瓷铆钉、和/或陶瓷开口销来实现。

[0102] 涂层

[0103] 按基于结晶相的重量百分比计,该涂层具有以下结晶相:

[0104] - MgAl_2O_4 尖晶石:大于25%和至多60%,和

[0105] -除 MgAl_2O_4 尖晶石和刚玉之外的结晶相:<10%,

[0106] -刚玉:补充至100%。

[0107] 存在于涂层中的结晶相通常可以通过所述涂层上的X射线衍射来鉴定。

[0108] 衍射图的采集用来自Bruker的D8 Endeavor型仪器在 5° 至 80° 的角度范围 2θ 上进行,步长为 0.01° ,计数时间为0.34秒/步。前光学组件具有 0.3° 的主狭缝和 2.5° 的索拉狭缝。使用自动切割机,样品以等于5rpm的速度在自己的轴上旋转。后光学组件具有 2.5° 的索拉狭缝、0.0125mm镍箔和具有等于 4° 的开口的1D探测器。

[0109] 随后使用EVA软件和ICDD2016数据库定性分析衍射图。

[0110] 一旦确定了存在的相,根据以下策略使用带有Rietveld细化的HighScore Plus软件定量分析衍射图:

[0111] -使用“处理”、“确定背景”功能进行背景信号的细化,并选择以下选项:“弯曲系数”等于1,“颗粒度”等于40;

[0112] -按照惯例,选择已确定和可量化的当前相的ICDD文件,因此在细化时予以考虑;

[0113] -随后通过选择先前确定的背景信号(“使用可用背景”)和通过选择“自动,选项相位拟合-缺省Rietveld”模式来进行自动细化;

[0114] -随后对所有所选的相同时进行“B整体”参数的手动细化。

[0115] 本发明人已经证明,在制造包含锂的氧化物粉末、特别是一种或几种锂化过渡金属的氧化物时,此类涂层能够提高该容器的使用寿命。

[0116] 本发明人还证明了具有大于60%的 MgAl_2O_4 尖晶石含量的涂层在温度升高至操作温度时表现出容器表面的开裂和/或剥落,这使得该容器的此类涂层不具有改善的使用寿命。

[0117] 包含具有小于10%的 MgAl_2O_4 尖晶石含量的涂层的涂覆容器不具有改善的使用寿命。

[0118] 按基于结晶相的重量百分比计,该涂层优选具有大于30%、优选大于35%且优选小于55%、优选小于50%的 MgAl_2O_4 尖晶石含量。

[0119] 优选地,按基于结晶相的重量百分比计,该涂层具有小于8%、优选小于5%的除 MgAl_2O_4 尖晶石和刚玉之外的结晶相含量。优选地,该涂层具有除 MgAl_2O_4 尖晶石之外的结晶相含量以及基本为零的刚玉。

[0120] 优选地,该涂层具有小于10%、优选小于5%、优选基本为零的非晶相的量。

[0121] 优选地,按氧化物重量百分比计,该涂层具有以下化学组成:

[0122] - MgO :>2.8%、优选>4%、优选>5.5%、优选>7%、优选>8.5%且优选<16.9%、优选<15.5%、优选<14%,和/或

[0123] - Al_2O_3 :>73.1%、优选>75%、优选>78%、优选>80%、优选>83%且优选<97%、优选<95%、优选<92%、优选<90%,和/或

[0124] -除 MgO 和 Al_2O_3 之外的氧化物:<10%、优选<8%、优选<6%、优选<5%、优选<3%、优选<1%、优选<0.5%。

[0125] 该涂层由大于90重量%、优选大于95重量%、优选大于98重量%、优选大于99重量%、优选大于99.5重量%的氧化物组成。优选地,该涂层基本由氧化物组成。

[0126] 所述涂层的厚度优选大于 $50\mu\text{m}$ 、优选大于 $100\mu\text{m}$ 、优选大于 $200\mu\text{m}$ 、优选大于 $300\mu\text{m}$ 、或甚至大于 $400\mu\text{m}$ 、或甚至大于 $500\mu\text{m}$ 、或甚至大于 $600\mu\text{m}$ 和/或优选小于 $2000\mu\text{m}$ 、优选小于 $1500\mu\text{m}$ 、优选小于 $1000\mu\text{m}$ 、优选小于 $800\mu\text{m}$ 。

[0127] 优选地,覆盖的内壁表面包括该容器的底部和侧面与所述底部接触的部分。换句话说,涂层在容器的侧面的下部上延伸,容器被认为处于其操作位置,所述部分是在使用所述容器过程中与粉末接触的部分。

[0128] 优选地,该容器的内壁表面的大于85%、优选大于90%、优选大于95%、优选大于96%、优选大于98%、优选大于99%被所述涂层覆盖。优选地,该涂层基本在容器内壁的整个表面上延伸。

[0129] 优选地,容器的底部的外壁的表面的至少一部分、优选整个表面覆盖有涂层。

[0130] 在一个实施方案中,该容器的壁的总表面积的大于90%、优选大于95%、优选大于99%覆盖有涂层。

[0131] 可以根据本领域技术人员已知的任何技术,特别是通过用刷子涂施、通过喷涂(特别是湿喷涂)、通过真空浸渍、通过浸泡将涂层施加到容器内壁的表面的至少一部分上。优选地,该涂层通过湿喷涂包含一种或多种 MgAl_2O_4 粉末和一种或多种刚玉或刚玉前体粉末的悬浮液来施加。优选地,该悬浮液不包含刚玉前体粉末。

[0132] 优选地,该涂层在其使用之前已经进行热处理,在所述热处理过程中达到的最高温度优选大于 1100°C 、优选大于 1200°C 且优选小于 1500°C 、优选小于 1400°C 。

[0133] 在所述最高温度下的保持时间优选大于0.5小时且小于5小时、优选小于2小时。

实施例

[0134] 为了显示本发明,给出以下非限制性实施例。

[0135] 实施例的制造方案

[0136] 为了制造实施例,在由Saint-Gobain Performance Ceramics and Refractories出售的N-Durance板的6个面上机械加工尺寸为 $50 \times 50 \times 10\text{mm}^3$ 的瓷片。

[0137] 随后通过湿喷涂悬浮液涂覆每个瓷片的大表面。

[0138] 用于获得各种涂层的悬浮液如下制造。

[0139] 获得质量纯度大于99%的氧化铝粉末和氢氧化铝粉末的混合物M。所述混合物M具有等于 $7\mu\text{m}$ 的中值粒径 D_{50} 和等于 $51\mu\text{m}$ 的 D_{90} 。

[0140] 随后根据下表1(以重量百分比计)制造混合物。

[0141] [表1]

		实施例 1 涂层的混 合物	实施例 2 涂层的混 合物	实施例 3 涂层的混 合物	实施例 4 涂层的混 合物
[0142]	混合物 M	100	85	70	55
	AR78 尖晶石粉末, -90 μm , 由 Almatiss 出售	0	15	30	45

[0143] 随后,向每种混合物中添加0.3%的硅酸钠和0.5%的稳定溶液以防止当其施加到瓷片上时涂层中的任何偏析,并添加氧化铝珠粒,硅酸钠与所述稳定悬浮液的百分比是基于混合物M与尖晶石粉末的总重量的重量百分比。

[0144] 将溶液放置在罐中,并用旋转罐旋转10分钟以混合各种成分。

[0145] 随后,将40%的水和2.5%的粘合剂分散体添加到罐中,特别为了实现该涂层的足够的耐磨性,该百分比是基于混合物M与尖晶石粉末的总重量的重量百分比。

[0146] 将罐封闭,随后使用旋转罐旋转8小时,以获得均匀的悬浮液。

[0147] 随后通过筛分将珠粒与悬浮液分离。

[0148] 随后将悬浮液放置在压缩空气枪中并喷涂到瓷片的大的表面上,以便在通过烧结进行的固结步骤后获得等于300 μm 的基本均匀的厚度的涂层。

[0149] 随后将涂覆的瓷片在烘箱中在70 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥12小时。

[0150] 最后,涂覆的瓷片在电炉中在空气中经受以下固结热处理:

[0151] -以等于300 $^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 的速度升至1450 $^{\circ}\text{C}$,

[0152] -在1450 $^{\circ}\text{C}$ 下保持1小时,

[0153] -以等于300 $^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 的速率降低至500 $^{\circ}\text{C}$,随后自由降低。

[0154] 由此获得的涂覆的瓷片随后进行如下所述的抗降解性测试:

[0155] 在根据实施例1至4的上述涂覆瓷片上评估锂镍锰钴 (Li-NMC) 氧化物粉末的抗降解性,与粉末接触的瓷片表面是具有前述涂层的表面。

[0156] 使用的锂镍锰钴氧化物的粉末以下列方式制造:

[0157] 通过在搅拌下在等于50 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下添加NaOH和 NH_4OH ,将化学计量比为0.8:0.1:0.1的硝酸镍,硝酸钴和硝酸锰的水溶液共沉淀,由此获得 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 粉末。

[0158] 在干燥沉淀物后,以等于1.03的 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 对 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 的摩尔比将 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 添加到 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 粉末中,该混合物随后剧烈混合。

[0159] 随后将该混合物在480 $^{\circ}\text{C}$ 下热处理4小时。

[0160] 将热处理后获得的粉末在玛瑙研钵中粉碎。获自粉碎的粉末是在抗降解性测试中使用的粉末。

[0161] 对每个实施例,将4.5克所述粉末放置在测试的瓷片的中心部分上,注意不要用粉末覆盖所述瓷片的周边表面。

[0162] 随后将瓷片放置在电管式炉中,该管由氧化铝制成,以进行以下热处理循环:

[0163] -以等于200 $^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 的速度升至800 $^{\circ}\text{C}$,

[0164] -在800 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下保持10小时,

[0165] -以等于200℃/h的速率降低至500℃,随后自由降低至室温。

[0166] 在整个热处理过程中,氧气以20L/min的流速在管中循环。

[0167] 随后将瓷片从炉中取出。除去瓷片顶部上存在的粉末,并将4.5克新粉末再次放置在测试的瓷片的中心部分上,注意不要用粉末覆盖所述瓷片的周边表面。随后将所述瓷片放置在电管式炉中,该管由氧化铝制成,以进行与第一热处理循环相同的第二热处理循环。

[0168] 随后将瓷片从炉中取出。除去瓷片顶部上存在的粉末。将与先前描述相同的方案再次重复三次,以使每块瓷片在上述粉末的存在下总计经历五个热处理循环。

[0169] 随后将瓷片从炉中取出,并切割每块瓷片,以获得所述瓷片中心区域的截面。所述截面用树脂涂覆并镜面抛光。

[0170] 随后使用扫描电子显微镜观察每个抛光样品,采用×200至×500的放大倍率。

[0171] 下表2总结了获得的结果。

[0172] [表2]

[0173]	实施例	涂层中尖晶石的量, 重量%	抗降解性测试后涂层的视觉状况
	1	0	涂层几乎完全消失
	2	15	涂层外表面上存在多处裂纹, 直达涂层与瓷片表面之间的界面
	3	30	涂层外表面上存在少量裂纹, 并未延伸至涂层与瓷片表面之间的界面
	4	45	无裂纹

[0174] 实施例1和2至4的比较表明,实施例2至4的涂层在抗降解性测试后仍然存在,不同于几乎完全消失的实施例1的涂层。

[0175] 但是,实施例2至4的比较显示,具有等于15%的尖晶石量的实施例2的涂层包括存在于涂层外表面上并直达涂层与瓷片表面之间的界面的多个裂纹。

[0176] 在抗降解性测试后,具有等于30%的尖晶石量的实施例3的涂层具有一些裂纹,所述裂纹存在于涂层外表面上并且不延伸到涂层与瓷片表面之间的界面。

[0177] 具有等于45%的尖晶石量的实施例4的涂层具有最好的抗性;在抗降解性测试后没有观察到裂纹。

[0178] 这些结果显示了根据本发明的容器的有效性。

[0179] 当然,本发明不限于作为说明性和非限制性实施例提供的所述实施方案。

[0180] 特别地,根据本发明的产品不限于特定的形状或尺寸。