

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10)

PL 247295 B1

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **441832**

(22) Data zgłoszenia: **2022.07.25**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2024.01.29 BUP 05/2024**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2025.06.09 WUP 23/2025**

(51) MKP:

H01M 4/131 (2010.01)

H01M 4/505 (2010.01)

H01M 4/525 (2010.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

(73) Uprawniony z patentu:

POLITECHNIKA WARSZAWSKA, Warszawa, PL

(72) Twórca(-y) wynalazku:

MAGDALENA ZYBERT, Warszawa, PL

HUBERT RONDUDA, Warszawa, PL

ALICJA GŁASZCZKA, Wola Rębkowska, PL

WIOLETTA RARÓG-PILECKA, Warszawa, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Oliwia Czarnocka, Warszawa, PL

(54) Tytuł:

Sposób otrzymywania podwójnie domieszkowanego itrem i wapniem wysokoniklowego materiału katodowego oraz jego zastosowanie w bateriach litowo-jonowych

PL 247295 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania podwójnie domieszkowanego itrem i wapniem wysokoniklowego materiału katodowego o korzystnych właściwościach elektrochemicznych, a także jego zastosowanie w bateriach litowo-jonowych.

Postęp w rozwoju materiałów katodowych jest jedną z najlepszych metod poprawy właściwości akumulatorów litowo-jonowych, na które istnieje duże zapotrzebowanie [1-2]. Najpopularniejszy materiał katodowy, LiCoO_2 (LCO), traci obecnie na znaczeniu (m.in. ze względu na stosunkowo krótką żywotność i niską stabilność termiczną) na rzecz litowanych tlenków metali przejściowych, takich jak tlenek litowo-niklowo-manganowo-kobaltowy (NMC) czy tlenek litowo-niklowo-kobaltowo-glinowy (NCA), w którym część drogiego i toksycznego kobaltu zastępuje się tańszymi i łatwiej dostępnymi metalami (Ni, Mn, Al) [3]. Istotną cechą tych materiałów jest struktura warstwowa niezbędna do efektywnego przeprowadzenia odwracalnego transferu jonów litu podczas cykli ładowania-rozładowania baterii [4].

Zachowanie stabilności tej struktury, czyli swobodnych kanałów dyfuzji jonów litu podczas długotrwałej eksploatacji akumulatorów, jest głównym wyzwaniem wymagającym uwagi, zwłaszcza w czasach, gdy intensywny rozwój elektromobilności wymaga stosowania akumulatorów o jak najdłuższej żywotności. Szczególnie interesujące są materiały katodowe $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ (NMC) [5] i $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ (NCA) [6] o wysokiej zawartości niklu ($x \geq 0,5$) ze względu na ich korzystne właściwości elektrochemiczne, tj. dużą pojemność odwracalną, dobrą cyklowalność i stosunkowo niski koszt. Chociaż zwiększona zawartość niklu w katodzie zwiększa jej pojemność właściwą, to jednak powoduje również szereg trudności, głównie niepożądaną niestabilność strukturalną i termiczną. W literaturze wskazuje się na wiele różnych przyczyn tych problemów, m.in. obecność resztkowych związków litu, mieszanie kationów Ni/Li, wydzielanie tlenu i reakcje z elektrolitem, nieodwracalne przemiany fazowe, mikropęknięcia w strukturze cząstek wtórnych lub rozpuszczanie jonów metali przejściowych [7].

Według doniesień literaturowych pokonanie wyżej wymienionych głównych ograniczeń materiałów katodowych bogatych w nikiel jest możliwe dzięki ich modyfikacjom strukturalnym poprzez domieszkowanie [8–10]. Proces ten pozwala połączyć właściwości wprowadzonego obcego atomu (domieszki) i samego materiału katodowego bogatego w nikiel i w zależności od rodzaju wprowadzonego modyfikatora może wpływać na różne parametry pracy katody, np. zwiększać jej pojemność, poprawiać przewodność elektryczną, stabilność czy wydajność podczas cyklowania w wysokiej temperaturze lub wysokim napięciu.

Znanych jest kilka sposobów prowadzenia procesu domieszkowania warstwowych materiałów katodowych: (1) poprzez domieszkowanie wstępne na etapie przygotowywania prekursora proszku katodowego lub (2) poprzez bezpośrednie domieszkowanie gotowego prekursora [11].

Według sposobu (1) w miejsca zajmowane przez jony niklu, manganu i kobaltu w warstwach tlenkowych podstawiane są zwykle kationy domieszek o wysokiej lub stałej wartościowości (np. Al^{3+} , Mg^{2+} , Nd^{3+} , La^{3+}) lub te o potencjale redukcji wyższym niż potencjał pracy katody (np. Zr^{4+} , Ti^{4+}) [12]. Przykładowo, według Kima i współpracowników [13] obecność jonów Al^{3+} poprawia właściwości termiczne i cykliczne materiału katodowego $\text{LiNi}_{0,9}\text{Co}_{0,05}\text{Mn}_{0,05}\text{O}_2$. Jest to domieszka o małym promieniu jonowym (0,54 Å), porównywalnym do Ni^{3+} (0,56 Å), Co^{3+} (0,55 Å) i Mn^{4+} (0,53 Å), ale o wysokiej energii wiązania z tlenem, wykazująca zdolność do stabilizacji struktury materiału. Podczas procesu deinterkalacji jonów litu ta nieaktywna elektrochemicznie domieszka wzmacnia strukturę i ogranicza wydzielanie tlenu. W związku z tym efekt mieszania kationów Ni/Li, szczególnie szkodliwy dla dyfuzji jonów litu w materiale, jest osłabiony. W przypadku domieszkowania większymi nieaktywnymi jonami, takimi jak Sn^{4+} (0,69 Å) [14] czy Ga^{3+} (0,62 Å) [15] stwierdzono wzmocnienie struktury krystalicznej, a w konsekwencji poprawę ruchliwości jonów litu oraz zachowanie pojemności podczas testów galwanostatycznych. W tym przypadku silne wiązanie domieszki z tlenem zapobiegło niepożądanym reakcjom podczas ładowania ogniwa. Domieszkowanie materiału katodowego $\text{LiNi}_{0,6}\text{Mn}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$ wybranymi jonami metali ziem rzadkich (La^{3+} , Nd^{3+} , Eu^{3+}) spowodowało zwiększenie pojemności, poprawę stabilności cyklicznej oraz współczynnika dyfuzji jonów litu wywołaną przede wszystkim znacznym ograniczeniem zjawiska mieszania kationów [16]. Poprawę właściwości katody przypisano specyficznym właściwościom wprowadzonych domieszek, tj. dużemu promieniowi jonowemu, tendencji do tworzenia silnych wiązań z tlenem oraz elektrochemicznej obojętności.

Według sposobu (2) kationy domieszki preferencyjnie obsadzają w strukturze materiału katodowego miejsca w przestrzeniach międzywarstwowych normalnie zajmowane przez jony litu i zwykle są to kationy o większym promieniu jonowym (np. K^+ , Na^+) [17–18]. Zakłada się, że działają one jako filary

(podpory) stabilizujące strukturę tych materiałów, tj. podtrzymujące strukturę warstwową i zapobiegające jej lokalnemu zapadaniu się spowodowanemu efektem mieszania kationów Ni/Li. Zastąpienie części jonów litu jonami o większym promieniu powinno również sprzyjać poszerzeniu drogi migracji jonów litu poprzez zwiększenie odległości między warstwami i w rezultacie poprawieniu kinetyki dyfuzji jonów litu podczas pracy ogniwa.

Z doniesień literaturowych znane są techniki otrzymywania domieszkowanych warstwowych materiałów katodowych poprzez podstawienie jednego rodzaju domieszki w dwie pozycje jednocześnie, tj. zarówno w przestrzenie międzywarstwowe, jak i w warstwy tlenkowe. Przykładowo, według Chu i współpracowników [19] kationy Nb^{5+} zajmują zarówno miejsca jonów litu, jak i metali przejściowych w warstwach tlenkowych. Odpowiednia ilość domieszki niobu skutecznie stabilizuje strukturę materiału $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ przy wysokich napięciach, zapobiega lokalnym zapadnięciom i zniekształceniom strukturalnym. Zauważono poprawę parametrów elektrochemicznych katody, lepszą wydajność cykliczną i poprawę transportu jonów litu. W innym przykładzie [20] bogate w nikiel materiały katodowe NCA o dobrze uporządkowanej strukturze warstwowej zsyntezowano poprzez dwumiejscowe domieszkowanie jonami Zn^{2+} w miejscach jonów metali przejściowych w warstwach tlenkowych oraz w przestrzeniach międzywarstwowych w miejscach jonów litu. Odpowiednia ilość jonów Zn^{2+} domieszkowanych w warstwach tlenkowych zmniejszyła zawartość jonów Ni^{2+} , co sprzyja uporządkowaniu struktury warstwowej i zapewnia wysoką wydajność katody. Tymczasem część jonów Zn^{2+} podstawiających jony Li^+ działała jako jony filarujące, hamujące migrację jonów metali przejściowych z warstw tlenkowych do przestrzeni międzywarstwowych i utrzymujące integralność struktury krystalicznej podczas procesu interkalacji/deinterkalacji jonów litu. Dwumiejscowe domieszkowanie jonami Zn^{2+} w katodzie bogatej w nikiel jest termodynamicznie korzystne, a zmodyfikowane katody wykazują doskonałą strukturę i stabilność fazową podczas reakcji elektrochemicznej. Zmodyfikowana katoda wykazuje wysoką pojemność i stabilność cykliczną, ze znacznie poprawioną retencją pojemności wynoszącą 86% po 200 cyklach dla szybkości 5C i doskonałą wydajnością w wysokich temperaturach.

Dostępne doniesienia literaturowe oraz patentowe wskazują także na możliwość otrzymywania domieszkowanych warstwowych materiałów katodowych poprzez podstawienie dwóch różnych domieszek w jedną pozycję, np. w miejsca metali przejściowych w warstwach tlenkowych. Przykładowo, według Mou i współpracowników [21] poprzez podstawienie jonów baru oraz galu w strukturze materiału LCO w miejsca zajmowane przez jony kobaltu uzyskano materiał o wyższym współczynniku dyfuzji jonów litu, wysokiej odwracalnej pojemności przy dużej szybkości cyklowania oraz lepszej stabilności cyklicznej. Ten korzystny wpływ podwójnego domieszkowania za pomocą Ba oraz Ga przypisano obniżonej barierze energetycznej dla dyfuzji jonów litu ze względu na osłabienie wiązania Li-O oraz poprawie stabilności materiału poprzez tworzenie silnego wiązania domieszka-tlen, co wpłynęło na poprawę cyklowalności, szczególnie przy wysokich szybkościach cyklowania oraz wysokich napięciach.

W zgłoszeniu wynalazku AU2020101817A4 ujawniono materiał katodowy o wysokiej zawartości niklu $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$, który zmodyfikowano poprzez zastąpienie części jonów manganu jonami magnezu oraz cyrkonu. Materiał otrzymano poprzez syntezę prekursora wodorotlenkowego zawierającego Ni, Mn, Co, Mg oraz Zr, następnie mieszanie prekursora z wodorotlenkiem litu i końcową obróbkę wysokotemperaturową. Wprowadzone jony domieszek Mg oraz Zr wpłynęły znacząco na poprawę stabilności cyklicznej pracy katody, która po 100 cyklach pracy przy szybkości ładowania 0,1C zachowała ponad 95% swojej pojemności początkowej. Podczas gdy materiał niedomieszkowany oraz materiał domieszkowany tylko magnezem zachował odpowiednio 87% oraz 93% pojemności początkowej. Korzystny wpływ domieszek przypisano stabilizacji struktury materiału przez wprowadzone domieszki, ograniczeniem zjawisk mieszania kationów Ni/Li oraz uwalniania tlenu.

Z kolei w zgłoszeniu CN110190276A ujawniono podwójne domieszkowanie materiału katodowego niobem i glinem, które przeprowadzono poprzez zdyspergowanie wodorotlenkowego prekursora niklowo-manganowego i Li_2CO_3 w etanolu, zdyspergowanie LiNbO_3 i Al_2O_3 w etanolu, mieszanie obu zawiesin, suszenie lepkiej zmieszanej zawiesiny, a następnie obróbkę wysokotemperaturową w powietrzu. Materiał katodowy przygotowany według wynalazku charakteryzował się wyższą pojemnością rozładowania oraz lepszą stabilnością cykliczną. Ponadto, obecność domieszek mogła wpływać pozytywnie na tłumienie szybkiego spadku napięcia badanej katody podczas cyklowania.

Opisane powyżej przykłady ze stanu techniki wskazują na możliwość skutecznego podstawienia wybranych domieszek zarówno w przestrzenie międzywarstwowe, jak i w warstwy tlenkowe. Nadal jednak istnieje potrzeba opracowania sposobu otrzymywania podwójnie domieszkowanych wysokoniklowych materiałów katodowych zapewniających długotrwałość działania ogniwa bazującego na takim materiale.

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania podwójnie domieszkowanego itrem i wapniem wysokoniklowego materiału katodowego o wzorze ogólnym $\text{Li}_{1-x}\text{Ca}_x(\text{Ni}_{0,6}\text{Mn}_{0,3}\text{Co}_{0,1})_{1-y}\text{Y}_y\text{O}_2$, gdzie x oznacza liczbę w zakresie od 0,002 do 0,03, zaś y oznacza liczbę w zakresie od 0,005 do 0,03, polegający na współstrąceniu węglanu niklu, manganu i kobaltu w stosunku molowym 6 : 3 : 1 z nieorganicznych soli metali, w obecności poliwinylpirolidonu, odfiltrowaniu osadu i jego wysuszeniu, a następnie zmieszaniu z tlenkiem itru(III) oraz ko-impregnacji wodnym roztworem octanu litu i octanu wapnia, po czym kalcynacji materiału. Bardziej szczegółowo sposób według wynalazku charakteryzuje się tym, że obejmuje następujące etapy:

- a) do wodnego roztworu zawierającego poliwinylpirolidon dozuje się równocześnie wodne roztwory:
 - (A) soli nieorganicznych niklu(II), manganu(II), kobaltu(II) w stosunku molowym 6 : 3 : 1 oraz
 - (B) węglanu sodu i wody amoniakalnej o stosunku molowym węglanu sodu do soli metali przejściowych nieprzekraczającym 3 oraz stosunku wagowym węglanu sodu do wody amoniakalnej nieprzekraczającym 40, stale mieszając, w podwyższonej temperaturze i stałym pH;
- b) pozostawia się mieszaninę reakcyjną w podwyższonej temperaturze, stale mieszając do całkowitego wytrącenia się osadu;
- c) wytrącony osad prekursora węglanowego niklu(II), manganu(II), kobaltu(II) filtruje się, przemyla wodą destylowaną i suszy w podwyższonej temperaturze;
- d) miesza się uzyskany osad z tlenkiem itru(III) w młynie kulowym, przy czym ułamek molowy itru względem sumy metali niklu, manganu, kobaltu jest w zakresie 0,005–0,03;
- e) uzyskany proszek ko-impregnuje się wodnym roztworem soli wapnia i litu, przy czym stosunek molowy litu do sumy metali przejściowych jest w zakresie 1,01–1,05 oraz ułamek molowy wapnia względem litu jest w zakresie 0,002–0,03, po czym odparowuje się rozpuszczalnik i suszy się uzyskany proszek;
- f) proszek kalcynuje się w temperaturze 400–900°C, przez 5 do 20 godzin.

Korzystnie, w sposobie według wynalazku w etapie a) stosuje się wodny roztwór poliwinylpirolidonu o stężeniu od 1 do 5% wag., korzystnie 3% wag.

Zgodnie ze sposobem według wynalazku w etapie a) jako nieorganiczne sole niklu(II), manganu(II), kobaltu(II) korzystnie stosuje się sole wybrane z grupy obejmującej siarczan(VI), azotan(V).

Korzystnie, w sposobie według wynalazku współstrącanie w etapie a) prowadzi się w temperaturze 40–65°C, korzystnie w temperaturze 50–60°C.

Zgodnie ze sposobem według wynalazku współstrącanie w etapie a) prowadzi się w środowisku lekko zasadowym o pH 7,5–8,5, korzystnie o pH 7,5–8.

Korzystnie, w sposobie według wynalazku mieszanie w etapie a) prowadzi się z szybkością 600–800 obr./min, natomiast w etapie b) mieszaninę reakcyjną miesza się z szybkością 600–800 obr./min przez nie krócej niż 18 godzin w temperaturze 40–65°C, korzystnie w temperaturze 50–60°C.

Zgodnie ze sposobem według wynalazku suszenie w etapie c) prowadzi się w temperaturze 105–120°C przez 18–24 godzin, natomiast ucieranie prekursora węglanowego z tlenkiem itru(III) w etapie d) prowadzi się nie krócej niż przez 30 minut z szybkością 300–600 obr./min.

Zgodnie ze sposobem według wynalazku ko-impregnację w etapie e) prowadzi się z zastosowaniem octanów wapnia i litu, a uzyskany po impregnacji proszek suszy się w temperaturze 110–120°C przez 18–24 godzin.

Zgodnie ze sposobem według wynalazku kalcynację prekursora w etapie f) prowadzi się dwustopniowo, najpierw w temperaturze 450–500°C przez 5 do 6 godzin, a następnie w temperaturze 800–900°C przez 15 do 20 godzin.

W sposobie według wynalazku uprzednio otrzymany prekursor na bazie niklu, manganu, kobaltu z dodatkiem itru, poddawany jest ko-impregnacji octanem litu i wapnia, co sprzyja jednorodnej dystrybucji jonów litu i wapnia w porach prekursora. Zastąpiono zatem proces konwencjonalnego wprowadzania jonów litu i wapnia do struktury prekursora poprzez długotrwałe mieszanie prekursora z solami litu i wapnia w planetarnym młynie kulowym przed końcową kalcynacją proszku, co powodowało ograniczenia w produkcji materiału katodowego.

Sposób według wynalazku umożliwia otrzymanie materiału katodowego o dobrych parametrach teksturalnych oraz strukturalnych. Materiał katodowy według wynalazku wykazuje powierzchnię właściwą (ok. 2 m² g⁻¹) oraz gęstość nasypową (ok. 2–2,5 g cm⁻³) wyższą w stosunku do komercyjnych materiałów katodowych typu $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ o zawartości niklu $x \geq 0,5$. Charakteryzuje się on także

dobrze wykształconą strukturą warstwową o wysokim stopniu uporządkowania. Sprzyja to efektywnej i długotrwałej pracy ogniwa bazującego na tym materiale.

Sposób otrzymywania materiału katodowego według wynalazku jest nieskomplikowany, powtarzalny i skalowany, zatem może być wykorzystany do masowej produkcji ogniwa na skalę przemysłową.

Dlatego kolejnym przedmiotem wynalazku jest także materiał katodowy otrzymany sposobem według wynalazku do zastosowania w bateriach litowo-jonowych. Jak wykazano w przykładach wykonania, ogniwo wykonane z użyciem materiału katodowego według wynalazku ma znacząco wyższą pojemność w porównaniu do materiału niedomieszkowanego i wykazuje się stabilną pracą, może być więc wykorzystany do produkcji baterii litowo-jonowych o długiej żywotności.

Sposób otrzymywania podwójnie domieszkowanego itrem i wapniem wysokoniklowego materiału katodowego $\text{Li}_{1-x}\text{Ca}_x(\text{Ni}_{0,6}\text{Mn}_{0,3}\text{Co}_{0,1})_{1-y}\text{Y}_y\text{O}_2$ (gdzie: $x = 0,002-0,03$; $y = 0,005-0,03$) według wynalazku został objaśniony na następujących przykładach, nie ograniczając przy tym zakresu ochrony wynalazku.

Przykład 1

Do rozpuszczonego w 854 ml wody destylowanej poliwinylpirolidonu o masie 8,4234 g dozjuje się jednocześnie wodne roztwory: (A) siarczanów(VI) niklu(II), manganu(II), kobaltu(II) o stężeniu 2 mol/l i (B) węglanu sodu o stężeniu 2 mol/l zawierającego 0,6234 g wody amoniakalnej ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Reakcję współstrącania prowadzi się w temperaturze 60°C przy stałym pH 7,5–8,0 i stałej szybkości mieszania zawartości naczynia równej 800 obr./min. Stałe pH mieszaniny reakcyjnej kontrolowano pH metrem i utrzymywano przez dozowanie roztworów A i B, odpowiednio. Po zakończeniu dozowania reagentów, zawiesinę pozostawia się na 18 godzin w temperaturze 60°C mieszając jednocześnie z szybkością 800 obr./min. Następnie osad filtruje się, przemywa wodą destylowaną do neutralnego odczynu pH, po czym suszy w temperaturze 105°C przez 24 godziny. Uzyskany prekursor miesza się z 0,1462 g tlenku itru(III) w planetarnym młynie kulowym przez 1 godzinę z szybkością 500 obr./min. Dalej proszek impregnuje się wodnym roztworem zawierającym 0,0723 g octanu wapnia i 8,9873 g octanu litu. Po odparowaniu rozpuszczalnika, wysuszeniu proszku w temperaturze 120°C przez 24 godziny oraz kalcynacji w temperaturze 500°C przez 5 godzin i 875°C przez 15 godzin uzyskuje się aktywny elektrochemicznie materiał katodowy.

Przykład 2

Podwójnie domieszkowany wapniem i itrem wysokonikłowy materiał katodowy otrzymuje się poprzez jednoczesne dozowanie wodnych roztworów: (A) azotanów(V) niklu(II), manganu(II), kobaltu(II) o stężeniu 1 mol/l i (B) węglanu sodu o stężeniu 2 mol/l zawierającego 0,6312 g wody amoniakalnej do 1701 ml wody destylowanej zawierającej 17,4321 g poliwinylpirolidonu. Współstrącanie prowadzi się w temperaturze 50°C utrzymując pH w przedziale 7,5–8,0 i szybkość mieszania zawartości naczynia równą 600 obr./min. pH kontrolowano i utrzymywano w sposób jak w przykładzie 1. Po wytrąceniu osad pozostawia się w temperaturze 50°C przez 18 godzin mieszając z szybkością 600 obr./min. W kolejnym etapie osad poddaje się filtracji i odmywaniu od jonów azotanowych(V), węglanowych, sodowych i amonowych, po czym suszy w temperaturze 120°C przez 24 godziny. W wyniku tych operacji jednostkowych uzyskuje się prekursor węglanowy, który uciera się z 0,2952 g tlenku itru(III) w planetarnym młynie kulowym przez 30 minut z szybkością 300 obr./min. Uzyskany prekursor impregnuje się wodnym roztworem zawierającym 0,1854 g octanu wapnia i 18,0044 g octanu litu. Po odparowaniu rozpuszczalnika, wysuszeniu proszku w temperaturze 120°C przez 18 godzin oraz kalcynacji w temperaturze 500°C przez 5 godzin i 900°C przez 15 godzin uzyskuje się aktywny elektrochemicznie materiał katodowy.

Przykład 3

Poliwinylpirolidon w ilości 4,2343 g rozpuszcza się w 443 ml wody destylowanej o temperaturze 50°C mieszając jednocześnie zawartość naczynia z szybkością 600 obr./min. Następnie rozpoczyna się równoczesne dozowanie dwóch wodnych roztworów: (A) siarczanów(VI) niklu(II), manganu(II), kobaltu(II) o stężeniu 2 mol/l i (B) węglanu sodu o stężeniu 2 mol/l zawierającego 0,3203 g wody amoniakalnej. Reakcję współstrącania prowadzi się w temperaturze 50°C, przy stałym pH 7,5–8,0 mieszając z szybkością 600 obr./min. pH kontrolowano i utrzymywano w sposób jak w przykładzie 1. Po zakończeniu dozowania, zawiesinę pozostawia się na 18 godzin w temperaturze 50°C mieszając z szybkością 600 obr./min. Następnie osad filtruje się, przemywa wodą destylowaną do neutralnego odczynu pH, po czym suszy w temperaturze 110°C przez 18 godzin. W wyniku tych operacji jednostkowych uzyskuje się prekursor węglanowy, który uciera się z 0,0754 g tlenku itru(III) w planetarnym młynie kulowym przez 1 godzinę z szybkością 500 obr./min. Uzyskany prekursor impregnuje się wodnym roztworem zawierającym 0,0389 g octanu wapnia i 4,5123 g octanu litu. Po odparowaniu rozpuszczalnika, wysuszeniu

proszku w temperaturze 110°C przez 18 godzin oraz kalcynacji w temperaturze 450°C przez 5 godzin i 875°C przez 15 godzin uzyskuje się aktywny elektrochemicznie materiał katodowy.

Przykład 4

0, 5 g otrzymanego w przykładach 1–3 materiału katodowego zmieszano z 50 mg sadzy i 1 g 5% roztworu poli(fluorku winylidenu) w *N*-metylopirolidonie (NMP) za pomocą mieszadła magnetycznego przez 4 godziny. Tak otrzymaną masę odlewano na aluminiowym kolektorze na grubość 150 µm. Nadmiar rozpuszczalnika odparowano pod ciśnieniem atmosferycznym w temperaturze 50°C, a następnie suszono w suszarce próżniowej przez 18 godzin w temperaturze 120°C do całkowitego odparowania NMP. Z wysuszonej warstwy wycięto krążki o średnicy 9 mm. Aby zwiększyć wytrzymałość mechaniczną oraz kontakt ziaren otrzymane elektrody sprasowano pod ciśnieniem 20 MPa w celu zapewnienia jak najlepszego kontaktu ziaren i wytrzymałości mechanicznej.

Elektrody zważono, a następnie suszono w suszarce próżniowej przez 18 godzin w temperaturze 120°C. W celu ustalenia średniej masy kolektora wchodzącego w skład elektrody zważono także wycięte wcześniej krążki z folii aluminiowej.

Każdy ze zważonych krążków materiału katodowego z przykładów 1–3 użyto do zmontowania ogniwa typu Swagelok, gdzie pełnił rolę elektrody dodatniej, z kolei elektroda ujemna była wykonana z metalicznego litu.

W analogiczny sposób przygotowano także ogniwa typu Swagelok z materiałem niedomieszkowanym oraz materiałami katodowymi domieszkowanymi pojedynczo itrem lub wapniem jako elektrodą dodatnią. Stanowiły one materiały odniesienia dla porównania wyników testów elektrochemicznych.

W każdym z ogniw elektrody dodatnią i ujemną oddzielano od siebie separatorem z membrany polipropylenowej nasycenym elektrolitem składającym się z 1M roztworu LiPF₆ w EC/DMC (węglan etylenu/węglan dimetylu) w stosunku objętościowym 50/50. Tak skonstruowane ogniwa poddawano galvanostaticznemu ładowaniu i rozładowaniu w zakresie napięć 3–4,3 V w celu zbadania właściwości elektrochemicznych materiału katodowego. Wyniki zebrano w tabeli 1.

Tabela 1

Właściwości elektrochemiczne otrzymanego w przykładach 1-3 materiału katodowego Li_{1-x}Ca_x(Ni_{0,6}Mn_{0,3}Co_{0,1})_{1-y}Y_yO₂ oraz materiałów odniesienia.

Materiał katodowy	Początkowa pojemność rozładowania [mAh g ⁻¹] (0,1C; 3,0–4,3 V vs. Li ⁺ /Li ⁰)	Retencja pojemności [%] (30 cykli; 0,2C; 3,0–4,3 V vs. Li ⁺ /Li ⁰)
Przykład 1	115	80
Przykład 2	117	80
Przykład 3	118	81
LiNi _{0,6} Mn _{0,3} Co _{0,1} O ₂	64	40
Li(Ni _{0,6} Mn _{0,3} Co _{0,1}) _{0,99} Y _{0,01} O ₂	83	45
Li _{0,99} Ca _{0,01} Ni _{0,6} Mn _{0,3} Co _{0,1} O ₂	94	84

Wnioski

Dla materiału katodowego z przykładów 1–3 początkowa pojemność rozładowania wynosiła 115–118 mAh g⁻¹ (przy ładowaniu w zakresie 3,0–4,3 V względem Li⁺/Li⁰ z szybkością 0,1 C) i była o ok. 80% wyższa od pojemności początkowej materiału niedomieszkowanego LiNi_{0,6}Mn_{0,3}Co_{0,1}O₂ oraz 25–40% wyższa niż pojemność materiałów domieszkowanych pojedynczo itrem Li(Ni_{0,6}Mn_{0,3}Co_{0,1})_{0,99}Y_{0,01}O₂ lub wapniem Li_{0,99}Ca_{0,01}Ni_{0,6}Mn_{0,3}Co_{0,1}O₂. Materiał katodowy podwójnie domieszkowany charakteryzował się stabilną pracą przez 30 cykli ładowania/rozładowania z szybkością 0,2C. Spadek pojemności po takim teście wyniósł 20%. Podczas gdy dla materiału niedomieszkowanego pojemność spadła o 60%.

Literatura:

1. J. B. Goodenough, K. S. Park, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, 135, 1167–1176
2. M. Armand et al., *J. Power Sources*, 2020, 479, 228708
3. W. Liu et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2015, 54, 4440–4457
4. C. M. Julien et al., *Inorganics*, 2014, 2, 132–154
5. A. Manthiram et al., *Adv. Energy Mater.*, 2016, 6, 1501010
6. C. S. Yudha et al., *Energies*, 2019, 12, 1886
7. S.-S. Zhang, *Energy Storage Mater.*, 2020, 24, 247–254
8. H. Sun et al., *Nature Communications*, 2021, 12, 6552
9. H. Lv et al., *J. Energy Chem.*, 2021, 60, 435–450
10. Q. An et al., *J. Electrochem. Soc.*, 2020, 167, 140528
11. A. Purwanto et al., *Mater. Res. Express*, 2018, 5, 122001
12. T. Weigel et al., *ACS Energy Lett.*, 2019, 4, 508–516
13. U.-H. Kim et al., *ACS Energy Lett.*, 2019, 4, 576–582
14. M. Eilers-Rethwisch et al., *J. Power Sources*, 2018, 397, 68–78
15. L. Wu et al., *J. Power Sources*, 2020, 445, 227337
16. M. Zybert et al., *Energy Reports* 2022, 8, 3995–4005
17. T. He et al., *J. Power Sources* 2019, 441, 227195
18. Z. Yang et al., *J. Alloy Compd.* 2017, 699, 358–365
19. M. Chu et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2021, 13, 19950–19958
20. C. Xu et al., *Chem. Eng. J.* 2021, 403, 126314
21. S. Mou et al., *J. Power Sources* 2021, 505, 230067

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania podwójnie domieszkowanego itrem i wapniem wysokoniklowego materiału katodowego o wzorze ogólnym $\text{Li}_{1-x}\text{Ca}_x(\text{Ni}_{0,6}\text{Mn}_{0,3}\text{Co}_{0,1})_{1-y}\text{Y}_y\text{O}_2$, gdzie x oznacza liczbę w zakresie od 0,002 do 0,03; y oznacza liczbę w zakresie od 0,005 do 0,03, **znamienny tym**, że obejmuje następujące etapy:
 - a) do wodnego roztworu zawierającego poliwinylolipirolidon dozuje się równocześnie wodne roztwory:
 - (A) soli nieorganicznych niklu(II), manganu(II), kobaltu(II) w stosunku molowym 6 : 3 : 1 oraz
 - (B) węglanu sodu i wody amoniakalnej o stosunku molowym węglanu sodu do soli metali przejściowych nieprzekraczającym 3 oraz stosunku wagowym węglanu sodu do wody amoniakalnej nieprzekraczającym 40 stale mieszając, w podwyższonej temperaturze i stałym pH;
 - b) pozostawia się mieszaninę reakcyjną w podwyższonej temperaturze, stale mieszając do całkowitego wytrącenia się osadu;
 - c) wytrącony osad prekursora węglanowego niklu (II), manganu (II), kobaltu (II) filtruje się, przemycywa wodą destylowaną i suszy w podwyższonej temperaturze;
 - d) miesza się uzyskany osad z tlenkiem itru(III) w młynie kulowym, przy czym ułamek molowy itru względem sumy metali niklu, manganu, kobaltu jest w zakresie 0,005–0,03;
 - e) uzyskany proszek ko-impregnuje się wodnym roztworem soli wapnia i litu, przy czym stosunek molowy litu do sumy metali przejściowych jest w zakresie 1,01–1,05 oraz ułamek molowy wapnia względem litu jest w zakresie 0,002–0,03, po czym odparowuje się rozpuszczalnik i suszy się uzyskany proszek;
 - f) proszek kalcynuje się w temperaturze 400–900°C, przez 5 do 20 godzin.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w etapie a) stosuje się wodny roztwór poliwinylolipirolidonu o stężeniu od 1 do 5% wag., korzystnie 3% wag.
3. Sposób według zastrz. 1 lub 2, **znamienny tym**, że w etapie a) jako nieorganiczne sole niklu(II), manganu(II), kobaltu(II) stosuje się sole wybrane z grupy obejmującej siarczan(VI), azotan(V).
4. Sposób według któregośkolwiek z zastrz. 2–3, **znamienny tym**, że współstrącanie w etapie a) prowadzi się w temperaturze 40–65°C, korzystnie w temperaturze 50–60°C.
5. Sposób według któregośkolwiek z zastrz. 2–4, **znamienny tym**, że współstrącanie w etapie a) prowadzi się w środowisku lekko zasadowym o pH 7,5–8,5, korzystnie o pH 7,5–8.

6. Sposób według któregokolwiek z zastrz. 2–5, **znamienny tym**, że mieszanie w etapie a) prowadzi się z szybkością 600–800 obr./min.
7. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w etapie b) mieszaninę reakcyjną miesza się z szybkością 600–800 obr./min przez nie krócej niż 18 godzin w temperaturze 40–65°C, korzystnie w temperaturze 50–60°C.
8. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że suszenie w etapie c) prowadzi się w temperaturze 105–120°C przez 18–24 godzin.
9. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że ucieranie prekursora węglanowego z tlenkiem itru(III) w etapie d) prowadzi się nie krócej niż przez 30 minut z szybkością 300–600 obr./min.
10. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że ko-impregnację w etapie e) prowadzi się z zastosowaniem octanów wapnia i litu, a uzyskany po impregnacji proszek suszy się w temperaturze 110–120°C przez okres 18–24 godzin.
11. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że kalcynację prekursora w etapie f) prowadzi się dwustopniowo, najpierw w temperaturze 450–500°C przez 5 do 6 godzin, a następnie w temperaturze 800–900°C przez 15 do 20 godzin.
12. Materiał katodowy otrzymany sposobem według któregokolwiek z zastrzeżeń 1–11 do zastosowania w bateriach litowo-jonowych.