



УКРАЇНА

(19) **UA**(11) **128995**(13) **C2**

(51) МПК

H01M 4/131 (2010.01)**H01M 4/36** (2006.01)**H01M 4/48** (2010.01)**H01M 4/505** (2010.01)**H01M 4/525** (2010.01)**H01M 10/0525** (2010.01)

НАЦІОНАЛЬНИЙ ОРГАН
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ
ДЕРЖАВНА ОРГАНІЗАЦІЯ
"УКРАЇНСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ
ОФІС ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ ТА ІННОВАЦІЙ"

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

(21) Номер заявки:	а 2022 01021	(72) Винахідник(и):	Ескен Даніель (DE), Херцог Марсель (DE)
(22) Дата подання заявки:	26.08.2020	(73) Володілець (володільці):	ЕВОНІК ОПЕРЕЙШНС ГМБХ, Rellinghauser Strasse 1-11, 45128 Essen, Germany (DE)
(24) Дата, з якої є чинними права інтелектуальної власності:	19.12.2024	(74) Представник:	Михайлюк Ганна Валентинівна, реєстр. №184
(31) Номер попередньої заявки відповідно до Парижської конвенції:	19193773.9	(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою:	GEORGE TING-KUO FEY. Zirconia-coated lithium cobalt oxide as a long-cycling cathode for lithium batteries / GEORGE TING-KUO FEY et al. // Journal of the Chinese Institute of Engineers. 2005. Vol. 28. №7. P.1139-1151 JIANG DU. Effects of ZrO2 Coating on LiNi1/3Mn1/3Co1/3O2 Particle with Microwave Pyrolysis / JIANG DU et al. // Journal of Materials Engineering and Performance. 2014. Vol. 23(6). P. 2159-2163 WO 2016/116862 A1, 28.07.2016 WO 2012/022618 A1, 01.06.2012
(32) Дата подання попередньої заявки відповідно до Парижської конвенції:	27.08.2019		
(33) Код держави-учасниці Парижської конвенції, до якої подано попередню заявку:	EP		
(41) Публікація відомостей про заявку:	27.04.2022, Бюл.№ 17		
(46) Публікація відомостей про державну реєстрацію:	18.12.2024, Бюл.№ 51		
(86) Номер та дата подання міжнародної заявки, поданої відповідно до Договору РСТ	PCT/EP2020/073841, 26.08.2020		

(54) ЗМІШАНИЙ ОКСИД ЛІТІУ Й ПЕРЕХІДНОГО МЕТАЛУ, ЩО МІСТИТЬ ОДЕРЖАНІ ПІРОГЕННИМ СПОСОБОМ ОКСИДИ, ЯКІ МІСТЯТЬ ЦИРКОНІЙ

(57) Реферат:

Спосіб одержання змішаного оксиду літію й перехідного металу, придатного для застосування як матеріалу для активного позитивного електрода в літєвих акумуляторних батареях, де i) оксид перехідного металу, i/або гідроксид перехідного металу, i/або оксигідроксид перехідного металу й одержаний пірогенним способом діоксид цирконію i/або одержаний пірогенним способом змішаний оксид, що містить цирконій, піддають сухому змішуванню за допомогою електричної змішувальної установки з одержанням сполуки-попередника з покриттям, де змішувальна установка характеризується питомою електричною потужністю 0,05-1,5 кВт на кг сполуки-попередника з покриттям; ii) сполуку-попередник з покриттям змішують зі сполукою, що містить літій, i iii) суміш сполуки-попередника з покриттям i сполуки, що містить літій, нагрівають за температури від 500 до 1400 °С з одержанням змішаного оксиду літію й перехідного металу.

UA 128995 C2

Даний винахід стосується способу одержання змішаного оксиду літію й перехідного металу, що містить одержані пірогенним способом оксиди, які містять цирконій, придатного для використання як матеріалу для активного позитивного електрода в літєвих акумуляторних батареях, змішаного оксиду літію й перехідного металу, одержуваного за допомогою даного способу, і застосування такого змішаного оксиду літію й перехідного металу.

Різні технології накопичення енергії останнім часом привертають велику увагу громадськості та є предметом інтенсивних досліджень і розробок у промисловості та науковій спільноті. У міру того як технології накопичення енергії поширюються на такі пристрої, як стільникові телефони, відеокамери та ноутбуки, а також на електромобілі, росте попит на акумуляторні батареї з високою густиною енергії, застосовувані як джерело живлення таких пристроїв. Вторинні літєві акумуляторні батареї є одним із найбільш важливих типів акумуляторних батарей, застосовуваних на сьогодні.

Вторинні літєві акумуляторні батареї, як правило, складаються з анода, одержаного з вуглецевого матеріалу або сплаву літію та металу, катода, одержаного з оксиду літію та металу, й електроліту, у якому сіль літію розчинена в органічному розчиннику. Сепаратор літєвої акумуляторної батареї забезпечує проходження іонів літію між позитивним і негативним електродами під час процесів заряджання та розряджання.

Однією із загальних проблем катодних матеріалів є їхнє швидке старіння й, отже, втрата характеристик у циклічному режимі роботи. Це явище особливо стосується змішаних оксидів нікелю, марганцю й кобальту (NMC) із високим умістом нікелю. Дезактивація матеріалу для позитивного електрода відбувається за допомогою декількох механізмів електрохімічного розкладання. Перетворення поверхні, такі як утворення NiO-подібної фази внаслідок відновлення Ni^{4+} у дуже делітійованому стані та втрата кисню, а також перегрупування перехідного металу дестабілізують кристалічну структуру. Ці фазові переходи були пов'язані з початковими тріщинами, що виникають на поверхні катодних частинок, і наступним розпадом частинок. Крім цього, електроліт розкладається на реакційній поверхні NMC, а продукти розкладання електроліту осаджуються на поверхні розділу катодного матеріалу, що призводить до підвищення стійкості. Крім того, електропровідна сіль $LiPF_6$, яка зазвичай застосовується в рідких електролітах, реагує зі слідовими кількостями H_2O , присутніми у всіх комерційних складах, з утворенням HF. Ця високореактивна сполука спричиняє викривлення ґратки катодного матеріалу через розчинення іонів перехідного металу з поверхні катодного матеріалу в електроліті. Усі ці механізми розкладання призводять до зниження ємності, характеристик і терміну служби.

Відомо, що покриття частинок змішаного оксиду літію і перехідного металу деякими оксидами металів може пригнічувати небажані реакції електроліту з матеріалами електрода і таким чином поліпшувати тривалу стабільність літєвих акумуляторних батарей.

У документі WO 00/70694 розкритий змішаний оксид перехідного металу, покритий оксидами або змішаними оксидами Zr, Al, Zn, Y, Ce, Sn, Ca, Si, Sr, Mg і Ti. Їх одержують шляхом суспендування частинок без покриття в органічному розчиннику, змішування суспензії з розчином сполуки металу, що піддається гідролізу, та розчином для гідролізу, а потім відфільтровування, висушування та прожарювання частинок із покриттям.

У документі US 2015/0340689 A1 розкриті активні катодні матеріали (CAM) для літєвої акумуляторної батареї, що містять ядро з оксиду перехідного металу й шар покриття, що включає діоксид цирконію. Такі CAM з покриттям, як правило, одержують за допомогою змішування оксиду літію й перехідного металу, наприклад, $LiNi_{0,84}Co_{0,15}Al_{0,01}O_2$ з оксинітратом цирконію (IV), що характеризується середнім розміром частинок менше 1 мкм, і прожарювання одержаної таким чином суміші при 700 °C з утворенням CAM, покритого ZrO_2 . В альтернативному варіанті здійснення (порівняльному прикладі 5) показане змішування попередника перехідного металу з діоксидом цирконію(IV), що характеризується середнім діаметром частинок менше 1 мкм, який наданий компанією Aldrich Co, і прожарювання одержаного CAM з покриттям при 700 °C. Аналіз цих матеріалів за допомогою SEM-мікроскопії показує, що середній розмір частинок ZrO_2 , присутніх у покритті, становить приблизно 400 нм (фігура 2, аналіз прикладу 1).

У документі US 2016/0204414 A1 описані CAM для акумуляторних батарей, що містять неводні електроліти, що містять ядро з оксиду перехідного металу, де на поверхні цієї серцевини присутні сполуки цирконію. У прикладах показане використання діоксиду цирконію із середнім розміром частинок 1 мкм для покриття CAM.

У документі CN 105161710 A описані CAM, що містять ядро зі змішаного оксиду перехідного металу й шар покриття, що містить оксид алюмінію або оксид цирконію з розміром частинок 5-100 нм. Так, у прикладі 4, попередник формули $LiNi_{0,5}Co_{0,2}Mn_{0,3}Mg_{0,02}O_2$ з розміром частинок 3

мкм змішували шляхом подрібнення у кульовому млина з ZrO_2 , що характеризується розміром частинок 20 нм. Одержаний покритий САМ прожарювали за 580 °С.

У документі JP 2013235666 А описані САМ, що містять ядро з оксиду перехідного металу й шар, що містить частинки ZrO_2 , що мають переважно моноклінну кристалічну структуру. Так, у прикладі 1 частинки $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ із середнім розміром частинок $D_{50}=10$ мкм змішують із частинками ZrO_2 із середнім розміром частинок $D_{50}=27$ нм за швидкістю обертання 4000 об./хв. і потім прожарюють при 800 °С.

Хоча останні два документи стосуються наноструктурованих частинок ZrO_2 з середнім розміром частинок 20-30 нм, жодних додаткових подробиць, таких як спосіб одержання або джерело таких частинок, не надано. Скоріше за все, наведені середні розміри частинок стосуються первинних частинок ZrO_2 . Такі дрібні первинні частинки зазвичай агрегуються й агломеруються з утворенням набагато більших частинок у мікрометровому діапазоні.

У Journal of the Chinese Institute of Engineers, Vol. 28, No. 7, pp. 1139-1151 (2005) розкрито, що порошок $LiCoO_2$ може бути покритий ZrO_2 , що характеризується середнім розміром частинок 500-600 нм, одержаним спреї-піролізом з використанням способів золь-гель або механотермічних способів. В останньому способі порошок $LiCoO_2$ обробляють ультразвуком протягом 30 хвилин з дисперсією ZrO_2 в етанолі з наступним повільним випарюванням розчинника при 50 °С і прожарюванням при 450 °С протягом 10 годин.

Крім того, повідомлялося про використання деяких змішаних оксидів металів, що містять цирконій, у літєвих акумуляторних батареях.

У документі US 2017179544 А розкрито одержання матеріалів для літєвих позитивних електродів, легованих змішаними оксидами металів на основі цирконію. Так, у прикладі 1, $Li_7La_3Zr_2Al_{0,07}O_{12,0105}$ одержували за допомогою змішування солей металів і спікання суміші при 1200 °С протягом 10 годин з наступним сухим змішуванням зі змішаним оксидом літію і перехідного металу $Li(Li_{10/75}Ni_{18/75}Co_{9/75}Mn_{38/75})O_2$ і наступним нагріванням при 900 °С протягом 20 годин з утворенням матеріалу для літєвого позитивного електрода. Із даної процедури одержання видно, що в цьому прикладі можна використовувати тільки спечені частинки $Li_7La_3Zr_2Al_{0,07}O_{12,0105}$ великого розміру.

Замість покриття кінцевого матеріалу для активних електродів, змішаного оксиду літію й перехідного металу, шарами оксиду металу, також можна додавати покриття з оксиду металу або легуючі домішки до відповідного попередника матеріалу для активного електрода з наступною термічною обробкою останнього з одержанням легованого змішаного оксиду літію й перехідного металу.

У документі WO 2012022618 розкрито одержання сполуки-попередника у вигляді частинок для виготовлення порошку легованого алюмінієм оксиду перехідного металу, придатного для використання як матеріалу для активного позитивного електрода в літєвих акумуляторних батареях, де кожна частинка сполуки-попередника містить: (а) ядро з гідроксиду або оксигідроксиду перехідного металу й (б) шар покриття з неаморфного оксиду алюмінію, що покриває ядро.

У документі US 20130136985 А1 описане одержання композитних оксидів літію для застосування в літєвих акумуляторних батареях, де дані композитні оксиди леговані цирконатом літію (Li_2ZrO_3). Так, у прикладах 1, 15 і 16 карбонат літію, оксид кобальту (Co_3O_4), цирконат літію й фосфат літію змішують разом й одержану суміш обпалюють на повітрі при 900 °С з одержанням Zr-легованого композитного оксиду літію. Аналіз за допомогою SEM/EDX таких легованих композитних оксидів показує, що частинки Zr існують не тільки на поверхні композитних частинок, але й усередині частинок.

Цей тип легування/покриття може мати додаткові переваги з погляду покращення характеристик у разі циклічного режиму роботи порівняно з покриттям поверхні відповідних електродів.

Відоме покриття катодних матеріалів літєвих акумуляторних батарей оксидами металів, такими як Al_2O_3 , TiO_2 і ZrO_2 , для поліпшення їх характеристик у циклічному режимі роботи. Однак практичні способи збільшення терміну служби акумуляторних батарей часто обмежені. Таким чином, у випадку діоксиду цирконію застосування комерційно доступних нанорозмірних частинок ZrO_2 найчастіше призводить до неоднорідного розподілу й великих агломерованих частинок ZrO_2 на поверхні ядра катодного матеріалу, і, у результаті чого, спостерігаються мінімальні покращення характеристик у циклічному режимі роботи або їх відсутність порівняно з катодними матеріалами без покриття.

Задача, вирішувана даним винаходом, полягає в наданні покращеного способу одержання модифікованого змішаного оксиду літію й перехідного металу як активного катодного матеріалу, особливо типу NMC з високим вмістом нікелю, для застосування в літєвих акумуляторних

батареях. Такі модифіковані катодні матеріали повинні забезпечувати більш високу циклічну стабільність у циклічному режимі роботи, ніж немодифіковані матеріали.

Під час ретельних експериментів було несподівано виявлено, що одержаний пірогенним способом діоксид цирконію або одержані пірогенним способом змішані оксиди, які містять цирконій, можуть бути успішно використані для покриття синтетичних попередників змішаних оксидів літію й перехідного металу, таких як оксиди перехідних металів, гідроксиди перехідних металів або оксигідроксиди перехідних металів. Змішані оксиди літію й перехідних металів, одержані з таких попередників, характеризуються дуже однорідним розподілом частинок оксиду цирконію й дуже невеликим розміром частинок оксиду цирконію, що робить їх дуже придатними для застосування як матеріалів для активного позитивного електрода в літєвих акумуляторних батареях.

У даному винаході передбачений спосіб одержання змішаного оксиду літію й перехідного металу, придатного для застосування як матеріалу для активного позитивного електрода в літєвих акумуляторних батареях, що включає наступні стадії, на яких:

i) оксид перехідного металу і/або гідроксид перехідного металу і/або оксигідроксид перехідного металу й одержаний пірогенним способом діоксид цирконію і/або одержаний пірогенним способом змішаний оксид, що містить цирконій, піддають сухому змішуванню за допомогою змішувальної установки з одержанням сполуки-попередника з покриттям, де змішувальна установка характеризується питомою електричною потужністю 0,05-1,5 кВт на кг сполуки-попередника з покриттям;

ii) сполуку-попередник з покриттям змішують зі сполукою, що містить літій;

iii) суміш сполуки-попередника з покриттям і сполуки, що містить літій, нагрівають за температури від 500 до 1400 °C з одержанням змішаного оксиду літію й перехідного металу.

Термін "електрична змішувальна установка" у контексті даного винаходу стосується будь-якого змішувального пристрою, що працює від джерела електроенергії.

Електрична потужність являє собою швидкість в одиницю часу, за яку електрична енергія передається по електричному колу. Термін "питома електрична потужність" у контексті даного винаходу стосується електричної потужності, що подається електричною змішувальною установкою протягом способу змішування, на кг змішаного оксиду літію і перехідного металу.

Мається на увазі, що сухе змішування означає, що в процесі змішування не додають і не використовують рідину, тобто, наприклад, разом змішують по суті сухі порошки. Однак можливо, що в змішаній сировині присутні слідові кількості води або інших рідин, відмінних від води, або що вони включають кристалізаційну воду. Переважно суміш оксиду перехідного металу, і/або гідроксиду перехідного металу, і/або оксигідроксиду перехідного металу й одержаного пірогенним способом діоксиду цирконію і/або одержаного пірогенним способом змішаного оксиду, що містить цирконій, містить менше 5 % за вагою, більш переважно менше 3 % за вагою, більш переважно менше 1 % за вагою води й/або інших рідин.

Спосіб сухого змішування за даним винаходом має деякі переваги порівняно зі способом змішування, що включає вологе нанесення покриття, наприклад, покриттям дисперсією, що містить оксиди металів. Такий спосіб вологого нанесення покриття неминуче включає використання розчинників, які повинні бути випарені після завершення способу нанесення покриття. Таким чином, спосіб сухого нанесення покриття за даним винаходом є простішим й економічнішим, ніж способи вологого нанесення покриття, відомі з попереднього рівня техніки. З іншого боку було виявлено, що спосіб сухого покриття згідно з даним винаходом також забезпечує кращий розподіл частинок оксиду металу, що містить цирконій, на поверхні змішаного оксиду літію і перехідного металу.

Якщо використовується питома електрична потужність становить менше 0,05 кВт на кг сполуки-попередника з покриттям, це призводить до неоднорідного розподілу діоксиду цирконію або змішаного оксиду, що містить цирконій, які можуть бути неміцно зв'язані з матеріалом ядра зі сполуки-попередника з покриттям.

Питома електрична потужність більше 1,5 кВт на кг сполуки-попередника з покриттям призводить до погіршення електрохімічних властивостей. Крім цього, існує ризик того, що покриття стане крихким і схильним до руйнування.

Номинальна електрична потужність змішувальної установки може змінюватися в широкому діапазоні, наприклад, від 0,1 кВт до 1000 кВт. Таким чином, можна використовувати змішувальні установки для лабораторного масштабу з номінальною потужністю 0,1-5 кВт або змішувальні установки для виробничого масштабу з номінальною електричною потужністю 10-1000 кВт. Номинальна електрична потужність являє собою паспортну максимальну абсолютну електричну потужність змішувальної установки.

Подібним чином можна змінювати об'єм змішувальної установки в широкому діапазоні, наприклад, від 0,1 л до 2,5 м³. Таким чином, можна використовувати змішувальні установки для лабораторного масштабу з об'ємом 0,1-10 л або змішувальні установки для виробничого масштабу з об'ємом 0,1-2,5 м³.

Переважно в способі відповідно до даного винаходу використовують змішувачі примусової дії у вигляді змішувачів інтенсивної дії зі змішувальними приладами на високих швидкостях. Було виявлено, що швидкість змішувального приладу 5-30 м/с, більш переважно 10-25 м/с, дає найкращі результати. Комерційно доступні змішувальні установки, що є придатними для способу за даним винаходом, являють собою, наприклад, змішувачі Henschel або змішувачі Eirich.

Час змішування переважно становить від 0,1 до 120 хвилин, більш переважно від 0,2 до 60 хвилин, дуже переважно від 0,5 до 10 хвилин.

За змішуванням може йти термічна обробка суміші. Така обробка може поліпшити зв'язування покриття із частинками змішаного оксиду літію і перехідного металу. Однак дана обробка не є необхідною в способі за даним винаходом, оскільки в цьому способі одержаний пірогенним способом діоксид цирконію або змішаний оксид, що містить цирконій, прилипають із достатньою міцністю до змішаного оксиду літію і перехідного металу. Отже, переважний варіант здійснення способу відповідно до даного винаходу не включає будь-якої термічної обробки після змішування.

Було виявлено, що найкращі результати щодо адгезії оксидів цирконію до сполуки-попередника з покриттям досягаються, коли діоксид цирконію й змішаний оксид, що містить цирконій, характеризуються площею поверхні за методом BET 5 м²/г - 200 м²/г, більш переважно 10 м²/г - 150 м²/г і найбільш переважно 15-100 м²/г. Площа поверхні за методом BET може бути визначена відповідно до DIN 9277:2014 шляхом адсорбції азоту згідно з методом Брунауера-Еммета-Теллера.

Діоксид цирконію й змішаний оксид, що містить цирконій, використовувані в способі за даним винаходом, одержують пірогенним способом, тобто пірогенними способами, також відомими як способи одержання "високодисперсних" речовин.

Такі "пірогенні" способи або способи одержання "високодисперсних" речовин включають реакцію відповідних попередників металів у разі полум'яного гідролізу або полум'яного окиснення в киснево-водневому полум'ї з утворенням оксидів металів. У результаті даної реакції спочатку утворюються високодисперсні первинні частинки оксиду металу приблизно сферичної форми, які надалі під час реакції поєднуються з утворенням агрегатів. Потім агрегати можуть з'єднуватися в агломерати. На відміну від агломератів, які, як правило, можна порівняно легко розділити на агрегати шляхом підведення енергії, агрегати розпадаються далі, якщо взагалі розпадаються, тільки завдяки інтенсивному підведенню енергії. Указаний порошок оксиду металу може бути частково зруйнований та перетворений на частинки з розміром у нанометровому (нм) діапазоні, переважні для даного винаходу, шляхом придатного подрібнювання.

Одержання пірогенного діоксиду цирконію додатково описано в документах EP 717008 A і WO 2009053232 A1.

Одержання деяких пірогенних змішаних оксидів, що містять цирконій, додатково описане в документі WO 2015173114 A1.

Одержаний пірогенним способом, особливо полум'яним гідролізом, порошок діоксиду цирконію й інші змішані оксиди металів, що містять цирконій, можуть бути одержані виходячи з галогенідів цирконію, переважно хлориду цирконію як попередника Zr. ZrCl₄ і, якщо застосовне, інші попередники металів можна випарити, одержану пару змішують окремо або разом з газом-носієм, наприклад, азот у змішувальній установці в пальнику з іншими газами; тобто повітря, кисень, азот і водень. Газу реагують один з одним у полум'ї в закритій камері згоряння з утворенням діоксиду цирконію (або змішаних оксидів цирконію) і відхідних газів. Потім гарячі відхідні газу й оксид металу охолоджують у теплообмінному апараті, відхідні газу відокремлюють від оксиду металу й будь-які залишки галогенідів, прилиплі до одержаного оксиду металу, видаляють за допомогою термічної обробки вологим повітрям.

Спосіб спреї-піролізу в полум'ї (FSP), що є придатним для одержання діоксиду цирконію або змішаного оксиду металу, що містить цирконій, може включати стадії, на яких:

- 1) розчин, що містить попередник цирконію, розпиляють, наприклад, за допомогою повітря або інертного газу, переважно із застосуванням форсунки для різних речовин, і
- 2) змішують із горючим газом, переважно воднем і/або метаном, і повітрям і
- 3) забезпечують спалювання суміші в полум'ї в реакційній камері, оточеній кожухом,
- 4) гарячі газу та тверді продукти охолоджують, а потім твердий продукт видаляють із газів.

Переважними попередниками металу Zr, використовуваними для одержання діоксиду цирконію й змішаних оксидів, що містять цирконій, у способі спреї-піролізу в полум'ї, є карбоксилати цирконію, зокрема карбоксилати цирконію і аліфатичних карбонових кислот, що містять від 6 до 9 атомів вуглецю, наприклад 2-етилгексаноат цирконію.

5 Інші попередники металів, необхідні для одержання змішаних оксидів металів і цирконію, можуть бути або неорганічними, такими як нітрати, хлориди, або органічними сполуками, такими як карбоксилати.

Використовувані попередники оксидів металів можна розпилювати, розчиняючи у воді або органічному розчиннику. Придатні органічні розчинники включають метанол, етанол, н-пропанол, ізопропанол, н-бутанол, трет-бутанол, 2-пропанон, 2-бутанон, діетиловий етер, трет-бутилметиловий етер, тетрагідрофуран, C1-C8-карбонові кислоти, етилацетат, толуол, нафту та їхні суміші.

Таким чином, одержаний пірогенним способом діоксид цирконію й одержаний пірогенним способом змішаний оксид, що містить цирконій, використовувані в способі за даним винаходом, знаходяться у формі агрегованих первинних частинок, переважно із середньочисловим діаметром первинних частинок 5-100 нм, більш переважно 10-90 нм, ще більш переважно 20-80 нм, як визначено за допомогою просвічувальної електронної мікроскопії (ТЕМ). Цей середньочисловий діаметр може бути визначений шляхом обчислення середнього розміру щонайменше 500 частинок, аналізованих із застосуванням ТЕМ.

20 Середній діаметр агрегатів одержаного пірогенним способом діоксиду цирконію й одержаного пірогенним способом змішаного оксиду, що містить цирконій, зазвичай становить приблизно 10-1000 нм, середній діаметр агломератів зазвичай становить 1-2 мкм. Ці середньочислові значення можуть бути визначені в придатній дисперсії, наприклад, у водній дисперсії методом статичного світлорозсіювання (SLS). Агломерати й частково агрегати можуть 25 бути зруйновані, наприклад, подрібненням або обробкою ультразвуком частинок для одержання частинок з меншим розміром частинок.

Переважно середній діаметр частинок d_{50} діоксиду цирконію і/або змішаного оксиду, що містить цирконій, становить 10-150 нм, більш переважно 20-130 нм, ще більш переважно 30-120 нм, як визначено за допомогою статичного світлорозсіювання (SLS) після 60 с обробки 30 ультразвуком при 25 °С для суміші, що складається з 5 % за вагою частинок і 95 % за вагою 0,5 г/л розчину пірофосфату натрію у воді.

Таким чином, одержаний пірогенним способом діоксид цирконію й одержаний пірогенним способом змішаний оксид, що містить цирконій, використовувані в способі за даним винаходом, переважно характеризуються високою диспергованістю, тобто здатністю утворювати відносно 35 дрібні частинки в умовах м'якої обробки ультразвуком. Передбачається, що дисперсія в таких м'яких умовах корелює з умовами під час способу сухого нанесення покриття. Це означає, що агломерати оксидів цирконію руйнуються під час способу змішування за даним винаходом в такий самий спосіб, як при обробці ультразвуком, і можуть утворювати однорідне покриття оксиду перехідного металу.

40 Інтервал $(d_{90}-d_{10})/d_{50}$ частинок діоксиду цирконію і/або змішаного оксиду, що містить цирконій, переважно становить 0,4-1,2, більш переважно 0,5-1,1, ще більш переважно 0,6-1,0, як визначено за допомогою статичного світлорозсіювання (SLS) після 60 с обробки ультразвуком при 25 °С для суміші, що складається з 5 % за вагою частинок і 95 % за вагою 0,5 г/л розчину пірофосфату натрію у воді.

45 Таким чином, одержаний пірогенним способом діоксид цирконію й одержаний пірогенним способом змішаний оксид, що містить цирконій, використовувані в способі за даним винаходом, переважно характеризуються відносно вузьким розподілом частинок за розмірами. Це сприяє досягненню високоякісного покриття з оксиду цирконію на поверхні оксиду перехідного металу.

Значення d у вигляді d_{10} , d_{50} і d_{90} зазвичай застосовуються для характеристики кумулятивного розподілу частинок за діаметром для даного зразка. Наприклад, діаметр d_{10} 50 являє собою діаметр, за якого 10 % об'єму зразка становлять частинки розміром менше ніж d_{10} , d_{50} являє собою діаметр, за якого 50 % об'єму зразка становлять частинки розміром менше ніж d_{50} . d_{50} також відомий як "об'ємний медіанний діаметр", оскільки він ділить зразок нарівно за об'ємом; d_{90} являє собою діаметр, за якого 90 % об'єму зразка становлять частинки розміром 55 менше ніж d_{90} .

Діоксид цирконію і змішаний оксид, що містить цирконій, переважно є гідрофільними за своєю природою, тобто їх не піддають додатковій обробці жодними гідрофобними реагентами, такими як силани, після їхнього синтезу за допомогою пірогенного способу. Одержані в такий спосіб частинки, як правило, характеризуються чистотою щонайменше 96 % за вагою, 60 переважно щонайменше 98 % за вагою, більш переважно щонайменше 99 % за вагою. Оксиди

металів, що містять цирконій, можуть містити сполуки гафнію у формі діоксиду гафнію. Частка діоксиду гафнію може становити від 1 до 4 % за вагою в перерахунку на ZrO_2 . Діоксид цирконію й змішані оксиди, що містять цирконій, використовувані в способі за даним винаходом, переважно містять елементи Cd, Ce, Fe, Na, Nb, P, Ti, Zn у долях < 10 ppm і елементи Ba, Bi, Cr, K, Mn, Sb у долях < 5 ppm, де сума доль усіх цих елементів < 100 ppm. Вміст хлориду переважно становить менше 0,5 ваг. %, більш переважно від 0,01 до 0,3 ваг. % в перерахунку на масу порошку оксиду металу. Частка вуглецю переважно становить менше 0,2 % за вагою, більш переважно 0,005 % - 0,2 % за вагою, ще більш переважно 0,01 % - 0,1 % за вагою в перерахуванні на масу порошку оксиду металу.

Змішаний оксид, що містить цирконій, може додатково містити літій і необов'язково щонайменше один з лантану і/або алюмінію. Наступні змішані оксиди металів, що містять цирконій, є особливо переважними: $LiZrO_3$ і змішані оксиди загальної формули $Li_xLa_3Zr_2MyO_{8,5+0,5x+z}$,

де $6,5 \leq x \leq 8$, переважно $7,0 \leq x \leq 7,5$;

$0 \leq y \leq 0,5$, переважно $0 \leq x \leq 0,2$;

$z=2y$ для $M=Hf, Ga, Ge, Nb, Si, Sn, Sr, Ta$ і Ti ;

$z=1,5y$ для $M=Al, Sc, V$ і Y ;

$z=y$ для $M=Ba, Ca, Mg$ і Zn ,

найбільш переважно $Li_7La_3Zr_2O_{12}$.

Термін "перехідний метал" у контексті даного винаходу включає наступні елементи: Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au. Переважно перехідний метал вибраний із групи, що складається із нікелю, марганцю, кобальту та їх суміші.

Оксид перехідного металу, застосовуваний у способі за даним винаходом, переважно являє собою сполуку загальної формули MO , M_2O_3 , M_3O_4 або MO_2 , де M являє собою щонайменше один перехідний метал, переважно метал, вибраний із групи, що складається з нікелю, марганцю, кобальту, і при цьому вказаний оксид перехідного металу необов'язково легований щонайменше однією сполукою, вибраною з оксиду алюмінію, гідроксиду алюмінію, оксигідроксиду алюмінію, оксиду цирконію, гідроксиду цирконію, оксигідроксиду цирконію та їх сумішей.

Гідроксид перехідного металу, застосовуваний у способі за даним винаходом, переважно являє собою сполуку загальної формули $M(OH)_2$, де M являє собою щонайменше один перехідний метал, переважно метал, вибраний із групи, що складається з нікелю, марганцю, кобальту, і при цьому вказаний гідроксид перехідного металу необов'язково легований щонайменше однією сполукою, вибраною з оксиду алюмінію, гідроксиду алюмінію, оксигідроксиду алюмінію, оксиду цирконію, гідроксиду цирконію, оксигідроксиду цирконію та їх сумішей.

Оксигідроксид перехідного металу являє собою сполуку загальної формули $MOOH$, де M являє собою щонайменше один перехідний метал, переважно метал, вибраний із групи, що складається з нікелю, марганцю, кобальту, і при цьому вказаний оксигідроксид перехідного металу необов'язково легований щонайменше однією сполукою, вибраною з оксиду алюмінію, гідроксиду алюмінію, оксигідроксиду алюмінію, оксиду цирконію, гідроксиду цирконію, оксигідроксиду цирконію та їх сумішей.

Змішаний оксид літію й перехідного металу, переважно одержуваний у результаті здійснення способу згідно з даним винаходом, вибраний із групи, що складається з оксиду літію й кобальту, оксиду літію й марганцю, оксидів літію, нікелю й кобальту, оксидів літію, нікелю, марганцю й кобальту, оксидів літію, нікелю, кобальту й алюмінію, оксидів літію, нікелю й марганцю або їх суміші.

Змішаний оксид літію і перехідного металу переважно має загальну формулу $LiMO_2$, де M являє собою щонайменше один перехідний метал, вибраний з нікелю, кобальту, марганцю; більш переважно $M=Co$ або $Ni_xMn_yCo_z$, де $0,3 \leq x \leq 0,9$, $0 \leq y \leq 0,45$, $0 \leq z \leq 0,4$.

Змішаний оксид літію й перехідного металу загальної формули $LiMO_2$ може бути додатково легований іншими оксидами металів, зокрема, оксидом алюмінію і/або оксидом цирконію.

Змішаний оксид літію й перехідного металу переважно характеризується середньочисловим діаметром частинок 2-20 мкм. Средньочисловий діаметр частинок можна визначити згідно ISO 13320:2009 за допомогою лазерного дифракційного аналізу розміру частинок.

Частка діоксиду цирконію і/або змішаного оксиду, що містить цирконій, щодо загальної ваги застосовуваної суміші оксиду перехідного металу, і/або гідроксиду перехідного металу, і/або оксигідроксиду перехідного металу й діоксиду цирконію і/або змішаного оксиду, що містить цирконій, становить 0,05 % - 5 % за вагою.

Якщо частка діоксиду цирконію і/або змішаного оксиду, що містить цирконій, становить менше 0,05 % за вагою, то як правило, не може спостерігатися будь-якого сприятливого ефекту покриття. У випадку якщо їх частинки становлять більше 5 % за вагою, також не може спостерігатися будь-якого сприятливого ефекту від додаткової кількості цирконієвого покриття,

що становить більше 5 % за вагою.

Сполука-попередник з покриттям переважно характеризується товщиною шару покриття 10-200 нм, як визначено за допомогою ТЕМ-аналізу.

Сполука, що містить літій, застосовувана на стадії ii) способу згідно з даним винаходом, переважно вибрана із групи, що складається з оксиду літію, гідроксиду літію, алкоксиду літію, карбонату літію або їх суміші.

На стадії iii) способу за даним винаходом суміш сполуки-попередника з покриттям і сполуки, що містить літій, переважно нагрівають за температури від 500 °C до 1350 °C, більш переважно за температури 550 °C-1300 °C, ще більш переважно за температури 600 °C-1250 °C, ще більш переважно за температури 650 °C-1200 °C з одержанням змішаного оксиду літію й перехідного металу.

У даному винаході додатково передбачений змішаний оксид літію й перехідного металу, придатний для застосування як матеріалу для активного позитивного електрода в літійових акумуляторних батареях, що містить одержаний пірогенним способом діоксид цирконію і/або одержаний пірогенним способом змішаний оксид, що містить цирконій, із середньочисловим розміром частинок d_{50} 10 нм - 150 нм, переважно 20 нм - 130 нм, більш переважно 30 нм - 120 нм. Середньочисловий розмір частинок d_{50} одержаного пірогенним способом діоксиду цирконію і/або одержаного пірогенним способом змішаного оксиду, що містить цирконій, у змішаному оксиді літію і перехідного металу з покриттям може бути виміряний за допомогою аналізу просвічувальної електронної мікроскопії (ТЕМ) і відповідає значенню середнього розміру частинок d_{50} для одержаного пірогенним способом діоксиду цирконію й/або одержаного пірогенним способом змішаного оксиду, що містить цирконій, використовуваних у способі за даним винаходом, що можна визначити за допомогою статичного світлорозсіювання (SLS) після 60 с обробки ультразвуком при 25 °C для суміші, що складається з 5 % за вагою частинок і 95 % за вагою 0,5 г/л розчину пірофосфату натрію у воді.

Змішаний оксид літію й перехідного металу за даним винаходом переважно є одержуваним за допомогою способу згідно з даним винаходом.

У даному винаході додатково передбачена сполука-попередник з покриттям для змішаного оксиду літію й перехідного металу, що містить одержаний пірогенним способом діоксид цирконію і/або одержаний пірогенним способом змішаний оксид, що містить цирконій, із середньочисловим розміром частинок d_{50} 10 нм - 150 нм на поверхні попередника з покриттям.

Додаткові переважні ознаки змішаного оксиду літію й перехідного металу, сполуки-попередника з покриттям, одержаного пірогенним способом діоксиду цирконію і/або одержаного пірогенним способом змішаного оксиду, що містить цирконій, й оксидів, гідроксидів і оксигідроксидів перехідних металів, описані вище в переважних варіантах здійснення способу згідно з даним винаходом, також є переважними ознаками відповідних матеріалів по суті щодо змішаного оксиду літію й перехідного металу, сполуки-попередника з покриттям, матеріалу для активного позитивного електрода й літійової акумуляторної батареї згідно з даним винаходом, незалежно від способу їх одержання.

У даному винаході додатково передбачений матеріал для активного позитивного електрода для літійової акумуляторної батареї, що містить змішаний оксид літію й перехідного металу згідно з даним винаходом.

Активний позитивний електрод літійової акумуляторної батареї, катод, як правило, включає струмоприймач і шар матеріалу активного катода, утворений на струмоприймачі.

Струмоприймач може являти собою алюмінієву фольгу, мідну фольгу, нікелеву фольгу, фольгу з нержавіючої сталі, титанову фольгу, полімерну підкладку, покриту струмопровідним металом, або їх комбінацію.

Матеріали для активного позитивного електрода можуть включати матеріали, здатні до оборотної інтеркаляції/деінтеркаляції іонів літію, і вони добре відомі з рівня техніки. Такий активний катодний матеріал може включати оксиди перехідних металів, такі як змішані оксиди, що містять Ni, Co, Mn, V або інші перехідні метали й необов'язково літій. Особливо переважними є змішані оксиди літію і перехідних металів, що містять нікель, марганець і кобальт (NMC).

У даному винаході додатково передбачена літійова акумуляторна батарея, що містить змішаний оксид літію й перехідного металу за даним винаходом.

Літієва акумуляторна батарея за даним винаходом, окрім катода, може містити анод, необов'язково сепаратор й електроліт, що містить сіль літію або сполуку літію.

Анод літієвої акумуляторної батареї може містити будь-який придатний матеріал, зазвичай використовуваний у вторинних літієвих акумуляторних батареях, який здатний до зворотної інтеркаляції/деінтеркаляції іонів літію. Типовими їхніми прикладами є вуглецевмісні матеріали, у тому числі кристалічний вуглець, такий як природний або штучний графіт у формі пластинчастого, пластівчастого, сферичного або волокнистого графіту; аморфний вуглець, такий як м'яка сажа, твердий вуглець, карбід мезофазного пеку, обпалений кокс тощо або їх суміші. Крім цього, як активні анодні матеріали можна використовувати металевий літій або конверсійні матеріали (наприклад, Si або Sn).

Електроліт літієвої акумуляторної батареї може бути в рідкій, гелеподібній або твердій формі.

Рідкий електроліт у літієвій акумуляторній батареї може містити будь-який придатний органічний розчинник, зазвичай використовуваний у літієвих акумуляторних батареях, такий як безводний етиленкарбонат (EC), диметилкарбонат (DMC), пропіленкарбонат, метилетилкарбонат, діетилкарбонат, гамма-бутиролактон, диметоксиетан, фторетиленкарбонат, вінілетиленкарбонат або їх суміш.

Гелеві електроліти включають полімери, що утворюють гелі.

Твердий електроліт літієвої акумуляторної батареї може містити оксиди, наприклад, оксиди, сульфіді, фосфати металевого літію або тверді полімери.

Електроліт літієвої акумуляторної батареї, як правило, містить сіль літію. Приклади таких солей літію включають гексафторфосфат літію (LiPF_6), біс-2-(трифторметилсульфоніл)імід літію (LiTFSI), перхлорат літію (LiClO_4), тетрафторборат літію (LiBF_4), Li_2SiF_6 , трифлат літію, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_2$ і їх суміші.

У даному винаході додатково передбачене застосування змішаного оксиду літію й перехідного металу згідно з даним винаходом як матеріалу для активного позитивного електрода літієвої акумуляторної батареї.

Приклади

Вихідні матеріали

Високодисперсний ZrO_2 з питомою площею поверхні (BET) 40-60 $\text{м}^2/\text{г}$ одержували за допомогою спрею-піролізу у полум'ї відповідно до прикладу 1 документа WO 2009053232 A1.

Комерційно доступний порошок "нано- ZrO_2 " (розмір частинок 20-30 нм) із площею поверхні за методом BET $\geq 35 \text{ м}^2/\text{г}$ був наданий ChemPUR Feinchemikalien und Forschungsbedarf GmbH.

Комерційно доступний порошок змішаного гідроксиду літію, нікелю, марганцю й кобальту $\text{Ni}_{0,8}\text{Mn}_{0,1}\text{Co}_{0,1}(\text{OH})_2$ із площею поверхні за методом BET 0,35-0,65 $\text{м}^2/\text{г}$, середнім діаметром частинок $d_{50}=11,0\pm 2 \text{ мкм}$ (визначається статичним методом лазерного розсіювання) був наданий Linyi Gelon LIB Co.

Розподіл частинок за розміром для різних типів ZrO_2

Зразки високодисперсного ZrO_2 або комерційно доступного порошку "нано- ZrO_2 " (5 ваг. %) диспергували в розчині пірофосфату натрію (0,5 г/л) у дистильованій воді й обробляли при 25 °C протягом 1 хвилини в зовнішній ультразвуковій ванні (160 Вт).

На фігурі 1 показаний розподіл частинок за розмірами для високодисперсного ZrO_2 , а на фігурі 2 показаний розподіл частинок за розмірами для "нано- ZrO_2 ", проаналізовані методом статичного лазерного розсіювання (SLS) з використанням лазерного дифракційного аналізатора розміру частинок (HORIBA LA-950). Для високодисперсного ZrO_2 виявлений мономодальний і дуже вузький розподіл частинок за розмірами ($d_{10}=0,06014 \text{ мкм}$, $d_{50}=0,07751 \text{ мкм}$, $d_{90}=0,11406 \text{ мкм}$, інтервал = $(d_{90}-d_{10})/d_{50}=0,7$), у той час як для "нано- ZrO_2 " ChemPUR був виявлений широкий бімодальний розподіл, демонструючи великі недисперсні частинки ($d_{10}=0,10769 \text{ мкм}$, $d_{50}=3,16297 \text{ мкм}$, $d_{90}=5,80804 \text{ мкм}$, інтервал = $(d_{90}-d_{10})/d_{50}=1,8$).

Приклад 1

Порошок $\text{Ni}_{0,8}\text{Mn}_{0,1}\text{Co}_{0,1}(\text{OH})_2$ (217,8 г) змішували з 2,2 г (1,0 ваг. %) високодисперсного порошку ZrO_2 у лабораторному змішувачі високої інтенсивності (змішувач Somakon MP-GL зі змішувальною установкою об'ємом 0,5 л) спочатку протягом 1 хв. при 500 об./хв. (питома електрична потужність: 350 Вт/кг $\text{Ni}_{0,8}\text{Mn}_{0,1}\text{Co}_{0,1}(\text{OH})_2$) для однорідного змішування двох порошків. Потім інтенсивність перемішування збільшили до 2000 об./хв. (питома електрична потужність: 800 Вт/кг $\text{Ni}_{0,8}\text{Mn}_{0,1}\text{Co}_{0,1}(\text{OH})_2$, швидкість обертання змішувача в змішувальній установці: 10 м/с) і перемішування продовжували протягом 5 хв. до забезпечення сухого покриття частинок $\text{Ni}_{0,8}\text{Mn}_{0,1}\text{Co}_{0,1}(\text{OH})_2$ за допомогою ZrO_2 .

Порівняльний приклад 1

Процедуру з прикладу 1 точно повторювали з тією лише різницею, що замість

високодисперсного ZrO_2 використовували порошок "нано- ZrO_2 ".

Аналіз змішаних гідроксидів перехідних металів, покритих ZrO_2 , за допомогою SEM-EDX

На фігурі 3 показане картування Zr (білого кольору) за допомогою SEM-EDX на покритому ZrO_2 $\text{Ni}_{0,8}\text{Mn}_{0,1}\text{Co}_{0,1}(\text{OH})_2$, одержаному з використанням високодисперсного ZrO_2 (приклад 1), на фігурі 4 показані результати аналізу $\text{Ni}_{0,8}\text{Mn}_{0,1}\text{Co}_{0,1}(\text{OH})_2$, покритого "нано- ZrO_2 " (порівняльний приклад 1). Осі на фігурах 3 і 4 показують: вісь x = діаметр частинок; ліва вісь y = об'єм у %, права вісь y = сукупний об'єм у %. $\text{Ni}_{0,8}\text{Mn}_{0,1}\text{Co}_{0,1}(\text{OH})_2$, підданий сухому покриттю високодисперсним ZrO_2 , демонструє повне й однорідне покриття всіх частинок $\text{Ni}_{0,8}\text{Mn}_{0,1}\text{Co}_{0,1}(\text{OH})_2$ за допомогою ZrO_2 . Великих агломератів ZrO_2 не було виявлено, що свідчить про гарну диспергованість наноструктурованого високодисперсного ZrO_2 . Крім того, не було виявлено жодних вільних неприкріплених частинок ZrO_2 поруч із частинками $\text{Ni}_{0,8}\text{Mn}_{0,1}\text{Co}_{0,1}(\text{OH})_2$, що вказує на сильну адгезію між покриттям і підкладкою ($\text{Ni}_{0,8}\text{Mn}_{0,1}\text{Co}_{0,1}(\text{OH})_2$). Напроти, на фігурі 5 показано, що тільки дрібні частинки ZrO_2 з "нано- ZrO_2 " прикріплені до поверхні частинок $\text{Ni}_{0,8}\text{Mn}_{0,1}\text{Co}_{0,1}(\text{OH})_2$. Більш великі частинки ZrO_2 не дисперговані й, отже, не прикріплені, вони розташовані поруч із частинками $\text{Ni}_{0,8}\text{Mn}_{0,1}\text{Co}_{0,1}(\text{OH})_2$. У результаті частинки $\text{Ni}_{0,8}\text{Mn}_{0,1}\text{Co}_{0,1}(\text{OH})_2$ не повністю покриті оксидом цирконію.

Одержання змішаних оксидів літію й перехідного металу

Для одержання змішаних оксидів літію й перехідного металу (NMC) нелегований $\text{LiNi}_{0,8}\text{Mn}_{0,1}\text{Co}_{0,1}(\text{OH})_2$ змішували з Li_2CO_3 за молярного співвідношення 1:0,54. Суміш попередньо нагрівали при 600 °C протягом 7 год. і додатково відпалювали при 870 °C протягом 15 год. з одержанням змішаного оксиду літію й перехідного металу.

Процедуру точно повторювали з тією лише різницею, що замість нелегованого $\text{LiNi}_{0,8}\text{Mn}_{0,1}\text{Co}_{0,1}(\text{OH})_2$ використовували $\text{LiNi}_{0,8}\text{Mn}_{0,1}\text{Co}_{0,1}(\text{OH})_2$, легований "нано- ZrO_2 " і легований "високодисперсним ZrO_2 ".

Одержання електродів

Електроди для електрохімічних вимірів одержували шляхом змішування 90 ваг. % NMC з 5 % ваг. % зв'язуючого з полівініліденфториду (PVDF 5130, виробник: Solef) і 5 ваг. % провідного технічного вуглецю (Super PLi, виробник: Timcal) в атмосфері інертного газу. N-Метил-2-піролідон (NMP) використовували як розчинник. Суспензію виливали на алюмінієву фольгу й сушили за 120 °C протягом 20 хв. на нагрівальній пластині на повітрі. Потім електродний лист висушували у вакуумній печі за 120 °C протягом 2 год. Круглі електроди діаметром 12 мм виштамповували з більшого шматка й потім робили плоским між 2 валками під тиском 90 фунтів/кв. дюйм і знову висушували у вакуумній печі за 120 °C протягом 12 год. для видалення залишкової води й NMP.

Складання літєвих акумуляторних батарей

Елементи літєвої акумуляторної батареї для циклічних випробувань збирали у вигляді "таблеток" елементів типу CR2032 (MTI Corporation) у рукавичному боксі, заповненому аргоні (Glovebox Systemtechnik GmbH). Як анодний матеріал застосовували металевий літій (Rockwood Lithium GmbH). Celgard 2500 застосовували як сепаратор. Як електроліт застосовували 25 мкл 1 М розчину LiPF_6 в етиленкарбонаті й етилметилкарбонаті (50:50 ваг./ваг.; Sigma-Aldrich). Елементи були закупорені за допомогою приладу для обтиску (MTI).

Гальваностатичні циклічні випробування

Характеристики в гальваностатичному циклічному режимі роботи зібраних літій-іонних акумуляторних батарей вимірювали при 25 °C з використанням пристрою для циклічних випробувань батареї MACCOR за граничної напруги заряду батареї 3,0-4,3 В. Елемент піддавали циклюванню при 0,5 C/0,5 C для випробування на довгочасну стабільність. (Рівень заряду батареї 0,5 C відповідає щільності струму 0,7 мА·год./см²).

Для розрахунку ємностей і питомих струмів враховувалася тільки маса активного матеріалу

Характеристики в циклічному режимі роботи NMC 811, легovanого високодисперсним ZrO_2 (Evonik), порівнювали з NMC 811, легovanим комерційно доступним "нано- ZrO_2 ", і з нелегованим (немодифікованим) NMC 811 як еталон. З результатів видно (фігура 5), що легування високодисперсним ZrO_2 значно покращує стабільність і термін служби NMC. Елемент з NMC, легovanим "нано- ZrO_2 ", демонструє значно гірші характеристики в циклічному режимі роботи.

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

1. Спосіб одержання змішаного оксиду літію й перехідного металу, придатного для застосування як матеріалу для активного позитивного електрода в літєвих акумуляторних батареях, що включає наступні стадії, на яких:

i) оксид перехідного металу і/або гідроксид перехідного металу, і/або оксигідроксид перехідного

металу й одержаний пірогенним способом діоксид цирконію і/або одержаний пірогенним способом змішаний оксид, що містить цирконій, піддають сухому змішуванню за допомогою електричної змішувальної установки з одержанням сполуки-попередника з покриттям, де змішувальна установка характеризується питомою електричною потужністю 0,05-1,5 кВт на 5 кг сполуки-попередника з покриттям;

ii) сполуку-попередник з покриттям змішують зі сполукою, що містить літій;

iii) суміш сполуки-попередника з покриттям і сполуки, що містить літій, нагрівають за температури від 500 до 1400 °C з одержанням змішаного оксиду літію й перехідного металу; при цьому вказана сполука-попередник з покриттям і вказаний змішаний оксид літію й перехідного металу містять одержаний пірогенним способом діоксид цирконію і/або одержаний пірогенним способом змішаний оксид, що містить цирконій, із середньочисловим розміром частинок d_{50} 10-150 нм, де вказаний середньочисловий розмір частинок d_{50} вимірюють за допомогою аналізу просвічувальної електронної мікроскопії (ТЕМ).

2. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що перехідний метал вибраний із групи, що складається з нікелю, марганцю, кобальту та їх суміші.

3. Спосіб за будь-яким із пп. 1-2, який **відрізняється** тим, що площа поверхні за методом BET діоксиду цирконію і/або змішаного оксиду, що містить цирконій, що застосовують для одержання змішаного оксиду літію й перехідного металу, становить 5-200 м²/г.

4. Спосіб за будь-яким із пп. 1-3, який **відрізняється** тим, що діоксид цирконію й змішаний оксид, що містить цирконій, які застосовують для одержання змішаного оксиду літію й перехідного металу, перебувають у формі агрегованих первинних частинок із середньочисловим діаметром первинних частинок 5-100 нм, як визначають за допомогою просвічувальної електронної мікроскопії (ТЕМ).

5. Спосіб за будь-яким із пп. 1-4, який **відрізняється** тим, що середній розмір частинок d_{50} частинок діоксиду цирконію і/або змішаного оксиду, що містить цирконій, які застосовують для одержання змішаного оксиду літію й перехідного металу, становить 10-150 нм, як визначають за допомогою статичного світлорозсіювання (SLS) після 60 с обробки ультразвуком при 25 °C для суміші, що складається з 5 % за масою частинок і 95 % за масою 0,5 г/л розчину пірофосфату натрію у воді.

6. Спосіб за будь-яким із пп. 1-5, який **відрізняється** тим, що інтервал $(d_{90}-d_{10})/d_{50}$ частинок діоксиду цирконію і/або змішаного оксиду, що містить цирконій, які застосовують для одержання змішаного оксиду літію й перехідного металу, становить 0,4-1,2, як визначають за допомогою статичного світлорозсіювання (SLS) після 60 с обробки ультразвуком при 25 °C для суміші, що складається з 5 % за масою частинок і 95 % за масою 0,5 г/л розчину пірофосфату натрію у воді.

7. Спосіб за будь-яким із пп. 1-6, який **відрізняється** тим, що змішаний оксид, що містить цирконій, додатково містить літій і необов'язково щонайменше один з лантану і/або алюмінію.

8. Спосіб за будь-яким із пп. 1-7, який **відрізняється** тим, що гідроксид перехідного металу являє собою сполуку загальної формули $M(OH)_2$, де М являє собою щонайменше один перехідний метал, вибраний із групи, що складається з нікелю, марганцю, кобальту, і при цьому вказаний гідроксид перехідного металу необов'язково легований щонайменше однією сполукою, вибраною з оксиду алюмінію, гідроксиду алюмінію, оксигідроксиду алюмінію, оксиду цирконію, гідроксиду цирконію, оксигідроксиду цирконію та їх сумішей.

9. Спосіб за будь-яким із пп. 1-8, який **відрізняється** тим, що оксигідроксид перехідного металу являє собою сполуку загальної формули $MOOH$, де М являє собою щонайменше один перехідний метал, вибраний із групи, що складається з нікелю, марганцю, кобальту, і вказаний оксигідроксид перехідного металу необов'язково легований щонайменше однією сполукою, вибраною з оксиду алюмінію, гідроксиду алюмінію, оксигідроксиду алюмінію, оксиду цирконію, гідроксиду цирконію, оксигідроксиду цирконію та їх сумішей.

10. Спосіб за будь-яким із пп. 1-9, який **відрізняється** тим, що частка діоксиду цирконію і/або змішаного оксиду, що містить цирконій, відносно загальної маси застосовуваної суміші оксиду перехідного металу, і/або гідроксиду перехідного металу, і/або оксигідроксиду перехідного металу й діоксиду цирконію і/або змішаного оксиду, що містить цирконій, становить 0,05-5 % за масою.

11. Спосіб за будь-яким із пп. 1-10, який **відрізняється** тим, що змішаний оксид літію й перехідного металу вибраний із групи, що складається з оксиду літію й кобальту, оксиду літію й марганцю, оксидів літію, нікелю й кобальту, оксидів літію, нікелю, марганцю й кобальту, оксидів літію, нікелю, кобальту й алюмінію, оксидів літію, нікелю й марганцю або їх суміші.

12. Спосіб за будь-яким із пп. 1-11, який **відрізняється** тим, що сполука, яка містить літій, вибрана із групи, що складається з оксиду літію, гідроксиду літію, алкоксиду літію, карбонату

літію або їх суміші.

13. Змішаний оксид літію й перехідного металу, придатний для застосування як матеріалу для активного позитивного електрода в літієвих акумуляторних батареях, одержаний за допомогою способу за п. 1, при цьому змішаний оксид літію й перехідного металу містить одержаний пірогенним способом діоксид цирконію і/або одержаний пірогенним способом змішаний оксид, що містить цирконій, із середньочисловим розміром частинок d_{50} 10-150 нм, при цьому вказаний середньочисловий розмір частинок d_{50} вимірюють за допомогою аналізу просвічувальної електронної мікроскопії (ТЕМ).

14. Сполука-попередник з покриттям для одержання змішаного оксиду літію й перехідного металу за п. 13, що містить одержаний пірогенним способом діоксид цирконію і/або одержаний пірогенним способом змішаний оксид, що містить цирконій, із середньочисловим розміром частинок d_{50} 10-150 нм на поверхні попередника з покриттям, при цьому вказаний середньочисловий розмір частинок d_{50} вимірюють за допомогою аналізу просвічувальної електронної мікроскопії (ТЕМ).

15. Матеріал для активного позитивного електрода для літієвої акумуляторної батареї, що містить змішаний оксид літію й перехідного металу за п. 13.

16. Літієва акумуляторна батарея, що містить змішаний оксид літію й перехідного металу за п. 13.

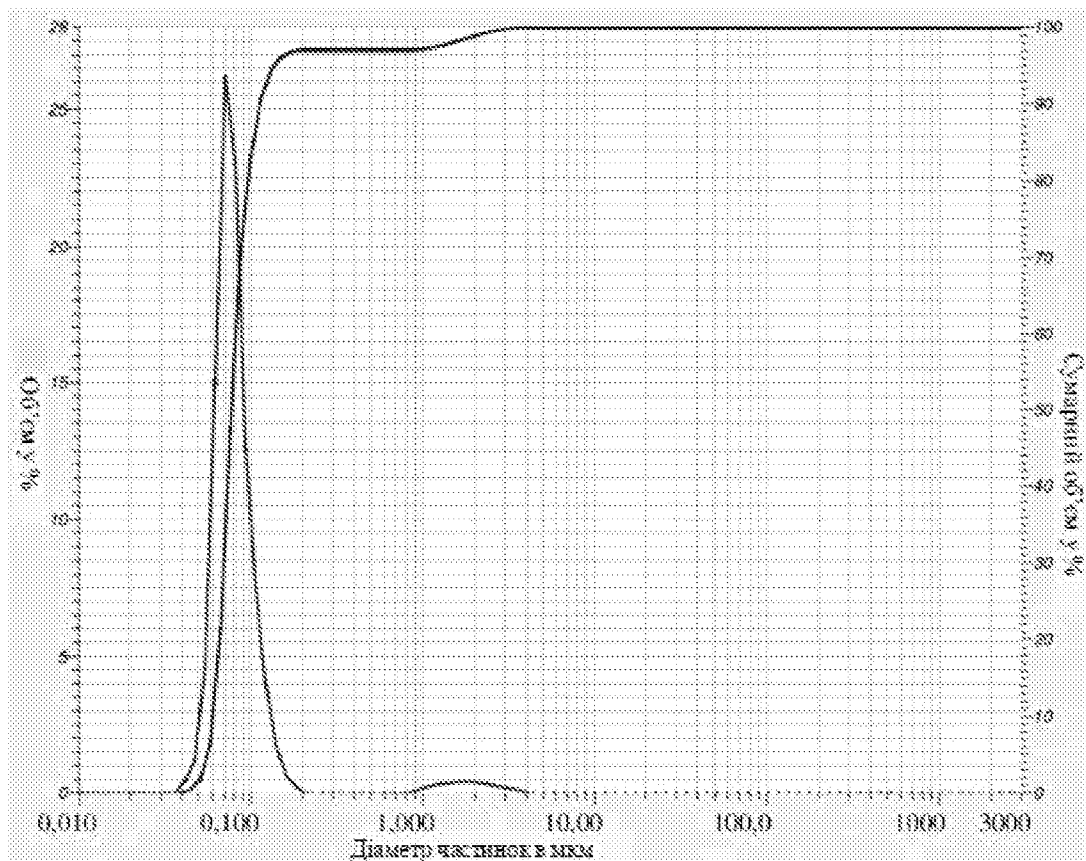
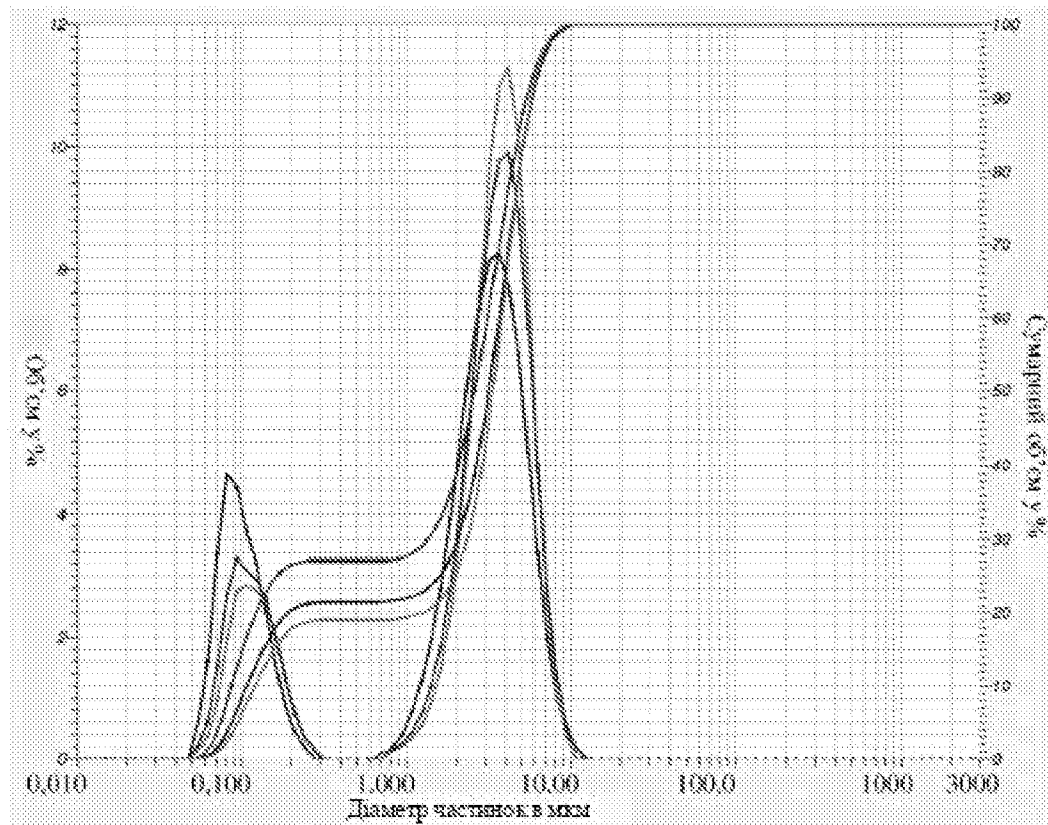
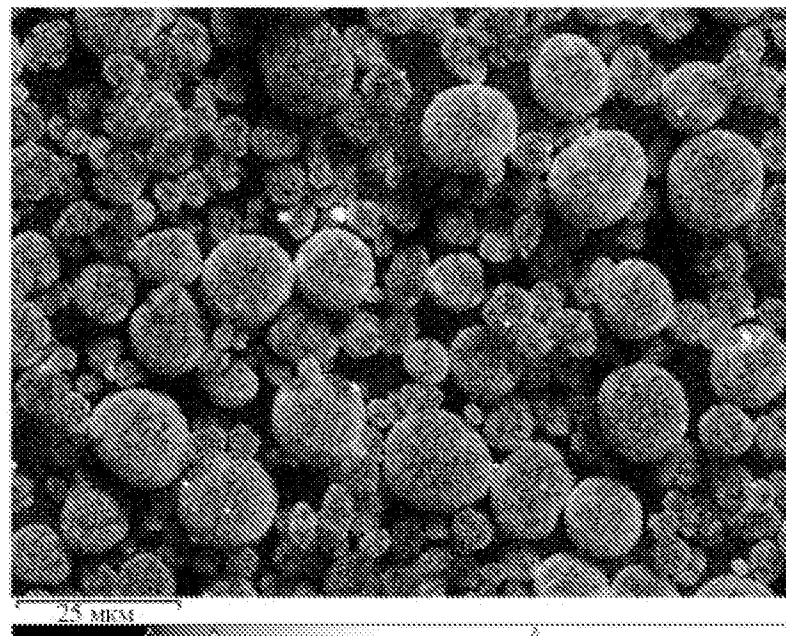


Fig. 1



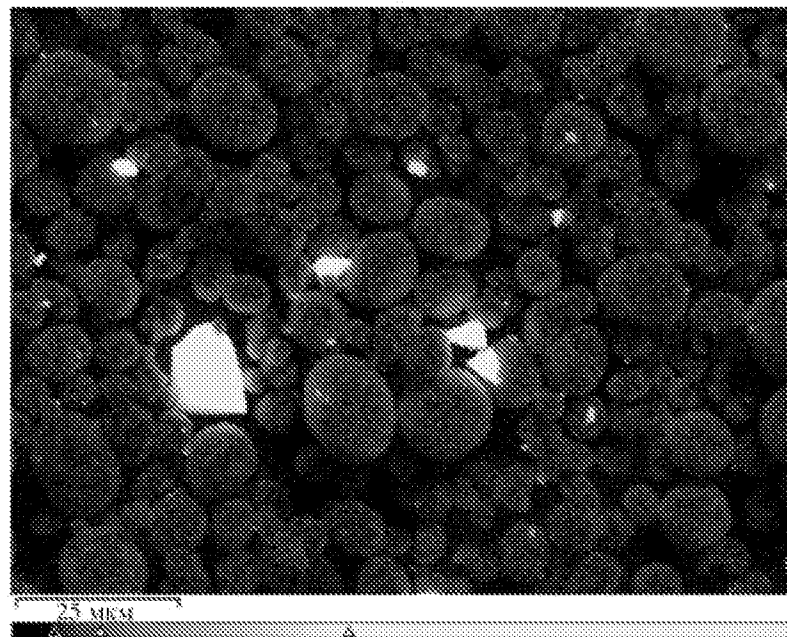
Фиг. 2

L-серия Zr

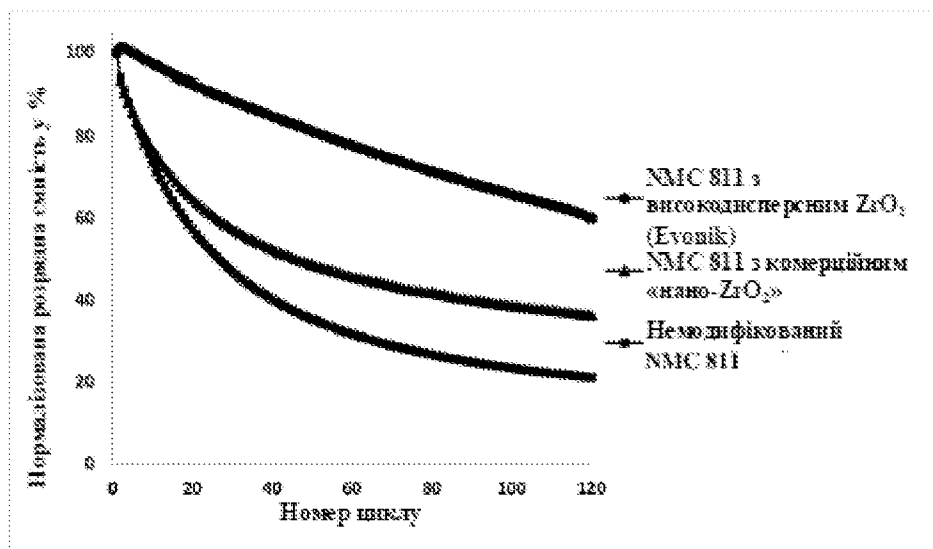


Фиг. 3

L-серія Zr



Фіг. 4



Фіг. 5