



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК  
H01M 4/131 (2022.02); H01M 10/0525 (2022.02)

(21)(22) Заявка: 2021135856, 07.12.2021

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
07.12.2021

Дата регистрации:  
14.07.2022

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 07.12.2021

(45) Опубликовано: 14.07.2022 Бюл. № 20

Адрес для переписки:

121205, Москва, тер. инновационного центра  
"Сколково", ул. Луговая, 4, ООО "ЦИС  
"Сколково"

(72) Автор(ы):

Абакумов Артем Михайлович (RU),  
Савина Александра Александровна (RU),  
Моисеев Иван Алексеевич (RU),  
Павлова Алина Дмитриевна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Автономная некоммерческая  
образовательная организация высшего  
образования "Сколковский институт науки  
и технологий" (Сколковский институт науки  
и технологий) (RU)

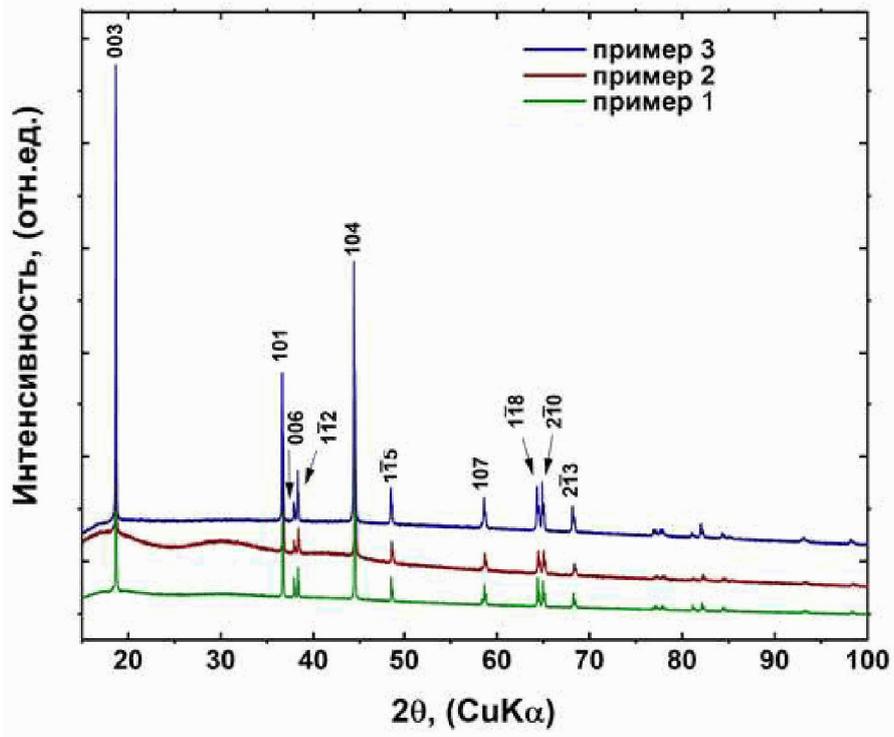
(56) Список документов, цитированных в отчете  
о поиске: CN 106159251 A, 23.11.2016. CN  
106328921 A, 11.01.2017. US 10573882 B2,  
25.02.2020. RU 2451369 C1, 20.05.2012. RU  
2634306 C2, 25.10.2017.

(54) Катодный материал с высокой объемной плотностью энергии для литий-ионных аккумуляторов

(57) Реферат:

Изобретение относится к электротехнической промышленности и может быть использовано для производства материала положительного электрода (катода) на основе слоистых оксидов переходных металлов для литий-ионных аккумуляторных батарей. Активный катодный материал для литий-ионных аккумуляторов представляет собой соединение формулы  $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{A}_v\text{O}_2$ , где  $1.0 \leq a \leq 1.1$ ,  $0.3 \leq x \leq 0.85$ ,  $0 \leq y \leq 0.3$ ,  $0 \leq z \leq 0.3$ , А - легирующая добавка (Al, Mg, Zr, W, Ti, Cr, V и др. или их комбинация),  $v \leq 0.1$ ,  $x+y+z+v=1$ , характеризующийся высокими значениями объемной плотности энергии, что достигается благодаря формированию отдельных

неагломерированных друг с другом со слаженными ребрами и вершинами крупнокристаллических частиц, способных размещаться без деформирования наиболее компактно. Технический результат заключается в улучшении эксплуатационных характеристик активного катодного материала, а именно в увеличении плотности утряски при сохранении высоких значений удельной емкости при различных скоростях заряда/разряда, и в снижении скорости деградации емкости катодного материала при сохранении высоких значений удельной емкости при различных скоростях разряда. 8 з.п. ф-лы, 12 ил., 1 табл., 6 пр.



Фиг. 1



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.  
*H01M 4/131* (2010.01)  
*H01M 10/0525* (2010.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC  
*H01M 4/131* (2022.02); *H01M 10/0525* (2022.02)

(21)(22) Application: **2021135856, 07.12.2021**

(24) Effective date for property rights:  
**07.12.2021**

Registration date:  
**14.07.2022**

Priority:

(22) Date of filing: **07.12.2021**

(45) Date of publication: **14.07.2022** Bull. № 20

Mail address:

**121205, Moskva, ter. innovatsionnogo tsentra  
"Skolkovo", ul. Lugovaya, 4, OOO "TSIS  
"Skolkovo"**

(72) Inventor(s):

**Abakumov Artem Mikhajlovich (RU),  
Savina Aleksandra Aleksandrovna (RU),  
Moiseev Ivan Alekseevich (RU),  
Pavlova Alina Dmitrievna (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Avtonomnaya nekommercheskaya  
obrazovatel'naya organizatsiya vysshego  
obrazovaniya "Skolkovskij institut nauki i  
tekhnologij" (Skolkovskij institut nauki i  
tekhnologij) (RU)**

(54) **HIGH BULK ENERGY DENSITY CATHODE MATERIAL FOR LITHIUM ION BATTERIES**

(57) Abstract:

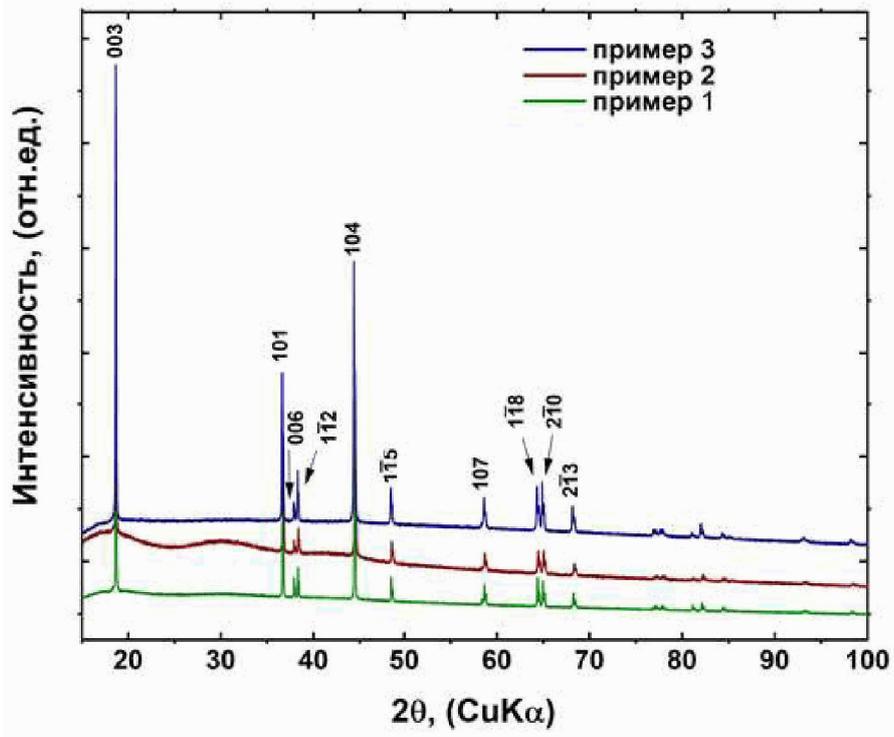
FIELD: electrical industry.

SUBSTANCE: invention relates to the electrical industry and can be used to produce a positive electrode (cathode) material based on layered transition metal oxides for lithium-ion batteries. The active cathode material for lithium-ion batteries is a compound of the formula  $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{A}_v\text{O}_2$ , where  $1.0 \leq a \leq 1.1$ ,  $0.3 \leq x \leq 0.85$ ,  $0 \leq y \leq 0.3$ ,  $0 \leq z \leq 0.3$ , A - alloying additive (Al, Mg, Zr, W, Ti, Cr, V, etc. or their combination),  $v \leq 0.1$ ,  $x+y+z+v=1$ , characterized by high values of volumetric energy density, which is achieved due to

the formation of separate non-agglomerated with each other with well-coordinated ribs and tops of coarse-grained particles that can be placed most compactly without deformation.

EFFECT: improving the operational characteristics of the cathode active material, namely, increasing the tapping density while maintaining high specific capacitance values at various charge/discharge rates, and reducing the degradation rate of the cathode material capacity while maintaining high specific capacitance values at various discharge rates.

9 cl, 12 dwg, 1 tbl, 6 ex



Фиг. 1

## ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ

Изобретение относится к материалам положительного электрода (катода) для литий-ионных аккумуляторов на основе слоистых оксидов переходных металлов и может быть использовано для производства улучшенного активного катодного материала для литий-ионных аккумуляторов с высокой массовой и объемной плотностью энергии, применяемых для электрического транспорта, а также для питания портативных и стационарных электроприборов.

## УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

Литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) занимают лидирующее место среди всех используемых автономных электрохимических накопителей энергии. ЛИА широко распространены в современной бытовой электронной технике и находят свое применение в качестве источника энергии в таких высокотехнологичных устройствах, как электромобили, беспилотные летательные аппараты, роботы и т.д. Это стало возможным благодаря ряду преимуществ, которыми обладают ЛИА, а именно относительно высокой энергоемкости, стабильности при многократном электрохимическом циклировании, а также отсутствию так называемого «эффекта памяти». На сегодняшний день общий вектор развития индустрии ЛИА направлен на удовлетворение новых запросов промышленности, связанных с использованием мобильных накопителей энергии для электрического транспорта. Поскольку вопросы автономности и безопасности являются критически важными при эксплуатации средств передвижения на электрической тяге, разработка усовершенствованных ЛИА с повышенной безопасностью, высокой массовой и объемной плотностью энергии, возможностью быстрой подзарядки и низкой стоимостью является одной из важнейших научных и производственных задач.

Среди трех основных компонентов ЛИА (катод, анод и электролит) материал положительного электрода (катода) в основном определяет такие электрохимические характеристики, как удельные энергетические и мощностные параметры, а также стоимость аккумулятора. Коммерчески доступные в настоящий момент материалы положительного электрода, такие как  $\text{LiCoO}_2$  (LCO),  $\text{LiFePO}_4$  (LFP),  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (LMO),  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$  ( $x+y+z=1$ ,  $x<0.6$ , обозначаемые так же, как NMCXYZ, где X:Y:Z - молярное соотношение Ni, Mn и Co), не обладают достаточными эксплуатационными характеристиками для уверенного перехода автомобилей и мотоциклов с двигателями внутреннего сгорания на электротягу. В свою очередь, слоистые оксиды переходных металлов общей формулы  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$  с повышенным содержанием никеля ( $x\geq 0.6$ ), так называемые Ni-обогащенные NMC, считаются одними из наиболее перспективных материалов положительного электрода ЛИА следующего поколения. Увеличение содержания никеля в  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$  обеспечивает высокую удельную емкость ( $\geq 220$  мАч/г) и высокую плотность энергии ( $\geq 800$  Втч/кг) за счет увеличения доли двухэлектронного перехода  $\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^{3+} \rightarrow \text{Ni}^{4+}$  в компенсации заряда при (де)интеркаляции лития. Также меньшее содержание кобальта обеспечивает более низкую стоимость Ni-обогащенных NMC по сравнению с катодным материалом предыдущего поколения  $\text{LiCoO}_2$ .

Наиболее предпочтительным способом промышленного производства материалов на основе NMC является двухстадийная методика, основанная на соосаждении соединения-предшественника в виде смешанного гидроксида или карбоната переходных металлов с последующим высокотемпературным отжигом с источником лития [US 6660432 B2]. Данный метод позволяет получать поликристаллический материал в виде

вторичных агломератов сферической формы со средним размером 5-15 мкм, состоящих из частиц размером  $<0.5$  мкм с гомогенным распределением катионов переходных металлов по частицам [WO 2019185349]. Плотность утряски поликристаллических материалов NMC может составлять 2.0-2.5 г/см<sup>3</sup>. Также, в литературе иногда приводят еще один показатель - плотность прессованного материала, величина которой для поликристаллических материалов NMC может варьироваться от 3.2 до 3.7 г/см<sup>3</sup> [US 20110291044, CN 105375010 A]. Следует пояснить, что плотность утряски характеризуется способностью порошка материала к структурному уплотнению без деформации частиц при механическом вибровстряхивании, при этом частицы наиболее компактно перераспределяются в занимаемом объеме. Плотность прессованного материала определяется как способность порошка материала приобретать определенную плотность при внешнем воздействии, т.е. при применении к нему сжимающего усилия. Величина плотности утряски зависит от формы частиц, строения их поверхности и гранулометрического состава материала, тогда как величина плотности прессованного материала зависит от одновременного действия множества факторов различного характера и может быть определена только опытным путем в зависимости от конкретно поставленной задачи. Таким образом, плотность утряски является наиболее предпочтительной, независимой от внешних факторов характеристикой фракционных свойств катодного материала, во многом определяющей массовую и объемную плотность энергии в аккумуляторной ячейке на основе этого материала.

Процесс заряда/разряда в NMC включает несколько фазовых переходов, сопровождающихся резким уменьшением расстояния между слоями переходных металлов в слоистой структуре. Резкое изменение межслоевого расстояния влечет за собой деформацию кристаллической решетки, приводящую к возникновению механических напряжений в структуре электрода и, в конечном итоге, нарушению механической целостности (растрескиванию) вторичных агломератов, состоящих из зерен, тем самым ускоряя процесс деградации материала. Эти негативные последствия становятся еще более серьезными для NMC с повышенным содержанием никеля, для которых возможно извлечение более 80-90% лития при электрохимическом циклировании. В таком случае анизотропное расширение/сжатие объема элементарной ячейки в процессе электрохимического заряда/разряда приводит к образованию микротрещин не только на уровне вторичных агломератов, но и на уровне частиц, из которых состоят эти агломераты, что приводит к быстрому снижению энергоемкости аккумуляторной батареи [Manthiram, A. et al., Nickel-rich and lithium-rich layered oxide cathodes: progress and perspectives. *Adv. Energy Mater.* 2016, 6, 1501010].

В отличие от поликристаллических Ni-обогащенных NMC, материалы в виде отдельных, не агломерированных друг с другом крупнокристаллических частиц размером  $\geq 1$  мкм (в английской литературе *single crystals*) ведут себя при электрохимическом циклировании более стабильно ввиду меньшей концентрации механических напряжений и склонности к растрескиванию. Наряду с электрохимической стабильностью, материалы в виде крупнокристаллических частиц определенной морфологии могут обеспечить высокую плотность утряски ( $>2.5$  г/см<sup>3</sup>) по сравнению с поликристаллическими материалами, что является критически важным для разработки более компактных аккумуляторных батарей по сравнению с существующими, а также повышенную безопасность и меньшую деградацию удельной емкости за счет небольшой площади контакта с электролитом [Qian, G. et al., Single-crystal nickel-rich layered-oxide battery cathode materials: synthesis, electrochemistry, and intra-granular fracture. *Energy Storage*

Materials. 2020, 27, 140].

Для синтеза крупнокристаллических Ni-обогащенных NMC простейшим подходом является повышение температуры отжига соединения-предшественника с источником лития. Описанный в [US 10573882 B2] катодный материал состава  $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$  (5  $1.0 \leq a \leq 1.2$ ,  $0.30 \leq x \leq 0.90$ ,  $0.05 \leq y \leq 0.40$ ,  $0.05 \leq z \leq 0.50$  и  $x+y+z=1$ ) получен следующим образом (способ 1 в изобретении). Смесь, состоящую из соединения-предшественника и источника лития, подвергают измельчению и последующей высокотемпературной обработке при температуре 600-1000°C, преимущественно 920-1000°C, в течение нескольких часов. После охлаждения полученный катодный материал подвергают вновь измельчению с 10 целью получения катодного материала в виде крупнокристаллических частиц, а затем классифицируют частицы продукта по размерам. В приведенном изобретении для заявленных катодных материалов приведены показатели разрядной емкости в диапазоне потенциалов 3.0-4.2 В отн.  $\text{Li/Li}^+$  (для  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  - 151 мАч/г при плотности 15 тока 0.1С), данные о циклической устойчивости при многократном электрохимическом циклировании приведены для полной ячейки (сохранение разрядной емкости от исходной составляет 93% за 100 циклов в диапазоне потенциалов 3.0-4.2 В отн. графита при плотности тока 1С и температуре 45°C), при этом не указаны показатели плотности утряски. Известен еще один катодный материал, представляющий собой слоистый 20 оксид состава  $\text{Li}_p\text{Ni}_{1-(x1+y1+z1)}\text{Co}_{x1}\text{Mn}_{y1}\text{M}^a_{z1}\text{O}_{2+\delta}$  ( $\text{M}^a$  - легирующая добавка (Al, Zr, Ti, Mg, Ta, Nb, Mo, Cr, Ba, Sr, Ca),  $1 \leq p \leq 1.3$ ,  $0 < x1 \leq 0.5$ ,  $0 < y1 \leq 0.5$ ,  $0 \leq z1 \leq 0.1$  и  $-0.1 \leq \delta \leq 1$ ) [US 20200136141 A1], получение которого осуществлялось путем добавления к соединению-предшественнику источника лития и последующей двухступенчатой термической 25 обработкой сначала при температуре 990-1050°C, затем при 600-900°C с промежуточным измельчением образовавшихся агломератов с использованием струйной мельницы. Катодные материалы в виде крупнокристаллических частиц, полученные описанным способом, характеризуются низкой относительно заявляемого изобретения стабильностью при многократном электрохимическом циклировании. Для лучшего приведенного образца состава  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$  сохранение разрядной емкости от 30 исходной составило 81% за 30 циклов при скорости циклирования 0.5С (3.0-4.25 В отн.  $\text{Li/Li}^+$ ). Как и в предыдущем патенте, в предложенном изобретении отсутствуют данные о плотности утряски полученных материалов. Недостатком приведенных изобретений US 10573882 B2 и US 20200136141 A1 является использование высокой температуры 35 твердофазного синтеза, что приводит не только к более высоким энергетическим затратам и, как следствие, удорожанию материала, но и к повышению концентрации антиструктурных дефектов  $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$  в слоистой структуре Ni-обогащенных NMC, а также образованию на поверхности частиц разупорядоченных фаз со структурой подобной шпинели и хлорида натрия, что в совокупности отрицательно влияет на 40 электрохимические характеристики катодных материалов. Кроме того, при повышенных температурах синтеза вероятность спекания и образования крупных агломератов очень велика, поэтому для получения катодного материала в виде крупнокристаллических частиц необходима стадия измельчения. Однако «сухое» измельчение, применяемое в предложенных изобретениях, может привести к растрескиванию частиц или образованию 45 сколов на их поверхности. Еще один недостаток заключается в том, что полученные описанными способами слоистые оксиды характеризуются широким дисперсным распределением частиц по размерам (1-20 мкм), что негативно сказывается на мощностных характеристиках катодного материала.

Другой подход к получению катодных материалов на основе слоистых оксидов переходных металлов в виде отдельных неагломерированных частиц включает, помимо описанных выше стадий высокотемпературного отжига, дополнительную стадию термической обработки соединения-предшественника [CN 104979546 A]. Катодный материал состава  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{M}_z\text{O}_2$  (M - Ti, Mg, Al, Zr, La, Ce, В, Sn,  $0 \leq x \leq 1$ ,  $0 < y < 0.3$  и  $0 \leq z \leq 0.8$ ), описанный в [CN 104134791 B], получен согласно следующей методике синтеза. На первой стадии соединение-предшественник подвергается высокотемпературной обработке при 200-600°C в течение 2-8 часов, на второй стадии полученные оксиды переходных металлов смешивают с источником лития и подвергают двухступенчатому высокотемпературному отжигу при 800-1200°C в течение 8-30 часов и 300-900°C в течение 8-20 часов с промежуточной классификацией частиц материала по размерам. Катодный материал состава  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  демонстрирует разрядную емкость 188.5, 186.6, 180.9, 173.2 мАч/г при плотности тока 0.1С, 0.2С, 0.5С, 1С, соответственно (3.0-4.4 В отн.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ ) с 97% сохранением удельной емкости от исходной за 300 циклов, при этом показатели плотности утряски для полученных таким способом катодных материалов не указаны. Недостатком предложенного изобретения является необходимость разделения частиц предварительно отожженного соединения-предшественника по фракциям в зависимости от среднего размера частиц, морфологии и удельной площади поверхности, что повышает трудоемкость процесса. Катодный материал, получаемый из соединения-предшественника состава  $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}(\text{OH})_2$  с молярным соотношением  $\text{Ni}:\text{Co}:\text{Mn}=(0.50-0.95):(0.02-0.30):(0.02-0.30)$  и приведенный в [CN 109516509 A], синтезирован по следующей схеме: 1) соединение-предшественник со средним размером частиц  $1.5 \leq D_{50} \leq 5.5$  мкм, предпочтительно  $1.5 \leq D_{50} \leq 3.1$  мкм (мелкодисперсная фракция), и со средним размером  $4.5 \leq D_{50} \leq 7.5$  мкм, предпочтительно  $4.5 \leq D_{50} \leq 6.0$  мкм (крупнодисперсная фракция), подвергают двухступенчатой высокотемпературной обработке сначала при 400-650°C в течение 3-8 часов, затем при 800-1000°C в течение 8-24 часов, 2) полученные оксиды переходных металлов разной фракции смешивают так, чтобы соотношение по массе мелкодисперсной и крупнодисперсной фракций составляло 2:8-8:2, предпочтительно 3:7-7:3, 3) смесь двух монодисперсных фракций, взятых в заданном соотношении, смешивают с источником лития, предпочтительно  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , LiOH,  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{LiNO}_3$ , и отжигают сначала при 300-500°C в течение 2-6 часов, затем при 650-850°C в течение 6-16 часов. Поскольку высокотемпературный отжиг оказывает существенное влияние на размер частиц, при варьировании условий высокотемпературной обработки из одного и того же соединения-предшественника могут быть получены материалы с различным распределением частиц по размерам. В связи с этим возможно возникновение проблемы контроля показателей среднего размера частиц и, как следствие, сложности получения катодного материала с заданными характеристиками, что является критическим недостатком данного изобретения. Удельная разрядная емкость полученного предложенным способом катодного материала  $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$  составляет 179.3 мАч/г и 175.8 мАч/г при плотности тока 0.1С и 1С, соответственно, в диапазоне потенциалов 3.0-4.35 В отн.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ , при этом не указаны данные о циклической устойчивости при многократном электрохимическом циклировании и показатели плотности утряски. Недостатками способов получения CN 104979546 А, CN 104134791 В, CN 109516509 А является необходимость дополнительной стадии термической обработки соединения-предшественника, что делает данные методы получения более время- и

трудозатратными. Дополнительно, высокая температура синтеза делает процесс энергозатратным.

Известен еще один подход к получению крупнокристаллических частиц катодного материала на основе слоистых оксидов переходных металлов, основанный на двухступенчатом литировании соединения-предшественника. Так, известен катодный материал в виде крупнокристаллических частиц состава

$\text{Li}_{i+a}((\text{Ni}_z(\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2})_y\text{Co}_x)_{j-k}\text{Ak})_{j-a}\text{O}_2$  (A (A - легирующая добавка (Al, Mg, Zr, Nb, Si, P, Mo, Ba, Sr, Ca, Zn, Cr, V, Ti)  $-0.03 \leq a \leq 0.06$ ,  $0.05 \leq x < 0.35$ ,  $0.10 < z \leq 0.95$ ,  $x+y+z=1$ ,  $k < 0.05$ ) и способ его получения, описанный в [WO 2019185349] и включающий следующие

последовательные стадии: 1) высокотемпературный отжиг соединения-предшественника с недостатком источника лития ( $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Mn})=0.65-0.95$ ) при  $650-850^\circ\text{C}$  в течение нескольких часов, 2) измельчение реакционной смеси в присутствии деионизированной воды, 3) высокотемпературный отжиг измельченной реакционной смеси с источником лития ( $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Mn})=0.95-1.10$ ) при  $800-1000^\circ\text{C}$  в течение нескольких часов, 4)

измельчение реакционной смеси в присутствии деионизированной воды, 5) высокотемпературная обработка полученного продукта при температуре ниже на  $20^\circ\text{C}$ , чем температура на второй стадии твердофазного синтеза. Существенный недостаток представленного изобретения заключается в необходимости добавления источника лития на первой и второй стадиях высокотемпературного отжига и промежуточного измельчения в присутствии деионизированной воды, что приводит к возникновению проблемы контроля содержания лития в конечном продукте, и, как следствие, сложности получения катодного материала с заданными электрохимическими показателями.

Лучший приведенный образец состава  $\text{LiNi}_{0.60}\text{Mn}_{0.17}\text{Co}_{0.23}\text{O}_2$  демонстрирует разрядную

емкость первого цикла  $178.6 \text{ мАч/г}$  ( $3.0-4.3 \text{ В}$  отн.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ , плотность тока  $0.1 \text{ C}$ ) и относительно заявляемого изобретения низкую стабильность при многократном циклировании (потеря разрядной емкости от исходной составляет  $15.4\%$  за 35 циклов).

Известен еще один подход к получению Ni-обогащенных NMC, который позволяет получить неагломерированные частицы за счет использования органических добавок или поверхностно-активных веществ как на стадии приготовления соединения-предшественника, так и на стадии высокотемпературной обработки реакционных смесей. Известен способ получения катодного материала  $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$  ( $1.0 \leq a \leq 1.2$ ,  $0.30 \leq x \leq 0.90$ ,  $0.05 \leq y \leq 0.40$ ,  $0.05 \leq z \leq 0.50$  и  $x+y+z=1$ ), включающий несколько

последовательных стадий (способ 2, описанный в [US 10573882 B2]): 1) приготовление коллоидного раствора, содержащего источник лития и полиэтиленгликоль или акриловый амид, 2) смешение полученного коллоидного раствора с соединением-предшественником в соответствии с молярным соотношением  $\text{Li}:(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Mn})=1.0-1.2$ ,

3) предварительная термическая обработка полученной смеси в течение 2-15 часов при  $150-350^\circ\text{C}$ , 4) прокаливание реакционной смеси при  $600-1000^\circ\text{C}$  в течение 4-30 часов (скорость нагрева  $10-30^\circ\text{C}/\text{час}$ ), 5) измельчение и классификация частиц материала по размерам. Полученный таким образом катодный материал характеризуется образованием отдельных крупнокристаллических частиц сферической или полусферической формы со средним размером частиц  $2.0-8.0 \text{ мкм}$ , удельная площадь

поверхности материала составляет  $0.3-0.9 \text{ м}^2/\text{г}$ , при этом не указаны показатели плотности утряски. Лучший приведенный образец состава  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$

демонстрирует удельную разрядную емкость  $184.7 \text{ мАч/г}$  при скорости разряда  $0.1 \text{ C}$  ( $3.0-4.2 \text{ В}$  отн.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ ) с сохранением разрядной емкости  $91.3\%$  от исходной за 300 циклов

в полной ячейке (плотность тока 1С, 45°C, 3.0-4.2 В отн. графита). Известен катодный материал состава  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{M}_{(1-xyz)}\text{O}_2$  (M - Mo, Cr, Ge, In, Sr, Ta, Mg, PЗЭ или их смесь,  $0.37 < x < 0.55$ ,  $0.27 < y < 0.35$ ,  $0.17 < z < 0.22$ ) и способ его получения, описанные в [US 20110291044]. В представленном изобретении соединение-предшественник в виде смешанного гидроксида или оксалата переходных металлов получают в присутствии полиэтиленгликоля 6000. Полученный продукт смешивают с источником лития в соответствии с молярным соотношением  $\text{Li}:(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Mn})=1.05-1.10$  и измельчают в течение 2-8 часов. Реакционную смесь подвергают предварительной термической обработке в течение 2 часов при 500-550°C, затем в реакционную смесь добавляют поливиниловый спирт, гомогенизируют и отжигают в 2 стадии: при 800-950°C в течение 15-23 часов и при 700-820°C в течение 6-8 часов с промежуточным измельчением полученных агломератов материала. Полученный катодный материал представляет собой неагломерированные однозеренные кристаллы со средним размером частиц 0.6-30 мкм. Катодный материал состава  $\text{LiNi}_{0.55}\text{Co}_{0.27}\text{Mn}_{0.179}\text{M}_{0.001}\text{O}_2$  демонстрирует удельную разрядную емкость 158.7 мАч/г с 97% сохранением удельной емкости от исходной за 100 циклов. Заявляемые в патенте составы катодного материала имеют достаточно узкий диапазон содержания никеля, в пределы которого не входят NMC с повышенным содержанием никеля, характеризующиеся наиболее высокими показателями обратимой разрядной емкости. Известен еще один способ получения неагломерированных частиц катодного материала на основе слоистых оксидов, описанный в [CN 112030220 А] и включающий стадии, на которых используются органические добавки. Соединение-предшественник, получаемый в среде микроэмульсии, представляющей собой смесь поверхностно-активного вещества и органических растворителей, смешивают с источником лития и легирующей добавкой, подвергают высокотемпературной обработке при 800-1000°C в течение 20-50 часов с применением технологии спекания с градиентом температуры. Полученный продукт смешивают с материалом покрытия и вновь отжигают при 500-900°C в течение 10-30 часов с применением технологии спекания с градиентом температуры. Получаемые таким образом катодные материалы обладают относительно заявляемого изобретения низкими показателями плотности утряски ( $2.2-2.5 \text{ г/см}^3$ ) и демонстрируют низкую электрохимическую стабильность (сохранение удельной разрядной емкости от исходной составляет 89.9% за 100 циклов при плотности тока 1С для  $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ ). Недостатками предложенного изобретения являются, во-первых, необходимость применения легирующей добавки и материала защитного покрытия для достижения заявленных электрохимических показателей катодного материала, что в совокупности удорожает процесс производства катодных материалов, во-вторых, длительное время высокотемпературной обработки. Общими недостатками изобретений US 10573882 В2, US 20110291044, CN 112030220 А являются много стадийность процесса производства, необходимость использования органических добавок и/или поверхностно-активных веществ для получения катодного материала с заданными характеристиками, что приводит к удорожанию процесса производства.

Известен еще один подход к получению катодных материалов состава  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$  ( $0.6 < x < 1$ ,  $0 < y < x$ ) в виде отдельных неагломерированных частиц, описанный в [CN 111129485 А] и основанный на получении соединения-предшественника с помощью ультразвукового распыления при 600-900°C. Соединение-предшественник в виде оксидов переходных металлов смешивают с источником лития и затем подвергают двухступенчатой высокотемпературной обработке при 400-560°C в течение 3-6 часов,

при 700-900°C в течение 10-20 часов. Лучший приведенный катодный материал состава  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$  демонстрирует относительно заявляемого изобретения низкие значения удельной разрядной емкости 189 мАч/г при скорости циклирования 0.1С (1С=180 мАч/г) и сохранение емкости от исходной 89.4% за 100 циклов при плотности тока 1С (3.0-4.4 В отн.  $\text{Li/Li}^+$ ). Полученные таким способом катодные материалы характеризуются низкими значениями плотности утряски (0.5-2.0 г/см<sup>3</sup>). Недостатком данного способа получения является высокая температура синтеза соединения-предшественника методом ультразвукового распыления, что приводит к более высоким энергетическим затратам, более быстрому изнашиванию оборудования и, как следствие, удорожанию материала. Еще один недостаток заключается в необходимости использования дорогостоящих нитратов, хлоридов и ацетатов в качестве источников переходных металлов.

Помимо вышеописанных подходов к получению материалов в виде крупнокристаллических частиц, известен еще один подход, заключающийся в использовании инертных солей или их эвтектической смеси (флюса) с целью получения кристаллов катодного материала в расплаве таких солей при высокотемпературном отжиге (в английской литературе, molten salt flux method). В [CN 108306014 В, CN 111224089 А, Zhu, J., Chen, G. Single-crystal based studies for correlating the properties and high-voltage performance of  $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}]\text{O}_2$  cathodes, J. Mater. Chem. A, 2019, 7, 5463] отдельные, неагломерированные друг с другом частицы материала получают с помощью прямого двух-или трехступенчатого отжига водорастворимых солей переходных металлов и лития с применением инертного флюса. В [Zhu, J., Chen, G. Single-crystal based studies for correlating the properties and high-voltage performance of  $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}]\text{O}_2$  cathodes, J. Mater. Chem. A, 2019, 7, 5463] приведены результаты исследования влияния количества и состава флюса на форму и размер крупнокристаллических частиц катодных материалов  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$  ( $x=0.33, 0.5, 0.6, 0.8$ ). В сухие соли переходных металлов, преимущественно нитраты и ацетаты, добавляли небольшое количество деионизированной воды, затем смешивали с 10-30 мол.% избытком источника лития, преимущественно  $\text{LiOH}$ ,  $\text{LiNO}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , и флюсом, преимущественно,  $\text{KCl}$ ,  $\text{CsCl}$ , смесь  $\text{CsCl}$  и  $\text{LiCl}$ . Полученную смесь далее измельчали в течение 30 минут, подвергали термической обработке при 200°C в течение 3 часов и при 850°C в течение 10 часов, затем охлаждали в режиме остывающей печи, тщательно промывали деионизированной водой, фильтровали, сушили. Синтезированный таким способом катодный материал на основе Ni-обогащенного NMC состава  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$  в виде отдельных частиц преимущественно октаэдрической формы демонстрирует относительно заявляемого изобретения низкие значения удельной разрядной емкости (185 мАч/г при плотности тока 0.1С, в диапазоне потенциалов 3.0-4.3 В отн.  $\text{Li/Li}^+$ ) и низкую электрохимическую стабильность (потеря емкость от исходной составляет >40% за 25 циклов). В [CN 108306014 В] катодный материал состава  $\text{Li}_z\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{M}_a\text{O}_2$  ( $1 \leq z \leq 1.05, 0 < x < 0.8, 0 < y < 0.4, 0 < x+y < 1, 0 \leq a < 0.1$ , М - легирующий элемент (Mg, Al, Zn, Ti, Zr, Nb, Cr или РЗЭ) получен с помощью распылительной сушки раствора солей лития и переходных металлов при 100-800°C. Полученный материал смешивают с инертным флюсом, массовая доля которого в смеси составляет 5-60%, спекают в две стадии при 400-600°C в течение 3-6 часов, затем при 700-1100°C в течение 10-20 часов, промывают деионизированной водой от компонентов флюса и сушат. Средний размер частиц полученных таким способом катодных материалов в виде отдельных, неагломерированных частиц в форме

преимущественно октаэдров составляет 1-8 мкм. В приведенном изобретении для заявленных катодных материалов не приведены результаты электрохимического тестирования. В [CN 111224089 A] раскрыт способ получения крупнокристаллических частиц катодного материала состава  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ , который заключается в следующем. Сухую смесь, состоящую из источников переходных металлов, преимущественно сульфатов или оксидов, источника лития, преимущественно смеси нитрата и гидроксида лития, и инертного флюса, преимущественно хлорида натрия, хлорида калия или их комбинацию, подвергают механическому измельчению в течение 6-8 часов, спекают в атмосфере кислорода при температуре 300-320°C в течение 1-3 часов, затем при 700-750°C в течение 2-3 часов и, наконец, при 850-900°C в течение 6-9 часов. Полученный таким способом материал измельчают, промывают и сушат. Лучший приведенный образец, полученный в виде отдельных, неагломерированных частиц размером 1-2 мкм, демонстрирует относительно заявляемого изобретения низкие значения удельной разрядной емкости 171 мАч/г (2.6-4.3 В отн.  $\text{Li/Li}^+$ ) с сохранением разрядной емкости 95% от исходной за 50 циклов при скорости разряда 1С. Недостаток указанного изобретения заключается в необходимости механического измельчения в течение продолжительного времени на этапе приготовления реакционной смеси. Таким образом, несмотря на главное преимущество описанных в [CN 108306014 В, CN 111224089 А, J. Zhu, G. Chen, Single-crystal based studies for correlating the properties and high-voltage performance of  $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}]\text{O}_2$  cathodes, J. Mater. Chem. A, 2019, 7, 5463] способов получения слоистых оксидов переходных металлов в виде отдельных, неагломерированных крупнокристаллических частиц (отсутствие стадии приготовления соединения-предшественника), катодные материалы на основе полученных слоистых оксидов демонстрируют низкие показатели удельной разрядной емкости и стабильности при многократном электрохимическом циклировании.

Наиболее близкими к заявляемому изобретению являются решения по патентам [CN 106159251 А, CN 106328921 А], а также результаты исследований, приведенные в [Qian, G. et al., Single-crystal nickel-rich layered-oxide battery cathode materials: synthesis, electrochemistry, and intra-granular fracture, Energy Storage Materials, 2020, 27, 140]. Известен способ получения катодного материала на основе слоистого  $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ , описанный в [CN 106328921 А]. Соединение-предшественник в виде  $\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$  подвергается термической обработке при 300-600°C в течение 8-15 часов. Полученные оксиды переходных металлов смешивают с источником лития и флюсом, взятым в 0.01-20% избытке по массе, в виде NaCl или KCl или их смеси с  $\text{V}_2\text{O}_5$ , BaCl<sub>2</sub>, PbCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>, KF, LiCl, Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, LiBO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>BO<sub>3</sub>, спекают сначала при 700-800°C в течение 6-8 часов, затем при 850-950°C в течение 8-15 часов в атмосфере кислорода. Лучший приведенный в изобретении образец демонстрирует удельную разрядную емкость 170.9 мАч/г при плотности тока 0.5С (2.75-4.2 В отн.  $\text{Li/Li}^+$ ) с сохранением емкости 80% от исходной за 500 циклов, при этом не указаны показатели плотности утряски. Недостатками предложенного изобретения являются, во-первых, необходимость дополнительной стадии термической обработки соединения-предшественника, во-вторых, высокая температура последней стадии отжига, что может приводить к формированию крупных агломератов, а также к повышению концентрации антиструктурных дефектов в слоистой структуре материала. Поскольку описанный способ не включает стадию промывания от компонентов флюса, инертные соли могут формировать отдельные агломераты на поверхности частиц катодного материала. В

таком случае диффузионная способность ионов лития на поверхности частиц катодного материала может быть затруднена, что приводит к значительному снижению удельной емкости и стабильности при многократном циклировании. Еще одним серьезным недостатком является присутствие в системе натрия и/или калия, которые могут осаждаться на аноде в виде металла, а также встраиваться в структуру NMC, увеличивая изменение объема элементарной ячейки и приводя к возникновению механических напряжений. Катодные материалы, описанные в [CN 106159251 A], представляют собой слоистые оксиды переходных металлов состава  $\text{LiNi}_{1-x-y-z}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{M}_z\text{O}_2$  ( $0 < x \leq 0.65$ ,  $0 < y \leq 0.3$ ,  $0 \leq z \leq 0.05$ , M - Mg, Ca, Ti, Zn, Cr, Fe, Zr, Co, Cu, Ru) в виде крупнокристаллических частиц со средним размером  $< 8$  мкм и получены путем смешения соединения-предшественника, источника лития и флюса, взятого в 0.05-20% избытке по массе, в виде NaCl или KCl или их смеси с  $\text{V}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{BiO}_3$ ,  $\text{CaCl}_2$ , KF, LiCl,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ,  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ,  $\text{LiBO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{BO}_3$  с последующей высокотемпературной обработкой при 980-1100°C в течение 8 ч 30 мин в атмосфере кислорода или воздуха. Полученный материал измельчают, классифицируют по размерам частиц, промывают деионизированной водой в течение менее 30 мин, сушат при 80-200°C в течение 8-12 часов, прокаливают при 500-800°C в течение 5-12 ч. Несмотря на широкий диапазон заявленный в изобретении составов NMC, в приведенных примерах описывается катодный материал с относительно низким содержанием никеля -  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ . Лучший приведенный образец  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  демонстрирует удельную разрядную емкость 185 мАч/г (3.0-4.45 В отн.  $\text{Li/Li}^+$ ), при этом не указаны данные о циклической устойчивости при многократном электрохимическом циклировании, а также показатели плотности утряски. Недостатком указанного изобретения является высокая температура первой стадии синтеза даже при использовании инертных солей или их смеси в качестве флюса. В [Qian, G. et al., Single-crystal nickel-rich layered-oxide battery cathode materials: synthesis, electrochemistry, and intragranular fracture, Energy Storage Materials, 2020, 27, 140] описана методика синтеза слоистого оксида состава  $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  в виде крупнокристаллических частиц преимущественно пластинчатой формы, средний размер которых составляет 2 мкм. Соединение-предшественник смешивали со смесью, состоящей из гидроксида лития, взятого с 50 мол.% избытком, и 25 мол.% сульфата лития, затем прокаливали на воздухе при 900°C в течение 10 часов и охлаждали с заданной скоростью (2°C/мин). Полученный материал измельчали, промывали, затем отжигали при 700°C в течение 6 часов, и вновь повторно измельчали и проводили классификацию частиц по размерам. Полученный таким образом катодный материал  $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  демонстрирует удельную разрядную емкость 183 мАч/г при плотности тока 0.1C (1C=180 мАч/г) и сохранение емкости 94% от исходной за 300 циклов при плотности тока 1C (2.8-4.3 В отн.  $\text{Li/Li}^+$ ), при этом показатели плотности утряски материала не приведены.

Таким образом, наиболее существенное отличие изобретений по патентам CN 106159251 A, CN 106328921 A и данных, приведенных в публикации G. Qian и др., является тот факт, что приведенные слоистые оксиды переходных металлов содержат в своем составе относительно низкое содержание никеля, что приводит к относительно низким значениям удельной разрядной емкости и, соответственно, к низким значениям плотности энергии, что существенно отличает эти материалы от катодных материалов по настоящему изобретению. Еще одно существенное отличие заключается в том, что в приведенных патента, в том числе в наиболее близких к заявляемому [CN 106159251 A, CN 106328921 A] и публикации [Qian, G. et al., Single-crystal nickel-rich layered-oxide battery

cathode materials: synthesis, electrochemistry, and intra-granular fracture, Energy Storage Materials, 2020, 27, 140], не показаны преимущества, связанные с плотностью утряски получаемого катодного материала.

#### РАСКРЫТИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

5 Задачей настоящего изобретения является разработка экономичного и масштабируемого способа получения активного катодного материала на основе слоистых оксидов переходных металлов (Ni, Mn, Co) с повышенным содержанием никеля в виде отдельных, не агломерированных друг с другом крупнокристаллических частиц для литий-ионных аккумуляторов, обладающего высокими значениями плотности  
10 утряски и улучшенными электрохимическими параметрами, в частности, высокими показателями удельной емкости при сохранении других основных параметров материала (высокой кулоновской эффективности, сохранении удельной емкости при увеличении плотности тока заряда/разряда), что в совокупности приводит к высоким значениям объемной плотности энергии, и высокими показателями сохранения емкости при  
15 большом количестве зарядно-разрядных циклов.

Технический результат, достигаемый заявляемым изобретением, заключается в улучшении эксплуатационных характеристик заявленного активного катодного материала, а именно, в увеличении плотности утряски при сохранении высоких значений удельной емкости при различных скоростях заряда/разряда, и в снижении скорости  
20 деградации емкости катодного материала при сохранении высоких значений удельной емкости при различных скоростях разряда

Поставленная задача и указанный технический результат достигаются за счет получения предлагаемого активного катодного материала, представляющего собой слоистый оксид переходных металлов -  $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{A}_v\text{O}_2$  в виде отдельных,  
25 неагломерированных друг с другом крупнокристаллических частиц со средним размером 1-8 мкм, где  $1.0 \leq a \leq 1.1$ ,  $0.3 \leq x \leq 0.85$ ,  $0 \leq y \leq 0.3$ ,  $0 \leq z \leq 0.3$ , А - легирующая добавка (Al, Mg, Zr, W, Ti, Cr, V и др. или их комбинация),  $v \leq 0.1$ ,  $x+y+z+v=1$ .

Указанный технический результат достигается также тем, что в способе получения отсутствует стадия предварительной термической обработки соединения-  
30 предшественника, что существенно сокращает время и затраты на подготовку активного катодного материала. Соединения-предшественники могут быть коммерчески доступными или могут быть получены с помощью следующих методов: соосаждение, гидротермальный и сольвотермальный синтез, включая активацию микроволновым излучением, золь-гель, спрей-пиролиза, криохимической сушки и другие, так называемые,  
35 методы «мягкой» химии с использованием исходных солей переходных металлов и легирующих добавок. В качестве исходных солей переходных металлов используют различные водорастворимые соли, такие как, например, сульфаты, хлориды, ацетаты, нитраты и др., а также их смесей. В качестве осадителя используют гидроксиды, карбонаты щелочных металлов, такие как, например, натрия, калия, цезия, а также их  
40 смесь. Активный катодный материал получают смешиванием карбонатного или гидроксидного соединения-предшественника, или их смеси, источника лития, такого как LiOH, LiOH·H<sub>2</sub>O, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, LiCH<sub>3</sub>COO, Li<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, LiNO<sub>3</sub> или их смеси, предпочтительно LiOH, LiOH·H<sub>2</sub>O, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> или их смеси, и флюса в виде инертных солей щелочных  
45 металлов или смесь флюса и источника легирующей добавки. В качестве инертных солей щелочных металлов, преимущественно, используют сульфаты, галогениды, нитраты, гидроксиды, карбонаты, ацетаты калия, лития, цезия, натрия, рубидия или их смеси, а в качестве источников легирующей добавки, используют MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>,

ZrO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub> и др. или их смеси, с последующей двухступенчатой высокотемпературным отжигом в течение нескольких часов, при этом температура второй стадии отжига ниже на 20-200°C, чем температура первой стадии, при этом контролируемая скорость охлаждения на первой стадии составляет 50-200°C/час, и промежуточным щадящим  
5 измельчением и промыванием от остатков компонентов флюса в присутствии деионизованной воды и/или изопропилового спирта. Использование инертных солей щелочных металлов в качестве флюса приводит к образованию отдельных, неагломерированных друг с другом крупнокристаллических частиц активного катодного материала, при этом контролируемая скорость охлаждения первой стадии  
10 высокотемпературного отжига приводит к образованию частиц со средним размером 1-8 мкм, а температура второй стадии, которая на 20-200°C ниже, чем температура первой стадии, не позволяет образовавшимся отдельным частицам на первой стадии формировать агломераты.

Технический результат достигается также благодаря формированию отдельных, неагломерированных друг с другом со сглаженными ребрами и вершинами  
15 крупнокристаллических частиц, приобретающих форму от усеченных октаэдров до сфер со средним размером 1-8 мкм. Благодаря такой форме и строению поверхности образовавшиеся частицы способны размещаться без деформирования наиболее компактно, что приводит к увеличению значений плотности утряски, и соответственно,  
20 увеличению объемной плотности энергии. Указанный технический результат достигается за счет уменьшения химического потенциала лития в процессе роста кристаллов активного катодного материала в расплаве флюса, что приводит к изменению поверхностной энергии граней кристаллов благодаря использованию инертных солей щелочных металлов, преимущественно сульфатов, галогенидов, ацетатов, карбонатов,  
25 нитратов, гидроксидов калия, натрия, рубидия, цезия или их смесей. Снижение скорости деградации емкости активного катодного материала при сохранении высоких значений удельной емкости при различных скоростях разряда достигается за счет небольшой площади контакта с электролитом и меньшей концентрации механических напряжений отдельных, неагломерированных друг с другом крупнокристаллических частиц  
30 активного катодного материала.

#### КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ЧЕРТЕЖЕЙ

Сущность изобретения поясняется графиками и чертежами.

На фиг. 1 представлены рентгенограммы (рентгенограммы получены с использованием Cu K<sub>α</sub> излучения) активных катодных материалов, полученных по  
35 примерам 1, 2 и 3. Согласно результатам рентгенофазового анализа, все полученные образцы представляют собой однофазные смешанные оксиды переходных металлов со слоистой структурой. Приведенные рентгенограммы были проиндицированы в соответствии с пространственной группой R-3m.

На фиг. 2 представлены рентгенограммы (рентгенограммы получены с использованием Cu K<sub>α</sub> излучения) активных катодных материалов, полученных по  
40 примерам 4, 5 и 6. Согласно результатам рентгенофазового анализа, все полученные образцы представляют собой однофазные смешанные оксиды переходных металлов со слоистой структурой. Приведенные рентгенограммы были проиндицированы в соответствии с пространственной группой R-3m.  
45

На фиг. 3 представлены карты распределения элементов, полученные с помощью ЭДС, демонстрирующие пространственные распределения элементов Ni, Mn и Co для активных катодных материалов, полученных согласно примерам 1, 2 и 3. Согласно

полученным данным соотношение переходных металлов в активном катодном материале составляет Ni:Mn:Co=59.8(6):20.1(3):20.1(5) (пример 1), Ni:Mn:Co=59.6(7):19.7(5):20.7(8) (пример 2), Ni:Mn:Co=60.1(4):19.9(5):20.0(6) (пример 3) все переходные металлы - Ni, Mn и Co распределены гомогенно. Иные, отличные от Ni, Mn, Co металлы, в том числе K, отсутствуют.

На фиг. 4 представлены карты распределения элементов, полученные с помощью ЭДС, демонстрирующие пространственные распределения элементов Ni, Mn и Co для активных катодных материалов, полученных согласно примерам 4, 5 и 6. Согласно полученным данным соотношение переходных металлов в активном катодном материале составляет Ni:Mn:Co=79.8(4):10.2(5):10.0(4) (пример 4), 79.7(5):9.9(4):10.4(6) (пример 5), 79.2(4):10.3(3):9.9(2) (пример 6) все переходные металлы - Ni, Mn и Co распределены гомогенно. Иные, отличные от Ni, Mn, Co металлы, в том числе K, отсутствуют.

На фиг. 5 представлены изображения СЭМ, демонстрирующие морфологию и размер частиц активного катодного материала, полученного по примеру 1. Согласно полученным данным активный катодный материал представляет собой отдельные, неагломерированные крупнокристаллические частицы со средним размером 2-3 мкм.

На фиг. 6 представлены изображения СЭМ, демонстрирующие морфологию и размер частиц активного катодного материала, полученного по примеру 2. Согласно полученным данным активный катодный материал представляет собой отдельные, неагломерированные крупнокристаллические преимущественно сферические или сфероподобные частицы со средним размером 2-5 мкм.

На фиг. 7 представлены изображения СЭМ, демонстрирующие морфологию и размер частиц активного катодного материала, полученного по примеру 3. Согласно полученным данным активный катодный материал представляет собой сферические агломераты со средним размером 10-12 мкм, состоящие из частиц размером 0.3-0.5 мкм.

На фиг. 8 представлены изображения СЭМ, демонстрирующие морфологию и размер частиц активного катодного материала, полученного по примеру 4. Согласно полученным данным активный катодный материал представляет собой отдельные, неагломерированные крупнокристаллические частицы со средним размером 2-3 мкм.

На фиг. 9 представлены изображения СЭМ, демонстрирующие морфологию и размер частиц активного катодного материала, полученного по примеру 5. Согласно полученным данным активный катодный материал представляет собой отдельные, неагломерированные крупнокристаллические преимущественно сферические или сфероподобные частицы со средним размером 2-5 мкм.

На фиг. 10 представлены изображения СЭМ, демонстрирующие морфологию и размер частиц активного катодного материала, полученного по примеру 6. Согласно полученным данным активный катодный материал представляет собой сферические агломераты со средним размером 10-12 мкм, состоящие из частиц размером 2-0.5 мкм.

На фиг. 11 продемонстрированы зависимости удельной разрядной емкости катодных материалов, полученных согласно примерам 1-3 от номера цикла. Циклирование всех катодных материалов проводилось при различных скоростях в диапазоне потенциалов 2.5-4.3 В отн. Li/Li<sup>+</sup> по двум программам: 1) 5 циклов - 0.1C, 5 циклов - 0.2C, 5 циклов - 0.5C, 2 цикла - 0.2C, 5 циклов - 1C, 2 цикла - 0.2C, 2) 5 циклов - 0.1C и 300 циклов - 1C, где C=180 мА/г.

На фиг. 12 продемонстрированы зависимости удельной разрядной емкости катодных материалов, полученных согласно примерам 4-6 от номера цикла. Циклирование всех катодных материалов проводилось при различных скоростях в диапазоне потенциалов

2.5-4.3 В отн.  $\text{Li}/\text{Li}^+$  по двум программам: 1) 5 циклов 0.1С, 5 циклов 0.2С, 5 циклов 0.5С, 2 цикла 0.2С, 5 циклов 1С, 2 цикла 0.2С, 2) 5 циклов 0.1С и 300 циклов 1С, где С=200 мА/г.

### ОСУЩЕСТВЛЕНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

В нижеследующем описании приведены средства и методы, с помощью которых может быть осуществлено настоящее изобретение, а также приведены примеры его реализации.

Термин «активный катодный материал», используемый в настоящем описании, обозначает материал, который может быть положительным электродом (катодом) в электрохимических источниках тока и который способен к связыванию и высвобождению (интеркаляции и деинтеркаляции) носителей заряда при работе такого источника.

Получение активного катодного материала для литий-ионных аккумуляторов, представляющего собой слоистый оксид переходных металлов с общей формулой  $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{A}_v\text{O}_2$  в виде отдельных, неагломерированных друг с другом крупнокристаллических частиц с узким распределением частиц по размерам, где  $1.0 < a \leq 1.1$ ,  $0.3 \leq x \leq 0.85$ ,  $0 \leq y \leq 0.3$ ,  $0 \leq z \leq 0.3$ , А - легирующая добавка (Al, Mg, Zr, W, Ti, Cr, V и др. или их комбинация),  $v \leq 0.1$ ,  $x+y+z+v=1$ , состоит из нескольких последовательных этапов: синтез соединения-предшественника, высокотемпературный отжиг смеси, содержащей соединение-предшественник, источник лития, представляющий собой литий содержащее соединение, например, LiOH, LiOH·H<sub>2</sub>O, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, LiCH<sub>3</sub>COO, Li<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, LiNO<sub>3</sub> или их смеси, предпочтительно LiOH, LiOH·H<sub>2</sub>O, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> или их смеси, и флюс или смесь флюса и источника легирующей добавки., В качестве инертных солей щелочных металлов используют, например, сульфаты, галогениды, нитраты, ацетаты, карбонаты, гидроксиды калия, лития, цезия, натрия, рубидия или их смеси. В качестве источника легирующей добавки используют MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub> и др. или их смеси, но настоящее изобретение не ограничивается составом компонентов флюса и их соотношением, щадящее измельчение и промывание от компонентов флюса, высокотемпературный отжиг активного катодного материала при температуре на 20-200°С ниже, чем первый высокотемпературный отжиг.

Соединение-предшественник активного катодного материала представляет собой смешанный гидроксид или оксигидроксид состава  $\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_m(\text{OH})_2$  ( $0.3 \leq x \leq 0.85$ ,  $0 \leq y \leq 0.3$ ,  $0 \leq z \leq 0.3$ ,  $0 \leq m \leq 1$ ), может быть коммерчески доступным или может быть получено с помощью следующих методов: соосаждение, гидротермальный и сольватермальный, включая активацию микроволновым излучением, золь-гель, спрей-пиролиза, криохимической сушки и другие, так называемые, методы «мягкой» химии. Далее будет более подробно приведено получение соединения-предшественника методом соосаждения.

Химические соединения для использования в настоящем изобретении являются коммерчески доступными или могут быть получены любыми известными способами из доступных реактивов.

В контексте настоящего изобретения под термином «инертная атмосфера» понимают атмосферу газа или смеси газов, которые по существу не реагируют с компонентами реакционной смеси. Примерами таких газов являются водород, азот, благородные газы, СО и/или их смеси.

В контексте настоящего изобретения под термином «флюс» понимают вспомогательные вещества, вводящиеся в твердом виде в реакционную смесь для

создания расплава вещества.

В контексте настоящего изобретения под термином «инертная соль» понимают неорганическое или органическое вещество, которое по существу не реагирует с компонентами реакционной смеси. Примерами таких инертных солей являются

5 сульфаты, галогениды, нитраты, ацетаты, гидроксиды, карбонаты щелочных металлов.

В качестве исходных реагентов могут быть использованы различные источники Ni, Mn и Co, обладающие высокой растворимостью в воде, для обеспечения высокой степени гомогенизации металлов в соединении-предшественнике. Для приготовления водного раствора солей переходных металлов с концентрацией от 0.1 до 2 моль/л

10 необходимо взять хорошо растворимые в воде соли переходных металлов (Ni, Mn, Co), такие как, например, соли уксусной кислоты, нитраты, сульфаты, галогениды, сульфиды или их смесь, но настоящее изобретение не ограничивается этим. Полученный раствор необходимо внести при постоянном перемешивании в реакционный сосуд путем постепенного добавления реагентов с заданной скоростью, при этом одновременно с

15 раствором-источником переходных металлов в реактор с той же скоростью должен вводиться осадитель - водный или водно-аммиачный раствор гидроксида щелочного металла, например, лития, натрия, калия, или цезия, предпочтительно, натрия или калия. В реакционном сосуде предварительно создана инертная атмосфера, предпочтительно с помощью аргона или азота, во избежание окисления составляющих компонентов

20 реакционной смеси. На протяжении всего синтеза необходимо поддерживать постоянное значение pH от 7.3 до 12, предпочтительно, 10.5-11.5; значение температуры поддерживается на постоянном уровне 40-60°C, предпочтительно, 50-55°C.

Перемешивание должно осуществляться непрерывно на протяжении всего синтеза соединения-предшественника. Непосредственное формирование частиц соединения-предшественника в процессе соосаждения может занимать от 20 минут до 10 часов, в зависимости от выбранных исходной концентрации раствора-источника переходных металлов, скоростей добавления этого раствора и раствора осадителя и объема реакционного сосуда. После завершения процесса соосаждения реакционную смесь продолжают перемешивать в течение 1-36 часа, предпочтительно, 5-12 часов с

30 поддержанием инертной атмосферы, температуры и скорости перемешивания, после чего полученные частицы соединения-предшественника отделяют от раствора центрифугированием или фильтрованием, затем многократно промывают в 10-15-кратном избытке деионизированной воды, так что после промывания массовая доля щелочного металла в твердом веществе составляет менее 0.01%, и высушивают в

35 динамическом вакууме в течение 8-12 часов при температуре 80-120°C, предпочтительно 90-105°C.

Для получения активного катодного материала полученное соединение-предшественник необходимо смешать с источником лития и флюсом в виде инертной соли, или флюсом в виде смеси инертных солей, или флюсом в виде смеси инертных

40 солей и источника легирующей добавки, подвергнуть высокотемпературному отжигу на воздухе или в атмосфере кислорода, или в смеси азота и кислорода, или в смеси аргона и кислорода при температуре 500-1000°C, предпочтительно 700-900°C, в течение 5-15 часов, предпочтительно 10-12 часов, охладить с заданной скоростью 50-200°C/час, предпочтительно 120-150°C/час, измельчить в присутствии деионизированной воды

45 или изопропилового спирта и промыть от компонентов флюса деионизированной водой или изопропиловым спиртом, высушить в динамическом вакууме в течение 8-12 часов при температуре 80-120°C, вновь подвергнуть высокотемпературному отжигу при температуре на 20-200°C ниже, чем температура первой стадии высокотемпературного

отжига, в течение 2-10 часов, предпочтительно 6-8 часов.

Образцы материалов были охарактеризованы необходимыми физико-химическими методами исследования. Фазовый состав образцов был установлен методом рентгенофазового анализа (дифрактометр Bruker D8 Advance, Cu K $\alpha$  излучение).

5 Локальный химический состав, анализ пространственного распределения элементов в объеме образцов были изучены с помощью просвечивающей электронной микроскопии (микроскоп Titan Themis Z, ускоряющее напряжение 200 кВ, оборудованный приставкой Super-X для проведения элементного анализа с использованием рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС)). Морфология и определение среднего  
10 размера частиц образцов исследовались с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием электронного микроскопа ThermoFisher Quattro S.

Согласно рентгенофазовому анализу, все полученные активные катодные материалы представляют собой однофазный кристаллический смешанный оксид лития и переходных  
15 металлов Ni, Mn и Co со слоистой структурой (пространственная группа R-3m). Согласно СЭМ, заявляемые активные катодные материалы представляют собой отдельные, неагломерированные друг с другом крупнокристаллические частицы со средним размером 2-5 мкм. Согласно ЭДС анализу и картам, демонстрирующим распределение переходных металлов, все полученные активные катодные материалы представляют  
20 собой материалы с гомогенным распределением Ni, Mn, Co по частицам, иные, отличные от Ni, Mn, Co металлы, в том числе K, отсутствуют.

Плотность утряски определена на приборе Quantachrome Autotap. Для этого образец активного катодного материала в количестве 10-100 г сушили в сушильном шкафу в течение не менее 2 ч при температуре 105-110°C и охлаждали в эксикаторе, заполненном  
25 достаточным количеством осушителя. После охлаждения образец активного катодного материала был засыпан в стеклянный мерный цилиндр вместимостью 10-50 см<sup>3</sup>, предварительно взвешенный с погрешностью не более 0.5 г. Цилиндр был заполнен таким образом, чтобы не образовалось воздушных пузырьков. После наполнения  
30 цилиндр с активным катодным материалом был взвешен с погрешностью не более 0.5 г. Цилиндр с испытуемым активным катодным материалом помещали в держатель прибора Quantachrome Autotap и встряхивали (1250±150) раз. Объем, занятый материалом после уплотнения, был определен с погрешностью не более 1 см<sup>3</sup>. Уплотнение проводилось по циклам, считая за один цикл (1250±150) встряхиваний. Испытание  
35 считать законченным, если расхождения между двумя последними значениями уплотненного объема не будут превышать 1 см<sup>3</sup>. Установленный таким образом результат считают уплотненным объемом материала. Плотность после утряски  $\rho_t$ , г/см<sup>3</sup>, была вычислена по формуле:  $\rho_t = (m_1 - m_0) / V$ ,

40 где  $m_0$  - масса пустого цилиндра, г;  $m_1$  - масса цилиндра с активным катодным материалом, г;  $V$  - объем уплотненного материала, см<sup>3</sup>.

Согласно проведенным испытаниям по определению плотности утряски, заявляемые активные катодные материалы, полученные согласно примерам 1, 2, 4 и 5,  
45 демонстрируют более высокие значения плотности утряски (2.6-3.1 г/см<sup>3</sup>), чем поликристаллические катодные материалы (1.8-2.2 г/см<sup>3</sup>). В свою очередь, активные катодные материалы, полученные согласно примерам 2 и 5, демонстрируют более высокие значения плотности утряски по сравнению с активными катодными

материалами, полученными согласно примерам 1 и 4, что достигается благодаря оптимальной форме (от усеченных октаэдров до сфер) и размеру неагломерированных друг с другом крупнокристаллических частиц катодного материала (Таблица 1, Фиг. 6, Фиг. 9).

5 Изучение электрохимических свойств активных катодных материалов проводилось методом гальваностатического циклирования в двухэлектродной ячейке с металлическим литием в качестве анода. Двухэлектродные ячейки собирались в перчаточном боксе M-Braun с инертной атмосферой аргона. В качестве электролита использовался 1М  
10 раствор  $\text{LiPF}_6$  в смеси органических растворителей этилен карбоната, пропилен карбоната и диметил карбоната, взятых в объемном соотношении 1:1:3, соответственно. В качестве сепаратора использовалось борсиликатное стекловолокно. Для приготовления электродной композиции (катодной массы) полученный активный катодный материал смешивают с одной или несколькими электропроводящими  
15 добавками и связующим веществом. В качестве электропроводящей добавки могут использоваться, например, различные формы углерода, в т.ч. графит, сажа, аморфный углерод, углеродные нанотрубки и фуллерены, проводящие полимерные материалы (на основе полианилина, полипиролла, полиэтилендиокситиофена) и т.п. Содержание электропроводящих добавок в электродной композиции по изобретению может варьироваться от 0.1 до 20 масс. %. В качестве связующего могут быть использованы,  
20 например, раствор поливинилиденфторида в N-метил-2-пирролидоне или суспензия перфторполиэтилена (фторопласт, тефлон) в воде. Содержание связующего в электродной композиции может варьироваться от 1 до 20 масс. %. Катод для литий-ионного аккумулятора может быть изготовлен из катодной массы известными в данной области техники методами.

25 Например, к катодной смеси, состоящей из 80 масс. % активного катодного материала, 10 масс. % сажи Super-P и 10 масс. % поливинилиденфторида, добавляли 300-400 мкл N-метил-2-пирролидона и механически гомогенизировали до получения однородной суспензии. Полученную суспензию наносили на покрытую углеродом  
30 алюминевую подложку (токосъемник) с помощью автоматического аппликатора Zehntner ZAA 2300, сушили и прокатывали на вальцах, затем вырезали электроды площадью  $2 \text{ см}^2$ , которые взвешивали и окончательно высушивали при пониженном давлении ( $10^{-2}$  атм) при  $120^\circ\text{C}$  в течение 12 часов для удаления остаточной воды и растворителя (типичная массовая загрузка электродов  $1.5 \text{ мг/см}^2$ ). Электрохимические  
35 испытания проводились с помощью гальваностатического циклирования при различных плотностях тока (0.1C, 0.2C, 0.5C и 1C, где  $1\text{C}=180$  (NMC622), 200 (NMC811) мА/г) в диапазоне потенциалов 2.7-4.3 В отн.  $\text{Li/Li}^+$ . С помощью данных измерений было установлено, что активные катодные материалы, изготовленные согласно примерам  
40 4 и 5, демонстрируют более высокий циклический ресурс относительно поликристаллических катодных материалов, что выражается в более высоких показателях удержания емкости после 300 циклов при 1C.

Улучшение эксплуатационных характеристик обуславливается формированием отдельных, неагломерированных друг с другом крупнокристаллических частиц  
45 активного катодного материала, которые характеризуются меньшей концентрацией механических напряжений, склонности к растрескиванию и меньшей площадью контакта с электролитом. Так, для образцов с повышенным содержанием никеля (примеры 4 и 5), полученных в виде крупнокристаллических частиц, сохранение емкости увеличилось примерно на 20% за 300 циклов относительно сохранения емкости для

поликристаллического аналога (пример б) при длительном циклировании на скорости 1С. Активные катодные материалы в виде отдельных, неагломерированных друг с другом крупнокристаллических частиц, полученные согласно примерам 1 и 2, демонстрируют схожие показатели электрохимической стабильности, однако благодаря высоким значениям плотности утряски, обладают высокими значениями объемной плотности энергии по сравнению с поликристаллическим аналогом (пример 3) (Таблица 1).

Таблица 1

Пример	Электрохимическая емкость				Сохранение разрядной емкости при 1С от исходной, %			Плотность утряски, г/см <sup>3</sup>	Объемная плотность энергии, Вт·ч/л
	0.1С, мАч/г	0.2С, мАч/г	0.5С, мАч/г	1С, мАч/г	100 циклов	200 циклов	300 циклов		
Пример 1	181	175	158	152	95	95	94	2.6	1741
Пример 2	181	175	159	151	97	94	91	3.1	2076
Пример 3	181	175	160	152	97	96	94	2.2	1473
Пример 4	197	192	184	175	97	93	89	2.6	1895
Пример 5	200	196	187	179	95	88	81	3.0	2220
Пример 6	201	194	182	170	90	75	69	1.9	1413

Ниже представлены примеры конкретного осуществления изобретения, раскрывающие получение электроактивного компонента  $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{A}_v\text{O}_2$  - Ni-обогащенные NMC со слоистой структурой состава NMC622, NMC811 в виде отдельных неагломерированных крупнокристаллических частиц, полученных с использованием различных инертных солей в качестве флюсов. С целью демонстрации преимуществ предлагаемого активного катодного материала, также были получены NMC622, NMC811 в виде вторичных агломератов. Приведенные примеры иллюстрируют сущность изобретения, но никоим образом не ограничивают область его применения.

#### ПРИМЕР 1

Для синтеза соединения-предшественника  $\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$ , на основе кристаллогидратов сульфатов переходных металлов  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , взятых в качестве исходных реагентов так, чтобы мольное соотношение металлов составляло Ni:Mn:Co=6:2:2, было приготовлено 200 мл 2М водного раствора. Данный водный раствор, а также 200 мл 4М водно-аммиачного раствора NaOH, где аммиак был взят в качестве комплексообразующего агента, по каплям подавались в реакционный сосуд общим объемом 2000 мл при постоянном перемешивании. В реактор предварительно добавили 500 мл 1М водно-аммиачного раствора, а также в реакторе была создана инертная атмосфера путем его заполнения аргоном во избежание окисления катионов переходных металлов. Скорость подачи растворов составляла 2 мл/мин. Температура реакционного сосуда, которая поддерживалась на протяжении

всего синтеза, составляла 50°C. Также в реакторе поддерживалось постоянное значение рН=11.0-11.2. После полного введения растворов переходных металлов и NaOH в реакционный сосуд, полученный осадок и маточный раствор были выдержаны в течении 12 часов при перемешивании и температуре 50°C. После этого полученный осадок был  
 5 многократно промыт деионизированной водой и высушен в динамическом вакууме при 90°C в течение 12 ч.

Для получения активного катодного материала в виде отдельных неагломерированных крупнокристаллических частиц полученное соединение-предшественник  $Ni_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}(OH)_2$ ,  $LiOH \cdot H_2O$  и флюс в виде инертной соли  $Li_2SO_4$   
 10 были смешаны так, чтобы их мольное соотношение составляло

$Ni_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}(OH)_2:LiOH \cdot H_2O:Li_2SO_4=0.2:0.3:0.05$ . Полученная смесь была механически гомогенизирована и отожжена при 900°C в течение 10 часов, скорость нагрева составляла 10°C/мин, скорость охлаждения до 300°C составляла 2°C/мин. Полученный активный катодный материал был промыт в 10-ти кратном избытке  
 15 деионизированной воды в течение 10 минут, затем высушен в динамическом вакууме при 90°C в течение 5 ч и подвергнут термическому отжигу при 700°C в течение 6 часов.

Согласно рентгенофазовому анализу (Фиг. 1), энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (Фиг. 3) и сканирующей электронной микроскопии (Фиг. 5), полученные порошки темно-серого или черного цвета представляют собой активные катодные  
 20 материалы для литий-ионных батарей, являющиеся слоистыми смешанными оксидами переходных металлов и лития состава  $LiNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}O_2$  в виде отдельных неагломерированных крупнокристаллических частиц со средним размером 2-3 мкм с гомогенным распределением переходных металлов по частице. Значения удельной  
 25 разрядной емкости при разных скоростях циклирования: 181, 175, 158, 152 мАч/г при скорости циклирования 0.1С, 0.2С, 0.5С, 1С, соответственно, сохранение электрохимической емкости от исходной за 300 циклов составляет 94% (плотность тока 1С) (Фиг. 11). Плотность утряски полученного активного катодного материала  
 составляет 2.6 г/см<sup>3</sup> (Таблица 1).

#### 30 ПРИМЕР 2

Аналогичен примеру 1, отличие состоит в том, что в качестве флюса использовалась инертная соль  $K_2SO_4$ , при этом мольное соотношение  $Ni_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}(OH)_2:LiOH \cdot H_2O:K_2SO_4$  составляло 0.2:0.3:0.075. Согласно рентгенофазовому анализу  
 35 (Фиг. 1), энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (Фиг. 3) и сканирующей электронной микроскопии (Фиг. 6), полученные порошки темно-серого или черного цвета представляют собой активные катодные материалы для литий-ионных батарей, являющиеся слоистыми смешанными оксидами переходных металлов и лития состава  $LiNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}O_2$  в виде отдельных, неагломерированных крупнокристаллических  
 40 преимущественно сферических или сфероподобных частиц со средним размером 2-5 мкм с гомогенным распределением переходных металлов по частице. Значения удельной разрядной емкости при разных скоростях циклирования: 181, 175, 159, 151 мАч/г при скорости циклирования 0.1С, 0.2С, 0.5С, 1С, соответственно, сохранение электрохимической емкости от исходной за 300 циклов составляет 91% (плотность тока  
 45 1С) (Фиг. 11). Плотность утряски полученного активного катодного материала составляет 3.1 г/см<sup>3</sup> (Таблица 1).

#### ПРИМЕР 3 (сравнительный для NMC622)

Для синтеза активного катодного материала в виде вторичных агломератов,

соединение-предшественник, полученное согласно примеру 1, было смешано с  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ , взятого с 5 мол. % избытком от стехиометрии. Полученная смесь была механически гомогенизирована и отожжена в две стадии с промежуточной гомогенизацией реакционной смеси при  $500^\circ\text{C}$  в течение 5 часов, затем при  $850^\circ\text{C}$  в течение 12 часов, скорость нагрева составляла  $5^\circ\text{C}/\text{мин}$ .

Согласно рентгенофазовому анализу (Фиг. 1), энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (Фиг. 3) и сканирующей электронной микроскопии (Фиг. 7), полученные порошки темно-серого или черного цвета представляют собой активные катодные материалы для литий-ионных батарей, являющиеся слоистыми смешанными оксидами переходных металлов и лития состава  $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  в виде сферических агломератов со средним размером 10-12 мкм, состоящих из первичных частиц со средним размером 0.3-0.5 мкм с гомогенным распределением переходных металлов по частице. Значения удельной разрядной емкости при разных скоростях циклирования: 181, 175, 160, 152 мАч/г при скорости циклирования 0.1C, 0.2C, 0.5C, 1C, соответственно, сохранение электрохимической емкости от исходной за 300 циклов составляет 94% (плотность тока 1C) (Фиг. 11). Плотность утряски полученного катодного материала составляет  $2.2 \text{ г}/\text{см}^3$  (Таблица 1).

#### ПРИМЕР 4

Для синтеза соединения-предшественника  $\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}(\text{OH})_2$ , на основе кристаллогидратов сульфатов переходных металлов  $\text{NiSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MnSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CoSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , взятых в качестве исходных реагентов так, чтобы мольное соотношение металлов составляло  $\text{Ni}:\text{Mn}:\text{Co}=8:1:1$ , было приготовлено 100 мл 2М водного раствора. Данный водный раствор, а также 100 мл 4М водно-аммиачного раствора  $\text{NaOH}$ , где аммиак был взят в качестве комплексообразующего агента, по каплям подавались в реакционный сосуд общим объемом 1000 мл при постоянном перемешивании. В реакционный сосуд предварительно добавили 150 мл 1М водно-аммиачного раствора, а также в реакторе была создана инертная атмосфера путем его заполнения аргоном во избежание окисления катионов переходных металлов. Скорость подачи растворов составляла 1 мл/мин. Температура реакционного сосуда, которая поддерживалась на протяжении всего синтеза, составляла  $50^\circ\text{C}$ . Также в реакторе поддерживалось постоянное значение  $\text{pH}=11.4-11.5$ . После полного введения растворов переходных металлов и  $\text{NaOH}$  в реакционный сосуд, полученный осадок и маточный раствор были выдержаны в течении 12 часов при перемешивании и температуре  $50^\circ\text{C}$ . После этого полученный осадок был многократно промыт деионизированной водой и высушен в динамическом вакууме при  $90^\circ\text{C}$  в течение 12 ч.

Получение активного катодного материала в виде отдельных неагломерированных крупнокристаллических частиц состава  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$  осуществлялось согласно примеру 1, отличие состоит в том, что в качестве соединения-предшественника использовался  $\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}(\text{OH})_2$  и высокотемпературный отжиг проводился в атмосфере кислорода.

Согласно рентгенофазовому анализу (Фиг. 2), энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (Фиг. 5) и сканирующей электронной микроскопии (Фиг. 8), полученные порошки темно-серого или черного цвета представляют собой активные катодные материалы для литий-ионных батарей, являющиеся слоистыми смешанными оксидами переходных металлов и лития состава  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$  в виде отдельных неагломерированных крупнокристаллических частиц в виде преимущественно усеченных

октаэдров со средним размером 2-3 мкм с гомогенным распределением переходных металлов по частице. Значения удельной разрядной емкости при разных скоростях циклирования: 197, 192, 184, 175 мАч/г при скорости циклирования 0.1С, 0.2С, 0.5С, 1С, соответственно, сохранение электрохимической емкости от исходной за 300 циклов составляет 89% (плотность тока 1С) (Фиг. 12). Плотность утряски полученного активного катодного материала составляет 2.6 г/см<sup>3</sup> (Таблица 1).

#### ПРИМЕР 5

Аналогичен примеру 2, отличие состоит в том, что в качестве соединения-предшественника использовался Ni<sub>0.8</sub>Mn<sub>0.1</sub>Co<sub>0.1</sub>(OH)<sub>2</sub> и высокотемпературный отжиг проводился в атмосфере кислорода.

Согласно рентгенофазовому анализу (Фиг. 2), энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (Фиг. 5) и сканирующей электронной микроскопии (Фиг. 9), полученные порошки темно-серого или черного цвета представляют собой активные катодные материалы для литий-ионных батарей, являющиеся слоистыми смешанными оксидами переходных металлов и лития состава LiNi<sub>0.8</sub>Mn<sub>0.1</sub>Co<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub> в виде отдельных неагломерированных крупнокристаллических преимущественно сферических или сфероподобных частиц со средним размером 2-5 мкм с гомогенным распределением переходных металлов по частице. Значения удельной разрядной емкости при разных скоростях циклирования: 200, 196, 187, 179 мАч/г при скорости циклирования 0.1С, 0.2С, 0.5С, 1С, соответственно, сохранение электрохимической емкости от исходной за 300 циклов составляет 81% (плотность тока 1С) (Фиг. 12). Плотность утряски полученного активного катодного материала составляет 3.0 г/см<sup>3</sup> (Таблица 1).

#### ПРИМЕР 6 (сравнительный для NMC811)

Для синтеза активного катодного материала в виде вторичных агломератов, соединение-предшественник, полученное согласно примеру 4, было смешано с LiOH·H<sub>2</sub>O, взятого с 5 мол. % избытком от стехиометрии. Полученная смесь была механически гомогенизирована и отожжена при 750°С в токе кислорода в течение 12 ч, скорость нагрева составляла 5°С/мин.

Согласно рентгенофазовому анализу (Фиг. 2), энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (Фиг. 5) и сканирующей электронной микроскопии (Фиг. 10), полученные порошки темно-серого или черного цвета представляют собой активные катодные материалы для литий-ионных батарей, являющиеся слоистыми смешанными оксидами переходных металлов и лития состава LiNi<sub>0.8</sub>Mn<sub>0.1</sub>Co<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub> в виде сфероподобных агломератов со средним размером 10-12 мкм, состоящих из первичных частиц со средним размером 0.2-0.5 мкм с гомогенным распределением переходных металлов по частице. Значения удельной разрядной емкости при разных скоростях циклирования: 201, 194, 182, 170 мАч/г при скорости циклирования 0.1С, 0.2С, 0.5С, 1С, соответственно, сохранение электрохимической емкости от исходной за 300 циклов составляет 69% (плотность тока 1С) (Фиг. 12). Плотность утряски полученного активного катодного материала составляет 1.9 г/см<sup>3</sup> (Таблица 1).

#### (57) Формула изобретения

1. Активный катодный материал для литий-ионных аккумуляторов в виде неагломерированных друг с другом крупнокристаллических частиц со сглаженными ребрами и вершинами, представляющий собой соединение формулы Li<sub>a</sub>Ni<sub>x</sub>Mn<sub>y</sub>Co<sub>z</sub>A<sub>v</sub>O<sub>2</sub>, где 1.0 ≤ a ≤ 1.1, 0.3 ≤ x ≤ 0.85, 0 ≤ y ≤ 0.3, 0 ≤ z ≤ 0.3, v ≤ 0.1, x + y + z + v = 1, А – легирующая добавка,

включающая по крайней мере один элемент, выбранный из группы: Al, Mg, Zr, W, Ti, Cr, V.

2. Активный катодный материал по п.1, характеризующийся тем, что первичные крупнокристаллические частицы имеют форму усеченных октаэдров, призм, тригональных призм, гексагональных призм, цилиндров, сфер и другие формы частиц со сглаженными ребрами и вершинами и/или их комбинацию, со средним размером 1-8 мкм.

3. Активный катодный материал по п.1, характеризующийся тем, что переходные металлы и легирующая добавка распределены в крупнокристаллической частице гомогенно.

4. Активный катодный материал по п.1, характеризующийся тем, что плотность утряски  $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{A}_v\text{O}_2$  составляет 2.6-4.0 г/см<sup>3</sup>.

5. Активный катодный материал по п.1, характеризующийся тем, что получен при смешении и высокотемпературном отжиге соединения-предшественника с источником лития и флюсом.

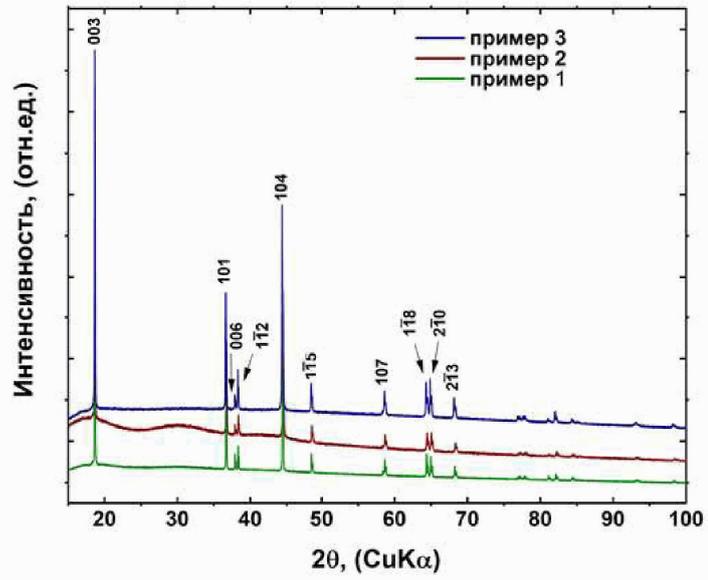
6. Активный катодный материал по п.5, характеризующийся тем, что применяют коммерчески доступные соединения-предшественники и/или соединения-предшественники получены с помощью методов соосаждения, гидротермального и сольвотермального синтеза, включая активацию микроволновым излучением, золь-гель, спрей-пиролиза, криохимической сушки.

7. Активный катодный материал по п. 5, характеризующийся тем, что в качестве флюсов используют инертные соли щелочных металлов или их смеси, а также смеси инертных солей с источниками легирующих добавок.

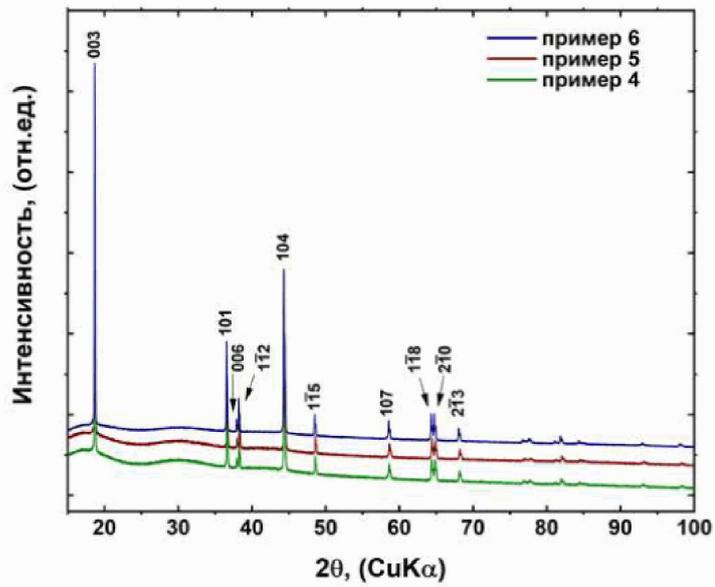
8. Активный катодный материал по п. 7, характеризующийся тем, что в качестве инертных солей используют сульфаты, галогениды, нитраты, гидроксиды, ацетаты, карбонаты лития, калия, натрия, цезия, рубидия или их смесей.

9. Активный катодный материал по п. 7, характеризующийся тем, что в качестве источников легирующих добавок используют MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub> или их смеси.

1

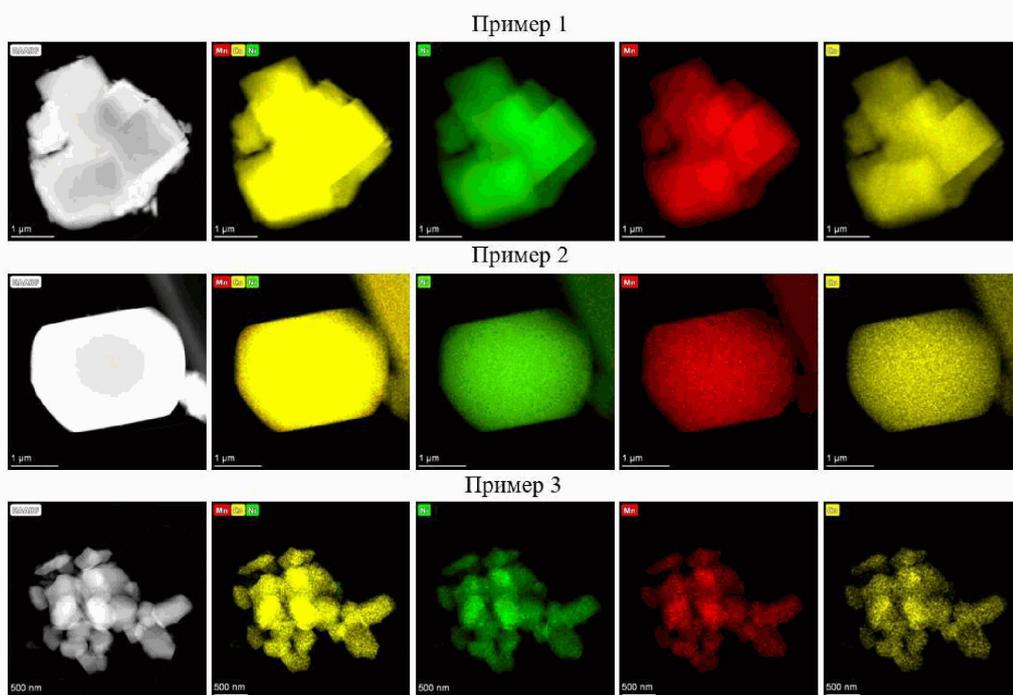


Фиг. 1

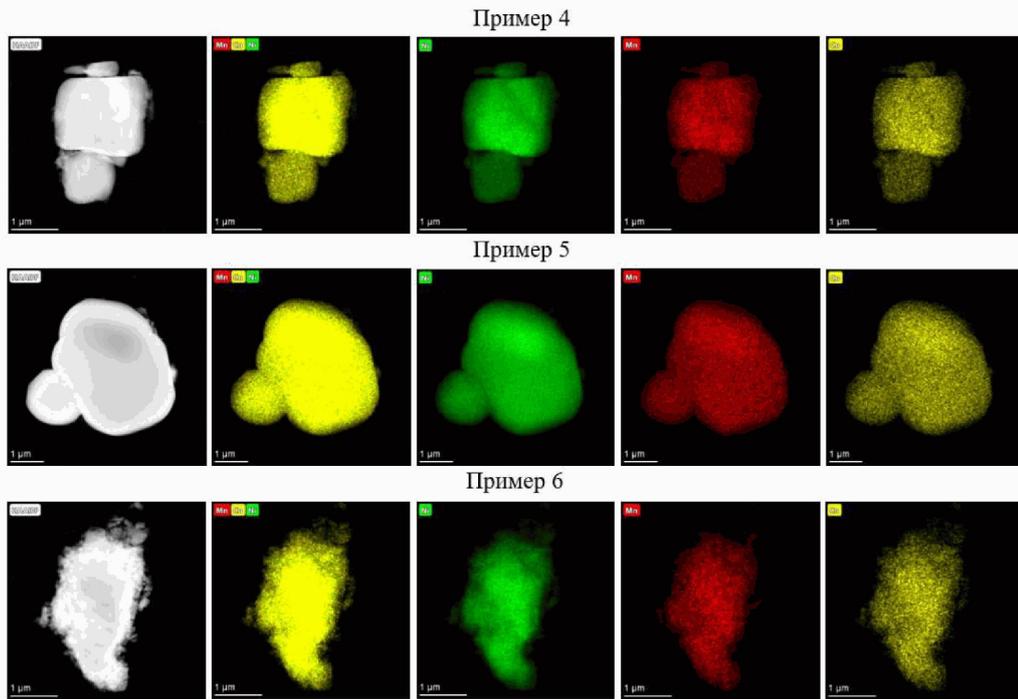


Фиг. 2

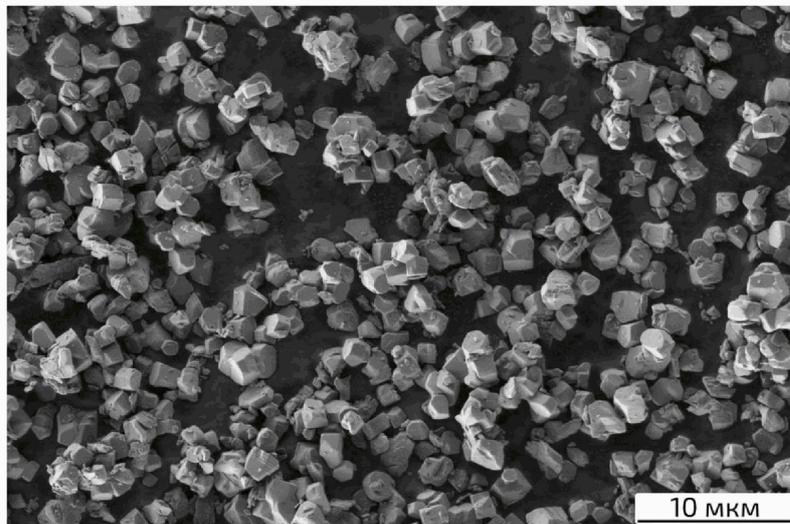
2



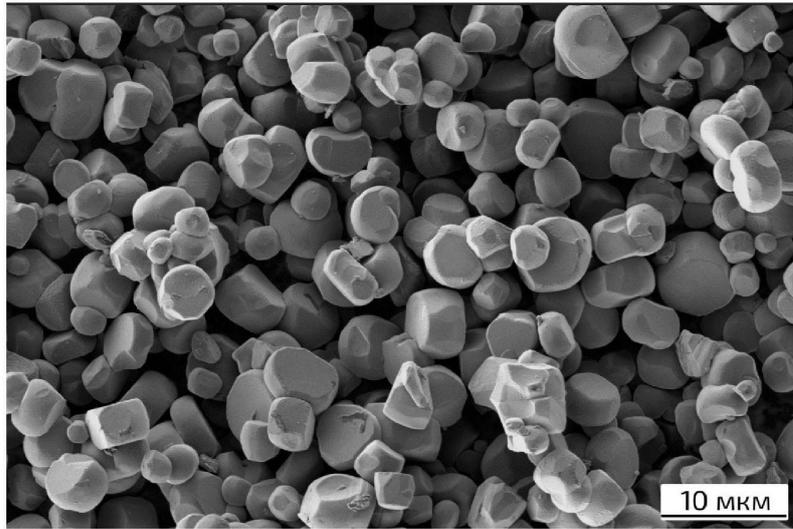
Фиг. 3



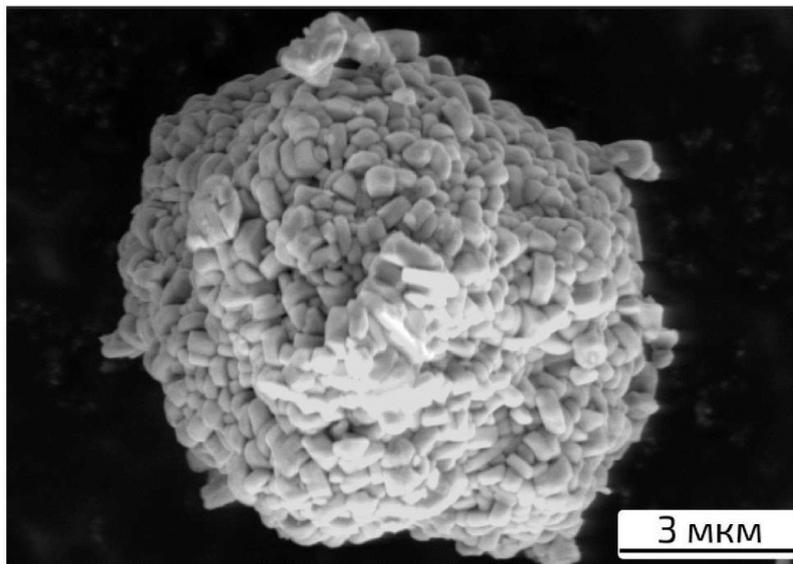
Фиг. 4



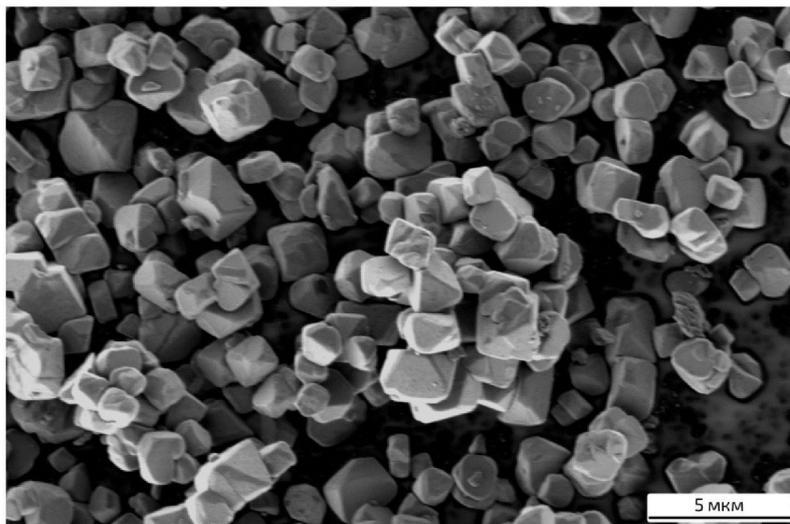
Фиг. 5



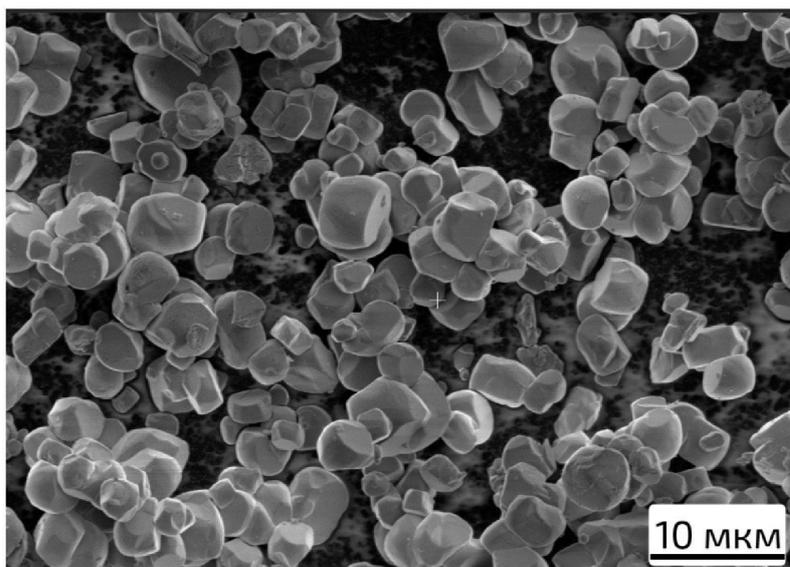
Фиг. 6



Фиг. 7

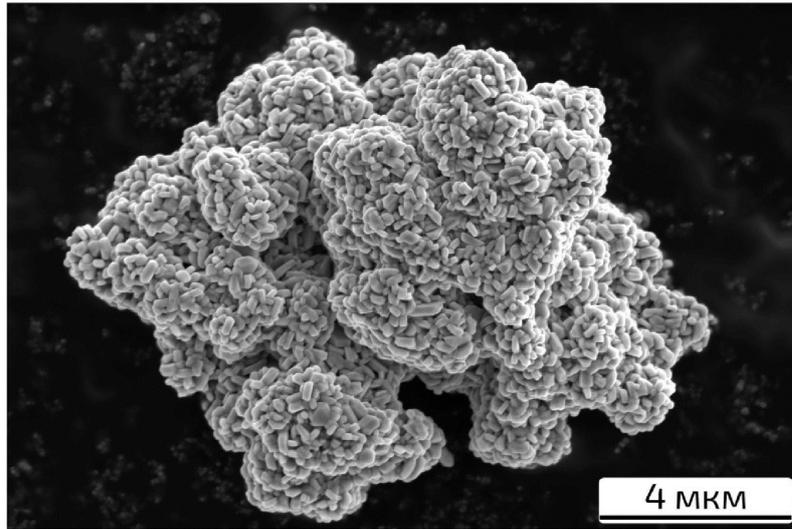


Фиг. 8

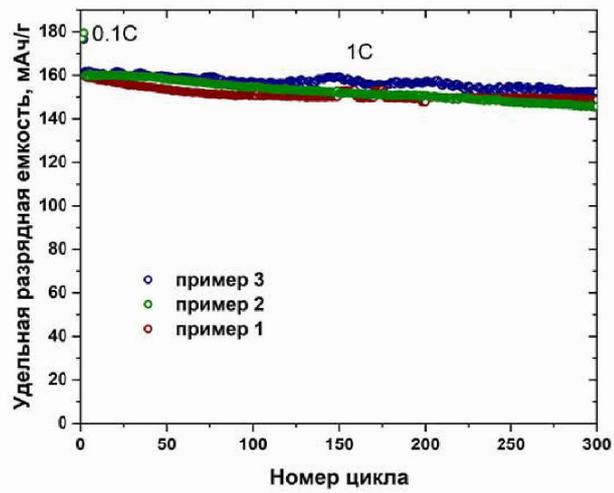
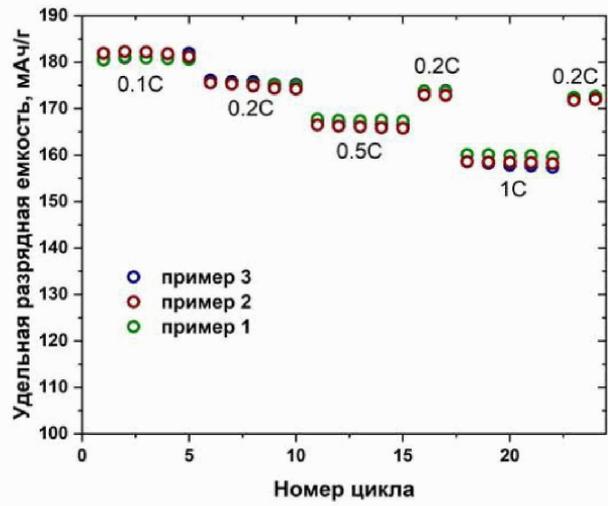


Фиг. 9

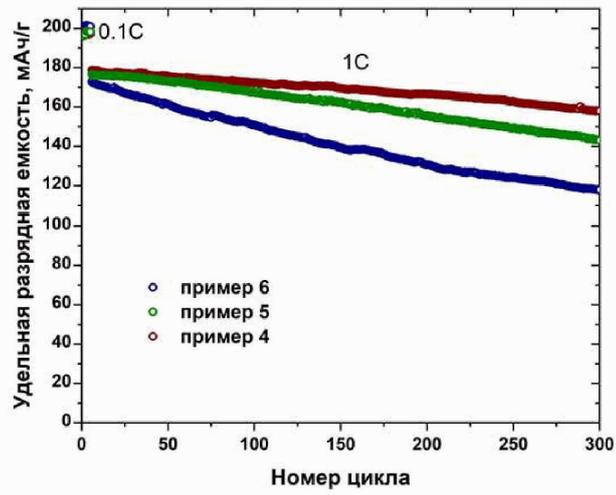
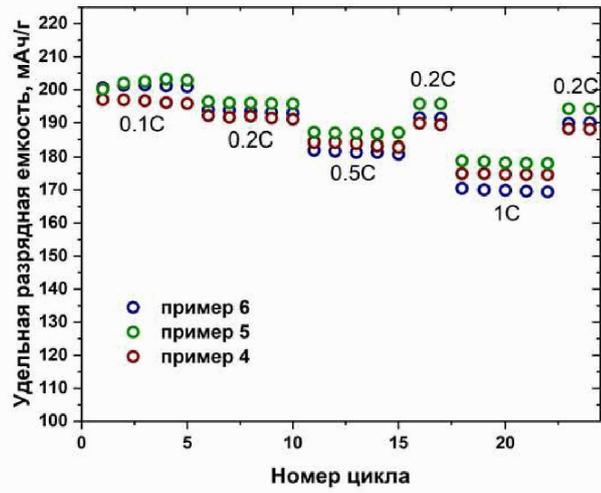




Фиг. 10



Фиг. 11



Фиг. 12