



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК
H01M 4/50 (2019.05); H01M 10/0525 (2019.05)

(21)(22) Заявка: 2018131119, 29.08.2018

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
29.08.2018

Дата регистрации:
14.10.2019

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 29.08.2018

(45) Опубликовано: 14.10.2019 Бюл. № 29

Адрес для переписки:
190000, г. Санкт-Петербург, БОКС-1125

(72) Автор(ы):

Абакумов Артем Михайлович (RU),
Дикарев Евгений Владимирович (US),
Хайшанг Хан (US),
Шевцов Андрей Олегович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

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

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: RU 2307431 C2, 27.09.2007. RU
0002430449 C1, 27.09.2011. US 6183911 B1,
06.02.2001. US 0006709788 B2, 23.03.2004.

(54) ЗАЩИТНОЕ ШПИНЕЛЬНОЕ ПОКРЫТИЕ ДЛЯ Ni-Mn-Co (NMC) КАТОДА С ПОВЫШЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ Li ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ, СПОСОБ НАНЕСЕНИЯ УКАЗАННОГО ПОКРЫТИЯ НА КАТОД И КАТОД С УКАЗАННЫМ ПОКРЫТИЕМ

(57) Реферат:

Изобретение относится к защитным шпинельным покрытиям для катодов высокоэнергетических литий-ионных аккумуляторов и способу их нанесения с применением единственного прекурсора. Согласно изобретению, защитное шпинельное покрытие для Ni-Mn-Co (NMC) катода с повышенным содержанием Li представляет собой $LiM_{0,5}Mn_{1,5}O_4$, где M представляет собой переходный металл. Согласно предпочтительному варианту реализации шпинель представляет собой $LiCo_{0,5}Mn_{1,5}O_4$, а катодный материал, на который наносят покрытие, представляет собой $Li_{1,16}Ni_{0,17}Mn_{0,5}Co_{0,17}O_2$. Способ нанесения защитного шпинельного покрытия включает стадии: (а) обеспечения

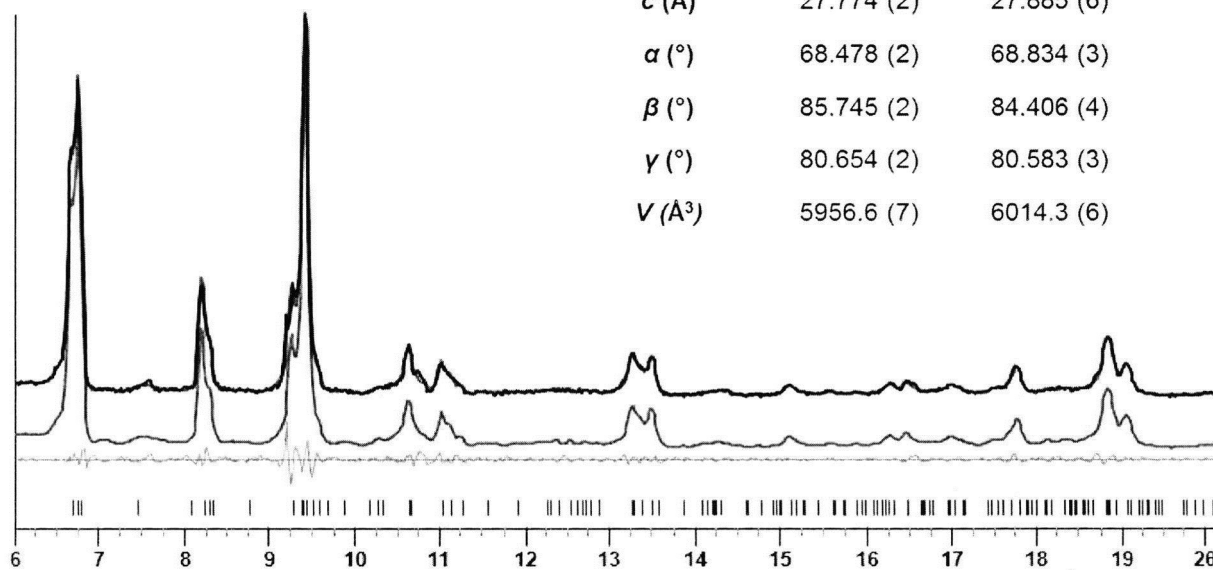
единственного молекулярного прекурсора шпинели формулы $LiMn_{2-x}M_x(thd)_5$, где M представляет собой переходный металл, $1/2 \leq x \leq 1$, и thd представляет собой 2,2,6,6-тетра-метил-3,5-гептандионат; (b) растворения прекурсора в апротонном растворителе; (c) осаждения растворенного прекурсора на поверхность субстрата; и (d) отжига субстрата со стадии (c) с прекурсором, осажденным на указанном субстрате, на воздухе при температуре примерно от 400 до 600°C с получением защитного шпинельного покрытия на поверхности субстрата. Техническим результатом является долговременное улучшение удерживания емкости и напряжения для катода с покрытием. 3 н. и 21 з.п. ф-лы, 26 ил., 2 табл.

LiMnCo(thd)₅ LiMn₂(thd)₅

Sp. Gr.

P-1

<i>a</i> (Å)	11.535 (1)	11.590 (2)
<i>b</i> (Å)	20.258 (2)	20.246 (4)
<i>c</i> (Å)	27.774 (2)	27.885 (6)
α (°)	68.478 (2)	68.834 (3)
β (°)	85.745 (2)	84.406 (4)
γ (°)	80.654 (2)	80.583 (3)
<i>V</i> (Å ³)	5956.6 (7)	6014.3 (6)



ФИГ. 1

RU 2702785 C1

RU 2702785 C1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
H01M 4/50 (2010.01)
H01M 10/0525 (2010.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(52) CPC
H01M 4/50 (2019.05); *H01M 10/0525* (2019.05)

(21)(22) Application: **2018131119, 29.08.2018**

(24) Effective date for property rights:
29.08.2018

Registration date:
14.10.2019

Priority:

(22) Date of filing: **29.08.2018**

(45) Date of publication: **14.10.2019 Bull. № 29**

Mail address:
190000, g. Sankt-Peterburg, BOKS-1125

(72) Inventor(s):

**Abakumov Artem Mikhajlovich (RU),
Dikarev Evgenij Vladimirovich (US),
Khajshang Khan (US),
Shevtsov Andrej Olegovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

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

(54) PROTECTIVE SPINEL COATING FOR Ni-Mn-Co (NMC) CATHODE WITH HIGH Li CONTENT FOR LITHIUM-ION BATTERIES, METHOD OF APPLYING SAID COATING ON CATHODE AND CATHODE WITH SAID COATING

(57) Abstract:

FIELD: electricity.

SUBSTANCE: invention relates to protective spinel coatings for cathodes of high-energy lithium-ion batteries and method of their application using a single precursor. According to the invention, the protective spinel coating for a Ni-Mn-Co (NMC) cathode with high Li content is $\text{LiM}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$, where M is a transition metal. According to a preferred embodiment, the spinel is $\text{LiCo}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$, and cathode material, on which coating is applied, is $\text{Li}_{1.16}\text{Ni}_{0.17}\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.17}\text{O}_2$. Method of applying a protective spinel coating involves the following steps: (a) providing a single molecular

precursor of spinel of formula $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x(\text{thd})_5$, where M is a transition metal, $1/2 \leq x \leq 1$, and thd is 2,2,6,6-tetra-methyl-3,5-heptanedionate; (b) dissolving precursor in aprotic solvent; (c) depositing the dissolved precursor on the surface of the substrate; and (d) annealing the substrate from step (c) with a precursor deposited on said substrate in air at a temperature of about 400 to 600 °C to obtain a protective spinel coating on the surface of the substrate.

EFFECT: long-term improvement of container retention and stress for coated cathode.

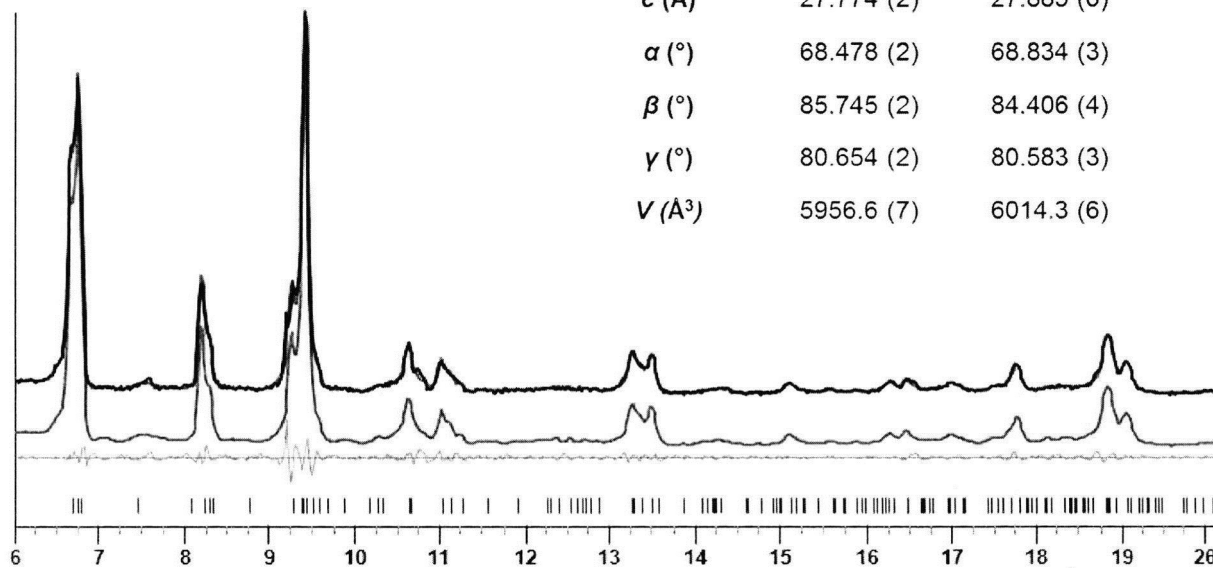
24 cl, 26 dwg, 2 tbl

LiMnCo(thd)₅ LiMn₂(thd)₅

Sp. Gr.

P-1

<i>a</i> (Å)	11.535 (1)	11.590 (2)
<i>b</i> (Å)	20.258 (2)	20.246 (4)
<i>c</i> (Å)	27.774 (2)	27.885 (6)
α (°)	68.478 (2)	68.834 (3)
β (°)	85.745 (2)	84.406 (4)
γ (°)	80.654 (2)	80.583 (3)
<i>V</i> (Å ³)	5956.6 (7)	6014.3 (6)



ФИГ. 1

RU 2702785 C1

RU 2702785 C1

[0001] Настоящее изобретение относится к защитным шпинельным покрытиям для катодов высокоэнергетических литий-ионных аккумуляторов и способу их нанесения с применением единственного прекурсора.

УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

5 [0002] Будущее развитие технологии литий-ионных аккумуляторов связано с промышленным применением усовершенствованных материалов положительного электрода (анода), таких как богатые литием/богатые марганцем оксиды $x\text{Li}_2\text{MnO}_3$ -
 10 $(1-x)\text{LiMO}_2$ ($M=\text{Mn}, \text{Ni}, \text{Co}$) или $\text{Li}_{4/3-x}\text{Ni}^{2+}_x\text{Mn}^{4+}_{2/3-x}\text{Co}^{3+}_x\text{O}_2$ (также называемые NMC-
 оксидами с повышенным содержанием Li) со слоистой структурой. Будучи структурно
 похожими на LiCoO_2 , указанные оксиды демонстрируют более высокую обратимую
 емкость, превышающую 250 мАч/г [1, 2], возникающую в результате катионных
 15 окислительно-восстановительных реакций $\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^{3+,4+}$ и $\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{4+}$ и значительного
 вклада обратимых анионных окислительно-восстановительных процессов ($2\text{O}^{2-} \rightarrow \text{O}_2^{\text{n-}}$,
 где $3 > n > 1$) при потенциале выше 4,5 В относительно Li/Li^+ [3-10]. Однако указанные
 материалы имеют недостаток в виде очень низкой кулоновской эффективности первого
 цикла зарядки-разрядки и существенного снижения емкости и напряжения (которое
 20 представляет собой уменьшение среднего напряжения элемента аккумулятора) на
 последующих циклах, что в значительной степени препятствует их широкому
 коммерческому применению [11]. Снижение емкости и напряжения обычно связано с
 постепенным накоплением структурных изменений при длительном повторении циклов
 зарядки/разрядки. Было продемонстрировано, что падение напряжения в таких системах
 25 тесно связано с миграцией катионов переходного металла М между (М, Li) слоями и Li
 слоями во время процесса зарядки-разрядки, что приводит к захвату катионов М в
 междоузельных тетраэдрических участках [12-15]. Такая миграция катионов, когда
 катионы переходного металла перемещаются к Li участкам, в конечном счете, приводит
 к превращению слоистой структуры в структуру шпинельного типа [16, 17]. Однако
 30 наиболее резкие структурные изменения происходят на поверхности кристаллов катода,
 где образуется разупорядоченная реконструированная область толщиной в несколько
 элементарных ячеек. Такой поверхностный слой также необратимо теряет кислород и
 некоторое количество лития, что вызывает его «уплотнение», приводящее к необратимой
 емкости на первом цикле зарядки/разрядки. В результате поверхность богатых литием
 35 NMC кристаллов постепенно превращается из слоистой структуры в разупорядоченную
 структуру каменной соли [18-22]. Образование поверхностного бедного литием
 разупорядоченного слоя в богатых литием NMC-кристаллах особенно удручает,
 поскольку в нем отсутствуют диффузионные каналы, и, следовательно, он должен
 замедлять извлечение/внедрение Li. Это дополнительно осложняет изначально плохую
 40 кинетику электрода и делает разупорядоченные материалы кинетически медленными
 [10, 23-26]. После воздействия электролита на слоистый NMC-материал между
 электродом и электролитом может образоваться разупорядоченный поверхностный
 слой даже без приложения потенциала [27]. Прогрессирующий рост «уплотненного»
 поверхностного слоя также может способствовать снижению емкости.

45 [0003] Нанесение покрытия на поверхность частиц NMC-анода с повышенным
 содержанием Li рассматривается как перспективный подход к физическому разделению
 катода и электролита, что, таким образом, потенциально уменьшает упомянутые выше
 поверхностные негативные эффекты (хотя покрытия могут быть менее эффективными
 в отношении снижения напряжения [28], поскольку миграция катионов происходит в

объеме и, по-видимому, является присущей и неотъемлемой частью процесса зарядки/разрядки). Для покрытий использовались оксиды металлов, такие как Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 и CeO_2 , [28-31], но большинство из перечисленных материалов являются плохими электронными и литий-ионными проводниками, приводящими к увеличению омических потерь, которые можно смягчить только путем снижения толщины покрытия. Более современный подход включает применение Li-проводящих твердых электролитов, например, путем нанесения слоев LiTaO_3 , Li_2ZrO_3 , Li_2TiO_3 или LiPON. Удерживание емкости и быстрое действие Li-обогащенного NMC катода при высоких напряжениях до 4,8-4,9 В были значительно улучшены при применении поверхностного покрытия в форме танталата лития или LiPON [32, 33]. Также было документально установлено, что 1% масс. Li_2ZrO_3 покрытие стабилизирует структуру кристаллов, снижает потерю кислорода и повышает термическую устойчивость электрода, заряженного до 4,8 В [34]. Однако поскольку указанные покрытия являются электронно изолирующими, увеличение толщины покрытия может вызвать ухудшение электрохимических характеристик вследствие повышения электронного сопротивления [33].

[0004] Как было обнаружено авторами настоящего изобретения, вместо нанесения покрытия из электрохимически инертных и электронно непроводящих оксидов NMC-катод с повышенным содержанием Li можно успешно покрыть наноразмерным слоем другого катодного материала с созданием таким образом структур типа «ядро-оболочка», демонстрирующих обратимую (де)интеркаляцию Li и стабильность в отношении электролита при потенциалах выше ~5 В. Было обнаружено, что оксиды на основе Li и Mn шпинельного типа являются подходящими кандидатами для материала покрытия благодаря их высокой электронной и Li^+ -ионной удельным проводимостям, хорошему быстрдействию, безопасности и структурному сходству с субстратом [35-40]. Кроме того, снижается распад структуры «ядро-оболочка», поскольку указанный шпинельный материал будет также подвергаться изменению объема во время проведения циклов. Такая защитная оболочка также вносит вклад в общую емкость композитной системы в отличие от электрохимически инертных бинарных оксидов и Li-ионных твердых электролитов. При этом химический состав шпинельных покрытий является достаточно сложным и может содержать до четырех химических элементов, что делает осаждение покрытия нетривиальной задачей.

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

[0005] Таким образом, задача настоящего изобретения состоит в обеспечении защитного шпинельного покрытия для NMC-катодного материала с повышенным содержанием Li, которое может быть нанесено с применением гетерометаллического растворимого летучего единственного прекурсора. Предложенная методика осаждения защитного шпинельного слоя обеспечивает лучшую адгезию к богатому литием NMC-ядру, обеспечивая тем самым повышенную целостность оболочки и устойчивость к проведению электрохимических циклов.

[0006] Единственный прекурсор состоит из молекул, содержащих все необходимые элементы в подходящем соотношении и разлагающихся контролируемым образом в мягких условиях с получением фазово-чистых материалов [41]. Авторы настоящего изобретения недавно выделили гетерометаллический дикетонат $\text{LiMn}_2(\text{thd})_5$ (thd = 2,2,6,6-тетраметил-3,5-гептандионат) в качестве первого единственного прекурсора для получения шпинельного катодного материала LiMn_2O_4 [42]. Важно отметить, что, как было показано, возможно частичное замещение марганца в LiMn_2O_4 на другие

переходные металлы, что, таким образом, открывает широкие возможности для разработки гетеротриметаллических прекурсоров для катодных материалов $\text{LiMn}_x\text{M}_{2-x}\text{O}_4$ (где М представляет собой металл, отличный от Mn).

ОПИСАНИЕ ГРАФИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

5 [0007] Фигура 1 представляет собой спектр рентгеновской порошковой дифрактометрии (XRPD) для $\text{LiMnCo}(\text{thd})_5$ и $\text{LiMn}_2(\text{thd})_5$, осажденных из раствора.

[0008] На фигуре 2 показана молекулярная структура $\text{LiMnCo}(\text{thd})_5$, где (2А) представляет собой молекулу без разупорядоченности и (2В) представляет собой молекулу с разупорядоченностью.

10 [0009] Фигура 3 представляет собой фрагмент масс-спектра прямого анализа в режиме определения положительных ионов и в режиме реального времени (DART) для твердого $\text{LiMnCo}(\text{thd})_5$. Картины изотопного распределения для ионов $[\text{M}+\text{H}]^+$ и $[\text{M}-\text{L}]^+$ (M = $\text{LiMnCo}(\text{thd})_5$, L = thd) показаны в виде вставок. Черная и розовая/зеленая линии представляют собой экспериментальную и смоделированную картины, соответственно.

15 [00010] На фигуре 4 показан масс-спектр DART, полученный в режиме определения положительных ионов, твердого $\text{LiMnCo}(\text{thd})_5$. Картины изотопного распределения для иона $[\text{LiMnCoL}_4]^+$ (L = thd) приведены в виде вставки (черные и фиолетовые линии представляют собой экспериментальную и расчетную картины, соответственно).

20 [00011] Фигура 5 представляет собой фрагмент масс-спектра DART, полученного в режиме определения положительных ионов, для твердого $\text{LiMn}_{1,5}\text{Co}_{0,5}(\text{thd})_5$. Картина изотопного распределения для иона $[\text{LiMnCoL}_4]^+$ (L = thd) и перекрывающаяся картина для ионов $[\text{LiMn}_2\text{L}_4]^+$ и $[\text{MnCoL}_4+\text{H}]^+$ показаны в виде вставок. Черная и красная/синяя/розовая линии представляют собой экспериментальную и смоделированную картины, соответственно.

25 [00012] На фигуре 6 показана смоделированная картина изотопного распределения (красная линия), состоящая из 18,7% ионов $[\text{LiMn}_2\text{L}_4]^+$ и 81,3% ионов $[\text{MnCoL}_4+\text{H}]^+$, и экспериментальная картина (черная линия).

30 [00013] Фигура 7 представляет собой XRPD спектры LiCoMnO_4 (a), $\text{LiCo}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ (b) и LiMn_2O_4 (c), полученные при термическом разложении соответствующих гетерометаллических прекурсоров при 450°C.

35 [00014] Фигура 8 представляет собой XRPD спектры LiCoMnO_4 , полученные при термическом разложении гетерометаллического прекурсора $\text{LiMnCo}(\text{thd})_5$ при 400°C (a) и при 550°C (b).

40 [00015] Фигура 9 представляет собой XRPD спектр LiCoMnO_4 , полученный при термическом разложении гетерометаллического прекурсора $\text{LiMnCo}(\text{thd})_5$ при 400°C, и аппроксимацию по Ле-Бойлу. Синяя и красная линии представляют собой экспериментальный и расчетный спектры, соответственно. Серая линия представляет собой разностную кривую с положениями теоретических пиков, показанными в виде черных полосок в нижней части.

45 [00016] Фигура 10 представляет собой XRPD спектр LiCoMnO_4 , полученный при термическом разложении гетерометаллического прекурсора $\text{LiMnCo}(\text{thd})_5$ при 550°C, и аппроксимацию по Ле-Бойлу. Синяя и красная линии представляют собой экспериментальный и расчетный спектр, соответственно. Серая линия представляет

собой разностную кривую с положениями теоретических пиков, показанными в виде черных полосок в нижней части.

[00017] Фигура 11 представляет собой XRPD спектры $\text{LiCo}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$, полученные при термическом разложении гетерометаллического прекурсора $\text{LiMn}_{1,5}\text{Co}_{0,5}(\text{thd})_5$ при 400°C (a) и при 550°C (b).

[00018] Фигура 12 представляет собой XRPD спектр $\text{LiCo}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$, полученный при термическом разложении гетерометаллического прекурсора $\text{LiMn}_{1,5}\text{Co}_{0,5}(\text{thd})_5$ при 400°C, и аппроксимацию по Ле-Бойлу. Синяя и красная линии представляют собой экспериментальный и расчетный спектр, соответственно. Серая линия представляет собой разностную кривую с положениями теоретических пиков, показанными в виде черных полосок в нижней части.

[00019] Фигура 13 представляет собой XRPD спектр $\text{LiCo}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$, полученный при термическом разложении гетерометаллического прекурсора $\text{LiMn}_{1,5}\text{Co}_{0,5}(\text{thd})_5$ при 550°C, и аппроксимацию по Ле-Бойлу. Синяя и красная линии представляют собой экспериментальный и расчетный спектр, соответственно. Серая линия представляет собой разностную кривую с положениями теоретических пиков, показанными в виде черных полосок в нижней части.

[00020] На фигуре 14 показаны экспериментальный, расчетный и разностной профили XRPD после уточнения методом Ритвельда исходного $\text{Li}_{1,16}\text{Ni}_{0,17}\text{Mn}_{0,5}\text{Co}_{0,17}\text{O}_2$. Полоски отмечают положения отражения для моноклинической структуры C2/m.

[00021] Фигура 15 представляет собой изображения, полученные методом сканирующей просвечивающей электронной микроскопии с использованием высокоуглового кольцевого детектора темного поля (HAADF-STEM), образца исходного $\text{Li}_{1,16}\text{Ni}_{0,17}\text{Mn}_{0,5}\text{Co}_{0,17}\text{O}_2$, на которых показаны высокоагрегированные кристаллиты.

[00022] На фигуре 16 показан: а: спектр электронной дифракции покрытых из раствора шариков SiO_2 , индексированных с помощью шпинельной структуры Fd-3m; б, в: HAADF-STEM изображения, на которых показан ~100 нм слой шпинельного покрытия вокруг шариков SiO_2 ; д: карта энергодисперсионного рентгеновского излучения (EDX) распределения Mn (зеленый), Co (желтый), O (синий) и Si (красный).

[00023] На фигуре 17 показаны экспериментальный, расчетный и разностной профили XRPD после уточнения методом Ритвельда фазы шпинели в покрытых из раствора шариках SiO_2 . Полоски отмечают положения отражения для кубической структуры шпинели.

[00024] На фигуре 18 показаны профили EDX сигналов Mn, Co, Si и O через шарик SiO_2 , покрытый слоем шпинели, с удивительно однородным распределением Mn и Co.

[00025] На фигуре 19 показан: а: спектр электронной дифракции шариков SiO_2 , покрытых путем химического осаждения из паровой среды (CVD), индексированных с помощью шпинельной структуры Fd-3m; б, в: HAADF-STEM изображения, на которых показаны нанокристаллы шпинели на поверхности шариков SiO_2 ; д: EDX карта распределения Mn (зеленый), Ni (красный) и Si (синий).

[00026] На фигуре 20 показаны профили EDX сигналов Mn, Ni, Si и O через шарик SiO_2 , покрытый слоем шпинели, с удивительно однородным распределением Mn и Ni.

[00027] На фигуре 21 показаны экспериментальный, расчетный и разностной профили XRPD после уточнения методом Ритвельда шпинельной фазы (верхняя группа изображений) и фазы $\text{Li}_{1,16}\text{Ni}_{0,17}\text{Mn}_{0,5}\text{Co}_{0,17}\text{O}_2$ (нижняя группа изображений) в образцах

I (a), II (b) и III (c).

[00028] Фигура 22 представляет собой HAADF-STEM изображения (сверху) и компонентные EDX карты (внизу), на которых показаны нанокристаллы шпинели, покрывающие кристаллиты фазы $\text{Li}_{1,16}\text{Ni}_{0,17}\text{Mn}_{0,5}\text{Co}_{0,17}\text{O}_2$ для образца I, отожженного при 400°C при низкой концентрации прекурсора. Шпинельную фазу можно видеть в виде зеленых нанокристаллов на поверхности, поскольку она не содержит Ni. Некоторые участки с повышенным содержанием Li (красные) приписывают локальной неоднородности в NMC-кристаллах с повышенным содержанием Li.

[00029] Фигура 23 представляет собой HAADF-STEM изображения (сверху) и компонентные EDX карты (внизу), демонстрирующие присутствие шпинели в виде отдельной фазы (левая колонка) и в виде нанокристаллов, покрывающих кристаллиты фазы $\text{Li}_{1,16}\text{Ni}_{0,17}\text{Mn}_{0,5}\text{Co}_{0,17}\text{O}_2$ (правая колонка) для образца II, отожженного при 400°C при средней концентрации прекурсора. Шпинельную фазу можно видеть в виде зеленых участков и нанокристаллов на поверхности, поскольку она не содержит Ni. Ni-содержащие участки (красный, желтый) представляют собой NMC-кристаллы с повышенным содержанием Li.

[00030] На фигуре 24 показан профиль напряжения в зависимости от удельной емкости для исходного $\text{Li}_{1,16}\text{Ni}_{0,17}\text{Mn}_{0,5}\text{Co}_{0,17}\text{O}_2$ (a) и образца I, покрытого $\sim 12\%$ масс. шпинелью (c); профиль напряжения в зависимости от нормализованной емкости (максимальная емкость в каждом цикле принимается за единицу) для исходного $\text{Li}_{1,16}\text{Ni}_{0,17}\text{Mn}_{0,5}\text{Co}_{0,17}\text{O}_2$ (b) и образца I (d).

[00031] На фигуре 25 показаны экспериментальный, расчетный и разностный профили XRPD после уточнения методом Ритвельда шпинельной фазы (верхняя группа изображений) и фазы $\text{Li}_{1,16}\text{Ni}_{0,17}\text{Mn}_{0,5}\text{Co}_{0,17}\text{O}_2$ (нижняя группа изображений) в образцах I после 25 гальваностатических циклов при скорости C/20.

ОПИСАНИЕ КОНКРЕТНЫХ ВАРИАНТОВ РЕАЛИЗАЦИИ ИЗОБРЕТЕНИЯ

[00032] Согласно одному из аспектов настоящее изобретение относится к защитному шпинельному покрытию для Ni-Mn-Co (NMC) катода с повышенным содержанием Li для литий-ионных аккумуляторов, при этом шпинель представляет собой $\text{LiM}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$, где M представляет собой переходный металл. Переходные металлы, способные образовывать шпинели, хорошо известны в данной области техники. Согласно неограничивающему варианту реализации M выбран из Co, Mn или Ni. Согласно одному из предпочтительных вариантов реализации M представляет собой Co или Ni. Согласно дополнительному предпочтительному варианту реализации шпинель представляет собой $\text{LiCo}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ или $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$, выбранные в качестве материала покрытия благодаря их диапазону стабильности напряжения [39, 43].

[00033] Согласно одному из вариантов реализации шпинель $\text{LiCo}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ является нанокристаллической. Согласно конкретному варианту реализации размер нанокристаллов составляет примерно от 5 до 20 нм.

[00034] Согласно дополнительному варианту реализации толщина покрытия составляет примерно 100 нм.

[00035] Согласно одному из вариантов реализации NMC-катод с повышенным содержанием Li выполнен из слоистого оксидного катодного материала $\text{Li}_{1+x}\text{M}_{1-x}\text{O}_2$, где M представляет собой один или более переходных металлов и $0 < x \leq 1/2$. Согласно дополнительному варианту реализации $0 < x \leq 1/3$. Согласно неограничивающему варианту реализации M выбран из Co, Mn или Ni. Согласно конкретному варианту реализации

NMC катодный материал представляет собой $\text{Li}_{1,16}\text{Ni}_{0,17}\text{Mn}_{0,5}\text{Co}_{0,17}\text{O}_2$.

[00036] Согласно другому аспекту настоящее изобретение относится к способу нанесения на субстрат предложенного защитного шпинельного покрытия, включающему стадии:

- 5 (a) обеспечения единственного молекулярного прекурсора шпинели формулы $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x(\text{thd})_5$, где М представляет собой переходный металл, $1/2 \leq x \leq 1$, и thd представляет собой 2,2,6,6-тетра-метил-3,5-гептандионат;
- (b) растворения прекурсора в апротонном растворителе;
- 10 (c) осаждения растворенного прекурсора на поверхность субстрата; и
- (d) отжига субстрата со стадии (c) с прекурсором, осажденным на указанном субстрате, на воздухе при температуре примерно от 400 до 600°C с получением защитного шпинельного покрытия на поверхности субстрата.

[00037] Согласно одному из вариантов реализации М выбирают из Co, Mn или Ni. Согласно конкретному варианту реализации М представляет собой Co. Согласно еще
15 дополнительному варианту реализации прекурсор представляет собой $\text{LiCo}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}(\text{thd})_5$.

[00038] Согласно конкретному варианту реализации осаждение на стадии (c) осуществляют путем нанесения покрытия из раствора в сочетании с термическим
20 разложением.

[00039] Согласно дополнительному варианту реализации технологические стадии (c) и (d) можно выполнять более одного раза. Согласно конкретному варианту реализации технологические стадии (c) и (d) повторяют до 25 раз.

[00040] В настоящем документе «отжиг» относится к термической обработке,
25 направленной на разложение прекурсора шпинели для получения предложенного шпинельного покрытия. Отжиг можно осуществить в течение подходящего периода времени, достаточного для разложения конкретного прекурсора. Согласно конкретному варианту реализации отжиг можно выполнить в течение 0,5, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12 часов или более. Согласно конкретному варианту реализации отжиг осуществляют
30 в течение 12 часов.

[00041] Субстрат, на который может быть нанесено предложенное шпинельное покрытие, может представлять собой любой подходящий субстрат, в том числе как органические, так и неорганические субстраты. Согласно предпочтительному варианту реализации субстрат представляет собой NMC-катод с повышенным содержанием Li
35 для литий-ионных аккумуляторов. Согласно дополнительному варианту реализации NMC-катод с повышенным содержанием Li выполнен из слоистого оксидного катодного материала $\text{Li}_{1+x}\text{M}_{1-x}\text{O}_2$, где М представляет собой один или более переходных металлов и $0 < x \leq 1/2$. Согласно конкретному неограничивающему варианту реализации М выбран из Co, Mn или Ni. Согласно еще дополнительному варианту реализации катодный
40 материал, подвергаемый покрытию, представляет собой $\text{Li}_{1,16}\text{Ni}_{0,17}\text{Mn}_{0,5}\text{Co}_{0,17}\text{O}_2$.

[00042] Согласно следующему аспекту настоящее изобретение относится к NMC-катоде с повышенным содержанием Li для литий-ионных аккумуляторов, покрытому защитным шпинельным покрытием согласно настоящему изобретению. Согласно
45 одному из вариантов реализации катод выполнен из катодного материала $\text{Li}_{1,16}\text{Ni}_{0,17}\text{Mn}_{0,5}\text{Co}_{0,17}\text{O}_2$. Согласно конкретному варианту реализации отношение материала защитного шпинельного покрытия к катодному материалу составляет примерно 10:90, например, примерно 12:88.

[00043] Согласно конкретному варианту реализации NMC катод с покрытием,

предложенный в настоящему изобретению, содержащий 12% масс. защитного шпинельного покрытия, обеспечивает кулоновскую эффективность первого цикла примерно 92% и разрядную емкость первого цикла примерно 290 мАч/г.

[00044] Предложенные технические решения обеспечивают долговременное улучшение удерживания емкости и напряжения для катодного материала с покрытием. В настоящем изобретении предложено химически однородное покрытие из кубической шпинели, наносимое с использованием подхода, основанного на применении единственного прекурсора.

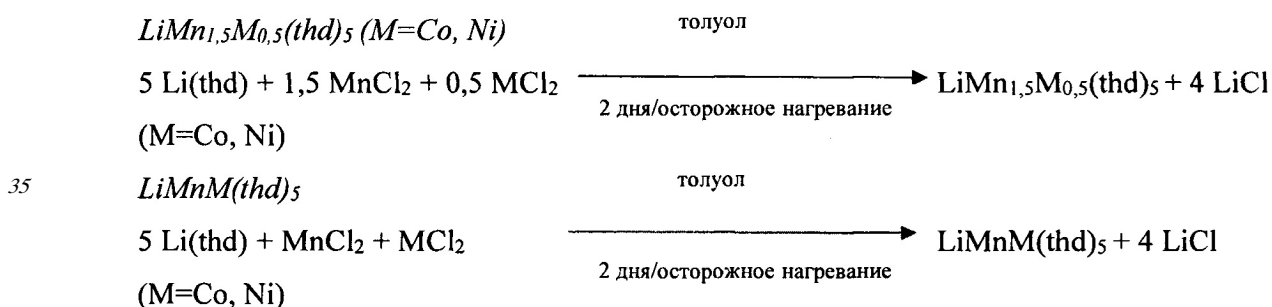
[00045] Далее настоящее изобретение проиллюстрировано с помощью неограничивающих экспериментальных примеров, подробно описанных ниже.

Синтез $\text{Li}_{1,16}\text{Ni}_{0,17}\text{Mn}_{0,5}\text{Co}_{0,17}\text{O}_2$

[00046] Синтез $\text{Li}_{1,16}\text{Ni}_{0,17}\text{Mn}_{0,5}\text{Co}_{0,17}\text{O}_2$ был проведен путем совместного осаждения карбонатного прекурсора. Раствор ацетатов марганца (II), никеля (II) и кобальта (II) вместе с раствором карбоната натрия добавляли по каплям в стехиометрических количествах к забуференному раствору NH_3 при 75°C . Во время синтеза pH все время поддерживали при 7,5. Полученный розовый карбонатный прекурсор выдерживали в течение нескольких часов, центрифугировали с промежуточной промывкой жидкой фазы с помощью раствора гидроксида для предотвращения какой-либо потери катионов переходного металла и высушивали на воздухе. К полученному прекурсоры добавляли карбонат лития при 15% избытке и измельчали смесь в шаровой мельнице. Реагенты сначала прокаливали при 400°C в течение 2 часов, снова измельчали в шаровой мельнице и в заключение нагревали при 800°C в течение 4 часов, получая в результате черный порошок.

Процедура покрытия

[00047] Для низкотемпературного осаждения шпинельного покрытия $\text{LiM}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$) использовали молекулярные прекурсоры $\text{LiMn}_{1,5}\text{M}_{0,5}(\text{thd})_5$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$) или $\text{LiMnM}(\text{thd})_5$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$) ($\text{thd} = 2,2,6,6$ -тетраметил-3,5-гептандионат). Синтез и кристаллическая структура прекурсора приведены ниже.



[00048] Высокая летучесть и растворимость $\text{LiM}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}(\text{thd})_5$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$) в апротонных растворителях позволили авторам изобретения использовать для осаждения покрытия подход, основанный на осаждении из раствора в сочетании с термическим разложением. Субстрат смешивали с раствором прекурсора в диэтиловом эфире и перемешивали. После испарения растворителя оставшееся твердое вещество помещали в печь, температуру которой устанавливали равной 450°C , в течение 30 мин. Полученное твердое вещество снова обрабатывали раствором прекурсора и повторяли такую процедуру до 25 раз в разных экспериментах. В заключение твердое вещество отжигали на воздухе при температуре от 400 до 450°C в течение 12 часов. Все предварительные эксперименты по нанесению покрытия осуществляли с применением сферических частиц

SO₂ с 99,9% чистотой и размером 0,5 микрон. Экспериментальные условия, установленные для SiO₂ субстрата, использовались в экспериментах по нанесению покрытия на Li_{1,16}Ni_{0,17}Mn_{0,5}Co_{0,17}O₂ при варьирующихся отношениях субстрата к прекурсор.

[00049] Альтернативно, массовое отношение прекурсора и субстрата устанавливали равным 2:1, и прекурсор сначала растворяли в 50 мл диэтилового эфира с получением темно-фиолетового раствора или суспензии. Для эксперимента по нанесению первого покрытия из маточного раствора отбирали 2-3 мл раствора и смешивали с субстратом. Такую суспензию перемешивали в течение 10 мин. После этого растворитель выпаривали и помещали твердый раствор в печь, температуру которой устанавливали равной 350°C, на 30 мин. Указанную процедуру можно было повторять от 20 до 25 раз до тех пор, пока весь раствор прекурсора не был использован. Конечный твердый раствор отжигали при температуре от 400°C до 450°C в течение 12 часов.

Анализ

[00050] Количественный фазовый состав образцов исследовали с применением рентгеновской порошковой дифрактометрии (XRPD; камера Huber Guinier G670 с детектором ImagePlate, излучение CuK_{α1}). Подгонку спектров и уточнение методом Ритвельда осуществляли с применением программного обеспечения Jana2006 [44].

[00051] Образцы для просвечивающей электронной микроскопии (ТЕМ) получали путем диспергирования материалов в агазовой ступке под этанолом и осаждения нескольких капель суспензии на медные сетки, покрытые дырчатым слоем углерода. Спектры электронной дифракции (ED), изображения, полученные методом сканирующей просвечивающей электронной микроскопии с использованием высокоуглового кольцевого детектора темного поля (HAADF-STEM), и спектры энергодисперсионного рентгеновского излучения (EDX) получали с помощью электронного микроскопа FEI Osiris, работающего при 200 кВ, с применением системы Super-X EDX.

[00052] Электрохимические измерения проводили в кнопочном элементе питания относительно металлического Li в 1M LiPF₆ в электролите 1:1 этиленкарбонат (EC): диметилкарбонат (DMC). Элементы питания собирали в перчаточной камере, заполненной Ar. К катодному материалу добавляли 12,5% масс. SP углерода и 12,5% масс. поливинилиденфторида (PVDF) для улучшения его проводящих и адгезионных свойств. Элементы питания подвергали воздействию циклов в гальваностатическом режиме в диапазоне потенциала от 2,5 до 4,8 В при скорости C/20.

[00053] Масс-спектры получали с применением ионного источника DART-SVP (IonSense, Согас, Массачусетс, США), соединенного с времяпролетным масс-спектрометром JEOL AccuTOF (JEOL USA, Пибоди, Массачусетс, США) в режиме определения положительных ионов. Спектры регистрировали по всему диапазону массы m/z 50-2000 в режиме один спектр в секунду при температуре газового нагревателя 350°C. Термическое разложение гетерометаллических прекурсоров исследовали на воздухе при давлении окружающей среды. Твердые образцы (примерно 40 мг) помещали в 20 мл высокоглиноземистый тигель Курса (Aldrich) и нагревали со скоростью примерно 35°C/мин в муфельной печи (Lindberg Blue M).

Результаты

[00054] Рентгеновское исследование гетеротриметаллических прекурсоров LiMnCo(thd)₅ и LiMn₂(thd)₅ подтвердило, что они кристаллизуются в centrosymmetric триклинной пространственной группе с очень близкими параметрами элементарных ячеек (фиг. 1). Кристаллическая структура является довольно сложной, содержащей

две кристаллографически независимые молекулы в элементарных ячейках (фиг. 2А, 2В).

[00055] В полученном в режиме определения положительных ионов масс-спектре твердого прекурсора $\text{LiMnCo}(\text{thd})_5$ его гетеротриметаллическая природа однозначно

5 проявляется за счет присутствия двух родоначальных ионов, $[\text{M}+\text{H}]^+$ ($\text{M}=\text{LiMnCoL}_5$;

$\text{L}=\text{thd}$; измерение/расчет = 1037,5812/1037,5877) и $[\text{M}-\text{L}]^+$ (измерение/расчет = 853,4409/853,4414), вместе с их характерными картинами изотопного распределения (фиг. 3).

Важно отметить отсутствие видимых пиков, которые могут быть приписаны

10 соответствующим гетеробиметаллическим аналогам LiMn_2L_5 и LiCo_2L_5 (фиг. 4). Такие результаты наблюдения предоставляют убедительное доказательство, что указанный выше комплекс состоит исключительно из гетеротриметаллических трехядерных молекул $\text{LiMnCo}(\text{thd})_5$.

15 [00056] Прекурсор $\text{LiMn}_{1,5}\text{Co}_{0,5}(\text{thd})_5$ содержит гетеротриметаллические молекулы $\text{LiMnCo}(\text{thd})_5$ и гетеробиметаллические молекулы $\text{LiMn}_2(\text{thd})_5$, совместно

кристаллизованные в соотношении 1:1. Таким образом, в масс-спектре должны наблюдаться пики, относящиеся к обоим соответствующим ионам.

Гетеротриметаллический пик $[\text{ML}]^+$ ($\text{M}=\text{LiMnCoL}_5$; $\text{L}=\text{thd}$; измерение/расчет = 853,4409/853,4413) был четко идентифицирован (фиг. 5), было обнаружено, что картина

20 соответствующего гетеробиметаллического $[\text{LiMn}_2\text{L}_4]^+$ сильно перекрывается с картиной основных продуктов фрагментации $[\text{MnCoL}_4+\text{H}]^+$. Последний ион также встречается в

25 масс-спектре $\text{LiMnCo}(\text{thd})_5$. С другой стороны, экспериментальная картина изотопного распределения иона $[\text{MnCoL}_4+\text{H}]^+$ в спектре не соответствует смоделированной картине, особенно с учетом интенсивностей пиков при $m/z=849$, 850 и 851, которые значительно

выше, чем расчетные значения. После тщательного анализа отдельные интенсивности

30 были успешно выделены как 19% и 81% для $[\text{LiMn}_2\text{L}_4]^+$ и $[\text{MnCoL}_4+\text{H}]^+$ ионов,

соответственно и было получено удовлетворительное соответствие между расчетными и экспериментальными картинами (фиг. 6). Таким образом, исследование с помощью масс-спектрометрии DART подтвердило, что гетерометаллический прекурсор $\text{LiM}_{1,5}\text{Co}_{0,5}(\text{thd})_5$ содержит молекулы как $\text{LiMnCo}(\text{thd})_5$, так и $\text{LiMn}_2(\text{thd})_5$.

35 [00057] Исследование теплового поведения гетерометаллических прекурсоров $\text{LiMnCo}(\text{thd})_5$ и $\text{LiMn}_{1,5}\text{Co}_{0,5}(\text{thd})_5$ выявило, что оба соединения характеризуются спектром беспримесного низкотемпературного разложения, образуя фазово-чистые шпинельные оксиды LiCoMnO_4 и $\text{LiCo}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$, соответственно, при температуре до 400°C (фиг.

40 7). Кристалличность остатков разложения может быть значительно улучшена при повышении температуры отжига до 550°C (фиг. 8-13), при этом параметры элементарной ячейки продуктов термолитиза (таблица 1), рассчитанные на основе аппроксимации по Ле-Бойлу, прекрасно соответствуют литературным данным. Для обоих прекурсоров следы целевых продуктов начинают появляться в XRPD спектрах при температуре примерно 350°C вместе с несколькими неидентифицированными пиками, что указывает на процесс

45 неполного разложения. С другой стороны, появление красного кристаллического LiMnO_3 можно визуальнo наблюдать при температуре выше 550°C и дополнительно

подтвердить с помощью XRPD аппроксимации по Ле-Бойлу, что указывает на последующее разложение шпинельных фаз.

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки (пространственная группа $Fd-3m$) оксидов шпинели, полученных при термическом разложении гетерометаллических прекурсоров $\text{LiMnCo}(\text{thd})_5$ и $\text{LiMn}_{1,5}\text{Co}_{0,5}(\text{thd})_5$

Соединение	Температура	$a, \text{Å}$
LiCoMnO_4	400 °C	8,0572(2)
	550 °C	8,0601(2)
$\text{LiCo}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$	400 °C	8,05679(3)
	550 °C	8,1362(2)

[00058] Согласно XRPD спектру исходный образец $\text{Li}_{1,16}\text{Ni}_{0,17}\text{Mn}_{0,5}\text{Co}_{0,17}\text{O}_2$ состоит из одной фазы. Уточнение методом Ритвельда демонстрирует моноклиническую $C2/m$ структуру с параметрами элементарной ячейки $a=4,9327(9) \text{ Å}$, $b=8,576(2) \text{ Å}$, $c=5,0116(8) \text{ Å}$ и $\beta=109,34(2)^\circ$ (фиг. 14). HAADF-STEM изображения исходных образцов показали, что указанный образец состоит из высокоагрегированных кристаллитов размером от 100 до 200 нм, образующих пористую сеть, и вторичных частиц округлой формы (фиг. 15).

[00059] Низкоконцентрированный раствор прекурсора $\text{LiMn}_{1,5}\text{Co}_{0,5}(\text{thd})_5$ не позволяет получить шпинельное покрытие, образуя отдельные нанокристаллы на поверхности SiO_2 . При применении высококонцентрированного раствора при температуре разложения прекурсора 450°C большая часть шариков SiO_2 покрывается слоем толщиной ~100 нм нанокристаллов шпинели с размером от 10 до 20 нм (фиг. 16b,c). Кольцевая электронная дифракция (фиг. 16a) и уточнение методом Ритвельда на основе данных PXRD (порошковой рентгеновской дифракции) (фиг. 17) подтверждает присутствие шпинельной фазы с параметром элементарной ячейки $a=8,1677(9) \text{ Å}$. EDX анализ демонстрирует атомное отношение $\text{Co}:\text{Mn}$ 0,50(5):1,50(5), соответствующее фазе $\text{LiCo}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$; распределение Mn и Co является однородным (фиг. 16d, фиг. 18). Таким образом, указанный подход был дополнительно реализован для покрытия NMC-образцов с повышенным содержанием Li.

[00060] Высококонцентрированный раствор прекурсора $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}(\text{thd})_5$ при температуре разложения покрытия 450°C позволяет получить на шариках SiO_2 однородный слой толщиной от 30 до 40 нм (фиг. 19). Полученный шпинельный слой $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ характеризуется равномерным распределением как катионов (фиг. 20), так и ширины оболочки.

[00061] Условия нанесения покрытий, кристаллографические данные, фазовые и элементные составы покрытых шпинелью образцов $\text{Li}_{1,16}\text{Ni}_{0,17}\text{Mn}_{0,5}\text{Co}_{0,17}\text{O}_2$ приведены в общем виде ниже в таблице 2.

Таблица 2. Концентрация прекурсора, температура разложения, параметры элементарной ячейки, массовые доли фаз и результаты анализа EDX образцов $\text{Li}_{1,16}\text{Ni}_{0,17}\text{Mn}_{0,5}\text{Co}_{0,17}\text{O}_2$ с покрытием.

Образец	Условия	Фаза	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	β , градусы	Доля, % масс.	Соотноше ние Mn:Co
I	Низкая концентрация – 400°C	NMC с повышенным содержанием Li	4,9324(6)	8,578(1)	5,0078(7)	109,34(2)	87,8(5)	
		Шпинель	8,142(4)	-	-	-	12,2(6)	1,66(4):0,34 (4)
II	Средняя концентрация – 400 °C	NMC с повышенным содержанием Li	4,9334(8)	8,575(1)	5,0070(7)	109,38(2)	77,1(5)	
		Шпинель	8,135(2)	-	-	-	22,9(5)	1,32(7):0,68 (7)
III	Высокая концентрация – 400 °C	NMC с повышенным содержанием Li	4,9270(5)	8,594(1)	5,0006(6)	109,21(1)	75,6(3)	
		Шпинель	8,120(2)	-	-	-	24,4(3)	

[00062] Результаты, полученные при промежуточной температуре разложения прекурсора 400°C (образцы I, II, III). Увеличение концентрации прекурсора приводит к росту содержания шпинельной фазы в образцах от 12% масс. при низкой концентрации прекурсора (образец I) до 23-24% масс. при средних и высоких концентрациях прекурсора (образцы II, III) (фиг. 21, таблица 1). В указанных образцах HAADF-STEM изображения и компонентные карты EDX демонстрируют покрытие NMC ограненных кристаллитов с повышенным содержанием Li нанокристаллами шпинели размером от 5 до 20 нм в (фиг. 22). Аналогичное поверхностное покрытие наблюдалось в образцах II и III, но в указанных образцах, полученных с применением более высоких концентраций прекурсора, шпинель также присутствует в виде отдельной фазы (фиг. 23).

[00063] Гальваностатические циклы исходного NMC-катада с повышенным содержанием Li демонстрируют поведение, типичное для такого класса катодных материалов. Первая зарядка происходит посредством двух отдельных стадий, наклонный участок в диапазоне потенциала от 3,5 до 4,4 В, соответствующий катионному окислительно-восстановительному процессу на Ni^{2+} и Co^{3+} , и длинное плато при ~4,5 В, возникающее в результате анионного окислительно-восстановительного процесса и приводящее к общей емкости 345 мАч/г (фиг. 24а). Разрядная емкость на первом цикле зарядки/разрядки составляет только 240 мАч/г, что указывает на низкую кулоновскую эффективность, составляющую 70%. После первого цикла кривые разрядки превращаются в хорошо известную S-форму.

Дальнейшие циклы демонстрируют значительную потерю емкости, составляющую от 240 мАч/г до 130 мАч/г. Помимо снижения емкости наблюдается очень заметное снижение напряжения при разрядке на протяжении 25 циклов зарядки/разрядки, проявляющееся в виде сглаживания профилей разрядки, что приводит к уменьшению среднего напряжения элемента на ~500 мВ.

[00064] Начальная зарядная емкость образца I, покрытого ~12% масс. шпинелью при 400°C, составляет 315 мАч/г (фиг. 24с). Первая зарядная емкость в основном сохраняется при первой разрядке (290 мАч/г), что обеспечивает кулоновскую эффективность 92%. Дальнейшие гальваностатические циклы показывают гораздо лучшую емкость удерживания, составляющую 71% в течение первых 25 циклов по сравнению с ~50% в исходном материале (фиг. 24с). Кривые разрядки демонстрируют характерное короткое плато при ~2,8 В, которое обычно связывают с обратимым превращением первого порядка кубической шпинели в тетрагональную шпинель [45]. Нормализованные гальваностатические кривые (на которых максимальная емкость в каждом цикле принимается за единицу) использовали для сравнения падения напряжения в исходном NMC-материале с повышенным содержанием Li и образце I с покрытием. Покрытие Mn-Co шпинелью значительно подавляет падение напряжения (фиг. 24b,d). XRPD спектр образца I после 25 циклов зарядки/разрядки демонстрирует присутствие как шпинельной, так и Li-обогащенной NMC фаз, что указывает на устойчивость шпинельного покрытия (фиг. 25).

[00065] Таким образом, как показано в описанных выше экспериментах, защитное шпинельное покрытие $\text{LiCo}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ было нанесено на NMC-катодный материал с повышенным содержанием Li, $\text{Li}_{1,16}\text{Ni}_{0,17}\text{Mn}_{0,5}\text{Co}_{0,17}\text{O}_2$, с использованием подхода, основанного на применении единственного прекурсора. Осаждение из раствора и низкотемпературное разложение молекулярного прекурсора $\text{LiMn}_{1,5}\text{Co}_{0,5}(\text{thd})_5$ позволили нанести покрытие в виде нанокристаллов шпинели на поверхность NMC-кристаллитов с повышенным содержанием Li. Полученная таким образом структура ядро-оболочка, в которой слой высоковольтного шпинельного катодного материала препятствует прямому контакту NMC-поверхности с повышенным содержанием Li с электролитом, демонстрирует улучшенные электрохимические характеристики по сравнению с характеристиками исходного материала без покрытия. Необратимая емкость на первом цикле практически устраняется, что приводит к обеспечению 92% кулоновской эффективности при одновременном сохранении высокой первой разрядной емкости, составляющей 290 мАч/г. NMC-образец с повышенным содержанием Li с покрытием также демонстрировал улучшенное удерживание емкости и напряжения, контролируемое на протяжении 25 гальваностатических циклов зарядки/разрядки.

[00066] Таким образом, приведено достаточно подробное описание настоящего изобретения, однако следует понимать, что возможны различные варианты и модификации, очевидные для специалиста в данной области техники, которые также будут находиться в рамках настоящего изобретения, определяемых прилагаемой формулой изобретения.

Упомянутые источники

1. M.M. Thackeray, S.-H. Kang, C.S. Johnson, J.T. Vaughey, R. Benedek, S.A. Hackney, Li_2MnO_3 -Stabilized LiMO_2 (M = Mn, Ni, Co) Electrodes for Lithium-Ion Batteries. J. Mater. Chem. 2007, 17, 3112-3125.

2. F. Zhou, X. Zhao, A. van Bommel, X. Xia, J. R. Dahn, Comparison of $\text{Li}[\text{Li}_{1/9}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{5/9}]\text{O}_2$, $\text{Li}[\text{Li}_{1/5}\text{Ni}_{1/5}\text{Mn}_{3/5}]\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$, and $\text{LiNi}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ as High Voltage Positive Electrode

Materials. J. Electrochem. Soc. 2011, 158, A187-A191.

3. M. Sathiya, G. Rouse, K. Ramesha, C.P. Laisa, H. Vezin, M.T. Sougrati, M.L. Doublet, D. Foix, D. Gonbeau, W. Walker, A.S. Prakash, M. Ben Hassine, L. Dupont, J.-M. Tarascon, Reversible Anionic Redox Chemistry in High-Capacity Layered-Oxide Electrodes. Nature Mater. 2013, 12, 827-835.

4. H. Koga, L. Croguennec, M. **Ménétrier**, K. Douhil, S. Belin, L. Bourgeois, E. Suard, F. Weill, C. Delmas, Reversible Oxygen Participation to the Redox Processes Revealed for $\text{Li}_{1.20}\text{Mn}_{0.54}\text{Co}_{0.13}\text{Ni}_{0.13}\text{O}_2$. J. Electrochem. Soc. 2013, 160, A786-A792.

5. E. McCalla, A.M. Abakumov, M. **Saubanère**, D. Foix, E.J. Berg, G. Rouse, M.-L. Doublet, D. Gonbeau, P. **Novák**, G. Van Tendeloo, R. Dominko, J.-M. Tarascon, Visualization of O-O peroxo-like dimers in high-capacity layered oxides for Li-ion batteries, Science, 350, 1516-1521 (2015).

6. M. Oishi, C. Yogi, I. Watanabe, T. Ohta, Y. Orikasa, Y. Uchimoto, Z. Ogumi, Direct Observation of Reversible Charge Compensation by Oxygen Ion in Li-Rich Manganese Layered Oxide Positive Electrode Material, $\text{Li}_{1.16}\text{Ni}_{0.15}\text{Co}_{0.19}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_2$ J. Power Sources 2015, 276, 89-94.

7. H. Koga, L. Croguennec, M. **Ménétrier**, P. Mannesiez, F. Weill, C. Delmas, S. Belin, Operando X-Ray Absorption Study of the Redox Processes Involved Upon Cycling of the Li-Rich Layered Oxide $\text{Li}_{1.20}\text{Mn}_{0.54}\text{Co}_{0.13}\text{Ni}_{0.13}\text{O}_2$ in Li Ion Batteries. J. Phys. Chem. C 2014, 118, 5700-5709.

8. G. Assat, A. Iadecola, C. Delacourt, R. **Dedryvère**, J.-M. Tarascon, Decoupling Cationic-Anionic Redox Processes in a Model Li-rich Cathode via Operando X-ray Absorption Spectroscopy, Chem. Mater., 2017, DOI: 10.1021/acs.chemmater.7b03434.

9. Shimoda, K., Minato, T., Nakanishi, K., Komatsu, H., Matsunaga, T., Tanida, H., Arai, H., Ukyo, Y., Uchimoto, Y., Ogumi, Z. Oxidation behaviour of lattice oxygen in Li-rich manganese-based layered oxide studied by hard X-ray photoelectron spectroscopy. J. Mater. Chem. A, 4, 5909-5916(2016).

10. G. Assat, D. Foix, C. Delacourt, A. Iadecola, R. **Dedryvère**, J.-M. Tarascon, Fundamental interplays between bulk anionic and cationic redox that govern kinetics and thermodynamics of Li-rich cathodes, Nature Comm., 2017, неопубл.

11. S. Hy, H. Liu, M. Zhang, D. Qian, B.-J. Hwang, Y.S. Meng, Performance and design considerations for lithium excess layered oxide positive electrode materials for lithium ion batteries, Energy Environ. Sci., 2016, 9, 1931-1954.

12. M. Bettge, Y. Li, K. Gallagher, Y. Zhu, Q. Wu, W. Lu, I. Bloom, D. P. Abraham, Voltage Fade of Layered Oxides: Its Measurement and Impact on Energy Density. J. Electrochem. Soc. 2013, 160, A2046-A2055.

13. K.G. Gallagher, J.R. Croy, M. Balasubramanian, M. Bettge, D.P. Abraham, A.K. Burrell, M.M. Thackeray, Correlating Hysteresis and Voltage Fade in Lithium- and Manganese-Rich Layered Transition-Metal Oxide Electrodes. Electrochem. Commun. 2013, 33, 96-98.

14. J.R. Croy, K.G. Gallagher, M. Balasubramanian, Z. Chen, Y. Ren, D. Kim, S.-H. Kang, D.W. Dees, M.M. Thackeray, Examining Hysteresis in Composite $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ Cathode Structures. J. Phys. Chem. C 2013, 117, 6525-6536.

15. M. Sathiya, A.M. Abakumov, D. Foix, G. Rouse, K. Ramesha, M. **Saubanère**, M.L. Doublet, H. Vezin, C.P. Laisa, A.S. Prakash, D. Gonbeau, G. VanTendeloo, J.-M. Tarascon, Origin

of Voltage Decay in High-Capacity Layered Oxide Electrodes. *Nature Mater.* 2015, 14, 230-238.

16. B. Xu, C.R. Fell, M. Chi, Y.S. Meng, Identifying Surface Structural Changes in Layered Li-Excess Nickel Manganese Oxides in High Voltage Lithium Ion Batteries: A Joint Experimental and Theoretical Study. *Energy Environ. Sci.* 2011, 4, 2223-2233.

17. A. Ito, K. Shoda, Y. Sato, M. Hatano, H. Horie, Y. Ohsawa, Direct Observation of the Partial Formation of a Framework Structure for Li-Rich Layered Cathode Material Li $[\text{Ni}_{0.17}\text{Li}_{0.2}\text{Co}_{0.07}\text{Mn}_{0.56}]\text{O}_2$ Upon the First Charge and Discharge. *J. Power Sources* 2011, 196, 4785-4790.

18. H. Koga, L. Croguennec, M. Ménétrier, P. Mannezziez, F. Weill, C. Delmas, Different Oxygen Redox Participation for Bulk and Surface: A Possible Global Explanation for the Cycling Mechanism of $\text{Li}_{1.20}\text{Mn}_{0.54}\text{Co}_{0.13}\text{Ni}_{0.13}\text{O}_2$. *J. Power Sources* 2013, 236, 250-258.

19. E. Castel, E.J. Berg, M. El Kazzi, P. Novák, C. Villevieille, Differential Electrochemical Mass Spectrometry Study of the Interface of $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ (M = Ni, Co, and Mn) Material as a Positive Electrode in Li-Ion Batteries. *Chem. Mater.* 2014, 26, 5051-5057.

20. A. Boulineau, L. Simonin, J.-F. Colin, C. Bourbon, S. Patoux, First Evidence of Manganese-Nickel Segregation and Densification Upon Cycling in Li-Rich Layered Oxides for Lithium Batteries. *Nano Lett.* 2013, 13, 3857-3863.

21. C. Genevois, H. Koga, L. Croguennec, M. Ménétrier, C. Delmas, F. Weill, Insight into the Atomic Structure of Cycled Lithium-Rich Layered Oxide $\text{Li}_{1.20}\text{Mn}_{0.54}\text{Co}_{0.13}\text{Ni}_{0.13}\text{O}_2$ Using HAADF-STEM and Electron Nanodiffraction. *J. Phys. Chem. C* 2015, 119, 75-83.

22. V. Pimenta, M. Sathiya, D. Batuk, A.M. Abakumov, D. Giaume, S. Cassaignon, D. Larcher, Jean-Marie Tarascon, Synthesis of Li-rich NMC: a comprehensive study, *Chem. Mater.*, 2017, неопубл.

23. Yu, X., Lyu, Y., Gu, L., Wu, H., Bak, S.-M., Zhou, Y., Amine, K., Ehrlich, S.N., Li, H., Nam, K.-W. Yang, X.-Q. Understanding the Rate Capability of High-Energy-Density Li-Rich Layered $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.15}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.55}\text{O}_2$ Cathode Materials. *Adv. Energy Mater.* 4, 1300950 (2014).

24. Konishi, H., Hirano, T., Takamatsu, D., Gunji, A., Feng, X., Furutsuki, S. Origin of hysteresis between charge and discharge processes in lithium-rich layer-structured cathode material for lithium-ion battery. *J. Power Sources* 298, 144-149 (2015).

25. A. Urban, J. Lee, G. Ceder. The Configurational Space of Rocksalt-Type Oxides for High-Capacity Lithium Battery Electrodes. *Adv. Energy Mater.* 2014, 4, 1400478/1-1400478/9.

26. J. Lee, A. Urban, X. Li, D. Su, G. Hautier, G. Ceder, Unlocking the Potential of Cation-Disordered Oxides for Rechargeable Lithium Batteries. *Science* 2014, 343, 519-522.

27. F. Lin, I.M. Markus, D. Nordlund, T.-C. Weng, M.D. Asta, H.L. Xin, M.M. Doeff, Surface reconstruction and chemical evolution of stoichiometric layered cathode materials for lithium-ion batteries, *Nature Comm.*, 5, 3529 (2014).

28. I. Bloom, L. Trahey, A. Abouimrane, I. Belharouak, X. Zhang, Q. Wu, W. Lu, D.P. Abraham, M. Bettge, J.W. Elam, X. Meng, A.K. Burrell, C. Ban, R. Tenent, J. Nanda, N. Dudney, Effect of Interface Modifications on Voltage Fade in $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.5\text{LiNi}_{0.375}\text{Mn}_{0.375}\text{Co}_{0.25}\text{O}_2$ Cathode Materials. *J. Power Sources* 2014, 249, 509-514.

29. L. Jian, S. Xueliang, Elegant Design of Electrode and Electrode/Electrolyte Interface in Lithium-Ion Batteries by Atomic Layer Deposition. *Nanotechnology* 2015, 26, 024001.

30. X. Meng, X.-Q. Yang, X. Sun, Emerging Applications of Atomic Layer Deposition for Lithium-Ion Battery Studies. *Adv. Mater.* 2012, 24, 3589-3615.

31. X. Wang, G. Yushin, Chemical Vapor Deposition and Atomic Layer Deposition for Advanced Lithium Ion Batteries and Supercapacitors. *Energy Environ. Sci.* 2015, 8, 1889-1904.

32. X. Li, J. Liu, M.N. Banis, A. Lushington, R. Li, M. Cai, X. Sun, Atomic Layer Deposition of Solid-State Electrolyte Coated Cathode Materials with Superior High-Voltage Cycling Behavior for Lithium Ion Battery Application. *Energy Environ. Sci.* 2014, 7, 768-778.

33. S.K. Martha, J. Nanda, Y. Kim, R.R. Unocic, S. Pannala, N.J. Dudney, Solid Electrolyte Coated High Voltage Layered-Layered Lithium-Rich Composite Cathode: $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.525}\text{Ni}_{0.175}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$. *J. Mater. Chem. A* 2013, 7, 5587-5595.

34. X. Zhang, S. Sun, Q. Wu, N. Wan, D. Pan, Y. Bai, Improved Electrochemical and Thermal Performances of Layered $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.17}\text{Co}_{0.07}\text{Mn}_{0.56}]\text{O}_2$ Via Li_2ZrO_3 Surface Modification. *J. Power Sources* 2015, 282, 378-384.

35. D. Liu, W. Zhu, J. Trottier, C. Gagnon, F. Barray, A. Guerfi, A. Mauger, H. Groult, C.M. Mien, J. B. Goodenough, K. Zaghib, Spinel materials for high-voltage cathodes in Li-ion batteries. *RSC Adv.* 2014, 4, 154-167.

36. G. Amatucci, J.-M. Tarascon, Optimization of Insertion Compounds Such as LiMn_2O_4 for Li-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* 2002, 149, K31-K46.

37. K. Amine, H. Tukamoto, H. Yasuda, Y. Fujita, Preparation and Electrochemical Investigation of $\text{LiMn}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_4$ (Me: Ni, Fe, and X = 0.5, 1) Cathode Materials for Secondary Lithium Batteries. *J. Power Sources* 1997, 68, 604-608.

38. Q. Zhong, A. Bonakdarpour, M. Zhang, Y. Gao, J.R. Dahn, Synthesis and Electrochemistry of $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$. *J. Electrochem. Soc.* 1997, 144, 205-213.

39. T. Ohzuku, S. Takeda, M. Iwanaga, Solid-State Redox Potentials for $\text{Li}[\text{Me}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}]\text{O}_4$ (Me: 3d-Transition Metal) Having Spinel-Framework Structures: A Series of 5 Volt Materials for Advanced Lithium-Ion Batteries. *J. Power Sources* 1999, 81-82, 90-94.

40. S.-K. Hong, S.-I. Mho, I.-H. Yeo, Y. Kang, D.-W. Kim, Structural and Electrochemical Characteristics of Morphology-Controlled $\text{Li}[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}]\text{O}_4$ Cathodes. *Electrochim. Acta* 2015, 156, 29-37.

41. M. Veith, Molecular Precursors for (Nano) Materials - A One Step Strategy. *Dallon Trans.* 2002, 2405-2412.

42. A. Navulla, L. Huynh, Z. Wei, A.S. Filatov, E.V. Dikarev, Volatile Single-Source Molecular Precursor for the Lithium Ion Battery Cathode. *J. Am. Chem. Soc.* 2012, 134, 5762-5765.

43. H. Kawai, M. Nagata, H. Tukamoto, A.R. West, A novel cathode $\text{Li}_2\text{CoMn}_3\text{O}_8$ for lithium ion batteries operating over 5 volts, *J. Mater. Chem.*, 1998, 8, 837-839.

44. Petricek, V.; Dusek, M.; Palatinus, L. Crystallographic Computing System JANA2006: General features. *Z. Kristallogr.* 2014, 229, 345-352.

45. S.-H. Park, S.-W. Oh, C.-S. Yoon, S.-T. Myung, Y.-K. Sun, $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ Showing Reversible Phase Transition on 3 V Region, *Electrochem. Solid-State Letters*, 8, A163-A167 (2005).

(57) Формула изобретения

1. Защитное шпинельное покрытие для Ni-Mn-Co (NMC) катода с повышенным содержанием Li для литий-ионных аккумуляторов, причем указанная шпинель представляет собой $\text{LiM}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$, где M представляет собой переходный металл.

2. Защитное шпинельное покрытие по п. 1, отличающееся тем, что M выбран из Co, Mn или Ni.

3. Защитное шпинельное покрытие по п. 1 или 2, отличающееся тем, что шпинель выбрана из $\text{LiCo}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ или $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$.

4. Защитное шпинельное покрытие по любому из пп. 1-3, отличающееся тем, что

указанный NMC-катод с повышенным содержанием Li выполнен из слоистого оксидного катодного материала $Li_{1+x}M_{1-x}O_2$, где M представляет собой один или более переходных металлов и $0 < x \leq 1/2$.

5 5. Защитное шпинельное покрытие по п. 4, отличающееся тем, что M выбран из Co, Mn или Ni.

6. Защитное шпинельное покрытие по п. 4, отличающееся тем, что катодный материал представляет собой $Li_{1,16}Ni_{0,17}Mn_{0,5}Co_{0,17}O_2$.

7. Защитное шпинельное покрытие по п. 3, отличающееся тем, что указанная шпинель $LiCo_{0,5}Mn_{1,5}O_4$ является нанокристаллической.

10 8. Защитное шпинельное покрытие по п. 7, отличающееся тем, что размер нанокристаллов составляет примерно от 5 до 20 нм.

9. Защитное шпинельное покрытие по любому из пп. 1-8, отличающееся тем, что толщина указанного покрытия составляет до 100 нм включительно.

15 10. Способ нанесения защитного шпинельного покрытия по любому из пп. 1-9 на субстрат, включающий стадии:

(a) обеспечения единственного молекулярного прекурсора шпинели формулы $LiMn_{2-x}M_x(thd)_5$, где M представляет собой переходный металл, $1/2 \leq x \leq 1$ и thd представляет собой 2,2,6,6-тетра-метил-3,5-гептандионат;

20 (b) растворения прекурсора в апротонном растворителе;

(c) осаждения растворенного прекурсора на поверхность указанного субстрата; и

(d) отжига субстрата со стадии (c) с прекурсором, осажденным на указанном субстрате, на воздухе при температуре примерно от 400 до 600°C с получением защитного шпинельного покрытия на поверхности субстрата.

25 11. Способ по п. 10, отличающийся тем, что M выбран из Co, Mn или Ni.

12. Способ по п. 10, отличающийся тем, что прекурсор представляет собой $LiMn_{1,5}Co_{0,5}(thd)_5$ или $LiMnCo(thd)_5$.

30 13. Способ по любому из пп. 10-12, отличающийся тем, что осаждение на стадии (c) осуществляют путем химического осаждения из паровой среды (CVD) или путем нанесения покрытия из раствора в сочетании с термическим разложением.

14. Способ по любому из пп. 10-13, отличающийся тем, что стадии (c) и (d) выполняют более одного раза.

15. Способ по п. 14, отличающийся тем, что стадии (c) и (d) повторяют до 25 раз.

35 16. Способ по любому из пп. 10-15, отличающийся тем, что отжиг на стадии (d) осуществляют в течение примерно 12 часов.

17. Способ по любому из пп. 10-16, отличающийся тем, что субстрат представляет собой Ni-Mn-Co (NMC) катод с повышенным содержанием Li для литий-ионных аккумуляторов.

40 18. Способ по п. 17, отличающийся тем, что NMC-катод с повышенным содержанием Li выполнен из слоистого оксидного катодного материала $Li_{1+x}M_{1-x}O_2$, где M представляет собой один или более переходных металлов и $0 < x \leq 1/2$.

19. Способ по п. 18, отличающийся тем, что M выбран из Co, Mn или Ni.

20. Способ по п. 18, отличающийся тем, что указанный катодный материал представляет собой $Li_{1,16}Ni_{0,17}Mn_{0,5}Co_{0,17}O_2$.

45 21. Ni-Mn-Co (NMC) катод с повышенным содержанием Li для литий-ионных аккумуляторов, покрытый защитным шпинельным покрытием по любому из пп. 1-9.

22. NMC-катод с покрытием по п. 21, отличающийся тем, что указанный катод

выполнен из катодного материала $\text{Li}_{1,16}\text{Ni}_{0,17}\text{Mn}_{0,5}\text{Co}_{0,17}\text{O}_2$.

23. NMC-катод с покрытием по п. 21 или 22, отличающийся тем, что отношение материала защитного шпинельного покрытия к катодному материалу составляет примерно 10:90.

⁵ 24. NMC-катод с покрытием по п. 23, для которого кулоновская эффективность первого цикла составляет примерно 92%, а разрядная емкость первого цикла составляет примерно 290 мАч/г.

10

15

20

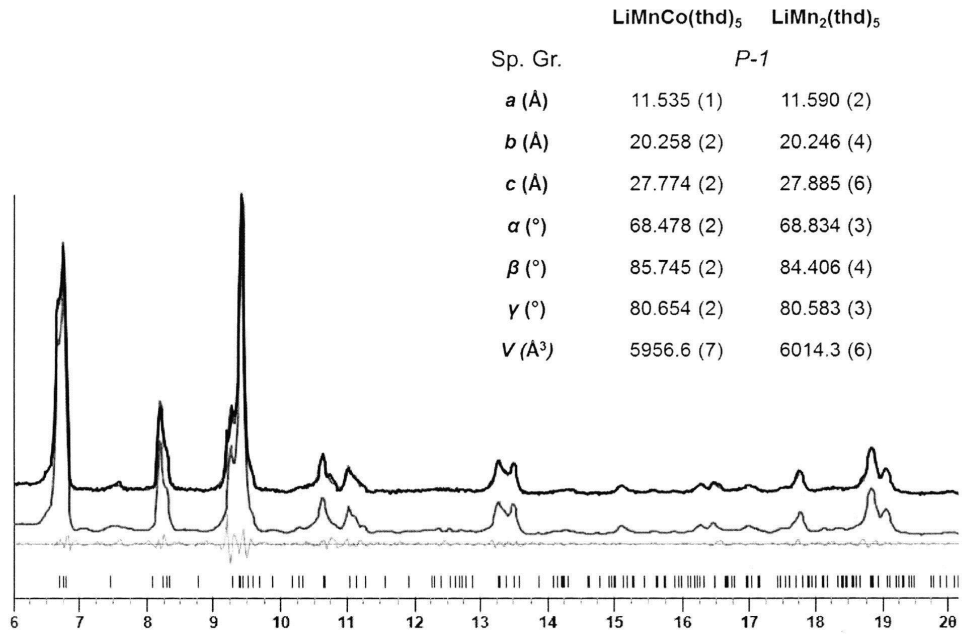
25

30

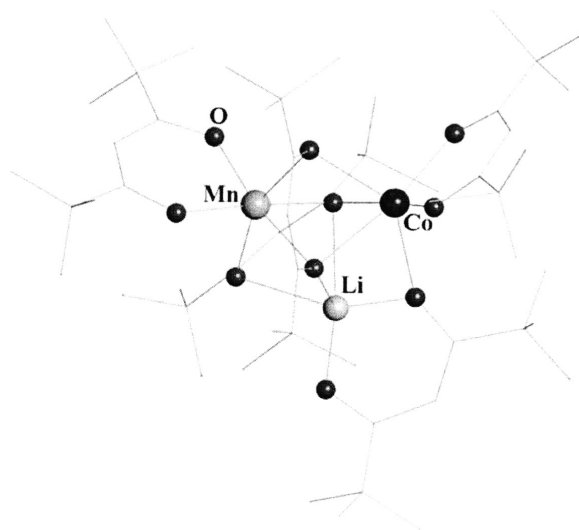
35

40

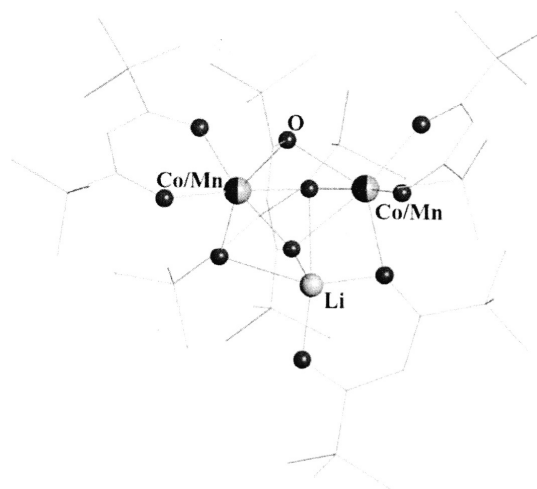
45



Фигура 1

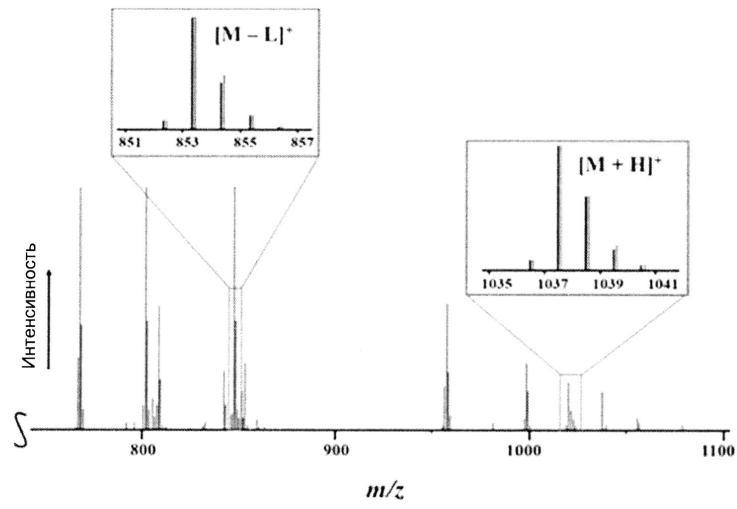


Фигура 2А

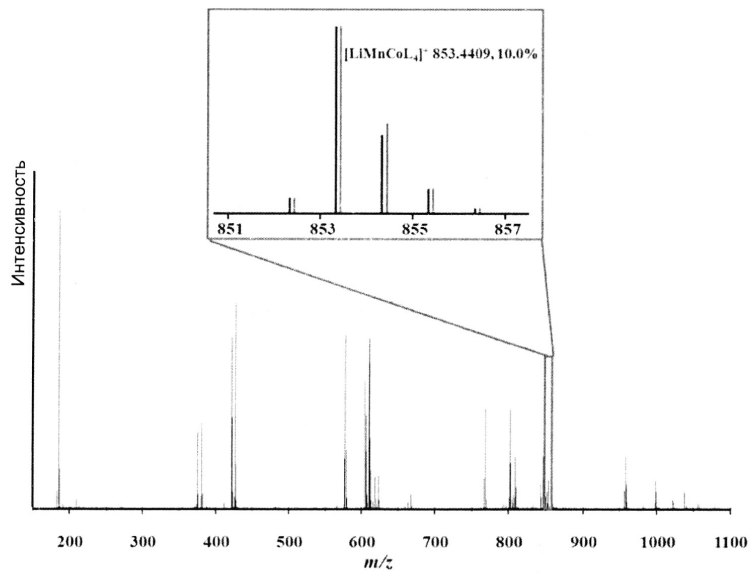


Фигура 2В

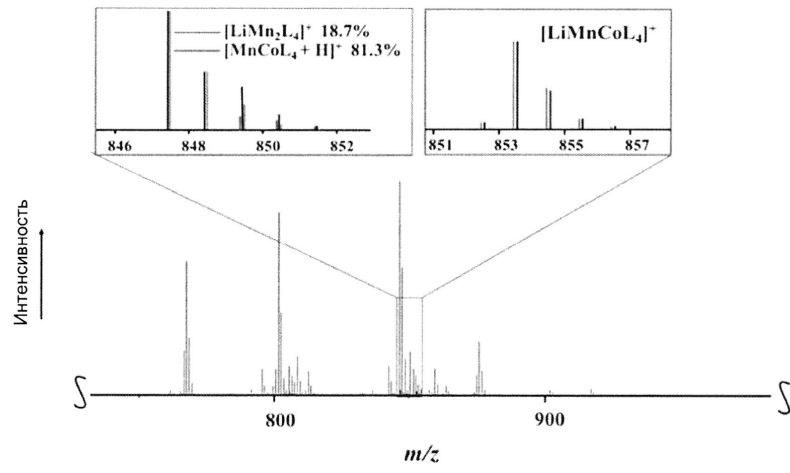
3 / 15



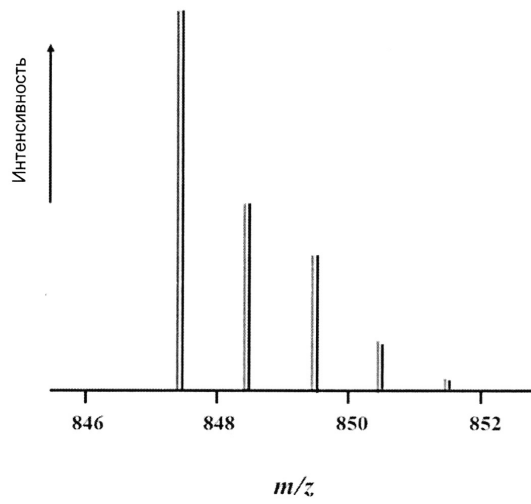
Фигура 3



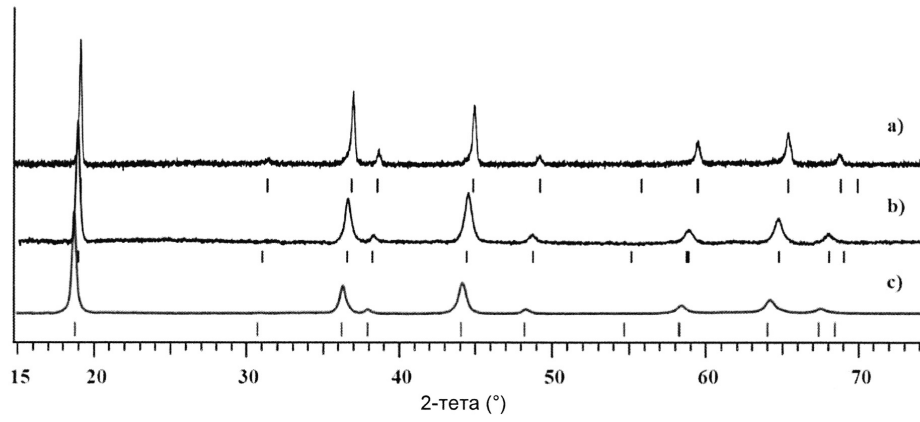
Фигура 4



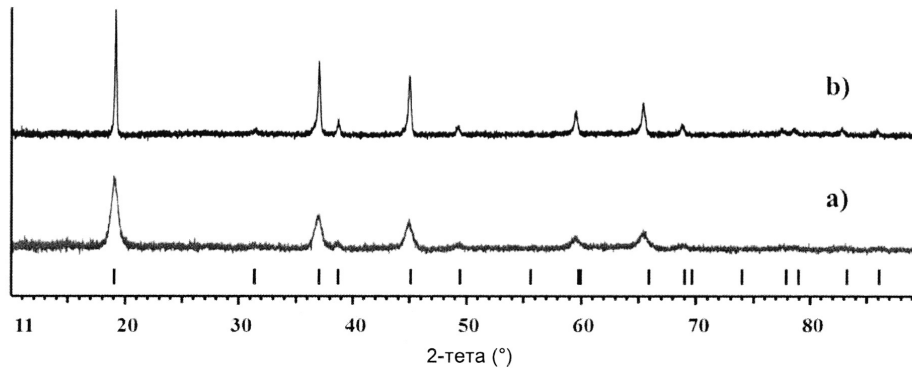
Фигура 5



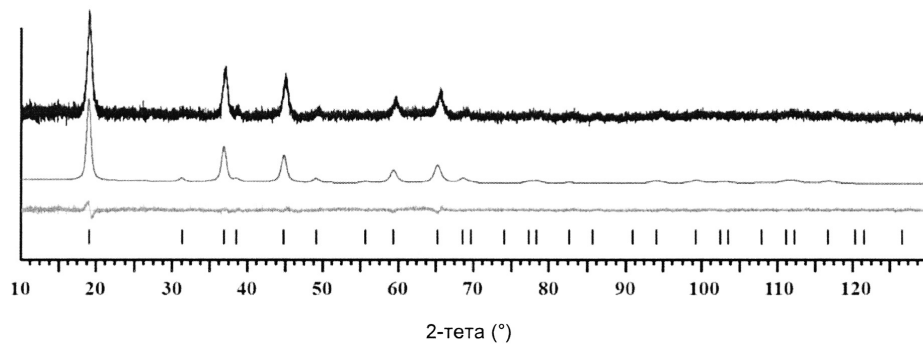
Фигура 6



Фигура 7

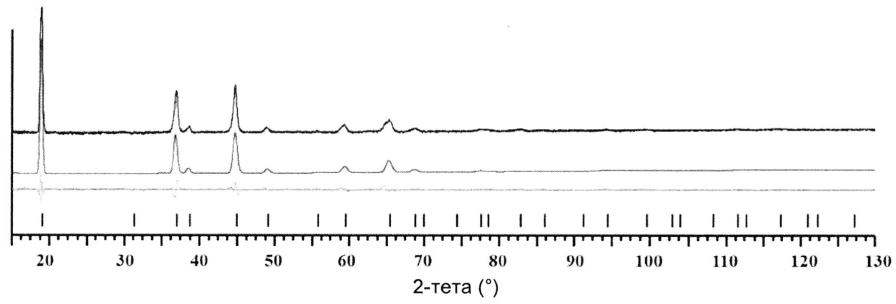


Фигура 8

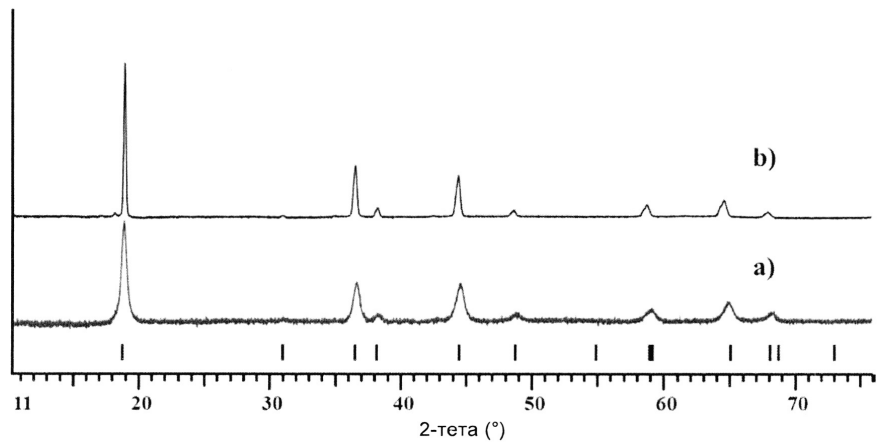


Фигура 9

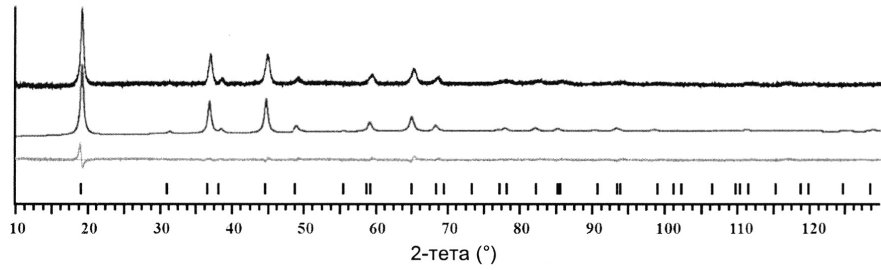
6 / 15



Фигура 10

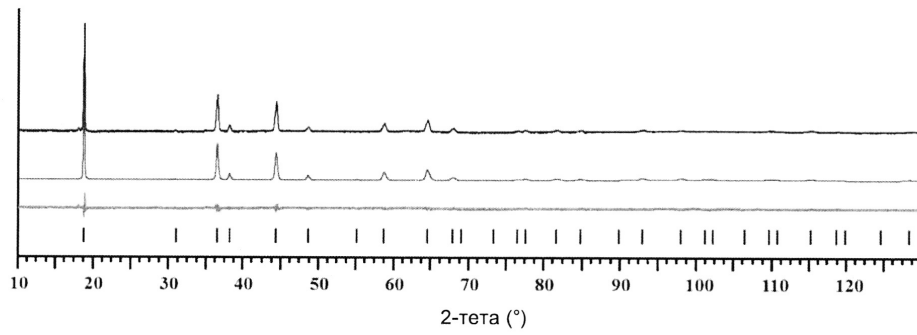


Фигура 11

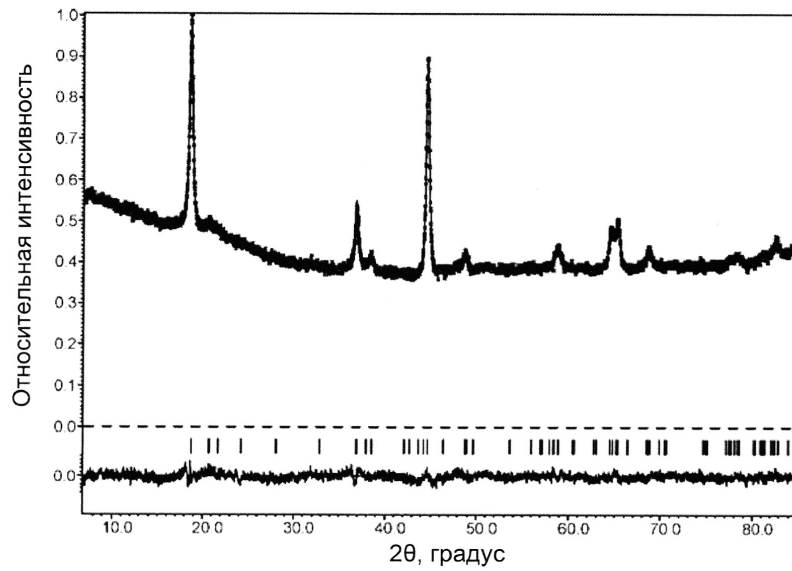


Фигура 12

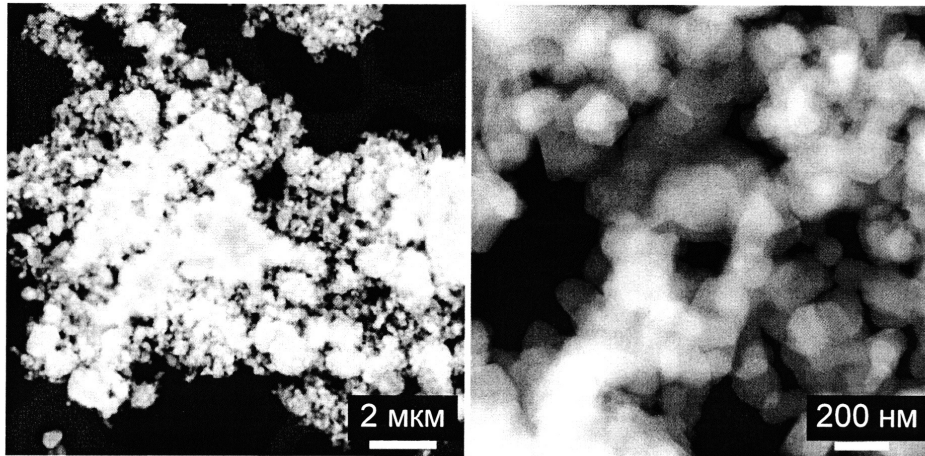
7 / 15



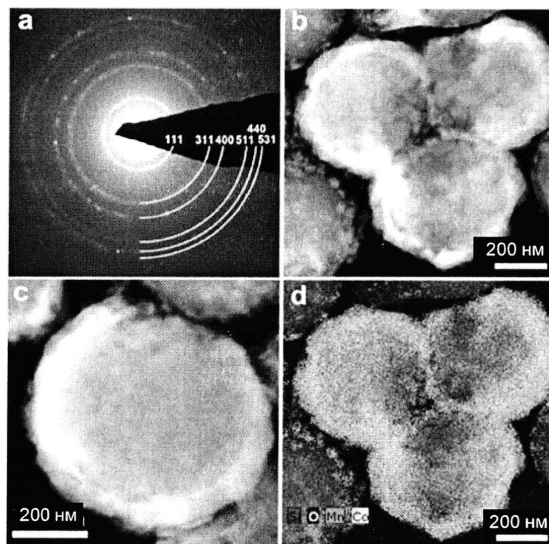
Фигура 13



Фигура 14

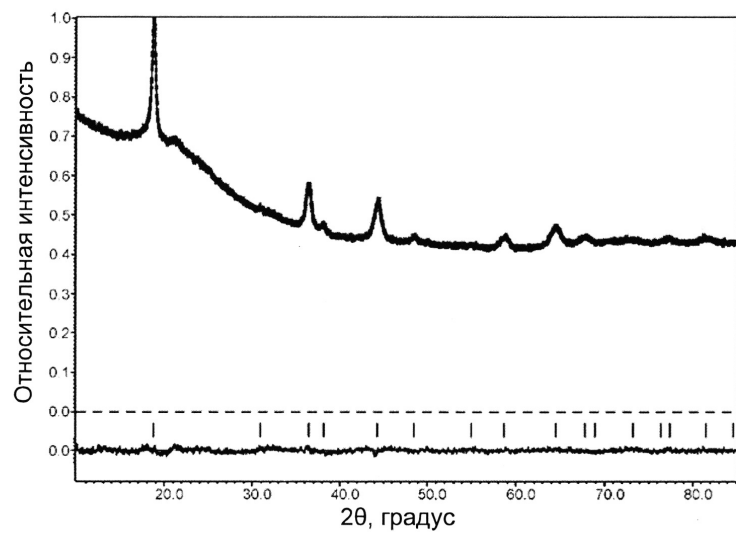


Фигура 15

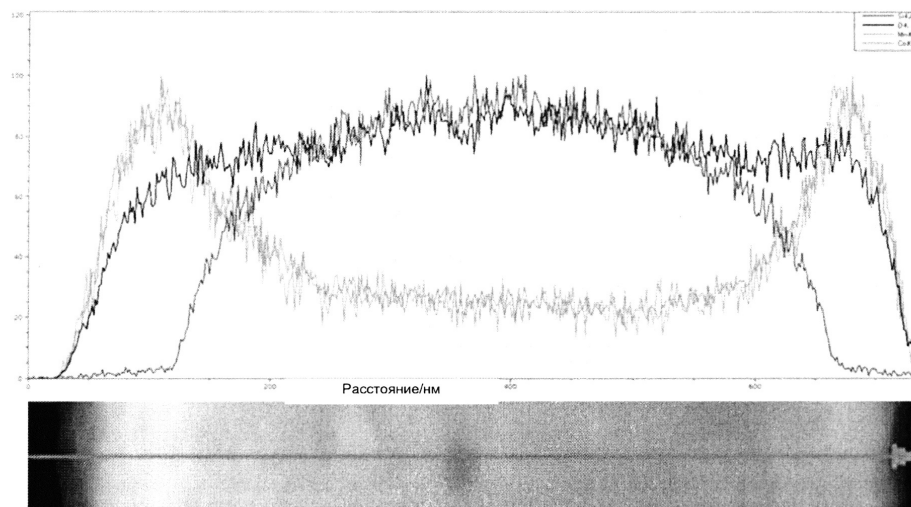


Фигура 16

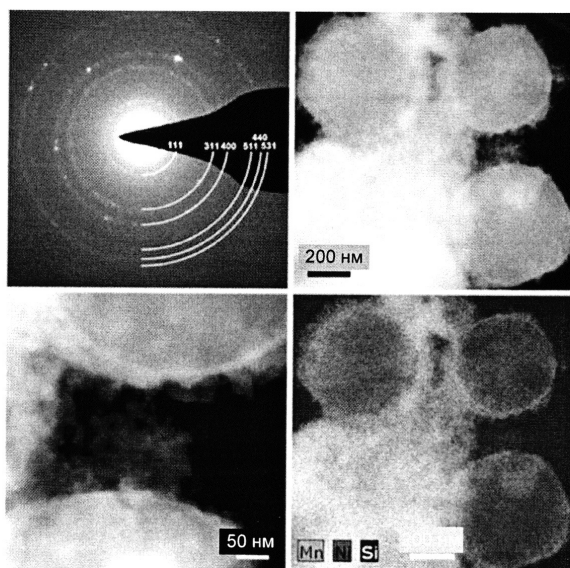
9 / 15



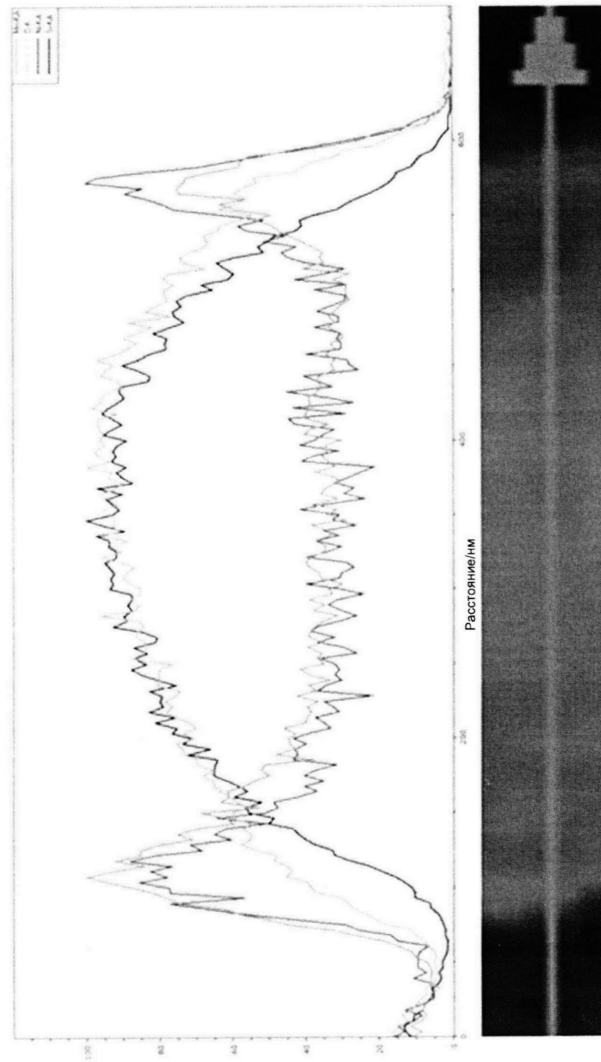
Фигура 17



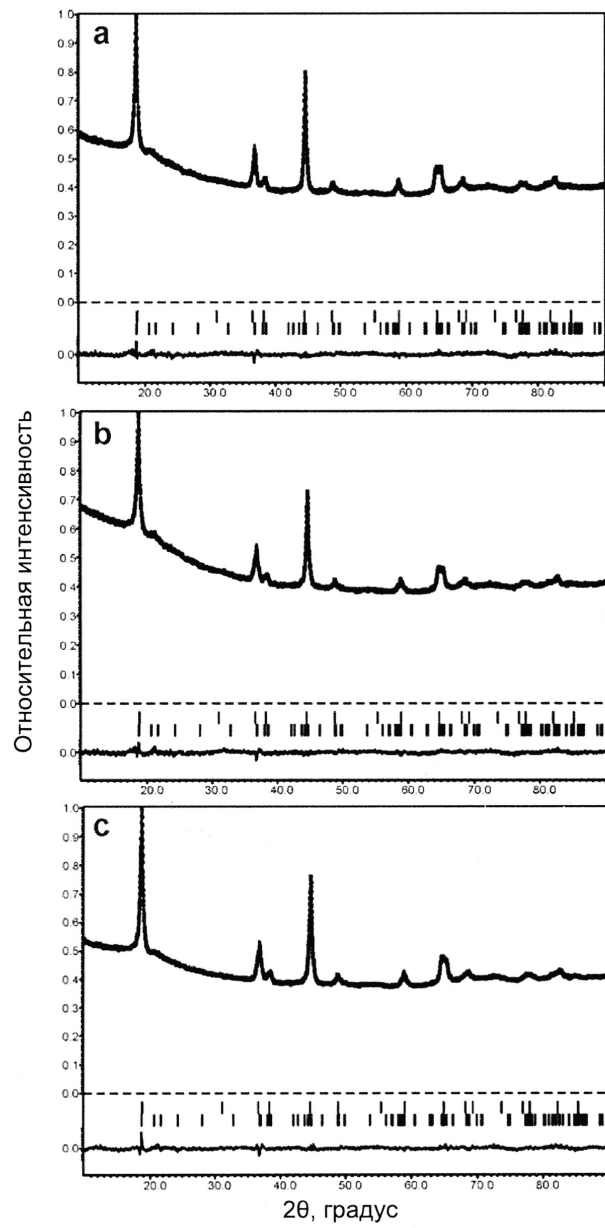
Фигура 18



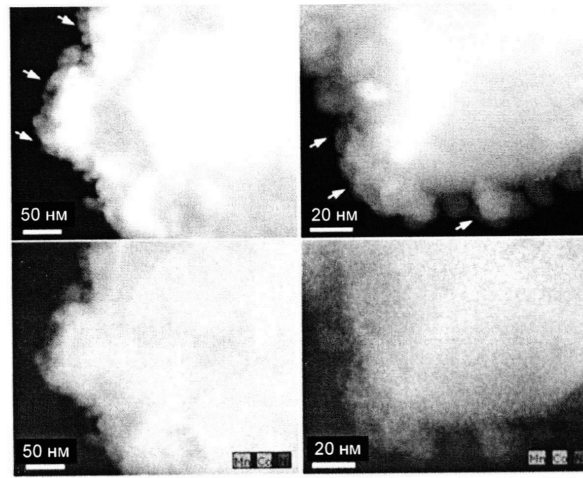
Фигура 19



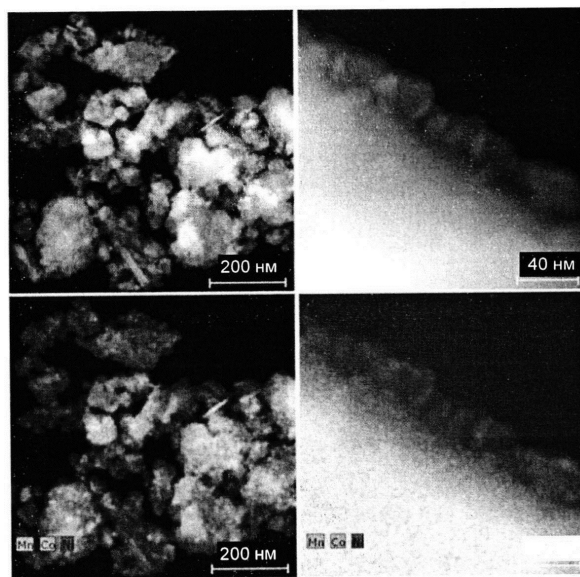
Фигура 20



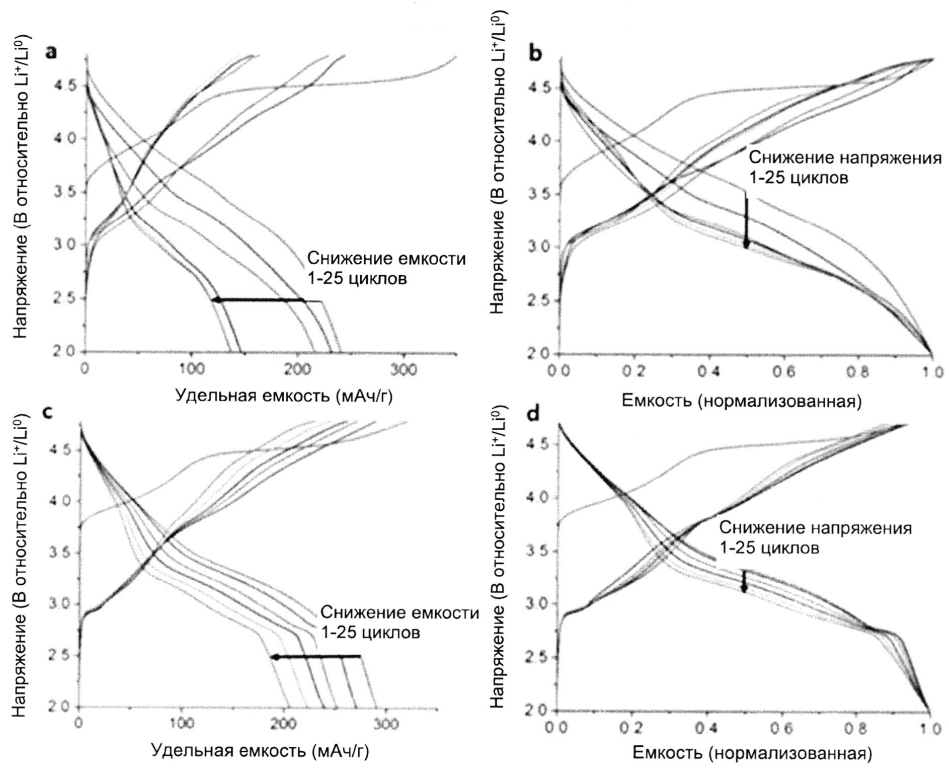
Фигура 21



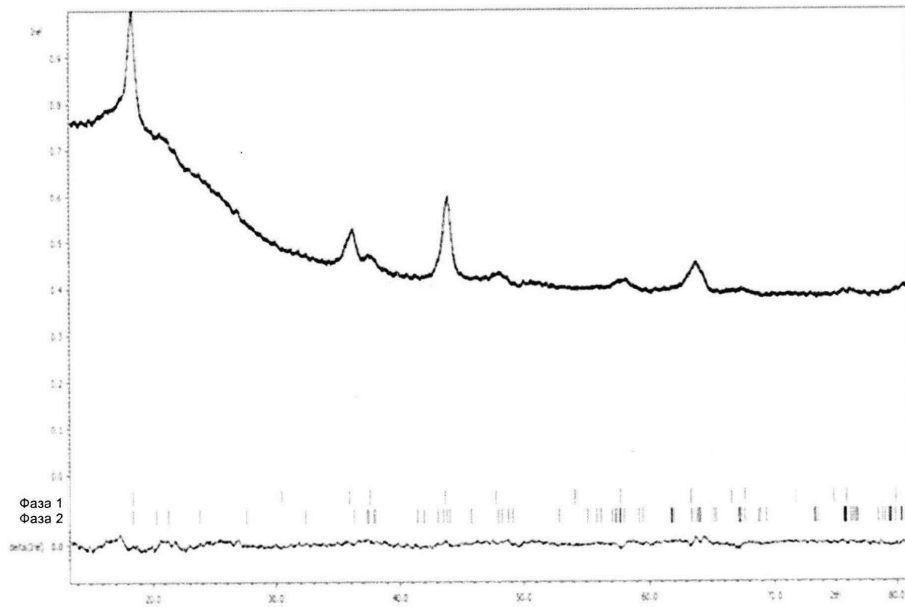
Фигура 22



Фигура 23



Фигура 24



Фигура 25