

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 976 191**

51 Int. Cl.:

C01G 45/12 (2006.01)

C01G 45/02 (2006.01)

H01M 4/505 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.09.2018** **PCT/KR2018/011262**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.04.2019** **WO19066415**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.09.2018** **E 18862376 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.02.2024** **EP 3666733**

54 Título: **Método para producir material activo de electrodo positivo a base de óxido de litio y manganeso**

30 Prioridad:

26.09.2017 KR 20170124428
20.09.2018 KR 20180113045

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
26.07.2024

73 Titular/es:

LG ENERGY SOLUTION, LTD. (100.0%)
Tower 1, 108, Yeoui-daero, Yeongdeungpo-gu
Seoul 07335, KR

72 Inventor/es:

ROH, JONGMIN;
YOON, SEOKHYUN;
LEE, HOSUB y
LYU, BYUNGGOOK

74 Agente/Representante:

BERTRÁN VALLS, Silvia

ES 2 976 191 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Método para producir material activo de electrodo positivo a base de óxido de litio y manganeso

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a un método para preparar un material activo de cátodo a base de óxido de litio y manganeso para dispositivos de almacenamiento, y particularmente, a un método para preparar un material activo de cátodo a base de óxido de litio y manganeso con excelente capacitancia específica, que tiene una gran área de superficie con un pequeño tamaño, sin necesidad de un procedimiento de tratamiento térmico durante mucho tiempo en condiciones de alta temperatura.

Antecedentes

15 Con un gran aumento en la demanda de energía a nivel mundial, la demanda de dispositivos de almacenamiento de energía que tengan una gran capacidad de almacenamiento de energía y un alto rendimiento está en aumento.

En particular, recientemente ha habido una necesidad creciente de dispositivos de almacenamiento de energía que tengan una densidad y producción de energía óptimas. Los supercondensadores están estudiándose como dispositivos de almacenamiento de energía que tienen mayor densidad que los condensadores existentes y mayor rendimiento que las baterías de iones de litio habituales. Los supercondensadores pueden clasificarse simplemente en condensadores eléctricos de doble capa (EDLC) y pseudocondensadores según su mecanismo de almacenamiento de energía. Entre ellos, se sabe que un pseudocondensador que almacena energía a través de la reacción de oxidación/reducción de iones metálicos usando un óxido de metal como material de electrodo tiene una capacitancia específica mucho mejor que un supercondensador a base de carbono. Además, dado que las baterías de iones de litio basadas en electrolitos orgánicos tienen un riesgo de explosión por impacto y calor, están realizándose activamente estudios sobre baterías de iones de litio acuosas que usan un electrolito acuoso.

Para preparar un material de electrodo de alta capacidad y alto rendimiento, es ventajoso reducir el tamaño del óxido de metal usado como material de electrodo para aumentar el área de superficie en la mayor medida posible. El área de superficie debe ser grande para que la superficie de contacto entre el electrolito y el electrodo pueda ampliarse y la reacción de oxidación/reducción pueda producirse sin problemas. Sin embargo, es difícil de aplicar directamente un óxido de metal para pseudocondensadores y baterías, porque el tamaño de las partículas aumenta y el área de superficie disminuye después de procedimientos de tratamiento térmico a alta temperatura, debido a la aglomeración de partículas.

Por tanto, se necesitan estudios sobre un método para sintetizar un material de electrodo que tenga un tamaño pequeño y un área de superficie amplia incluso después de un tratamiento térmico a alta temperatura, con energía y tiempo mínimos y sin un procedimiento de síntesis complicado.

El documento JP-H-10294099 A informa de una celda secundaria de electrolito no acuoso equipada con un electrodo positivo en la que se usa óxido de litio y manganeso como material activo, un electrodo negativo que se compone de metal de litio, aleaciones de litio o de material capaz de dopar/desdopar litio, y con electrolito acuoso.

45 **Descripción detallada de la invención****Problema técnico**

Un objeto de la presente invención es proporcionar un método para preparar un material activo de cátodo a base de óxido de litio y manganeso que tenga un tamaño pequeño y un área de superficie específica grande, y una capacitancia específica excelente, minimizando la energía y el tiempo, sin un procedimiento de tratamiento térmico realizado durante mucho tiempo en condiciones de alta temperatura.

Otro objeto de la presente invención es proporcionar un material activo de cátodo a base de óxido de litio y manganeso preparado mediante el método descrito anteriormente.

Solución técnica

Según una realización de la invención, se proporciona un método para preparar un material activo de cátodo a base de óxido de litio y manganeso, incluyendo dicho método las etapas de: producir nanopartículas de óxido de manganeso usando sales de manganeso; y mezclar las nanopartículas de óxido de manganeso con sales de litio, y someter a tratamiento térmico la mezcla a de 350 °C a 430 °C durante de 1 hora a 3,5 horas, y luego someter a tratamiento térmico a de 650 °C a 750 °C durante de 2,5 horas a 8 horas.

Mientras tanto, según otra realización de la invención, se proporciona un material activo de cátodo a base de óxido de litio y manganeso preparado mediante el método descrito anteriormente.

Efectos ventajosos

Según la presente invención, preparando en primer lugar un óxido de manganeso que tiene una nanoestructura, y luego mezclándolo con sales de litio y avanzando con un tratamiento térmico por etapas en condiciones óptimas, pueden reducirse la energía y el tiempo usados para sintetizar un óxido de litio y manganeso. Además, el tamaño y el área de superficie de un óxido de litio y manganeso sintetizado después del tratamiento térmico pueden mantenerse pequeño y grande, respectivamente, y puede lograrse una capacitancia específica alta.

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 muestra fotografías de SEM tomadas con un aumento de 50000 veces de las nanopartículas de MnO_2 y LiMn_2O_4 preparadas según el ejemplo 1 (izquierda: MnO_2 , derecha: LiMn_2O_4).

La figura 2 es un gráfico de CV determinado mediante voltamperometría cíclica, para el electrodo de cátodo para un pseudocondensador preparado usando el material activo de cátodo que incluye las nanopartículas de LiMn_2O_4 preparadas según el ejemplo 1 (eje x: tensión, eje y: corriente, capacitancia específica: 257,51 F/g).

La figura 3 es un gráfico de CV determinado mediante voltamperometría cíclica, para el electrodo de cátodo para un pseudocondensador preparado usando el material activo de cátodo que incluye las nanopartículas de LiMn_2O_4 preparadas según el ejemplo comparativo 1 (eje x: tensión, eje y: corriente, capacitancia específica: 242,61 F/g).

La figura 4 es un gráfico de CV determinado mediante voltamperometría cíclica, para el electrodo de cátodo para un pseudocondensador preparado usando el material activo de cátodo que incluye las nanopartículas de LiMn_2O_4 preparadas según el ejemplo comparativo 2 (eje x: tensión, eje y: corriente, capacitancia específica: 234,51 F/g).

La figura 5 muestra fotografías de SEM tomadas con un aumento de 50000 veces de las nanopartículas de MnO_2 y LiMn_2O_4 preparadas según el ejemplo comparativo 3 (izquierda: MnO_2 , derecha: LiMn_2O_4).

La figura 6 es un gráfico de CV determinado mediante voltamperometría cíclica, para el electrodo de cátodo para un pseudocondensador preparado usando el material activo de cátodo que incluye las nanopartículas de LiMn_2O_4 preparadas según el ejemplo comparativo 3 (eje x: tensión, eje y: corriente, capacitancia específica: 194,10 F/g).

La figura 7 muestra fotografías de SEM tomadas con un aumento de 50000 veces de las nanopartículas de MnO_2 y LiMn_2O_4 preparadas según el ejemplo comparativo 4 (izquierda: MnO_2 , derecha: LiMn_2O_4).

La figura 8 es un gráfico de CV determinado mediante voltamperometría cíclica, para el electrodo de cátodo para un pseudocondensador preparado usando el material activo de cátodo que incluye las nanopartículas de LiMn_2O_4 preparadas según el ejemplo comparativo 4 (eje x: tensión, eje y: corriente, capacitancia específica: 207,05 F/g).

La figura 9 es un gráfico de CV determinado mediante voltamperometría cíclica, para el electrodo de cátodo para un pseudocondensador preparado usando el material activo de cátodo que incluye las nanopartículas de LiMn_2O_4 preparadas según el ejemplo comparativo 5 (eje x: tensión, eje y: corriente, capacitancia específica: 191,92 F/g).

La figura 10 es un gráfico de CV determinado mediante voltamperometría cíclica, para el electrodo de cátodo para un pseudocondensador preparado usando el material activo de cátodo que incluye las nanopartículas de LiMn_2O_4 preparadas según el ejemplo comparativo 6 (eje x: tensión, eje y: corriente, capacitancia específica: 211,79 F/g).

La figura 11 es la fotografía de SEM tomada con un aumento de 20000 veces de partículas de LiMn_2O_4 disponibles comercialmente según el ejemplo comparativo 9.

La figura 12 es un gráfico de CV determinado mediante voltamperometría cíclica, para el electrodo de cátodo para un pseudocondensador preparado usando el material activo de cátodo que incluye partículas de LiMn_2O_4 disponibles comercialmente según el ejemplo comparativo 9 (eje x: tensión, eje y: corriente, capacitancia específica: 185,51 F/g).

Descripción detallada de las realizaciones

Tal como se usa en el presente documento, los términos “primero”, “segundo”, y similares se usan para explicar diversos elementos de construcción, y se usan sólo para distinguir un elemento de construcción de otros elementos de construcción.

Además, los términos usados en el presente documento son sólo para explicar realizaciones específicas, y no se pretende que limiten la presente invención. Una expresión singular incluye una expresión plural de la misma, a menos que se indique expresamente o resulte obvio a partir del contexto que esto no se pretende. Tal como se usa en el presente documento, se pretende que los términos “comprender”, “equipado”, “tener”, etc. designen la existencia de la característica practicada, número, etapa, elemento de construcción, o combinaciones de los

mismos, y no se pretende que excluyan la posibilidad de existencia o adición de una o más características, números, etapas, elementos constructivos o combinaciones de los mismos.

5 Aunque pueden realizarse diversas modificaciones a la presente invención y la presente invención puede tener diversas formas, a continuación se ilustrarán y explicarán en detalle ejemplos específicos. Sin embargo, debe entenderse que no se pretende que estos limiten la presente invención a una divulgación específica, y que la presente invención incluye todas las modificaciones, equivalentes o reemplazos de la misma sin apartarse del espíritu y alcance técnico de la invención.

10 A continuación en el presente documento, la presente invención se explicará en detalle.

Según una realización de la invención, se proporciona un método para preparar un material activo de cátodo (electrodo positivo) a base de óxido de litio y manganeso, incluyendo dicho método las etapas de: producir nanopartículas de óxido de manganeso usando sales de manganeso; mezclar las nanopartículas de óxido de manganeso con sales de litio; someter a tratamiento térmico la mezcla a de 350 °C a 430 °C durante de 1 hora a 3,5 horas; y luego someter a tratamiento térmico a de 650 °C a 750 °C durante de 2,5 horas a 8 horas.

La presente invención se caracteriza porque un material activo de cátodo a base de óxido de litio y manganeso que puede usarse en los cátodos de baterías de iones de litio y pseudocondensadores, que son dispositivos de almacenamiento de energía que tienen alta densidad y producción de energía, se sintetiza fácilmente mediante un procedimiento simple sin realizar un procedimiento de tratamiento térmico a alta temperatura durante mucho tiempo, sintetizando en primer lugar un óxido de manganeso que tiene una nanoestructura y luego mezclándolo con sales de litio y realizando un tratamiento térmico por etapas en condiciones optimizadas.

25 Anteriormente, un óxido de litio y manganeso se sintetizaba principalmente mezclando directamente sales de manganeso y sales de litio mediante un método en seco o en húmedo, seguido de un tratamiento térmico a alta temperatura, pero el tiempo de tratamiento térmico para aumentar la cristalinidad del óxido de litio y manganeso es demasiado largo, y el tamaño del óxido de litio y manganeso preparado de este modo es tan grande, tal como de unos pocos micrómetros (μm) a decenas de micrómetros (μm), y el área de superficie es pequeña y, por tanto, no es adecuado para un pseudocondensador que debería producir un alto rendimiento instantáneamente. Por tanto, en la presente invención, preparando en primer lugar un óxido de manganeso que tiene una nanoestructura, y luego mezclándolo con sales de litio, y avanzar con un tratamiento térmico por etapas, pueden ahorrarse la energía y el tiempo usados para sintetizar el óxido de litio y manganeso. Además, el tamaño y el área de superficie de un óxido de litio y manganeso sintetizado después del tratamiento térmico pueden mantenerse pequeño y grande, respectivamente.

En primer lugar, en la presente invención, una sal de manganeso como material de partida para producir nanopartículas de óxido de manganeso puede ser una o más seleccionadas del grupo que consiste en: sulfato de manganeso, acetato de manganeso, cloruro de manganeso, nitrato de manganeso, carbonato de manganeso e hidratos o mezclas de los mismos.

Según una realización preferible de la invención, la etapa de producir nanopartículas de óxido de manganeso puede incluir hacer reaccionar la sal de manganeso en presencia de un agente oxidante a aproximadamente 50 °C o más, o de aproximadamente 50 °C a aproximadamente 150 °C, o de aproximadamente 50 °C a aproximadamente 100 °C. La reacción para producir el óxido de manganeso puede realizarse en un estado de disolución acuoso. En el presente documento, el tiempo de reacción puede variar según la temperatura de reacción y las condiciones de presión, y la reacción puede realizarse durante aproximadamente 2 horas o más, o de aproximadamente 2 horas a aproximadamente 72 horas. Además, dado que la etapa de producir nanopartículas de óxido de manganeso no requiere la aplicación de un método de síntesis hidrotérmica a alta temperatura y a alta presión usando un autoclave y similar, la reacción puede realizarse bajo una condición de presión de aproximadamente 10 kg/cm² o menos, de aproximadamente 1 kg/cm² a aproximadamente 10 kg/cm², de aproximadamente 1 kg/cm² a aproximadamente 3 kg/cm², o bajo una condición de presión atmosférica. Particularmente, pueden producirse nanopartículas de óxido de manganeso a través de una reacción en matraz de la sal de manganeso con un agente oxidante a una temperatura de aproximadamente 50 °C a 100 °C o de aproximadamente 60 °C a 90 °C en un estado de disolución acuoso, en lugar de una reacción de síntesis hidrotérmica a alta temperatura. En el presente documento, la reacción en matraz puede realizarse bajo una condición de presión atmosférica (aproximadamente 1 atm). Por ejemplo, la sal de manganeso puede hacerse reaccionar con un agente oxidante en un estado de disolución acuoso, a de aproximadamente 50 °C a 100 °C, o de aproximadamente 60 °C a 90 °C, durante la noche durante de aproximadamente 12 horas a 18 horas, de aproximadamente 12 horas a 36 horas, o de aproximadamente 12 horas a aproximadamente 24 horas.

En el presente documento, se selecciona uno o más agentes oxidantes del grupo que consiste en permanganato de potasio (KMnO₄), persulfato de amonio, peróxido de hidrógeno, cloruro férrico, y pueden usarse hidratos o mezclas de los mismos. Entre ellos, puede usarse permanganato de potasio, ya que la formación de la fase cristalina del óxido de litio y manganeso puede lograrse de manera eficaz, cuando se mezclan nanopartículas de óxido de manganeso y sales de litio para producir el óxido de litio y manganeso.

Las nanopartículas de óxido de manganeso resultantes pueden tener estructuras cristalinas α o γ - MnO_2 y formas de nanovarillas. La longitud promedio en número de las nanopartículas de óxido de manganeso, medida con un SEM (microscopio electrónico de barrido), puede ser de 200 nm a 2000 nm, o de 200 nm a 1000 nm, o de 200 nm a 500 nm. Además, la anchura promedio en número de las nanopartículas de óxido de manganeso puede ser de 20 nm a 100 nm, de 20 nm a 50 nm o de 20 nm a 30 nm.

Habitualmente, las nanopartículas de óxido de manganeso crecen en la forma de nanovarillas, nanoalambres o nanoplanos en un estado de disolución acuoso y, por tanto, nanopartículas de óxido de manganeso sirven como una estructura principal cuando se prepara material activo de cátodo de óxido de litio y manganeso, evitando de ese modo el agrandamiento del óxido de litio y manganeso hasta un tamaño de unos pocos micrómetros. Si se mezclan sales de manganeso con sales de litio y se someten a tratamiento térmico, en lugar de nanopartículas de óxido de manganeso, el óxido de litio y manganeso puede no tener un tamaño y forma específicos, y puede formarse con un tamaño de unos pocos micrómetros. Particularmente, el óxido de litio y manganeso presenta propiedades de carga y descarga mediante desintercalación e intercalación, pero la desintercalación e intercalación de iones de litio se logran únicamente sobre la superficie del óxido de litio y manganeso. Por tanto, haciendo que el óxido de litio y manganeso sea lo más pequeño posible para aumentar el área de superficie específica, puede maximizarse la capacitancia específica.

En la presente invención, se mezclan las nanopartículas de óxido de manganeso así producidas y las sales de litio y se someten a tratamiento térmico por etapas bajo condiciones predeterminadas, preparando así un material activo de cátodo a base de óxido de litio y manganeso.

Las sales de litio pueden ser una o más seleccionadas del grupo que consiste en hidróxido de litio, carbonato de litio, acetato de litio, cloruro de litio, nitrato de litio, e hidratos o mezclas de los mismos.

Las nanopartículas de óxido de manganeso y sales de litio pueden mezclarse a una razón molar de 2,3:0,7 a 1,7:1,3 (Mn:Li) y hacerse reaccionar, y por ejemplo, la razón molar puede ser de 2,1:0,9 a 1,9:1,1, más específicamente de 2,05:0,95 a 1,95:1,05. Entre el óxido de litio y manganeso, con el fin de que LiMn_2O_4 forme una composición estructuralmente estable, pueden mezclarse nanopartículas de óxido de manganeso y sales de litio en el intervalo de razón molar explicado anteriormente y hacerse reaccionar. Si la razón molar de nanopartículas de óxido de manganeso y sales de litio no se encuentra dentro del intervalo anterior, además de la estructura de LiMn_2O_4 , puede producirse óxido de manganeso sin reaccionar y una estructura de Mn_2O_3 .

Después de mezclar nanopartículas de óxido de manganeso y sales de litio tal como se explicó anteriormente, puede realizarse tratamiento térmico primario a de 350 °C a 430 °C durante de 1 hora a 3,5 horas, la temperatura de un horno de sinterización puede aumentarse de manera continua hasta de 650 °C a 750 °C, y luego puede realizarse tratamiento térmico secundario a de 650 °C a 750 °C durante de 2,5 horas a 8 horas, sintetizando así un óxido de litio y manganeso que tiene un tamaño de partícula pequeño y un área de superficie grande, y excelente capacitancia específica.

El tratamiento térmico primario se realiza a una temperatura de 350 °C o más, y luego la mezcla de óxido de manganeso y sales de lito comienza a convertirse en una estructura de LiMn_2O_4 a una temperatura de 350 °C o más. Más específicamente, a una temperatura de menos de 350 °C, tal conversión en la estructura de LiMn_2O_4 puede no producirse. Después de eso, si la temperatura se aumenta hasta 650 °C o más, las simientes cristalinas de LiMn_2O_4 formadas en la mezcla mencionada anteriormente pueden experimentar agrandamiento, y puede convertirse toda la mezcla en LiMn_2O_4 . Sin embargo, a una temperatura de 750 °C o más, aunque las simientes cristalinas de LiMn_2O_4 crecen más rápido, una estructura de Mn_3O_4 comienza a crecer, además del LiMn_2O_4 . Además, si se realiza tratamiento térmico primario a una temperatura alta de más de 430 °C, pueden generarse más simientes cristalinas de LiMn_2O_4 que en el intervalo de temperatura de 350 °C o más y 430 °C o menos. Sin embargo, si una temperatura de 650 °C o más se aplica después a través del segundo tratamiento térmico, finalmente, el tamaño de cristal de LiMn_2O_4 puede volverse más pequeño que en la mezcla sometida a tratamiento térmico primario en el intervalo de temperatura de 350 °C o más y 430 °C o menos y, por tanto, el rendimiento electroquímico puede disminuir en comparación con LiMn_2O_4 con un gran tamaño de cristal. Por ejemplo, cuanto mayor sea el tamaño de un monocristal de LiMn_2O_4 , mayor será la cristalinidad, y cuanto mayor sea la cristalinidad, mejor será el rendimiento electroquímico. Por el contrario, en el caso de un policristal de LiMn_2O_4 que incluye pequeños monocristales agrupados, dado que la resistencia de transferencia de carga entre los límites de los granos entre los cristales es alta, el rendimiento electroquímico no es bueno en comparación con un monocristal.

En el presente documento, el procedimiento de tratamiento térmico primario corresponde a un procedimiento para producir simientes cristalinas de LiMn_2O_4 , y puede realizarse a de 350 °C a 430 °C o de 370 °C a 420 °C durante de 1 hora a 3,5 horas, o a de 380 °C a 415 °C durante de 1,5 horas a 2,5 horas. Particularmente, la temperatura para el procedimiento de tratamiento térmico primario debe realizarse a 350 °C o más para producir previamente simientes cristalinas de LiMn_2O_4 , y debe realizarse a 430 °C o menos para mantener el número de pequeñas simientes cristalinas de LiMn_2O_4 . La temperatura y el tiempo del procedimiento de tratamiento térmico primario mantienen una relación complementaria, y es preferible que en el caso en el que se aplica una temperatura de tratamiento térmico

baja, se aplica un tiempo de tratamiento térmico largo, y en el caso en el que se aplica una temperatura de tratamiento térmico alta, se aplica un tiempo de tratamiento térmico corto. Por ejemplo, en el caso de que la temperatura del procedimiento de tratamiento térmico primario sea de 350 °C a 390 °C, puede aplicarse un tiempo de tratamiento térmico de 2 horas a 3,5 horas. Además, en el caso de que la temperatura del procedimiento de tratamiento térmico primario sea de 390 °C a 430 °C, puede aplicarse un tiempo de tratamiento térmico de 1 hora a 2 horas. Sin embargo, el procedimiento de tratamiento térmico primario debe realizarse durante más de 1 hora para que comience la producción de simientes cristalinas de LiMn_2O_4 , y debe realizarse durante 3,5 horas o menos para mantener el número de pequeñas simientes cristalinas de LiMn_2O_4 .

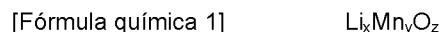
Después de realizar el procedimiento de tratamiento térmico primario, la temperatura de un horno de sinterización puede elevarse hasta una alta temperatura para realizar un procedimiento de tratamiento térmico secundario. El procedimiento de tratamiento térmico secundario corresponde a un procedimiento para hacer crecer las simientes cristalinas de LiMn_2O_4 producidas en el procedimiento de tratamiento térmico primario, y debe realizarse a: de 650 °C a 750 °C, o de 660 °C a 740 °C, durante de 2,5 horas a 8 horas; de 675 °C a 725 °C durante de 3 horas a 6 horas; o de 680 °C a 715 °C durante de 3,5 horas a 5 horas. Particularmente, el procedimiento de tratamiento térmico secundario debe realizarse a 650 °C o más para hacer crecer rápidamente las simientes cristalinas de LiMn_2O_4 , y debe realizarse a 750 °C o menos de manera que los cristales de Mn_3O_4 pueden no producirse además de LiMn_2O_4 . La temperatura y el tiempo del procedimiento de tratamiento térmico secundario mantienen una relación complementaria, y es preferible que en el caso en el que se aplica una temperatura de tratamiento térmico baja, se aplica un tiempo de tratamiento térmico largo, y en el caso en el que se aplica una temperatura de tratamiento térmico alta, se aplica un tiempo de tratamiento térmico corto. Por ejemplo, en el caso de que la temperatura del procedimiento de tratamiento térmico secundario es de 650 °C a 700 °C, el tiempo de tratamiento térmico puede ser de 4 horas a 8 horas. Además, en el caso de que la temperatura del procedimiento de tratamiento térmico secundario es de 700 °C a 750 °C, el tiempo de tratamiento térmico puede ser de 2,5 horas a 4 horas. Sin embargo, el tratamiento térmico secundario debe realizarse durante 2,5 horas o más de manera que todos los cristales de LiMn_2O_4 pueden crecer lo suficientemente, y debe realizarse durante 8 horas o menos de manera que puede mantenerse una forma de nanovarilla de LiMn_2O_4 después de que se hicieran crecer todos los cristales LiMn_2O_4 . Particularmente, si el procedimiento de tratamiento térmico secundario se realiza durante demasiado tiempo, las nanopartículas de LiMn_2O_4 pueden comenzar a aglomerarse, y disminuir el área de superficie.

La etapa de tratamiento térmico puede realizarse bajo una atmósfera que contiene oxígeno o aire. Particularmente, es preferible que el procedimiento de tratamiento térmico se realice bajo una condición que contiene oxígeno, de manera que una mezcla de nanopartículas de óxido de manganeso y sales de litio reacciona adecuadamente para producir de manera eficaz el óxido de litio y manganeso durante el tratamiento térmico, y las nanopartículas de óxido de manganeso pueden no reducirse a MnO con desaparición de las nanoestructuras.

Para un método de preparación específico del material activo de cátodo a base de óxido de litio y manganeso, puede hacerse referencia a los ejemplos descritos a continuación. Sin embargo, un método de preparación de material activo de cátodo a base de óxido de litio y manganeso no está limitado a la descripción de la memoria descriptiva, el método de preparación puede adoptar adicionalmente etapas habitualmente usadas en la técnica, y la(s) etapa(s) del método de preparación puede(n) modificarse mediante etapa(s) habitualmente modificable(s).

Mientras tanto, según otra realización de la invención, se proporciona un material activo de cátodo a base de óxido de litio y manganeso preparado mediante el método explicado anteriormente.

El material activo de cátodo a base de óxido de litio y manganeso puede representarse mediante la siguiente fórmula química 1, y por ejemplo, puede ser LiMn_2O_4 , $\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_{1,95}\text{O}_4$, $\text{Li}_{1,12}\text{Mn}_{1,88}\text{O}_4$, $\text{Li}_{1,24}\text{Mn}_{1,76}\text{O}_4$, y similares.



En la fórmula química 1,

x es un número real en un intervalo de 0,7 a 1,3, o de 0,85 a 1,15,

y es un número real en un intervalo de 1,7 a 2,3, o de 1,85 a 2,15, y

z puede determinarse según los números de oxidación de x e y, y por ejemplo, es un número entero de 1 a 4, preferiblemente 4.

Particularmente, tal como se explicó anteriormente, sintetizando nanopartículas de óxido de manganeso y luego mezclándolas con sales de litio y realizando procedimientos de tratamiento térmico por etapas en condiciones optimizadas, el material activo de cátodo a base de óxido de litio y manganeso según la presente invención tiene estructuras de nanopartículas y varillas que tienen un área de superficie específica relativamente grande, en lugar de una estructura amorfa de unos pocos micrómetros que tiene un área de superficie específica pequeña, obtenida previamente mezclando sales de manganeso y sales de litio y realizando luego un procedimiento de tratamiento térmico. Más específicamente, tales características estructurales pueden maximizar la intercalación y

desintercalación de iones de litio debido a un pequeño tamaño de nanómetros y un área de superficie grande.

Por ejemplo, el material activo de cátodo a base de óxido de litio y manganeso puede tener un área de superficie medida mediante BET, de 5 m²/g a 30 m²/g, preferiblemente de 15 m²/g o más o de 15 m²/g a 30 m²/g.

El material activo de cátodo a base de óxido de litio y manganeso puede tener formas de nanopartículas y varillas, y la longitud promedio en número medida mediante un SEM (microscopio electrónico de barrido) puede ser de 100 nm a 500 nm, preferiblemente de 100 nm a 300 nm, y más preferiblemente de 100 a 200 nm. La anchura promedio en número puede ser de 20 nm a 200 nm, preferiblemente de 20 nm a 100 nm, y más preferiblemente de 20 nm a 50 nm. Particularmente, dado que la intercalación y desintercalación de litio se producen sobre la superficie, y luego los iones de litio se difunden en el interior, ya que la anchura promedio en número en lugar de la longitud promedio en número es más pequeña, iones de litio pueden difundirse más fácilmente dentro del óxido de litio y manganeso y la capacitancia específica puede ser mayor.

Para medir las propiedades eléctricas del material activo de cátodo a base de óxido de litio y manganeso según una realización de la presente invención, puede recubrirse un electrodo de carbón con una disolución en la que se mezclan un material activo de cátodo, negro de acetileno como material conductor para transferir una corriente y poli(fluoruro de vinilideno) como aglutinante para fijar partículas en una razón en peso de 7:2:1 en NMP (N-metil-2-pirrolidona), y se seca, y luego puede medirse la capacitancia específica mediante voltamperometría cíclica. En este caso, la capacitancia específica de una tinta de prueba que usa un material activo de cátodo a base de óxido de litio y manganeso, medida mediante voltamperometría cíclica, puede ser de 243 F/g o más, o de 243 F/g a 300 F/g, preferiblemente de 245 F/g o más, o de 245 F/g a 300 F/g en un electrolito de sulfato de litio 1 M (Li₂SO₄). En particular, cuando se calcula basándose únicamente en material activo, puede ser de 286 F/g o más, o de 286 F/g a 429 F/g.

En la presente invención, dado que pueden ajustarse detalles distintos a los descritos anteriormente según sea necesario, no están específicamente limitados.

A continuación en el presente documento, se presentan ejemplos preferibles para entender mejor la presente invención.

Ejemplos

Ejemplo 1

1-1. Síntesis de MnO₂

Se prepararon partículas de MnO₂ en forma de nanovarillas a través de una reacción en matraz tal como sigue.

En primer lugar, se mezclaron 10 mmol de MnSO₄·H₂O y 10 mmol de KMnO₄ con 100 ml de agua para preparar una disolución acuosa, y luego se agitó la disolución a temperatura ambiente y presión atmosférica durante aproximadamente 30 minutos. Después de eso, mientras se agitaba la disolución acuosa mixta a presión atmosférica y una temperatura de aproximadamente 80 °C durante la noche (durante de aproximadamente 12 horas a 18 horas), se realizó una reacción térmica para producir nanopartículas de MnO₂ en forma de nanovarillas que tienen una anchura promedio en número de aproximadamente 30 nm y una longitud promedio en número de aproximadamente 500 nm.

1-2. Síntesis de LiMn₂O₄

Se mezclaron las nanopartículas de MnO₂ sintetizadas en la etapa 1-1 y LiOH·H₂O con etanol a una razón molar de 2:1, y luego se evaporó el etanol para obtener un polvo mixto de MnO₂-LiOH·H₂O homogéneo. El polvo mixto de MnO₂-LiOH·H₂O obtenido se sometió a tratamiento térmico bajo una atmósfera de aire a aproximadamente 400 °C durante aproximadamente 2 horas, y luego se elevó la temperatura hasta aproximadamente 700 °C, y se realizó tratamiento térmico adicional durante aproximadamente 4 horas para obtener nanopartículas de LiMn₂O₄ que mantienen formas de nanovarillas con una anchura promedio en número de aproximadamente 50 nm y una longitud promedio en número de aproximadamente 300 nm.

Para las nanopartículas de MnO₂ producidas en la etapa 1-1 y las nanopartículas de LiMn₂O₄ producidas en la etapa 1-2, se tomaron fotografías con un SEM (microscopio electrónico de barrido) y se muestran en la figura 1 (izquierda: nanopartículas de MnO₂, derecha: nanopartículas de LiMn₂O₄). Particularmente, puede confirmarse que como MnO₂ se convierte en LiMn₂O₄, aunque las nanovarillas se vuelven más cortas y más gruesas, la nanoestructura se mantiene.

Además, se mezclaron las nanopartículas de LiMn₂O₄ producidas con negro de acetileno como material conductor para transferir una corriente y poli(fluoruro de vinilideno) como aglutinante para fijar partículas a una razón en peso de 7:2:1 en NMP (N-metil-2-pirrolidona), y se recubrió un electrodo de carbono con la disolución y se secó para

preparar un electrodo de cátodo para un pseudocondensador. Para el electrodo de cátodo para un pseudocondensador preparado usando nanopartículas de LiMn_2O_4 , se determinó un gráfico de CV mediante voltamperometría cíclica (CV) y se muestra en la figura 2. En el presente documento, la capacitancia específica medida mediante voltamperometría cíclica fue tan alta como 257,51 F/g.

Ejemplo 2

Se prepararon nanopartículas de LiMn_2O_4 en forma de nanovarillas algo romas que tienen una anchura promedio en número de aproximadamente 50 nm y una longitud promedio en número de aproximadamente 400 nm mediante el mismo método que el ejemplo 1, excepto que $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ se modificó a acetato de manganeso para preparar nanopartículas de MnO_2 en la etapa 1-1 del ejemplo 1.

Para un electrodo de cátodo para un pseudocondensador preparado usando un material activo de cátodo a base de óxido de litio y manganeso que incluye las nanopartículas de LiMn_2O_4 producidas, se confirmó que la capacitancia específica medida mediante voltamperometría cíclica era de 253,45 F/g.

Ejemplo 3

Se prepararon nanopartículas de LiMn_2O_4 en forma de nanovarillas que tienen una anchura promedio en número de aproximadamente 30 nm y una longitud promedio en número de aproximadamente 500 nm mediante el mismo método que el ejemplo 1, excepto que KMnO_4 se modificó a persulfato de amonio para preparar nanopartículas de MnO_2 en la etapa 1-1 del ejemplo 1.

Para un electrodo de cátodo para un pseudocondensador preparado usando un material activo de cátodo a base de óxido de litio y manganeso que incluye las nanopartículas de LiMn_2O_4 producidas, se confirmó que la capacitancia específica medida mediante voltamperometría cíclica era de 245,76 F/g.

Ejemplo 4

Se prepararon nanopartículas de LiMn_2O_4 que mantienen una forma de nanovarilla con una anchura promedio en número de aproximadamente 30 nm y una longitud promedio en número de aproximadamente 500 nm mediante el mismo método que el ejemplo 1, excepto que la temperatura de síntesis se modificó a 100 °C para preparar nanopartículas de MnO_2 en la etapa 1-1 del ejemplo 1.

Para un electrodo de cátodo para un pseudocondensador preparado usando un material activo de cátodo a base de óxido de litio y manganeso que incluye las nanopartículas de LiMn_2O_4 producidas, se confirmó que la capacitancia específica medida mediante voltamperometría cíclica era de 247,92 F/g.

Ejemplo 5

Se prepararon nanopartículas de LiMn_2O_4 que mantienen una forma de nanovarilla con una anchura promedio en número de aproximadamente 30 nm y una longitud promedio en número de aproximadamente 500 nm mediante el mismo método que el ejemplo 1, excepto que el tiempo de síntesis se modificó a 36 horas para preparar nanopartículas de MnO_2 en la etapa 1-1 del ejemplo 1.

Para un electrodo de cátodo para un pseudocondensador preparado usando un material activo de cátodo a base de óxido de litio y manganeso que incluye las nanopartículas de LiMn_2O_4 producidas, se confirmó que la capacitancia específica medida mediante voltamperometría cíclica era de 248,24 F/g.

Ejemplo 6

Se prepararon nanopartículas de LiMn_2O_4 que mantienen una forma de nanovarilla con una anchura promedio en número de aproximadamente 50 nm y una longitud promedio en número de aproximadamente 300 nm mediante el mismo método que el ejemplo 1, excepto que se mezclaron nanopartículas de MnO_2 y $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ a una razón molar de 2,1:1,9, y luego se realizó un procedimiento de tratamiento térmico en la etapa 1-2 del ejemplo 1.

Para un electrodo de cátodo para un pseudocondensador preparado usando un material activo de cátodo a base de óxido de litio y manganeso que incluye las nanopartículas de LiMn_2O_4 producidas, se confirmó que la capacitancia específica medida mediante voltamperometría cíclica era de 256,72 F/g.

Ejemplo 7

Se prepararon nanopartículas de LiMn_2O_4 que mantienen una forma de nanovarilla con una anchura promedio en número de aproximadamente 60 nm y una longitud promedio en número de aproximadamente 300 nm mediante el mismo método que el ejemplo 1, excepto que se sometió a tratamiento térmico un polvo mixto de MnO_2 - $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ bajo una atmósfera de aire a aproximadamente 430 °C durante 2 horas, y luego se elevó la temperatura hasta

aproximadamente 750 °C y se realizó tratamiento térmico adicional durante aproximadamente 4 horas en la etapa 1-2 del ejemplo 1.

- 5 Para un electrodo de cátodo para un pseudocondensador preparado usando un material activo de cátodo a base de óxido de litio y manganeso que incluye las nanopartículas de LiMn_2O_4 producidas, se confirmó que la capacitancia específica medida mediante voltamperometría cíclica era de 256,12 F/g.

Ejemplo 8

- 10 Se prepararon nanopartículas de LiMn_2O_4 que mantienen una forma de nanovarilla con una anchura promedio en número de aproximadamente 40 nm y una longitud promedio en número de aproximadamente 400 nm mediante el mismo método que el ejemplo 1, excepto que se sometió a tratamiento térmico un polvo mixto de $\text{MnO}_2\text{-LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ bajo una atmósfera de aire a aproximadamente 400 °C durante 1 hora, y luego se elevó la temperatura hasta aproximadamente 700 °C y se realizó tratamiento térmico adicional durante aproximadamente 2,5 horas en la etapa 1-2 del ejemplo 1.

- 15 Para un electrodo de cátodo para un pseudocondensador preparado usando un material activo de cátodo a base de óxido de litio y manganeso que incluye las nanopartículas de LiMn_2O_4 producidas, se confirmó que la capacitancia específica medida mediante voltamperometría cíclica era de 251,35 F/g.

Ejemplo 9

- 20 Se prepararon nanopartículas de LiMn_2O_4 que mantienen una forma de nanovarilla con una anchura promedio en número de aproximadamente 50 nm y una longitud promedio en número de aproximadamente 300 nm mediante el mismo método que el ejemplo 1, excepto que se sometió a tratamiento térmico un polvo mixto de $\text{MnO}_2\text{-LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ bajo una atmósfera de aire a aproximadamente 350 °C durante aproximadamente 3,5 horas, y luego se elevó la temperatura hasta aproximadamente 700 °C y se realizó tratamiento térmico adicional durante aproximadamente 4 horas en la etapa 1-2 del ejemplo 1.

- 25 Para un electrodo de cátodo para un pseudocondensador preparado usando un material activo de cátodo a base de óxido de litio y manganeso que incluye las nanopartículas de LiMn_2O_4 producidas, se confirmó que la capacitancia específica medida mediante voltamperometría cíclica era de 253,35 F/g.

Ejemplo 10

- 30 Se prepararon nanopartículas de LiMn_2O_4 que mantienen una forma de nanovarilla con una anchura promedio en número de aproximadamente 40 nm y una longitud promedio en número de aproximadamente 500 nm mediante el mismo método que el ejemplo 1, excepto que se sometió a tratamiento térmico un polvo mixto de $\text{MnO}_2\text{-LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ bajo una atmósfera de aire a aproximadamente 400 °C durante aproximadamente 2 horas, y luego se elevó la temperatura hasta aproximadamente 650 °C y se realizó tratamiento térmico adicional durante aproximadamente 8 horas en la etapa 1-2 del ejemplo 1.

- 35 Para un electrodo de cátodo para un pseudocondensador preparado usando un material activo de cátodo a base de óxido de litio y manganeso que incluye las nanopartículas de LiMn_2O_4 producidas, se confirmó que la capacitancia específica medida mediante voltamperometría cíclica era de 251,07 F/g.

Ejemplo comparativo 1

- 40 Se prepararon nanopartículas de LiMn_2O_4 en forma de nanovarillas con una anchura promedio en número de aproximadamente 30 nm y una longitud promedio en número de aproximadamente 500 nm mediante el mismo método que el ejemplo 1, excepto que se sometió a tratamiento térmico un polvo mixto de $\text{MnO}_2\text{-LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ bajo una atmósfera de aire a aproximadamente 400 °C durante aproximadamente 2 horas, y luego se elevó la temperatura hasta aproximadamente 700 °C y se realizó tratamiento térmico adicional durante un tiempo reducido de aproximadamente 2 horas en la etapa 1-2 del ejemplo 1.

- 45 Para un electrodo de cátodo para un pseudocondensador preparado usando un material activo de cátodo a base de óxido de litio y manganeso que incluye las nanopartículas de LiMn_2O_4 producidas, se determinó un gráfico de CV mediante voltamperometría cíclica (CV) y se muestra en la figura 3. En el presente documento, se confirmó que la capacitancia específica medida mediante voltamperometría cíclica era de 242,61 F/g. Particularmente, puede observarse que en el caso del ejemplo comparativo 1, dado que la cristalinidad de nanopartículas de LiMn_2O_4 no es buena, la capacitancia específica está notablemente reducida, en comparación con el ejemplo 1 usando los mismos reactantes $\text{MnSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ y KMnO_4 .

Ejemplo comparativo 2

- 60 Se prepararon nanopartículas de LiMn_2O_4 en forma de nanovarillas con una anchura promedio en número de

aproximadamente 30 nm y una longitud promedio en número de aproximadamente 500 nm mediante el mismo método que el ejemplo 1, excepto que se sometió a tratamiento térmico un polvo mixto de $\text{MnO}_2\cdot\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ bajo una atmósfera de aire a aproximadamente 400 °C durante un tiempo prolongado de aproximadamente 4 horas, y luego se elevó la temperatura hasta aproximadamente 700 °C y se realizó tratamiento térmico adicional durante aproximadamente 4 horas en la etapa 1-2 del ejemplo 1.

Para un electrodo de cátodo para un pseudocondensador preparado usando un material activo de cátodo a base de óxido de litio y manganeso que incluye las nanopartículas de LiMn_2O_4 producidas, se determinó un gráfico de CV mediante voltamperometría cíclica (CV) y se muestra en la figura 4. En el presente documento, se confirmó que la capacitancia específica medida mediante voltamperometría cíclica era de 234,51 F/g. Particularmente, puede observarse que en el caso del ejemplo comparativo 2, aunque el tiempo de tratamiento térmico a 400 °C se prolongó a 4 horas, por el contrario, la capacitancia específica estaba notablemente reducida, en comparación con el ejemplo 1 usando los mismos reactivos $\text{MnSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ y KMnO_4 .

Ejemplo comparativo 3

Se prepararon nanopartículas de LiMn_2O_4 en forma de nanovarillas con una anchura promedio en número de aproximadamente 30 nm y una longitud promedio en número de aproximadamente 500 nm mediante el mismo método que el ejemplo 1, excepto que se sometió a tratamiento térmico de manera directa un polvo mixto de $\text{MnO}_2\cdot\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ a aproximadamente 700 °C durante aproximadamente 4 horas sin tratamiento térmico bajo una atmósfera de aire a aproximadamente 400 °C en la etapa 1-2 del ejemplo 1.

Para las nanopartículas de MnO_2 y nanopartículas de LiMn_2O_4 producidas, se tomaron fotografías con un SEM (microscopio electrónico de barrido) y se muestran en la figura 5 (izquierda: nanopartículas de MnO_2 , derecha: nanopartículas de LiMn_2O_4). Para un electrodo de cátodo para un pseudocondensador preparado usando un material activo de cátodo a base de óxido de litio y manganeso que incluye las nanopartículas de LiMn_2O_4 producidas, se determinó un gráfico de CV mediante voltamperometría cíclica (CV) y se muestra en la figura 6. En el presente documento, se confirmó que la capacitancia específica medida mediante voltamperometría cíclica era de 194,10 F/g. Particularmente, se confirmó que las formas de partículas de MnO_2 y LiMn_2O_4 preparadas según el ejemplo 1, pero la capacitancia específica está notablemente reducida.

Ejemplo comparativo 4

4-1. Síntesis de MnO_2

Se prepararon partículas de MnO_2 en forma de nanovarillas mediante el siguiente método de síntesis hidrotérmica.

En primer lugar, se mezclaron 10 mmol $\text{MnSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$, y 10 mmol KMnO_4 con 100 ml de agua para preparar una disolución acuosa, y luego se agitó la disolución a temperatura ambiente y presión atmosférica durante aproximadamente 30 minutos. Después de eso, se colocó la disolución acuosa mixta en un autoclave que se hizo funcionar a una presión interna de aproximadamente 3,8 bar, y se realizó un procedimiento de síntesis hidrotérmica de alta temperatura y alta presión bajo una temperatura interna de aproximadamente 160 °C durante aproximadamente 6 horas para producir nanopartículas de MnO_2 en forma de nanovarillas que tienen una anchura promedio en número de aproximadamente 40 nm y una longitud promedio en número de aproximadamente 700 nm.

4-2. Síntesis de LiMn_2O_4

Se mezclaron las nanopartículas de MnO_2 sintetizadas mediante la síntesis hidrotérmica en la etapa 4-1 y $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ con etanol a una razón molar de 2:1, y luego se evaporó el etanol para obtener un polvo mixto de $\text{MnO}_2\cdot\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ homogéneo. Se sometió a tratamiento térmico de manera directa el polvo mixto de $\text{MnO}_2\cdot\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ obtenido a aproximadamente 700 °C durante aproximadamente 4 horas sin tratamiento térmico bajo una atmósfera de aire a aproximadamente 400 °C, preparando así nanopartículas de LiMn_2O_4 que mantienen formas de nanovarillas con una anchura promedio en número de aproximadamente 70 nm y una longitud promedio en número de aproximadamente 400 nm.

Para las nanopartículas de MnO_2 producidas mediante el método de síntesis hidrotérmica en la etapa 4-1 y las nanopartículas de LiMn_2O_4 producidas en la etapa 4-2, se tomaron fotografías mediante un SEM (microscopio electrónico de barrido) y se muestran en la figura 7 (izquierda: nanopartículas de MnO_2 , derecha: nanopartículas de LiMn_2O_4). Para un electrodo de cátodo para un pseudocondensador preparado usando un material activo de cátodo a base de óxido de litio y manganeso que incluye las nanopartículas de LiMn_2O_4 producidas, se determinó un gráfico de CV mediante voltamperometría cíclica (CV) y se muestra en la figura 8. En el presente documento, se confirmó que la capacitancia específica medida mediante voltamperometría cíclica era de 207,05 F/g.

Particularmente, en el caso del ejemplo comparativo 4, se aumenta el coste del procedimiento debido a la síntesis de MnO_2 mediante un método de síntesis hidrotérmica, y puesto que las nanopartículas de MnO_2 producidas son

más grandes que las producidas por la reacción en matraz, el tamaño de las nanopartículas de LiMn_2O_4 producidas mezclándolas con sales de litio y sometiénolas a tratamiento térmico también aumenta. Por tanto, basándose en la misma masa, el área de superficie de las nanopartículas de óxido de litio y manganeso producidas según el ejemplo comparativo 4 se vuelve más pequeña que el área de superficie de las nanopartículas producidas según el ejemplo 1 en el que no se aplica un método de síntesis hidrotérmica. Por tanto, en el caso de que se usen nanopartículas de óxido de litio y manganeso producidas según el ejemplo comparativo 4, la capacitancia específica está notablemente reducida en comparación con la usada en las nanopartículas del ejemplo 1.

Ejemplo comparativo 5

Se prepararon nanopartículas de LiMn_2O_4 en forma de nanovarillas con una anchura promedio en número de aproximadamente 30 nm y una longitud promedio en número de aproximadamente 500 nm mediante el mismo método que el ejemplo 1, excepto que se sometió a tratamiento térmico un polvo mixto de $\text{MnO}_2\text{-LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ bajo una atmósfera de aire a aproximadamente 400 °C durante aproximadamente 2 horas, y luego se elevó la temperatura hasta aproximadamente 500 °C y se realizó tratamiento térmico adicional durante aproximadamente 4 horas en la etapa 1-2 del ejemplo 1.

Para un electrodo de cátodo para un pseudocondensador preparado usando un material activo de cátodo a base de óxido de litio y manganeso que incluye las nanopartículas de LiMn_2O_4 producidas, se determinó un gráfico de CV mediante voltamperometría cíclica (CV) y se muestra en la figura 9. En el presente documento, se confirmó que la capacitancia específica medida mediante voltamperometría cíclica era de 191,92 F/g.

Ejemplo comparativo 6

Se prepararon nanopartículas de LiMn_2O_4 en forma de nanovarillas con una anchura promedio en número de aproximadamente 30 nm y una longitud promedio en número de aproximadamente 500 nm mediante el mismo método que el ejemplo 1, excepto que se sometió a tratamiento térmico un polvo mixto de $\text{MnO}_2\text{-LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ bajo una atmósfera de aire a aproximadamente 400 °C durante aproximadamente 2 horas, y luego se elevó la temperatura hasta aproximadamente 800 °C y se realizó tratamiento térmico adicional durante un tiempo reducido de aproximadamente 4 horas en la etapa 1-2 del ejemplo 1.

Para un electrodo de cátodo para un pseudocondensador preparado usando un material activo de cátodo a base de óxido de litio y manganeso que incluye las nanopartículas de LiMn_2O_4 producidas, se determinó un gráfico de CV mediante voltamperometría cíclica (CV) y se muestra en la figura 10. En el presente documento, se confirmó que la capacitancia específica medida mediante voltamperometría cíclica era de 211,79 F/g.

Ejemplo comparativo 7

Se prepararon nanopartículas de LiMn_2O_4 que mantienen una forma de nanovarilla con una anchura promedio en número de aproximadamente 70 nm y una longitud promedio en número de aproximadamente 200 nm mediante el mismo método que el ejemplo 1, excepto que se sometió a tratamiento térmico un polvo mixto de $\text{MnO}_2\text{-LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ bajo una atmósfera de aire a aproximadamente 300 °C durante aproximadamente 4 horas, y luego se elevó la temperatura hasta aproximadamente 750 °C y se realizó tratamiento térmico adicional durante un tiempo reducido de aproximadamente 24 horas en la etapa 1-2 del ejemplo 1.

Para un electrodo de cátodo para un pseudocondensador preparado usando material activo de cátodo a base de óxido de litio y manganeso que incluye las nanopartículas de LiMn_2O_4 producidas, se confirmó que la capacitancia específica medida mediante voltamperometría cíclica era de 201,45 F/g.

Ejemplo comparativo 8

Se mezclaron sal de manganeso $\text{MnSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ y sal de litio Li_2CO_3 a una razón molar de 2:1 sin realizar la etapa 1-1 del ejemplo 1, y luego se sometieron a tratamiento térmico bajo una atmósfera de aire a aproximadamente 750 °C durante aproximadamente 10 horas, preparando así partículas de LiMn_2O_4 que tienen un tamaño de aproximadamente 1 micrómetros a 5 micrómetros.

Para un electrodo de cátodo para un pseudocondensador preparado usando material activo de cátodo a base de óxido de litio y manganeso que incluye las nanopartículas de LiMn_2O_4 producidas, la capacitancia específica medida mediante voltamperometría cíclica estaba notablemente reducida hasta aproximadamente 193,42 F/g.

Ejemplo comparativo 9

Se tomó una fotografía mediante un SEM (microscopio electrónico de barrido) de un óxido de litio y manganeso disponible comercialmente (LiMn_2O_4 , calidad electroquímica, 482277 Aldrich, de menos de 5 micrómetros), y se muestra en la figura 11. Para un electrodo de cátodo para un pseudocondensador preparado usando el óxido de litio y manganeso, se determinó un gráfico de CV mediante voltamperometría cíclica (CV) y se muestra en la figura 12.

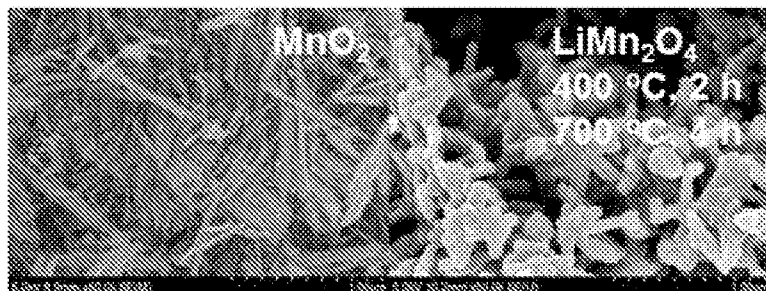
En el presente documento, la capacitancia específica medida mediante voltamperometría cíclica fue de 185,51 F/g. Particularmente, puede observarse que incluso LiMn_2O_4 disponible comercialmente como calidad electroquímica tiene un tamaño de partícula muy grande de unos pocos micrómetros y, por tanto, el área de superficie específica es pequeña, presentando así baja capacitancia específica de sólo 185,51 F/g.

REIVINDICACIONES

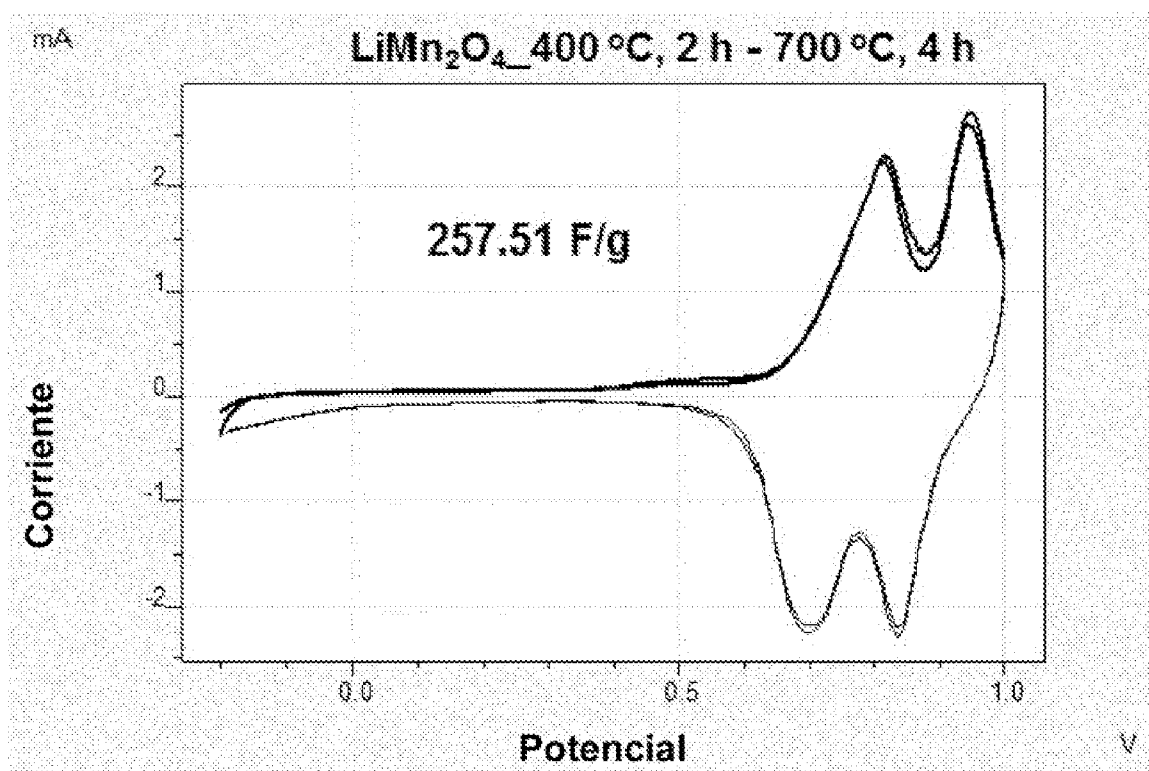
1. Método para preparar un material activo de cátodo a base de óxido de litio y manganeso, que comprende las etapas de:
5 producir nanopartículas de óxido de manganeso usando sales de manganeso; y
mezclar las nanopartículas de óxido de manganeso con sales de litio y someter a tratamiento térmico la mezcla a de 350 °C a 430 °C durante de 1 hora a 3,5 horas, y luego someter a tratamiento térmico la mezcla a de 650 °C a 750 °C durante de 2,5 horas a 8 horas.
10
2. Método para preparar material activo de cátodo a base de óxido de litio y manganeso según la reivindicación 1,
15 en el que la sal de manganeso es una o más seleccionada del grupo que consiste en sulfato de manganeso, acetato de manganeso, cloruro de manganeso, nitrato de manganeso, carbonato de manganeso, e hidratos o mezclas de los mismos.
3. Método para preparar un material activo de cátodo a base de óxido de litio y manganeso según la reivindicación 1 ó 2,
20 en el que en la etapa de producir nanopartículas de óxido de manganeso, las sales de manganeso se hacen reaccionar en presencia de un agente oxidante, en condiciones de 50 °C o más y 10 kg/cm² o menos.
25
4. Método para preparar un material activo de cátodo a base de óxido de litio y manganeso según la reivindicación 3,
30 en el que el agente oxidante es uno o más seleccionado del grupo que consiste en permanganato de potasio, persulfato de aluminio, peróxido de hidrógeno, cloruro férrico, y un hidrato o una mezcla de los mismos.
5. Método para preparar un material activo de cátodo a base de óxido de litio y manganeso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4,
35 en el que las nanopartículas de óxido de manganeso tienen formas de nanovarillas.
6. Método para preparar un material activo de cátodo a base de óxido de litio y manganeso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5,
40 en el que las nanopartículas de óxido de manganeso tienen una longitud promedio en número de 200 nm a 2000 nm, y una anchura promedio en número de 20 nm a 100 nm.
7. Método para preparar un material activo de cátodo a base de óxido de litio y manganeso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6,
45 en el que las nanopartículas de óxido de manganeso y sales de litio se mezclan a una razón molar de 2,3:0,7 a 1,7:1,3 y se hacen reaccionar.
- 50 8. Método para preparar un material activo de cátodo a base de óxido de litio y manganeso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7,
en el que la etapa de someter a tratamiento térmico se realiza bajo una atmósfera que contiene oxígeno o aire.
55
9. Método para preparar un material activo de cátodo a base de óxido de litio y manganeso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8,
60 en el que la etapa de someter a tratamiento térmico se realiza mezclando las nanopartículas de óxido de manganeso y sales de litio y sometiendo a tratamiento térmico la mezcla a de 380 °C a 415 °C durante de 1,5 horas a 2,5 horas, y luego sometiendo a tratamiento térmico a de 675 °C a 725 °C durante de 3 horas a 6 horas.
- 65 10. Material activo de cátodo a base de óxido de litio y manganeso preparado mediante el método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.

11. Material activo de cátodo a base de óxido de litio y manganeso según la reivindicación 10,
en el que el material activo de cátodo tiene la forma de una nanovarilla.
- 5 12. Material activo de cátodo a base de óxido de litio y manganeso según la reivindicación 10,
en el que el material activo de cátodo de nanovarilla tiene una longitud promedio en número de 200 nm a 2000 nm, y una anchura promedio en número de 20 nm a 100 nm.
- 10 13. Material activo de cátodo a base de óxido de litio y manganeso según la reivindicación 10,
en el que la capacitancia específica medida mediante voltamperometría cíclica en un electrolito de Li_2SO_4 1 M es de 243 F/g o más.
- 15 14. Material a base de óxido de litio y manganeso representado por la fórmula química 1,
[Fórmula química 1] $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{O}_z$,
en el que en la fórmula química 1,
20 x es un número real en un intervalo de 0,7 a 1,3, preferiblemente de 0,85 a 1,15,
y es un número real en un intervalo de 1,7 a 2,3, preferiblemente de 1,85 a 2,15, y
25 z se determina según los números de oxidación de x e y,
en el que el material a base de óxido de litio y manganeso comprende nanovarillas que tienen una longitud
promedio en número de 100 nm a 500 nm, una anchura promedio en número de 20 nm a 200 nm, y un área
de superficie BET de 5 m²/g a 30 m²/g.
30

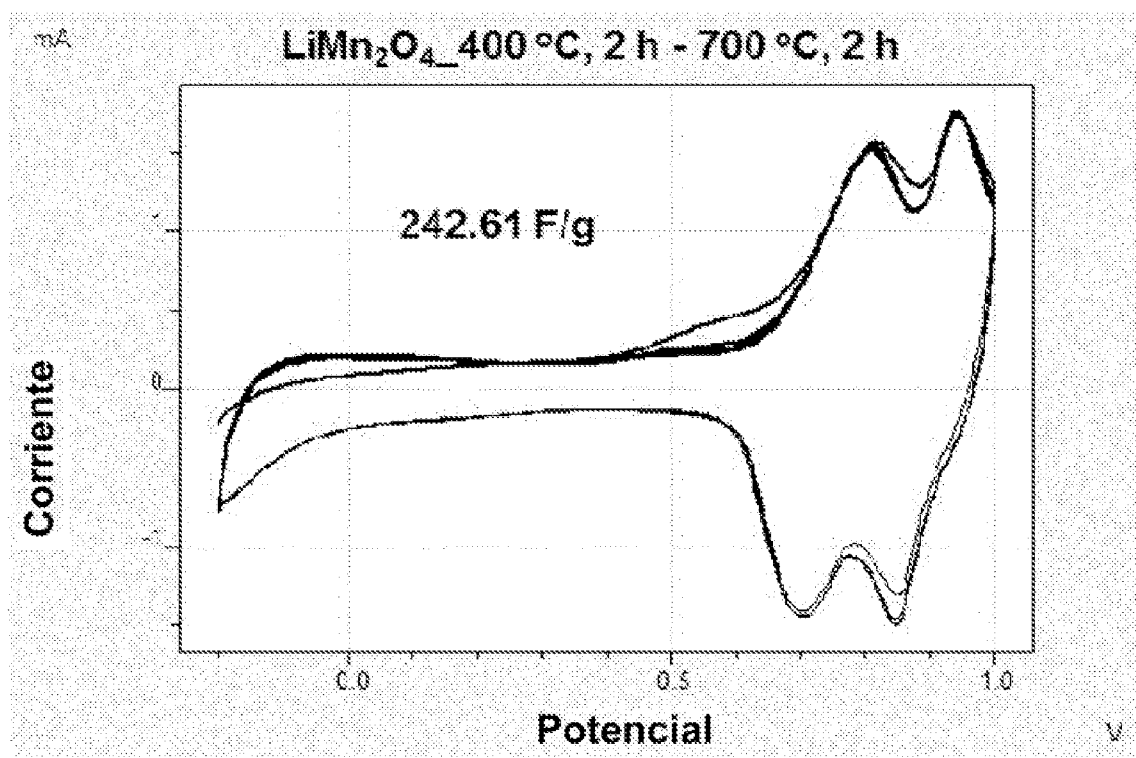
【FIG. 1】



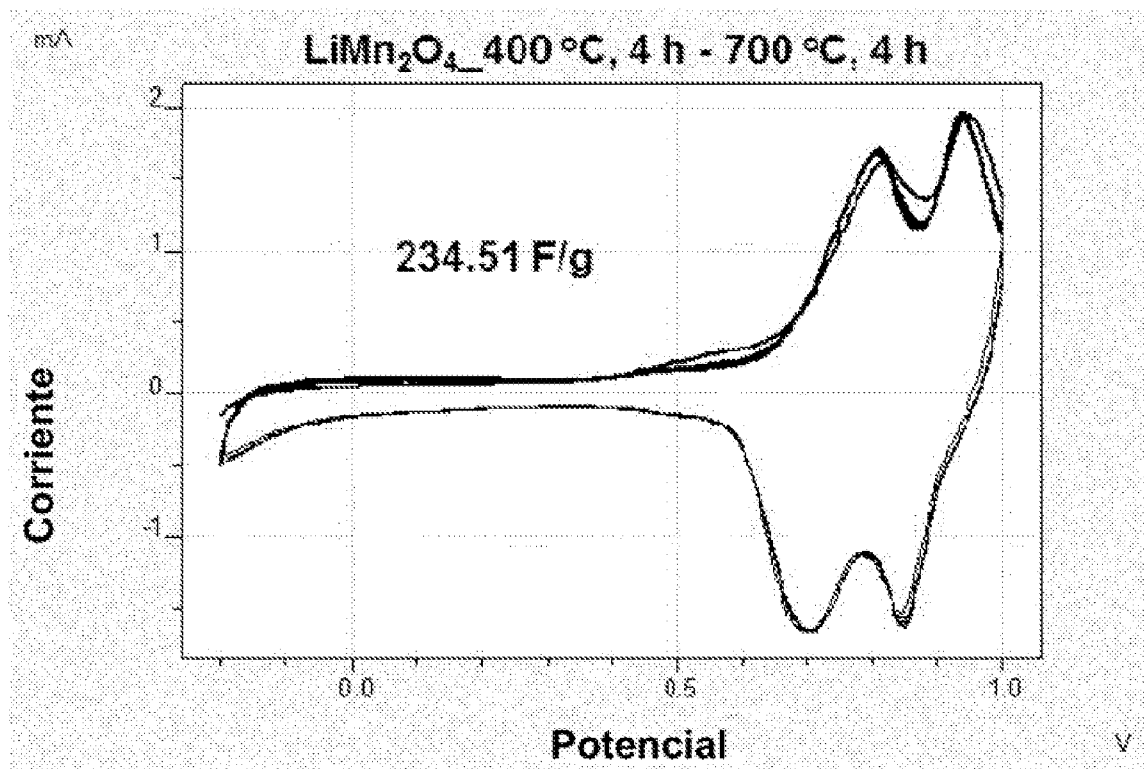
【FIG. 2】



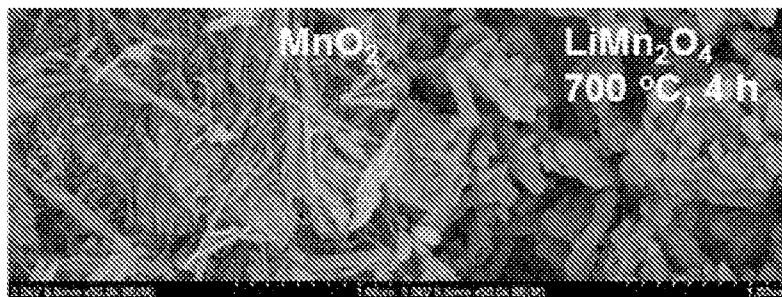
【FIG. 3】



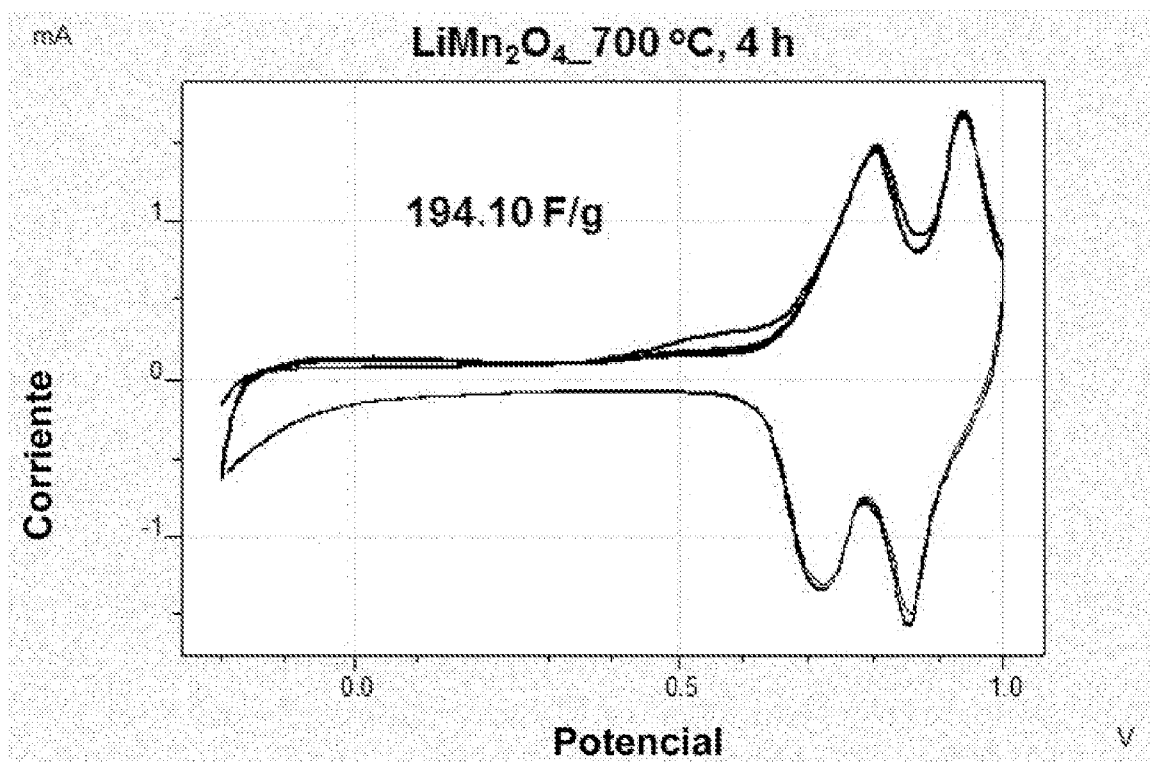
【FIG. 4】



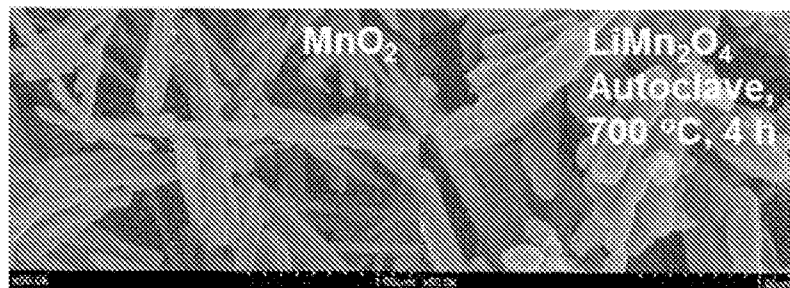
【FIG. 5】



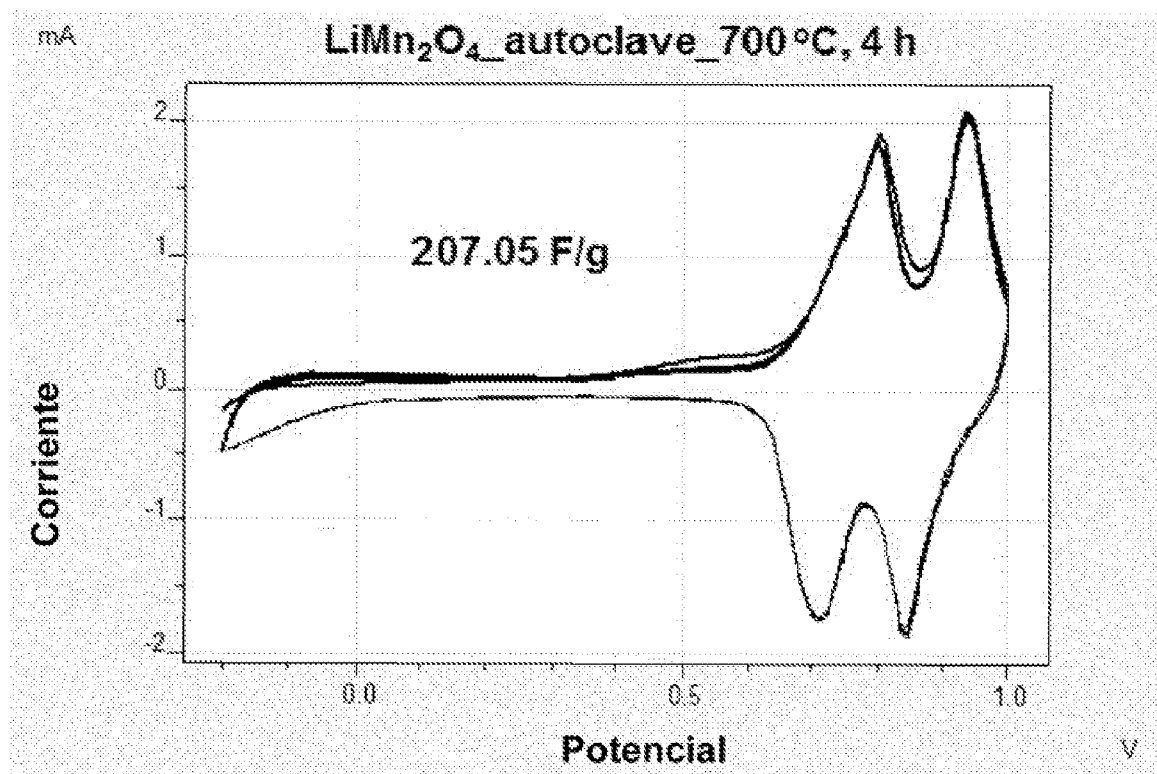
【FIG. 6】



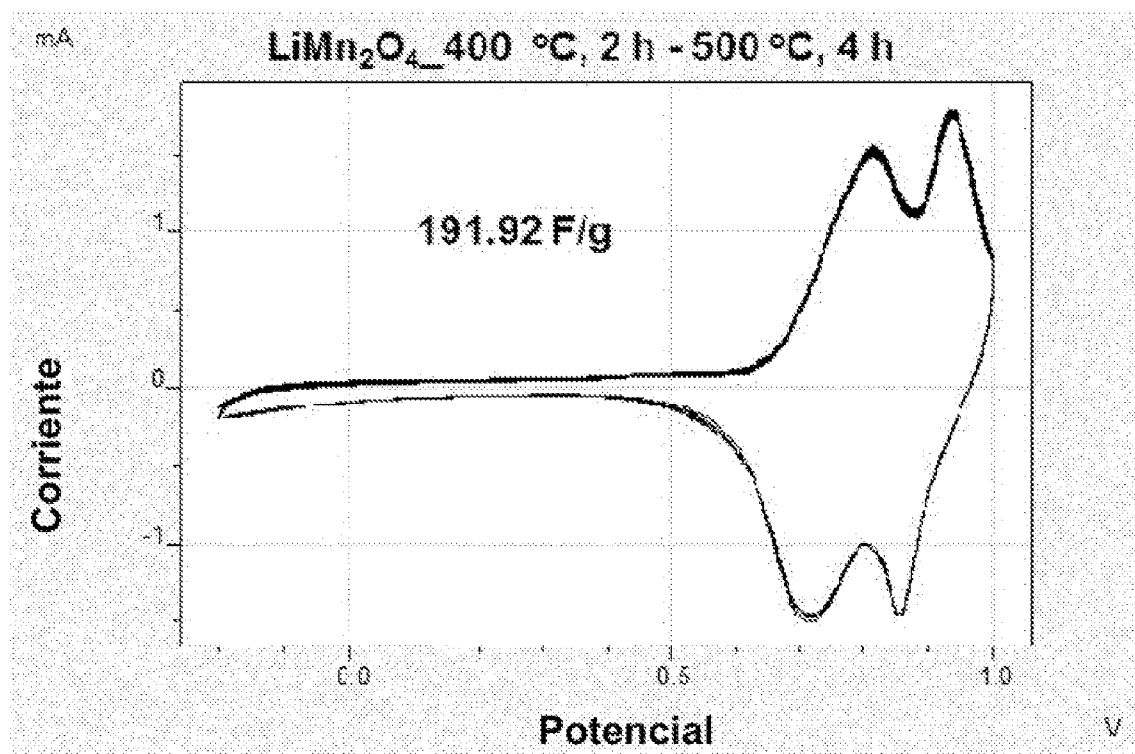
【FIG. 7】



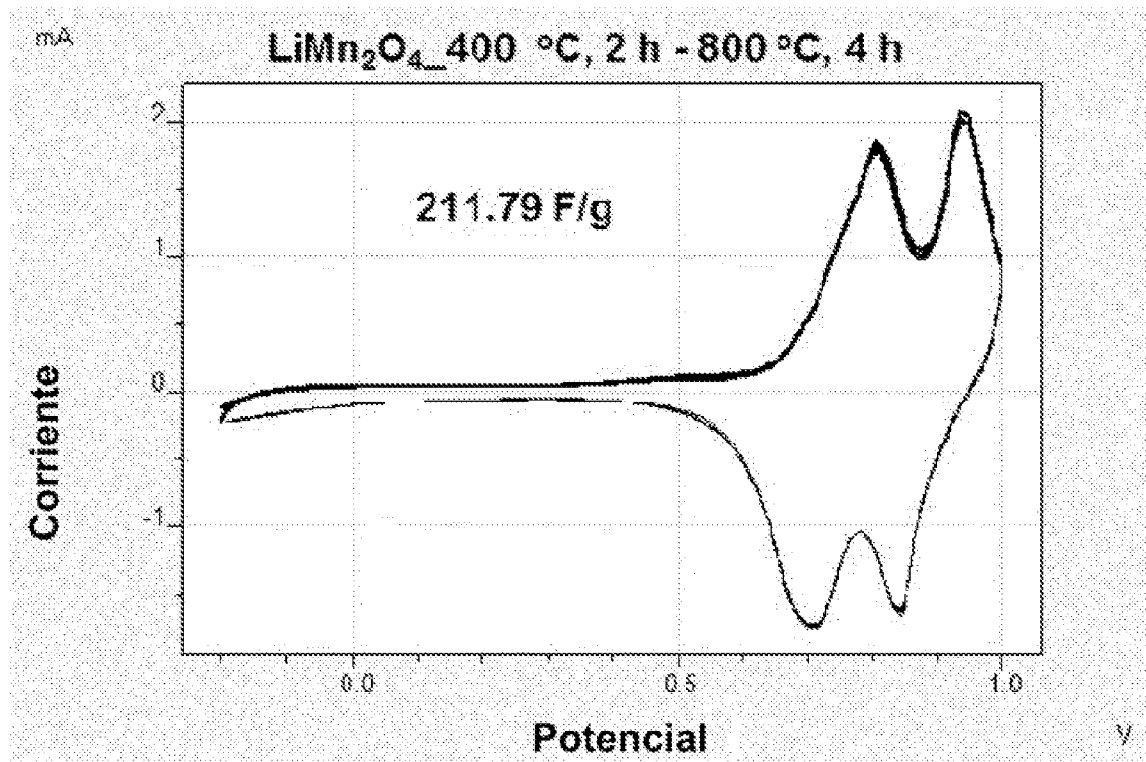
【FIG. 8】



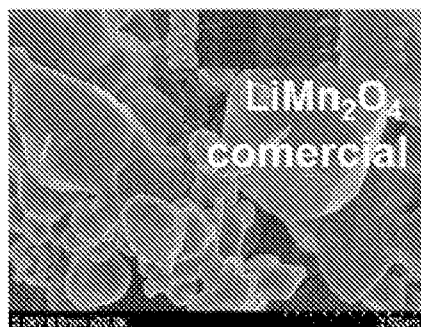
【FIG. 9】



【FIG. 10】



【FIG. 11】



【FIG. 12】

