

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 988 957**

21 Número de solicitud: 202390253

51 Int. Cl.:

H01M 10/0525 (2010.01)

C01G 49/00 (2006.01)

H01M 4/04 (2006.01)

H01M 4/1391 (2010.01)

H01M 4/525 (2010.01)

H01M 4/62 (2006.01)

C01B 32/15 (2007.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A2

22

Fecha de presentación:

01.12.2022

30

Prioridad:

27.01.2022 CN 202210101748

43

Fecha de publicación de la solicitud:

22.11.2024

71

Solicitantes:

**GUANGDONG BRUNP RECYCLING
TECHNOLOGY CO., LTD. (33.3%)**

**No.6 Zhixin Avenue, Leping Town, Sanshui
District**

528137 Foshan, Guangdong CN;

**HUNAN BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY CO.,
LTD. (33.3%) y**

**HUNAN BRUNP EV RECYCLING CO., LTD.
(33.3%)**

72

Inventor/es:

MIAO, Jianlin;

LI, Changdong;

RUAN, Dingshan;

CAI, Yong y

LIU, Weijian

74

Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

54

Título: **Agente de prelitación para baterías de iones de litio, método de preparación del mismo y aplicación**

ES 2 988 957 A2

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 988 957**

21 Número de solicitud: 202390253

57 Resumen:

La presente solicitud divulga un agente de prelitiación de baterías de iones de litio, un método de preparación del mismo y una aplicación. La fórmula química del agente de prelitiación de la batería de iones de litio es: $\text{Li}_5\text{FeO}_4@\text{C}$, y su estructura son partículas secundarias formadas por la aglomeración de partículas primarias de Li_5FeO_4 , con carbono recubriendo la superficie de las partículas primarias de Li_5FeO_4 . En la presente solicitud, se mezcla una fuente de carbono con una sal soluble de Fe, lo que hace que los iones de Fe se adhieran a la fuente de carbono; tras añadir agua de amoníaco, se puede formar hidróxido con partículas pequeñas y buena dispersión, y después se obtiene un óxido a nanoescala mediante una reacción solvotérmica, y la fuente de carbono consigue además un efecto de obstrucción entre partículas en un proceso de sinterización posterior, se ralentiza el crecimiento primario de partículas y se impide el crecimiento de partículas grandes de cristal único. El agente de prelitiación preparado con el presente método tiene partículas primarias más pequeñas, una trayectoria de desintercalación del Li^+ más corta durante la carga y una buena capacidad de velocidad. El agente de prelitiación puede proporcionar suficiente Li^+ al cargar una batería por primera vez para que se genere una película SEI en una superficie de un electrodo negativo, se reduzca la pérdida de Li^+ en un material de electrodo positivo y se mejoren la eficiencia coulombica y la capacidad de una batería de iones de litio.

DESCRIPCIÓN

Agente de prelitiación para baterías de iones de litio, método de preparación del mismo y aplicación

5

Campo Técnico

La presente divulgación pertenece al campo técnico de las baterías de iones de litio (LIBs), y en particular se refiere a un reactivo de prelitiación para una LIB, y a un método de preparación y uso del mismo.

10

Antecedentes

Durante el proceso de carga inicial de una LIB, se formará una interfase de electrolito sólido (SEI) en una superficie de un ánodo, durante la cual una parte del litio activo de un material catódico debe consumirse, y esta parte de litio no puede devolverse al material catódico durante un proceso de descarga de la batería, lo que provoca una disminución de la capacidad de descarga y de la eficiencia coulombiana inicial (ICE) del material catódico. La tecnología de prelitiación es una forma eficaz de compensar la pérdida de capacidad de un material catódico causada por la formación de una SEI en un ánodo de una LIB. Un principio de la tecnología de prelitiación es el siguiente: se forma un SEI en una superficie de un ánodo antes de la deslitiación de un material activo del cátodo para reducir la pérdida de Li^+ del material del cátodo en este proceso, mejorando así la eficiencia de servicio del Li^+ y la capacidad de la batería.

15

20

25

La suplementación con litio de un ánodo es actualmente el método más común para la prelitiación de una batería. Un principio del método es el siguiente: se permite que un reactivo de prelitiación (como un polvo de litio inerte) entre directamente en contacto con un material de ánodo a través de una diferencia de potencial para permitir una reacción química, de forma que se prelitia un ánodo, y el ánodo prelitado por este método se utiliza para ensamblar una LIB, lo que puede mejorar en gran medida la ICE. Sin embargo, este método requiere un proceso de prelitiación adicional en el proceso de montaje de la batería, el grado de litiación no es fácil de controlar y la reactividad del reactivo de prelitiación es alta, lo que supone un riesgo potencial para la seguridad.

30

35

La suplementación de litio para un cátodo consiste en añadir una pequeña cantidad de un

reactivo de prelitiación durante un proceso de agitación de una pasta de material de cátodo, y durante el proceso de carga inicial de una batería, el reactivo de prelitiación puede proporcionar litio adicional para la formación de un SEI que compense la pérdida de litio activo en el material de cátodo, mejorando así la eficiencia de Coulomb y la capacidad de la batería.

- 5 Los materiales con estructura antilfluorita, como el Li_5FeO_4 , tienen una elevada capacidad irreversible y son materiales de prelitiación ideales para cátodos. Sin embargo, estos materiales tienen una conductividad eléctrica y una estabilidad al aire extremadamente pobres, son difíciles de preparar y requieren un elevado coste de preparación, lo que dificulta su producción y aplicación industrial a gran escala.

10

Breve Descripción de la Invención

A continuación, se resumen los temas descritos en detalle en la presente divulgación. El presente resumen no pretende limitar el ámbito de protección de las reivindicaciones.

15

La presente divulgación proporciona un reactivo de prelitiación para una LIB, y un método de preparación y uso del mismo. El reactivo de prelitiación puede proporcionar suficiente Li^+ para la formación de un SEI en una superficie de un ánodo durante la carga inicial de una LIB para reducir la pérdida de Li^+ en un material de cátodo y mejorar la eficiencia de Coulomb y la

20

Según un aspecto de la presente divulgación, se proporciona un reactivo de prelitiación para una LIB. El reactivo de prelitiación para la LIB tiene una fórmula química de $\text{Li}_5\text{FeO}_4@\text{C}$; y el reactivo de prelitiación para la LIB tiene una estructura de partículas secundarias generadas a partir de la aglomeración de partículas primarias de Li_5FeO_4 , y el carbono está recubierto sobre una superficie de las partículas primarias de Li_5FeO_4 .

25

En algunas realizaciones de la presente divulgación, un contenido de carbono en el reactivo de prelitiación para la LIB puede ser del 1 % en peso al 20 % en peso.

30

En algunas realizaciones de la presente divulgación, las partículas primarias de Li_5FeO_4 pueden tener un tamaño de partícula inferior o igual a $10\text{ }\mu\text{m}$.

La presente divulgación también proporciona un método de preparación del reactivo de prelitiación para la LIB descrito anteriormente, que incluye los siguientes pasos:

35

S1: mezclar una sal soluble de Fe, una fuente de carbono y un disolvente para obtener una solución mixta A;

S2: añadir agua de amoníaco a la solución mixta A para obtener una solución mixta B;

5

S3: someter la solución mixta B a una reacción solvotérmica, y someter una mezcla resultante a una separación sólido-líquido (SLS) para obtener un compuesto de Fe_2O_3 /carbono; y

S4: mezclar el compuesto de Fe_2O_3 /carbono con una fuente de litio, y someter la mezcla resultante a una reacción en fase sólida a alta temperatura en una atmósfera inerte para obtener el reactivo de prelitación para la LIB.

10

En algunas realizaciones de la presente divulgación, en S1, la sal soluble de Fe puede ser al menos una del grupo formado por un sulfato, un nitrato, un acetato y un cloruro.

15

En algunas realizaciones de la presente divulgación, en S1, la fuente de carbono puede ser al menos una del grupo que consiste en un compuesto que contiene carbono y carbono elemental, el compuesto que contiene carbono puede ser al menos uno del grupo que consiste en polianilina (PANI) polipirrol (PPy), poliacetileno (PA), politiofeno (PTh) y polidopamina (PDA), y el carbono elemental puede ser al menos uno del grupo formado por grafeno, nanotubo de carbono (CNT), fibra de carbono, grafidina (GDY), negro de humo y Ketjenblack; y la fuente de carbono puede someterse a un tratamiento de acidificación. El tratamiento de acidificación se consigue agitando la fuente de carbono en un ácido oxidante, con una ecuación de reacción como la siguiente: $\text{R} = \text{C} + 3 \text{H}^+ + 3\text{O}^{2-} \rightarrow \text{R-COOH} + \text{H}_2\text{O}$. Después de mezclar una fuente de carbono acidificada con carboxilo con la sal soluble de Fe, los iones de Fe se adhieren de forma más dispersa a la fuente de carbono.

20

25

En algunas realizaciones de la presente divulgación, en S1, una relación molar de Fe en la sal soluble de Fe a C en la fuente de carbono puede ser 1:(0,13-3,22).

30

En algunas realizaciones de la presente divulgación, en S1, el disolvente puede ser al menos uno del grupo que consiste en agua, etanol, etilenglicol (EG), dietilenglicol (DEG), propanol, isopropanol, propilenglicol (PG), glicerol, *n*-butanol, isobutanol, *terc*-butanol, *N*-metilpirrolidona(NMP), *N,N*-dimetilformamida(DMF) y dimetilsulfóxido (DMSO).

35

En algunas realizaciones de la presente divulgación, en S2, una relación molar del agua de

amoníaco con el Fe en la sal soluble de Fe puede ser (2-3):1.

En algunas realizaciones de la presente divulgación, en S3, la reacción solvotérmica puede llevarse a cabo a una temperatura de 150°C a 250°C y a una presión de 0,5 MPa a 10 MPa.

5 Además, la reacción solvotérmica puede llevarse a cabo durante 1 h a 10 h.

En algunas realizaciones de la presente divulgación, en S3, la reacción solvotérmica puede llevarse a cabo en un reactor de alta temperatura y alta presión, y un volumen de la solución mixta B puede ser del 50% al 85% de un volumen del reactor de alta temperatura y alta presión.

10

En algunas realizaciones de la presente divulgación, en S4, la reacción en fase sólida a alta temperatura puede llevarse a cabo a 500°C a 800°C durante 8 h a 20 h.

15 En algunas realizaciones de la presente divulgación, en S4, la fuente de litio puede ser al menos una del grupo que consiste en hidróxido de litio, óxido de litio, peróxido de litio, fluoruro de litio y nitrato de litio.

En algunas realizaciones de la presente divulgación, en S4, una relación molar de Fe en el compuesto de Fe_2O_3 /carbono a Li en la fuente de litio puede ser 1:(5-10).

20

En algunas realizaciones de la presente divulgación, en S4, la atmósfera inerte puede estar formada por al menos una del grupo que consiste en nitrógeno, argón y helio.

25 La presente divulgación también proporciona el uso del reactivo de prelitiación para la LIB descrito anteriormente en un material de cátodo de una LIB o en una lámina de electrodo positivo de una LIB. Específicamente, el reactivo de prelitiación para la LIB se añade durante un proceso de agitación de una pasta de material catódico de una LIB, donde una cantidad de adición del reactivo de prelitiación para la LIB es del 0,5% al 10% de una masa de pasta de material catódico de una LIB.

30 del 5 % al 10 % de la masa de la pasta de material catódico de la BIT; o bien el reactivo de prelitiación para la BIT se prepara independientemente en una pasta y después se recubre uniformemente sobre la superficie de una lámina de electrodo positivo de la BIT, siendo la cantidad de recubrimiento del reactivo de prelitiación para la BIT del 0,5 % al 10 % de la masa del material activo positivo de la BIT, y la BIT ensamblada mediante la lámina de electrodo positivo puede mostrar un efecto de suplementación de litio en la fase de formación de la batería.

35

Según una modalidad preferida de la presente divulgación, la presente divulgación tiene al menos los siguientes efectos beneficiosos:

- 5 1. El reactivo de prelitiación $\text{Li}_5\text{FeO}_4\text{@C}$ proporcionado por la presente divulgación incluye Li^+ activo rico y tiene una alta capacidad irreversible.
2. El método de preparación del reactivo de prelitiación proporcionado por la presente divulgación implica un proceso sencillo, en el que un proceso de sinterización del reactivo de prelitiación es sencillo, y puede obtenerse un compuesto de fase pura mediante una sola
10 sinterización a baja temperatura.
3. Un precursor utilizado en un método tradicional en fase sólida suele presentarse en forma de partículas a escala de cientos de nanómetros o incluso a microescala, y las partículas
15 primarias de un reactivo de prelitiación preparado son demasiado grandes, lo que da lugar a una conductividad eléctrica deficiente. En la presente divulgación, se mezcla una fuente de carbono con una sal soluble de Fe, de forma que los iones de Fe se adhieren a la fuente de carbono; a continuación se añade agua de amoníaco, de forma que se genera un hidróxido con partículas pequeñas y alta dispensabilidad; y después se lleva a cabo una reacción
20 solvotérmica para obtener un óxido a escala nanométrica. La fuente de carbono también puede actuar como barrera entre las partículas en un proceso de sinterización posterior para ralentizar el crecimiento de las partículas primarias y evitar la generación de grandes partículas monocristalinas. El reactivo de prelitiación preparado por el método tiene pequeñas partículas primarias, hace que el camino de desintercalación del Li^+ sea corto durante la carga
25 y conduce a un rendimiento de tasa prominente.
4. Debido a la estabilidad en el aire y a la conductividad eléctrica extremadamente pobres del material Li_5FeO_4 con una estructura antil fluorita, una superficie de las partículas primarias de Li_5FeO_4 proporcionadas por la presente divulgación está recubierta con una capa de material
30 de carbono, que puede evitar el contacto directo entre el material huésped y el aire, ralentizar una reacción entre el agua y el dióxido de carbono en el aire y mejorar la estabilidad en el aire del material; y el recubrimiento del material de carbono puede mejorar la conductividad eléctrica del reactivo de prelitiación y conducir a una alta capacidad a una gran corriente.
- 35 Otros aspectos pueden comprenderse tras la lectura y comprensión de los dibujos y la descripción detallada.

Breve descripción de los dibujos

Los dibujos pretenden proporcionar una mayor comprensión de la solución técnica aquí expuesta y forman parte de la descripción, junto con las realizaciones de la presente divulgación, para explicar la solución técnica aquí expuesta y no constituyen una limitación de la solución técnica de la presente divulgación. La presente divulgación se describe más adelante con referencia a los dibujos y ejemplos que la acompañan.

La FIGURA 1 es una imagen de microscopía electrónica de barrido (SEM) del reactivo de prelitiación del Ejemplo 1 de la presente divulgación;

La FIGURA 2 es una imagen SEM del reactivo de prelitiación del Ejemplo comparativo 1 de la presente divulgación;

La FIGURA 3 muestra patrones de difracción de rayos X (DRX) de los reactivos de prelitiación del Ejemplo 1 y del Ejemplo comparativo 1 de la presente divulgación; y

La FIGURA 4 muestra las curvas de carga de los reactivos de prelitiación del Ejemplo 1 y del Ejemplo comparativo 1 de la presente divulgación.

Descripción Detallada

Los conceptos y efectos técnicos de la presente divulgación se describen de manera clara y completa a continuación junto con modalidades ejemplares, a fin de que los objetivos, las características y los efectos de la presente divulgación puedan entenderse plenamente. Aparentemente, los ejemplos descritos son simplemente algunos en lugar de todos los ejemplos de la presente divulgación. Todos los demás ejemplos obtenidos por personas expertas en la técnica basados en los ejemplos de la presente divulgación sin esfuerzos creativos deberían estar comprendidos en el ámbito de protección de la presente divulgación.

Ejemplo 1

En este ejemplo, se preparó un reactivo de prelitiación para una LIB, cuya fórmula química era $\text{Li}_5\text{FeO}_4@\text{C}$. El reactivo de prelitiación tenía una estructura de partículas secundarias generadas a partir de la aglomeración de partículas primarias de Li_5FeO_4 ; el carbono estaba

recubierto en una superficie de las partículas primarias de Li_5FeO_4 con un contenido de carbono del 10 % en peso; y las partículas primarias de Li_5FeO_4 tenían un tamaño de partícula inferior o igual a 10 μm . Un proceso de preparación específico fue el siguiente:

- 5 (1) Se añadieron $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y grafeno acidificado en una proporción molar de $\text{C} : \text{Fe} = 0,59:0,41$ a etanol absoluto, y la mezcla resultante se sometió a dispersión ultrasónica para obtener una solución mixta A, en la que el grafeno acidificado se preparó agitando grafeno en ácido nítrico al 10 % en peso durante 1 h;
- 10 (2) Se añadió agua de amoníaco gota a gota a la solución mixta A bajo agitación ultrasónica para obtener una solución mixta B de hidróxido y grafeno, en la que la proporción molar de agua de amoníaco respecto al Fe^{3+} era de 3:1;
- (3) la solución mixta B se transfirió a un reactor de alta temperatura y alta presión para someterse a una reacción solvotérmica durante 4 h a una temperatura de 180°C y una presión de 1,0 Mpa, se filtró una mezcla resultante y se lavó y secó una torta de filtración resultante para obtener un compuesto de Fe_2O_3 /carbono, donde un volumen de la solución mixta B era el 80% de un volumen del reactor de alta temperatura y alta presión; y
- 15 (4) el compuesto de Fe_2O_3 /carbono se mezcló con hidróxido de litio en una proporción molar de $\text{Fe} : \text{Li} = 1:5,0$, la mezcla resultante se sometió a una reacción en fase sólida a alta temperatura a 680°C durante 12 h en atmósfera de nitrógeno, y el producto resultante se enfrió para obtener el reactivo de prelitiación $\text{Li}_5\text{FeO}_4@\text{C}$.
- 20

25 **Ejemplo 2**

En este ejemplo, se preparó un reactivo de prelitiación para una LIB, cuya fórmula química era $\text{Li}_5\text{FeO}_4@\text{C}$. El reactivo de prelitiación tenía una estructura de partículas secundarias generadas a partir de la aglomeración de partículas primarias de Li_5FeO_4 ; el carbono estaba

30 recubierto en una superficie de las partículas primarias de Li_5FeO_4 con un contenido de carbono del 10 % en peso; y las partículas primarias de Li_5FeO_4 tenían un tamaño de partícula inferior o igual a 5 μm . Un proceso de preparación específico fue el siguiente:

- (1) Se añadieron $\text{FeNO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y PPy acidificado en una proporción molar de $\text{C} : \text{Fe} = 0,40:0,54$
- 35 a un disolvente mixto de agua y etanol en una proporción de masa de 1:1, y la mezcla resultante se sometió a dispersión ultrasónica para obtener una solución mixta A, en la que el

PPy acidificado se preparó agitando PPy en ácido permangánico al 15 % en peso durante 2 h;

(2) Se añadió agua de amoníaco gota a gota a la solución mixta A bajo agitación ultrasónica para obtener una solución mixta B de hidróxido y PPy, en la que la proporción molar de agua de amoníaco respecto al Fe^{3+} era de 2,5:1;

(3) la solución mixta B se transfirió a un reactor de alta temperatura y alta presión para someterse a una reacción solvotérmica durante 2 h a una temperatura de 200°C y una presión de 1,5 Mpa, se filtró una mezcla resultante y se lavó y secó una torta de filtración resultante para obtener un compuesto de Fe_2O_3 /carbono, donde un volumen de la solución mixta B era el 75% de un volumen del reactor de alta temperatura y alta presión; y

(4) el compuesto de Fe_2O_3 /carbono se mezcló con hidróxido de litio en una proporción molar de $\text{Fe} : \text{Li} = 1:5,5$, la mezcla resultante se sometió a una reacción en fase sólida a alta temperatura a 650°C durante 8 h en atmósfera de nitrógeno, y el producto resultante se enfrió para obtener el reactivo de prelitiación $\text{Li}_5\text{FeO}_4@\text{C}$.

Ejemplo 3

En este ejemplo, se preparó un reactivo de prelitiación para una LIB, cuya fórmula química era $\text{Li}_5\text{FeO}_4@\text{C}$. El reactivo de prelitiación tenía una estructura de partículas secundarias generadas a partir de la aglomeración de partículas primarias de Li_5FeO_4 ; el carbono estaba recubierto en una superficie de las partículas primarias de Li_5FeO_4 con un contenido de carbono del 10 % en peso; y las partículas primarias de Li_5FeO_4 tenían un tamaño de partícula inferior o igual a 2 μm . Un proceso de preparación específico fue el siguiente:

(1) Se añadieron $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y CNT acidificado en una proporción molar de $\text{C} : \text{Fe} = 0,21:0,71$ a EG, y la mezcla resultante se agitó para su dispersión hasta obtener una solución mixta A, en la que el CNT acidificado se preparó agitando CNT en ácido perclórico al 5 % en peso;

(2) Se añadió agua de amoníaco gota a gota a la solución mixta A bajo agitación ultrasónica para obtener una solución mixta B de hidróxido y CNT, en la que la proporción molar de agua de amoníaco y Fe^{3+} era de 2:1;

(3) la solución mixta B se transfirió a un reactor de alta temperatura y alta presión para

someterse a una reacción solvotérmica durante 1 h a una temperatura de 220°C y una presión de 2,0 Mpa, se filtró una mezcla resultante y se lavó y secó una torta de filtración resultante para obtener un compuesto de Fe_2O_3 /carbono, donde un volumen de la solución mixta B era el 85% de un volumen del reactor de alta temperatura y alta presión; y

5

(4) el compuesto de Fe_2O_3 /carbono se mezcló con hidróxido de litio en una proporción molar de Fe : Li = 1:6,0, la mezcla resultante se sometió a una reacción en fase sólida a alta temperatura a 750°C durante 14 h en atmósfera de nitrógeno, y el producto resultante se enfrió para obtener el reactivo de prelitiación $\text{Li}_5\text{FeO}_4\text{@C}$.

10

Ejemplo 4

En este ejemplo, se preparó un reactivo de prelitiación para una LIB, cuya fórmula química era $\text{Li}_5\text{FeO}_4\text{@C}$. El reactivo de prelitiación tenía una estructura de partículas secundarias generadas a partir de la aglomeración de partículas primarias de Li_5FeO_4 ; el carbono estaba recubierto en una superficie de las partículas primarias de Li_5FeO_4 con un contenido de carbono del 10 % en peso; y las partículas primarias de Li_5FeO_4 tenían un tamaño de partícula inferior o igual a 15 μm . Un proceso de preparación específico fue el siguiente:

15

(1) Se añadieron $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y negro de humo acidificado en una proporción molar de Fe : C = 0,24:0,70 a un disolvente mixto de agua y EG en una proporción de masa de 1:1, y la mezcla resultante se sometió a dispersión ultrasónica para obtener una solución mixta A, en la que el negro de humo acidificado se preparó sumergiendo el negro de humo en ácido clórico al 20 % en peso;

25

(2) Se añadió agua de amoníaco gota a gota a la solución mixta A bajo agitación ultrasónica para obtener una solución mixta B de hidróxido y negro de humo, en la que la proporción molar de agua de amoníaco y Fe^{3+} era de 3:1;

30

(3) la solución mixta B se transfirió a un reactor de alta temperatura y alta presión para someterse a una reacción solvotérmica durante 4 h a una temperatura de 220°C y una presión de 3,0 Mpa, se filtró una mezcla resultante y se lavó y secó una torta de filtración resultante para obtener un compuesto de Fe_2O_3 /carbono, donde un volumen de la solución mixta B era el 70% de un volumen del reactor de alta temperatura y alta presión; y

35

(4) el compuesto de Fe_2O_3 /carbono se mezcló con hidróxido de litio en una proporción molar

de Fe : Li = 1:6,5, la mezcla resultante se sometió a una reacción en fase sólida a alta temperatura a 600°C durante 20 h en atmósfera de nitrógeno, y el producto resultante se enfrió para obtener el reactivo de prelitiación $\text{Li}_5\text{FeO}_4\text{@C}$.

5 Ejemplo comparativo 1

En este ejemplo comparativo, se preparó un reactivo de prelitiación. El proceso de preparación fue diferente al del ejemplo 1 en el sentido de que la fuente de carbono, la fuente de litio y el Fe_2O_3 se mezclaron directamente; y el proceso específico fue el siguiente:

10

se mezclaron Fe_2O_3 comercial a nanoescala, glucosa e hidróxido de litio en proporciones molares de C : Fe = 0,59:0,41 y Fe : Li = 1:5,0, la mezcla resultante se sometió a una reacción en fase sólida a alta temperatura a 700°C durante 12 h en atmósfera de nitrógeno, y el producto resultante se enfrió para obtener el reactivo de prelitiación.

15

Ejemplo comparativo 2

En este ejemplo comparativo, se preparó un reactivo de prelitiación para un LIB. Un proceso de preparación fue diferente al del Ejemplo 1 en que no se añadió ninguna fuente de carbono en el paso (1); y un proceso específico fue el siguiente:

20

(1) Se añadió $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ al etanol absoluto, y la mezcla resultante se sometió a dispersión ultrasónica para obtener una solución mixta A;

25

(2) Se añadió agua de amoníaco gota a gota a la solución mixta A bajo agitación ultrasónica para obtener una solución mixta B de un hidróxido, en la que la proporción molar de agua de amoníaco respecto al Fe^{3+} era de 3:1;

30

(3) la solución mixta B se transfirió a un reactor de alta temperatura y alta presión para someterse a una reacción solvotérmica durante 4 h a una temperatura de 180°C y una presión de 1,0 Mpa, se filtró una mezcla resultante y se lavó y secó una torta de filtración resultante para obtener Fe_2O_3 , donde un volumen de la solución mixta B era el 80% de un volumen del reactor de alta temperatura y alta presión; y

35

(4) el Fe_2O_3 se mezcló con hidróxido de litio en una proporción molar de Fe : Li = 1:5,0, la mezcla resultante se sometió a una reacción en fase sólida a alta temperatura a 680°C durante

12 h en atmósfera de nitrógeno, y el producto resultante se enfrió para obtener el reactivo de prelitiación Li_5FeO_4 .

Ejemplo de prueba 1

5

Los reactivos de prelitiación de los Ejemplos 1 a 4 y los Ejemplos comparativos 1 a 2 se utilizaron cada uno como material activo catódico para preparar una lámina de electrodo positivo, y la lámina de electrodo positivo se ensambló en una LIB para una prueba de carga-descarga. Los resultados de las pruebas se mostraron en la Tabla 1.

10

Tabla 1 Tamaño de las partículas primarias, contenido de carbono y capacidad de descarga inicial de cada uno de los reactivos de prelitiación de los ejemplos y ejemplos comparativos

	Tamaño de las partículas primarias (μm)	Contenido de carbono (%)	Conductividad eléctrica (S/cm)	Capacidad de carga a 0,01 C (mAh/g)	Capacidad de carga a 0,2 C (mAh/g)
Ejemplo 1	2,32	9,45	2,32	682	672
Ejemplo 2	3,56	4,76	1,96	688	664
Ejemplo 3	3,85	1,98	1,74	685	640
Ejemplo 4	2,08	14,32	2,15	673	653
Ejemplo comparativo 1	12,35	9,65	0,0023	675	195
Ejemplo comparativo 2	15,68	0,13	~0	632	12,3

De la tabla 1 se desprende que cada uno de los ejemplos tiene partículas primarias pequeñas y muestra una conductividad eléctrica alta porque las partículas primarias están recubiertas de carbono; cada uno de los ejemplos comparativos tiene partículas primarias grandes y muestra una conductividad eléctrica extremadamente baja o incluso nula; aunque en el ejemplo comparativo 1 se realiza un recubrimiento de carbono, este ejemplo comparativo muestra una conductividad eléctrica muy baja, porque el recubrimiento se consigue mediante una simple mezcla en fase sólida y sinterización y el carbono no está bien recubierto en la superficie del material; la capacidad de carga de cada uno de los ejemplos y ejemplos comparativos a 0.01 C es superior a 600 mAh/g; la capacidad de carga de cada uno de los ejemplos comparativos a 0,2 C es extremadamente baja, donde debido a que no se introduce ninguna fuente de carbono en el ejemplo comparativo 2, la conductividad eléctrica es 0 y casi no hay capacidad de carga (cuando no se realiza ningún recubrimiento de carbono, ningún

material de carbono actúa como barrera en el proceso de sinterización, de manera que las partículas primarias siguen creciendo y el Li^+ no es fácil que se libere durante la carga a una corriente grande); y la capacidad de carga de cada uno de los ejemplos sigue siendo superior a 600 mAh/g, lo que indica que el método de preparación proporcionado por la presente divulgación puede mejorar eficazmente la conductividad eléctrica del reactivo de prelitiación Li_5FeO_4 , es decir, el recubrimiento de carbono puede mejorar en gran medida la conductividad eléctrica del material.

La FIGURA 1 y la FIGURA 2 son imágenes SEM de los reactivos de prelitiación del Ejemplo 1 y del Ejemplo comparativo 1, respectivamente, y puede verse en las figuras que las partículas primarias del reactivo de prelitiación del Ejemplo 1 son pequeñas y muestran una prominente dispersabilidad entre partículas; y las partículas del reactivo de prelitiación del Ejemplo comparativo 1 son significativamente mayores que las del Ejemplo 1, lo que no favorece la difusión del Li^+ . La FIGURA 3 muestra los patrones de DRX de los reactivos de prelitiación del Ejemplo 1 y del Ejemplo comparativo 1, y puede verse que el reactivo de prelitiación preparado en el Ejemplo 1 tiene una intensidad de pico alta, y es una fase pura de Li_5FeO_4 ; y el reactivo de prelitiación preparado en el Ejemplo comparativo 1 incluye una fase de impureza de LiFeO_2 y tiene una intensidad de pico principal baja, porque la materia prima tiene partículas grandes y es difícil de reaccionar, y la reacción entre el Fe_2O_3 y el hidróxido de litio es incompleta. La FIGURA 4 muestra las curvas de carga-descarga de los reactivos de prelitiación del Ejemplo 1 y del Ejemplo comparativo 1 a 0,2 C, y puede verse que el Ejemplo 1 tiene unas mesetas de carga a cada uno de 3,6 V y 4,0 V, y una capacidad de carga alta; y el Ejemplo comparativo 1 tiene unas mesetas de carga altas y una capacidad baja.

Ejemplo de prueba 2

Con LiCoO_2 como material activo catódico, se añadió cada uno de los reactivos de prelitiación preparados en los Ejemplos 1 a 4 y en los Ejemplos comparativos 1 a 2 durante un proceso de agitación de una pasta en una cantidad del 5 % en peso del material activo catódico para preparar una lámina de electrodo positivo; con grafito como material activo anódico, se preparó una lámina de electrodo; y se montó una LIB para someterla a una prueba de carga-descarga y a una prueba de ciclos. Los resultados de las pruebas se mostraron en la Tabla 2.

Tabla 2 Resultados de las pruebas de rendimiento electroquímico de las baterías completas de LiCoO_2 con uno de los reactivos de prelitiación de los ejemplos y ejemplos comparativos

Reactivo de	Capacidad de	Capacidad	ICE (%)	Retención de la
prelitiación	carga específica (mAh/g)	específica de descarga (mAh/g)		capacidad tras 500 ciclos (%)
Ejemplo 1	190,1	183,7	96,65	88,7
Ejemplo 2	189,5	182,3	96,20	88,2
Ejemplo 3	189,1	180,6	95,51	87,5
Ejemplo 4	189,7	181,0	95,41	87,2
Ejemplo comparativo 1	184,9	174,0	94,10	82,1
Ejemplo comparativo 2	185,2	174,7	94,30	83,6
Sin reactivo de prelitiación	185,0	173,6	93,84	82,5

De la tabla 2 se desprende que, en el proceso de agitación de la pasta para la batería de LiCoO_2 , se añade cada uno de los reactivos de prelitiación de los ejemplos y de los ejemplos comparativos y, a continuación, se realiza una prueba con una corriente de 0,2 C y un intervalo de tensión de 3,0 V a 4.48 V; y la adición de cada uno de los reactivos de prelitiación de los ejemplos mejora considerablemente las capacidades de carga y descarga y el ICE de la batería, mientras que la adición de cada uno de los reactivos de prelitiación de los ejemplos comparativos no mejora significativamente el rendimiento de la batería. Indica que la adición de cada uno de los reactivos de prelitiación preparados en los ejemplos puede mejorar la capacidad específica y la eficiencia de Coulomb, y también puede mejorar en gran medida el rendimiento del ciclado.

Los ejemplos de la presente divulgación se describen en detalle con referencia a los dibujos que la acompañan, pero la presente divulgación no se limita a los ejemplos anteriores. Dentro del ámbito del conocimiento que poseen aquellos expertos en la técnica, también se pueden realizar diversos cambios sin apartarse del propósito de la presente divulgación. Además, los ejemplos de la presente divulgación y las características de los ejemplos pueden combinarse entre sí en una situación no conflictiva.

REIVINDICACIONES

1. Un reactivo de prelitiación para una batería de iones de litio (LIB), en donde el reactivo de prelitiación para la LIB tiene una fórmula química de $\text{Li}_5\text{FeO}_4@\text{C}$; y el reactivo de prelitiación para la LIB tiene una estructura de partículas secundarias generadas a partir de la aglomeración de partículas primarias de Li_5FeO_4 , y el carbono está recubierto sobre una superficie de las partículas primarias de Li_5FeO_4 .
2. El reactivo de prelitiación para la LIB de acuerdo con la reivindicación 1, en donde un contenido de carbono en el reactivo de prelitiación para la LIB es del 1 % en peso al 20 % en peso.
3. El reactivo de prelitiación para la LIB de acuerdo con la reivindicación 1, en donde las partículas primarias de Li_5FeO_4 tienen cada una un tamaño de partícula inferior o igual a 10 μm .
4. Método de preparación del reactivo de prelitiación para la LIB según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que comprende las etapas siguientes:
 - S1: mezclar una sal soluble de Fe, una fuente de carbono y un disolvente para obtener una solución mixta A;
 - S2: añadir agua de amoníaco a la solución mixta A para obtener una solución mixta B;
 - S3: someter la solución mixta B a una reacción solvotérmica, y someter una mezcla resultante a una separación sólido-líquido (SLS) para obtener un compuesto de Fe_2O_3 /carbono; y
 - S4: mezclar el compuesto de Fe_2O_3 /carbono con una fuente de litio, y someter la mezcla resultante a una reacción en fase sólida a alta temperatura en una atmósfera inerte para obtener el reactivo de prelitiación para la LIB.
5. El método de preparación de acuerdo con la reivindicación 4, en donde en S1, la fuente de carbono es al menos una del grupo que consiste en un compuesto que contiene carbono y carbono elemental, el compuesto que contiene carbono es al menos uno del grupo que consiste en polianilina (PANI) polipirrol (PPy), poliacetileno (PA), politiofeno (PTh) y polidopamina (PDA), y el carbono elemental es al menos uno del grupo que consiste en grafeno, nanotubo de carbono (CNT), fibra de carbono, grafidina (GDY), negro de humo y

Ketjenblack; y la fuente de carbono se somete a un tratamiento de acidificación.

6. El método de preparación de acuerdo con la reivindicación 4, en donde en S1, una relación molar de Fe en la sal soluble de Fe a C en la fuente de carbono es 1:(0,13-3,22).

5

7. El método de preparación de acuerdo con la reivindicación 4, en donde en S1, el disolvente es al menos uno del grupo que consiste en agua, etanol, etilenglicol (EG), dietilenglicol (DEG), propanol, isopropanol, propilenglicol (PG), glicerol, *n*-butanol, isobutanol, *tert*-butanol, *N*-metilpirrolidona(NMP), *N,N*-dimetilformamida(DMF) y dimetilsulfóxido (DMSO).

10

8. El método de preparación de acuerdo con la reivindicación 4, en donde en S2, una relación molar del agua de amoníaco al Fe en la sal soluble de Fe puede ser (2-3):1.

15

9. El método de preparación de acuerdo con la reivindicación 4, en donde en S3, la reacción solvotérmica se lleva a cabo a una temperatura de 150°C a 250°C y a una presión de 0,5 MPa a 10 MPa.

20

10. El método de conformidad con la reivindicación 4, en donde en S4, la reacción hidrotermal se lleva a cabo a 500 °C a 800 °C durante 8 h a 20 h.

11. Uso del reactivo de prelitiación para la LIB de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 en un material de cátodo de una LIB o en una lámina de electrodo positivo de una LIB.

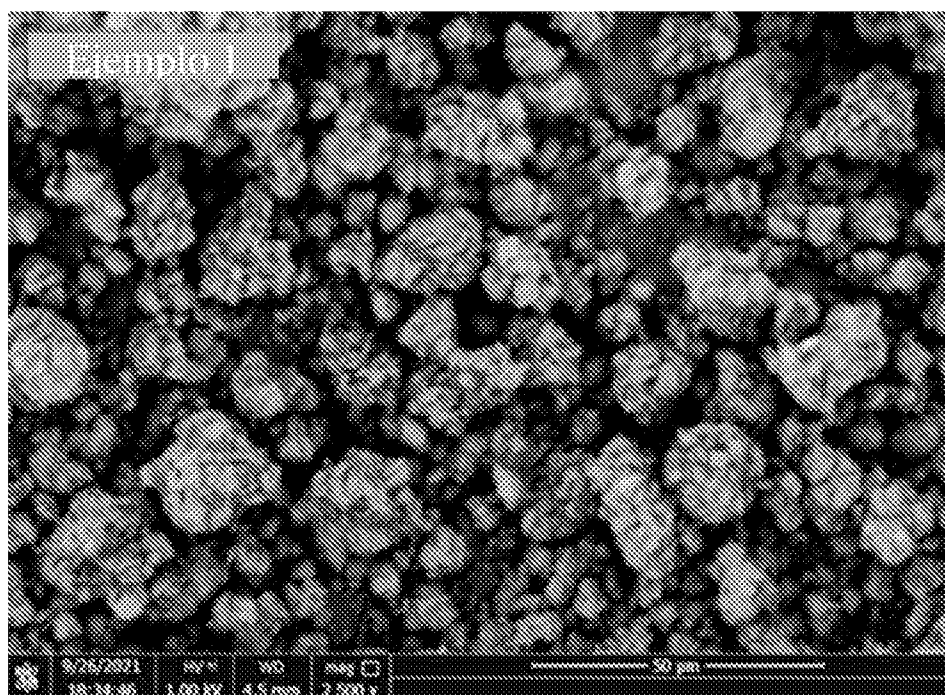


FIGURA 1

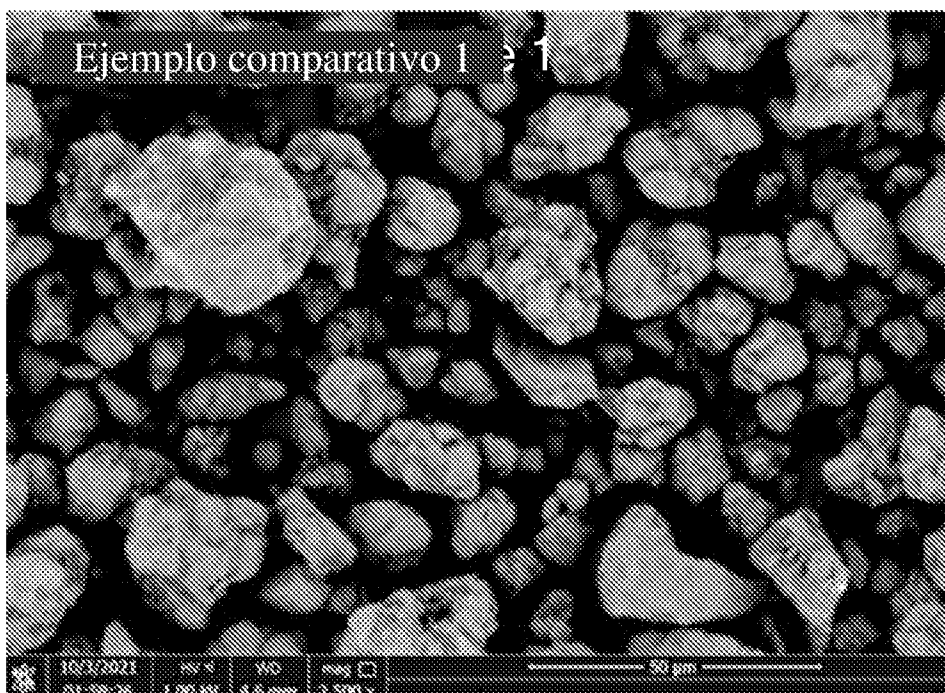


FIGURA 2

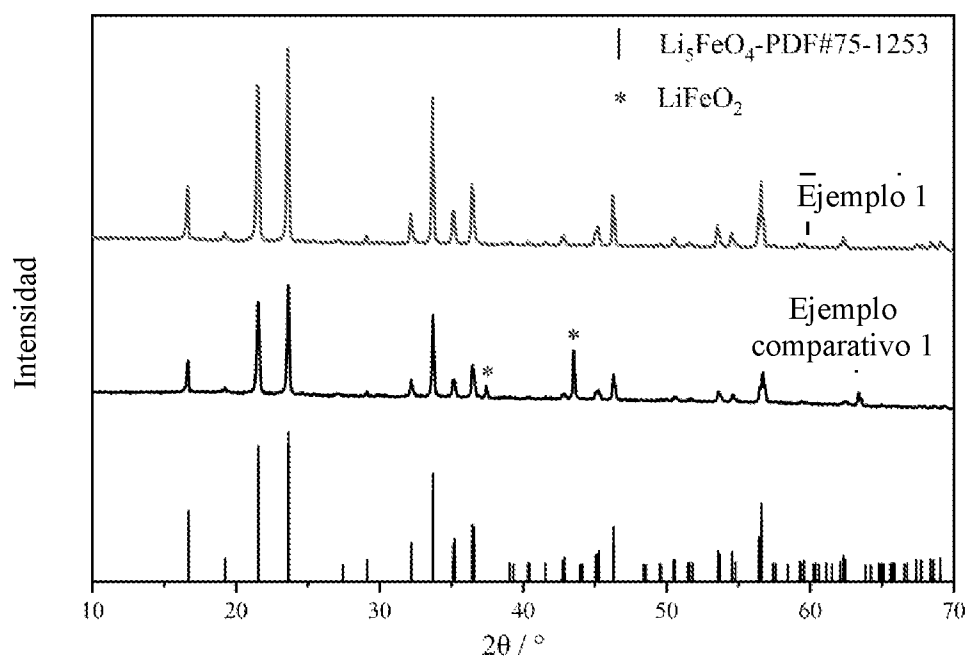


FIGURA 3

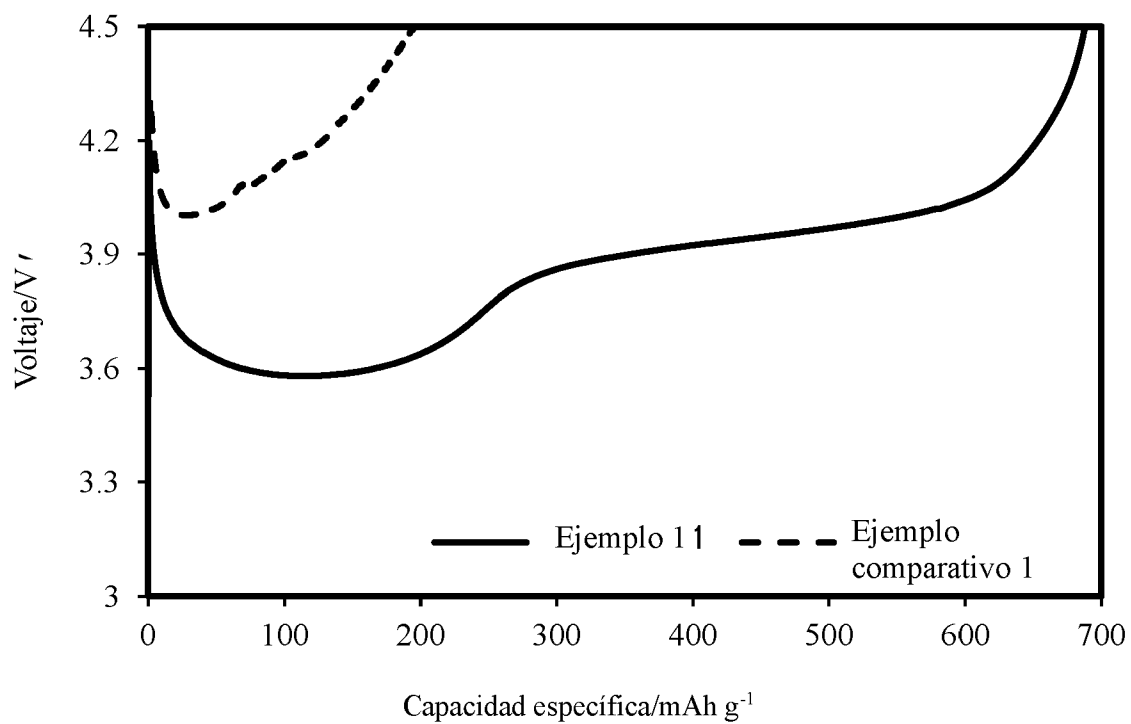


FIGURA 4