

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 985 684**

21 Número de solicitud: 202390102

51 Int. Cl.:

H01M 4/505

(2010.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A2

22 Fecha de presentación:

27.05.2022

30 Prioridad:

03.08.2021 CN 202110886828

43 Fecha de publicación de la solicitud:

06.11.2024

71 Solicitantes:

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

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

528137 Guangdong CN;

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

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

72 Inventor/es:

XIE, Yinghao;

TANG, Jianxiao;

ZHANG, Xuemei;

OU, Yannan;

MING, Banglai;

YU, Haijun y

LI, Changdong

74 Agente/Representante:

BERCIAL ARIAS, Cristina

54 Título: **MÉTODO DE PREPARACIÓN Y USO DE MATERIAL DE ÓXIDO DE LITIO-NÍQUEL-
MANGANESO-COBALTO (LNMCO) NÍQUEL 55 MODIFICADO DE ALTO RENDIMIENTO**

57 Resumen:

La presente descripción describe un método de preparación y el uso de un material de óxido de litio-níquel- manganeso-cobalto (LNMCO) níquel 55 modificado de alto rendimiento, y pertenece al campo de los materiales de baterías de ion de litio (LIB). En el método de preparación de la presente descripción, un nanoprecursor que contiene una plantilla de sílice revestido con un polímero se prepara mediante electrohilado, y después el nanoprecursor se sinteriza en aire para proporcionar eficazmente sitios de inserción y unión efectivos para el posterior níquelado; y después del níquelado, la plantilla de sílice se elimina de manera que se generan in situ mesoporos distribuidos en el precursor. Los mesoporos proporcionan canales para la posterior penetración del litio fundido en el interior del material precursor. Un material preparado final tiene una mejor estructura de conducción de iones y electrones en comparación con los materiales granulares tradicionales. La presente descripción también describe un material preparado por el método. El material tiene una morfología de dispersión uniforme, que puede reducir de manera eficaz el fenómeno de polarización de un electrodo durante un proceso de reacción electroquímica, de modo que el material tiene una alta capacidad de carga y descarga y una estabilidad de ciclo y rendimiento de tasa superiores. La presente descripción también describe una LIB que incluye el material de LNMCO níquel 55 modificado de alto rendimiento.

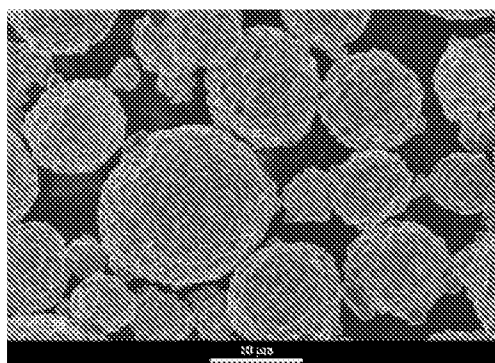


FIG. 1

ES 2 985 684 A2

DESCRIPCIÓN

MÉTODO DE PREPARACIÓN Y USO DE MATERIAL DE ÓXIDO DE LITIO-NÍQUEL-MANGANESO-COBALTO (LNMCO) NÍQUEL 55 MODIFICADO DE ALTO RENDIMIENTO

CAMPO TÉCNICO

- 5 La presente descripción se refiere al campo de los materiales de las baterías de ion de litio (LIB), y en particular a un método de preparación y uso de un material de óxido de litio-níquel-manganeso-cobalto (LNMCO) níquel 55 modificado de alto rendimiento.

ANTECEDENTES DE LA TÉCNICA

- 10 Bajo la guía de las políticas nacionales, los vehículos de nueva energía, especialmente los vehículos eléctricos, se han promovido ampliamente debido a sus ventajas de conservación de energía y protección ambiental, y se espera que reemplacen por completo a los vehículos tradicionales con motor de combustible antes de finales de este siglo. Las baterías son la clave para el desarrollo de vehículos eléctricos, y entre las baterías eléctricas para automóviles, LIB se considera una de las baterías eléctricas más prometedoras debido a sus ventajas, tales como alta seguridad, alta capacidad específica, y una vida prolongada del ciclo de carga y descarga. La selección de un material de cátodo es un factor clave para el rendimiento de LIB.
- 15 En la actualidad, los materiales de cátodo de LIB de uso común incluyen principalmente óxido de litio-cobalto (LCO), óxido de litio-níquel (LNO), fosfato de hierro y litio (LFP), etc. LNMCO es un material ternario mejorado con un solo material de anión dopado, que tiene un excelente rendimiento electroquímico, meseta de voltaje de descarga estable, amplio voltaje de trabajo, y alta seguridad, y puede compensar de manera eficaz las deficiencias de LNO, óxido de litio-manganeso (LMO), y LCO. Sin embargo, en los métodos de preparación comunes existentes de
- 20 LNMCO, tal como el método de fase sólida o el método de coprecipitación, un polvo de materia prima precursor se obtiene principalmente mediante molienda con bolas o trituración, por lo que es difícil lograr un mezclado suficiente de diversos componentes, lo que da como resultado una dispersabilidad y uniformidad bajas y también hace que un producto preparado tenga defectos tales como una distribución desigual del tamaño de partícula, aglomeración, y baja pureza. Además, un procedimiento de preparación requiere mucho tiempo y es ineficaz.
- 25 En la técnica relacionada se describe un método de preparación de un material de LNMCO níquel 55 modificado, dopado y revestido, con alto rendimiento, en el que un hidróxido de níquel-manganeso-cobalto (como materia prima) se pretrata y después se somete a níquelado químico (CNP) y dopaje con elementos para obtener un polvo precursor, después el polvo precursor se mezcla con litio fundido, y la mezcla resultante se somete a una reacción a alta temperatura para obtener un material final. El material obtenido tiene un revestimiento con un gradiente de contenido de níquel, lo que aumenta la vida útil del material; y el litio fundido puede penetrar profundamente en el precursor y reaccionar, de modo que el material tenga contenidos de litio internos y externos iguales, lo que evita el dopaje desigual. Sin embargo, este método de preparación sólo puede lograr la distribución en gradiente de níquel de una capa de CNP y un polvo precursor que contiene níquel. Dado que el polvo se enfrenta inevitablemente a la aglomeración durante el níquelado, no se puede lograr una distribución en gradiente auténtica desde el interior hacia
- 30 el exterior. Como el propio núcleo de un precursor no tiene un espacio mesoporoso, el litio no puede penetrar realmente en el interior del precursor. Además, el material obtenido es un material con morfología de partículas unidimensionales, y la eficiencia de conducción de iones y electrones de tal material es baja, lo que afecta la estabilidad electroquímica de un producto final. Todavía hay margen de mejora en el rendimiento del material.

SUMARIO

- 40 En base a los defectos en la técnica anterior, un objetivo de la presente descripción es proporcionar un método de preparación de un material de LNMCO níquel 55 modificado de alto rendimiento, en el que se prepara un precursor mesoporoso mediante un método de plantilla en combinación con electrohilado, después un material precursor sin una plantilla se prepara etapa a etapa mediante la combinación de CNP y litio fundido, y finalmente se prepara un material de LNMCO con una distribución de níquel en gradiente desde el interior hacia el exterior.

- 45 Para lograr el objetivo anterior, la presente descripción adopta las siguientes soluciones técnicas:

Se proporciona un método de preparación de un material de LNMCO níquel 55 modificado de alto rendimiento, que incluye las siguientes etapas:

- 50 (1) disolver una fuente de níquel, una fuente de cobalto, y una fuente de manganeso en un disolvente, añadir un ácido, una fuente de carbono orgánico, y sílice coloidal, y mezclar a conciencia la mezcla resultante para obtener una dispersión precursora A, en el que la fuente de carbono orgánico representa 12% a 16% de la masa total de la dispersión precursora; la sílice coloidal representa 30% a 60% de la masa total de la dispersión precursora; el níquel, el cobalto, y el manganeso en la dispersión precursora A tienen una relación molar de 55: x : (45-x), en la que $x < 45$; y el níquel tiene una concentración de 1 mol/l a 1,2 mol/l en la dispersión precursora A;

- 55 (2) preparar una nanomembrana a partir de la dispersión precursora A obtenida en la etapa (1) mediante electrohilado, y secar, calentar, e incubar la nanomembrana para obtener un precursor B;

(3) añadir el precursor B obtenido en la etapa (2) a un líquido de níquelado, y llevar a cabo el CNP; y someter el producto de deposición metálica resultante a centrifugación en gradiente de densidad, y recoger y limpiar una capa sólida superior para obtener un precursor C; en el que el líquido de níquelado incluye una sal de níquel, un agente complejante, y un agente reductor, y la sal de níquel tiene una concentración másica de 30 g/l a 50 g/l; y

(4) impregnar el precursor C obtenido en la etapa (3) en un líquido alcalino durante 24 h a 48 h, y lavar y secar para obtener un precursor mesoporoso D; calentar el precursor mesoporoso D a 600°C hasta 700°C, y mezclar a conciencia el precursor mesoporoso D con litio fundido para que reaccione, en el que el litio fundido está a una temperatura idéntica a la del precursor mesoporoso D; una vez completada la reacción, calentar un producto resultante a 550°C hasta 700°C para que reaccione durante 0,5 h a 1 h en una atmósfera protectora que contiene oxígeno; y hacer reaccionar adicionalmente durante 2 h a 5 h con introducción de oxígeno, y enfriar para obtener el material de LNMCO níquel 55 modificado de alto rendimiento.

En el método de preparación de un material de LNMCO níquel 55 modificado de alto rendimiento según la presente descripción, se prepara un nanoprecursor revestido de polímero con fuentes de níquel, cobalto y manganeso y una plantilla de sílice mediante electrohilado, y después el nanoprecursor se sinteriza en el aire (debido a la generación *in situ* de sílice, la estructura general se retiene incluso después de que se retira el polímero, y los canales vacíos que quedan después de que el polímero se quema proporcionan eficazmente sitios de inserción y unión efectivos para el níquelado posterior, de modo que el CNP se puede realizar desde el exterior hacia el interior); y después de revestir con penetración una capa de níquelado, la plantilla de sílice se elimina mediante un líquido alcalino, de modo que se generan *in situ* mesoporos distribuidos en el precursor. Los mesoporos proporcionan canales para la posterior penetración de litio fundido en el interior del material precursor, de manera que el contenido de níquel en el interior del material es parecido o igual al contenido en el exterior del material. Un material de cátodo preparado final tiene una mejor estructura de conducción de iones y electrones en comparación con los materiales granulares tradicionales. Además, el material tiene una gran área de superficie específica (ASE), que puede reducir efectivamente el fenómeno de polarización de un electrodo durante un proceso de reacción electroquímica, de modo que el material tiene una alta capacidad de carga y descarga y una estabilidad de ciclo y un rendimiento de tasa superiores.

Preferiblemente, en la etapa (1), el disolvente puede ser agua desionizada; la fuente de níquel puede incluir al menos uno del grupo que consiste en acetato de níquel, nitrato de níquel, y carbonato de níquel; la fuente de cobalto puede incluir al menos uno del grupo que consiste en acetato de cobalto, nitrato de cobalto, y carbonato de cobalto; la fuente de manganeso puede incluir al menos uno del grupo que consiste en acetato de manganeso, nitrato de manganeso, y carbonato de manganeso; el ácido puede incluir al menos uno del grupo que consiste en ácido clorhídrico y ácido sulfúrico; y la fuente de carbono orgánico puede incluir al menos uno del grupo que consiste en PVP y PVA.

Preferiblemente, en la etapa (2), el electrohilado puede incluir específicamente: inyectar la dispersión precursora A como un líquido de hilado en una jeringa, conectar una aguja de la jeringa a un electrodo, y encender una fuente de alimentación para preparar la nanomembrana con un tambor receptor como contraelectrodo; y el voltaje de la fuente de alimentación se puede ajustar a 12 kV hasta 18 kV, la velocidad de avance de la jeringa se puede ajustar a 0,5 ml/min hasta 0,7 ml/min, y la velocidad de rotación del receptor de tambor se puede ajustar a 20 r/min hasta 30 r/min.

Dado que la dispersión precursora descrita en la presente descripción también incluye sílice coloidal, la viscosidad es relativamente alta. Si la velocidad de avance y el voltaje para el hilado son demasiado altos, las fibras hiladas pueden doblarse excesivamente y tener poca uniformidad, y parte del líquido de hilado expulsado de la aguja puede no formar un precursor completo (lo que da como resultado pérdida de materia prima), o el líquido de hilado puede secarse y obstruir la aguja cuando gotea (reduciendo la eficiencia de producción). Si la velocidad de avance y el voltaje son demasiado lentos, el hilado tardará demasiado tiempo, y la dispersión puede sufrir precipitación en la jeringa, lo que también provoca que la aguja de la jeringa se obstruya.

Más preferiblemente, en la etapa (2), la nanomembrana se puede preparar por electrohilado a una distancia de recepción de 20 cm a 30 cm y una temperatura de 25°C a 28°C.

A la distancia de recepción, las fibras expulsadas de la aguja pueden recogerse uniformemente en el receptor de tambor. El estricto control de una temperatura de reacción a temperatura ambiente puede evitar que el líquido expulsado en la aguja se seque y se obstruya, y permite que una membrana precursora en el receptor se seque y se endurezca rápidamente.

Preferiblemente, en la etapa (2), la nanomembrana puede calentarse a 500°C hasta 650°C, y después puede incubarse durante 2 h a 3 h.

Preferiblemente, en el líquido de níquelado en la etapa (3), la sal de níquel puede incluir al menos una del grupo que consiste en sulfato de níquel, acetato de níquel, y carbonato de níquel, el agente complejante puede ser EDTA, y el agente reductor puede ser hidrato de hidrazina; y el agente complejante puede tener una concentración másica de 15 g/l a 45 g/l, y el agente reductor puede tener una concentración volumétrica de 60 ml/l a 80 ml/l.

Más preferiblemente, el pH del líquido niquelado puede ajustarse a 11 hasta 13 con un agente de ajuste del pH antes del uso.

Preferiblemente, para el CNP en la etapa (3), una relación sólido a líquido del precursor B al líquido de niquelado puede ser 1 g : (0,8-1,6) ml; y el CNP se puede llevar a cabo durante 15 min a 20 min a 80°C hasta 85°C.

- 5 Más preferiblemente, la centrifugación en gradiente de densidad en la etapa (3) se puede llevar a cabo con referencia a una etapa correspondiente en el documento CN109860590B.

Preferiblemente, en la etapa (4), la impregnación del precursor C en el líquido alcalino se puede llevar a cabo a 60°C hasta 90°C, el líquido alcalino puede incluir una disolución de hidróxido de sodio, y los iones de hidróxido en el líquido alcalino pueden tener una concentración molar de 1 mol/l a 2 mol/l.

- 10 Más preferiblemente, en la etapa (4), el líquido alcalino puede ser una disolución de hidróxido de sodio, y el precursor C puede impregnarse en el líquido alcalino durante 48 h; y la disolución de hidróxido de sodio puede tener una concentración de 1 mol/l.

- 15 Dado que la sílice en el precursor C se mezcla con una capa de niquelado y un material precursor, la impregnación prolongada con un líquido alcalino de baja concentración puede retener la estructura completa de un material tanto como sea posible, y evitar que la estructura del material se deteriore debido a la rápida disolución de la plantilla de sílice.

Preferiblemente, en la etapa (4), una relación sólido a líquido del precursor mesoporoso D al litio fundido puede ser 1 g : (0,5-1) ml, y después de que el precursor mesoporoso D y el litio fundido se mezclen a conciencia, se pueden dejar reaccionar durante 3 h a 5 h.

- 20 Debido a que el litio de la presente descripción tiene un punto de fusión bajo, el litio fundido se mezcla con un precursor mesoporoso para preparar una disolución sólida, que puede mejorar eficazmente el flujo y la eficiencia de migración del litio, y permite que el litio migre hacia el interior de un material. Por lo tanto, después de llevar a cabo una reacción a temperatura constante durante un tiempo suficiente, se puede garantizar que el material tenga una estructura compuesta uniforme. Si la temperatura de mezclado es demasiado baja, el litio no se puede fundir; y
25 si la temperatura de mezclado es demasiado alta, la estructura general de un material se puede destruir durante la preparación de una disolución sólida.

Preferiblemente, en la atmósfera protectora que contiene oxígeno en la etapa (4), un gas protector puede ser nitrógeno o argón, y el oxígeno puede tener una concentración de 2 ppm a 20 ppm en la atmósfera protectora.

- 30 Otro objetivo de la presente descripción es proporcionar un material de LNMCO níquel 55 modificado de alto rendimiento preparado mediante el método de preparación de un material de LNMCO níquel 55 modificado de alto rendimiento descrito anteriormente.

- 35 El material de LNMCO níquel 55 modificado de alto rendimiento de la presente descripción es una estructura de material con gran ASE, humectabilidad de electrolito prominente, y alta movilidad de iones y conductividad. Además, hay una distribución en gradiente de níquel desde el interior hacia el exterior del material, con una distribución general uniforme, por lo que el material puede exhibir un excelente rendimiento electroquímico cuando se usa en materiales de cátodo de LIB.

Otro objetivo de la presente descripción es proporcionar una LIB, y un material de cátodo de la LIB incluye el material de LNMCO níquel 55 modificado de alto rendimiento de la presente descripción.

- 40 Efectos beneficiosos de la presente descripción: La presente descripción proporciona un método de preparación de un material de LNMCO níquel 55 modificado de alto rendimiento. En el método de preparación, un nanoprecursor que contiene una plantilla de sílice revestido con un polímero se prepara mediante electrohilado, y después el nanoprecursor se sinteriza en el aire (los canales vacíos que quedan después de que el polímero se quema proporcionan eficazmente sitios de inserción y unión efectivos para el posterior niquelado); y después del niquelado, la plantilla de sílice se elimina de manera que se generan *in situ* mesoporos distribuidos en el precursor. Los
45 mesoporos proporcionan canales para la posterior penetración de litio fundido en el interior del material precursor, de manera que el contenido de níquel en el interior del material es parecido o igual al contenido en el exterior del material. Un material de cátodo preparado final tiene una mejor estructura de conducción de iones y electrones en comparación con los materiales granulares tradicionales. La presente descripción también proporciona un material de LNMCO níquel 55 modificado de alto rendimiento preparado por el método. El material tiene una morfología de
50 dispersión uniforme y una ASE grande, lo que puede reducir de manera eficaz el fenómeno de polarización de un electrodo durante un proceso de reacción electroquímica, de modo que el material tiene una alta capacidad de carga y descarga y una estabilidad de ciclo y rendimiento de tasa superiores. La presente descripción también proporciona una LIB que incluye el material de LNMCO níquel 55 modificado de alto rendimiento.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

La FIG. 1 es una imagen de microscopía electrónica de barrido (SEM) del níquel 55 de LNMCO modificado de alto rendimiento obtenido en el Ejemplo 1 de la presente descripción.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

Para ilustrar bien los objetivos, las soluciones técnicas y las ventajas de la presente descripción, la presente descripción se describirá adicionalmente a continuación junto con ejemplos específicos y ejemplos comparativos, que pretenden comprender el contenido de la presente descripción en detalle, en lugar de limitar la presente descripción. Todos los demás ejemplos obtenidos por los expertos en la técnica sin esfuerzos creativos caerán dentro del alcance de protección de la presente descripción. A menos que se especifique lo contrario, los reactivos e instrumentos experimentales diseñados para la implementación de la presente descripción son reactivos e instrumentos de uso común.

Ejemplo 1

Se proporcionó un ejemplo del método de preparación de un material de LNMCO níquel 55 modificado de alto rendimiento según la presente descripción, que incluye las siguientes etapas:

(1) se disolvieron acetato de níquel, acetato de cobalto, y acetato de manganeso en agua desionizada, después se añadieron ácido clorhídrico, PVP, y sílice coloidal, y la mezcla resultante se mezcló a conciencia para obtener una dispersión precursora A, en el que la PVP representó 15% de una masa total de la dispersión precursora; la sílice coloidal representó 40% de la masa total de la dispersión precursora; el níquel, el cobalto, y el manganeso en la dispersión precursora A tenían una relación molar de 55:20:25; y el níquel tenía una concentración de 1,2 mol/l en la dispersión precursora A;

(2) se preparó una nanomembrana a partir de la dispersión precursora A obtenida en la etapa (1) mediante electrohilado, se secó a vacío, y se calentó a 600°C y se incubó durante 2 h en una atmósfera de aire para obtener un precursor B; en el que el electrohilado se llevó a cabo específicamente como sigue: la dispersión precursora A se inyectó como un líquido de hilado en una jeringa a una temperatura establecida de 25°C, una aguja de la jeringa se conectó a un electrodo, y se encendió una fuente de alimentación para preparar la nanomembrana con un receptor de tambor como contraelectrodo; y el voltaje de la fuente de alimentación se ajustó a 16 kV, la velocidad de avance de la jeringa se ajustó a 0,5 ml/min, la velocidad de rotación del receptor de tambor se ajustó a 30 r/min, y la distancia de recepción del electrohilado se ajustó a 25 cm;

(3) el precursor B obtenido en la etapa (2) se añadió a un líquido de niquelado a una relación sólido a líquido de 1 g : 1,2 ml, el pH del líquido de niquelado se ajustó a 12, y después el líquido de niquelado se calentó a 85°C para llevar a cabo el CNP durante 20 min; y el producto de deposición metálica resultante se sometió a centrifugación en gradiente de densidad, y se recogió y limpió una capa sólida superior para obtener un precursor C; en el que el líquido de niquelado incluía una sal de níquel, un agente complejante, y un agente reductor; la sal de níquel era sulfato de níquel con una concentración másica de 60 g/l; el agente complejante era EDTA con una concentración másica de 40 g/l; y el agente reductor era hidrato de hidrazina con una concentración volumétrica de 70 ml/l; y

(4) el precursor C obtenido en la etapa (3) se impregnó en una disolución de hidróxido de sodio 1 mol/l durante 48 h a 80°C, y después se lavó y se secó para obtener un precursor mesoporoso D; el precursor mesoporoso D se calentó a 650°C y después se mezcló a conciencia con litio fundido en una relación sólido a líquido de 1 g : 0,8 ml para reaccionar durante 4 h, en el que el litio fundido estaba a una temperatura idéntica a la del precursor mesoporoso D; una vez completada la reacción, el producto resultante se calentó a 700°C para que reaccionara durante 1 h en una atmósfera protectora que contiene oxígeno (10 ppm); la reacción se llevó a cabo adicionalmente durante 3 h con introducción de oxígeno, y el producto resultante se enfrió para obtener el material de LNMCO níquel 55 modificado de alto rendimiento; y el material se observó bajo un microscopio electrónico de barrido, como se muestra en la FIG. 1.

Ejemplo 2

Se proporcionó un ejemplo del método de preparación de un material de LNMCO níquel 55 modificado de alto rendimiento según la presente descripción, que incluye las siguientes etapas:

(1) se disolvieron acetato de níquel, acetato de cobalto, y acetato de manganeso en agua desionizada, después se añadieron ácido clorhídrico, PVP, y sílice coloidal, y la mezcla resultante se mezcló a conciencia para obtener una dispersión precursora A, en el que la PVP representó 16% de una masa total de la dispersión precursora; la sílice coloidal representó 60% de la masa total de la dispersión precursora; el níquel, el cobalto, y el manganeso en la dispersión precursora A tenían una relación molar de 55:15:30; y el níquel tenía una concentración de 1 mol/l en la dispersión precursora A;

(2) se preparó una nanomembrana a partir de la dispersión precursora A obtenida en la etapa (1) mediante electrohilado, se secó a vacío, y se calentó a 500°C y se incubó durante 3 h en una atmósfera de aire para obtener un precursor B; en el que el electrohilado se llevó a cabo específicamente como sigue: la dispersión precursora A se inyectó como un líquido de hilado en una jeringa a una temperatura establecida de 28°C, una aguja de la jeringa se

conectó a un electrodo, y se encendió una fuente de alimentación para preparar la nanomembrana con un receptor de tambor como contraelectrodo; y el voltaje de la fuente de alimentación se ajustó a 13 kV, la velocidad de avance de la jeringa se ajustó a 0,7 ml/min, la velocidad de rotación del receptor de tambor se ajustó a 25 r/min, y la distancia de recepción del electrohilado se ajustó a 25 cm;

(3) el precursor B obtenido en la etapa (2) se añadió a un líquido de niquelado a una relación sólido a líquido de 1 g : 1,5 ml, el pH del líquido de niquelado se ajustó a 12, y después el líquido de niquelado se calentó a 85°C para llevar a cabo el CNP durante 10 min; y el producto de deposición metálica resultante se sometió a centrifugación en gradiente de densidad, y se recogió y limpió una capa sólida superior para obtener un precursor C; en el que el líquido de niquelado incluía una sal de níquel, un agente complejante, y un agente reductor; la sal de níquel era sulfato de níquel con una concentración másica de 50 g/l; el agente complejante era EDTA con una concentración másica de 45 g/l; y el agente reductor era hidrato de hidrazina con una concentración volumétrica de 80 ml/l; y

(4) el precursor C obtenido en la etapa (3) se impregnó en una disolución de hidróxido de sodio 2 mol/l durante 24 h a 70°C, y después se lavó y se secó para obtener un precursor mesoporoso D; el precursor mesoporoso D se calentó a 700°C y después se mezcló a conciencia con litio fundido en una relación sólido a líquido de 1 g : 1 ml para reaccionar durante 5 h, en el que el litio fundido estaba a una temperatura idéntica a la del precursor mesoporoso D; una vez completada la reacción, el producto resultante se calentó a 650°C para que reaccionara durante 1 h en una atmósfera protectora que contiene oxígeno (20 ppm); y la reacción se llevó a cabo adicionalmente durante 4 h con introducción de oxígeno, y el producto resultante se enfrió para obtener el material de LNMCO níquel 55 modificado de alto rendimiento.

Ejemplo 3

Se proporcionó un ejemplo del método de preparación de un material de LNMCO níquel 55 modificado de alto rendimiento según la presente descripción, que incluye las siguientes etapas:

(1) se disolvieron carbonato de níquel, carbonato de cobalto, y carbonato de manganeso en agua desionizada, después se añadieron ácido clorhídrico, PVP, y sílice coloidal, y la mezcla resultante se mezcló a conciencia para obtener una dispersión precursora A, en el que el PVP representó 12% de una masa total de la dispersión precursora; la sílice coloidal representó 60% de la masa total de la dispersión precursora; el níquel, el cobalto, y el manganeso en la dispersión precursora A tenían una relación molar de 55:10:35; y el níquel tenía una concentración de 1 mol/l en la dispersión precursora A;

(2) se preparó una nanomembrana a partir de la dispersión precursora A obtenida en la etapa (1) mediante electrohilado, se secó a vacío, y se calentó a 650°C y se incubó durante 2 h en una atmósfera de aire para obtener un precursor B; en el que el electrohilado se llevó a cabo específicamente como sigue: la dispersión precursora A se inyectó como un líquido de hilado en una jeringa a una temperatura establecida de 25°C, una aguja de la jeringa se conectó a un electrodo, y se encendió una fuente de alimentación para preparar la nanomembrana con un receptor de tambor como contraelectrodo; y el voltaje de la fuente de alimentación se ajustó a 15 kV, la velocidad de avance de la jeringa se ajustó a 0,6 ml/min, la velocidad de rotación del receptor de tambor se ajustó a 30 r/min, y la distancia de recepción del electrohilado se ajustó a 25 cm;

(3) el precursor B obtenido en la etapa (2) se añadió a un líquido de niquelado a una relación sólido a líquido de 1 g : 1,6 ml, el pH del líquido de niquelado se ajustó a 12, y después el líquido de niquelado se calentó a 85°C para llevar a cabo el CNP durante 18 min; y el producto de deposición metálica resultante se sometió a centrifugación en gradiente de densidad, y se recogió y limpió una capa sólida superior para obtener un precursor C; en el que el líquido de niquelado incluía una sal de níquel, un agente complejante, y un agente reductor; la sal de níquel era sulfato de níquel con una concentración másica de 50 g/l; el agente complejante era EDTA con una concentración másica de 20 g/l; y el agente reductor era hidrato de hidrazina con una concentración volumétrica de 60 ml/l; y

(4) el precursor C obtenido en la etapa (3) se impregnó en una disolución de hidróxido de sodio 2 mol/l durante 48 h a 80°C, y después se lavó y se secó para obtener un precursor mesoporoso D; el precursor mesoporoso D se calentó a 650°C y después se mezcló a conciencia con litio fundido en una relación sólido a líquido de 1 g : 1 ml para reaccionar durante 5 h, en el que el litio fundido estaba a una temperatura idéntica a la del precursor mesoporoso D; una vez completada la reacción, el producto resultante se calentó a 700°C para que reaccionara durante 1 h en una atmósfera protectora que contiene oxígeno (10 ppm); y la reacción se llevó a cabo adicionalmente durante 3 h con introducción de oxígeno, y el producto resultante se enfrió para obtener el material de LNMCO níquel 55 modificado de alto rendimiento.

Ejemplo 1 Comparativo

Se proporcionó un ejemplo comparativo del método de preparación de un material de LNMCO níquel 55 modificado de alto rendimiento según la presente descripción, que incluye las siguientes etapas:

(1) se disolvieron acetato de níquel, acetato de cobalto, y acetato de manganeso en agua desionizada, después se añadieron ácido clorhídrico, PVP, y sílice coloidal, y la mezcla resultante se mezcló a conciencia para obtener una dispersión precursora A, en el que la PVP representó 15% de una masa total de la dispersión precursora; la sílice

coloidal representó 40% de la masa total de la dispersión precursora; el níquel, el cobalto, y el manganeso en la dispersión precursora A tenían una relación molar de 55:20:25; y el níquel tenía una concentración de 1,2 mol/l en la dispersión precursora A;

(2) se preparó una nanomembrana a partir de la dispersión precursora A obtenida en la etapa (1) mediante electrohilado, se secó a vacío, y se calentó a 600°C y se incubó durante 2 h en una atmósfera de aire para obtener un precursor B; en el que el electrohilado se llevó a cabo específicamente como sigue: la dispersión precursora A se inyectó como un líquido de hilado en una jeringa a una temperatura establecida de 25°C, una aguja de la jeringa se conectó a un electrodo, y se encendió una fuente de alimentación para preparar la nanomembrana con un receptor de tambor como contraelectrodo; y el voltaje de la fuente de alimentación se ajustó a 16 kV, la velocidad de avance de la jeringa se ajustó a 0,5 ml/min, la velocidad de rotación del receptor de tambor se ajustó a 30 r/min, y la distancia de recepción del electrohilado se ajustó a 25 cm;

(3) el precursor B obtenido en la etapa (2) se impregnó en una disolución de hidróxido de sodio 2 mol/l durante 28 h a 80°C, después se lavó y se secó, y se añadió a un líquido de níquelado a una relación sólido a líquido de 1 g : 1 ml; el pH del líquido de níquelado se ajustó a 12, y después el líquido de níquelado se calentó a 85°C para llevar a cabo el CNP durante 20 min; y el producto de deposición metálica resultante se sometió a centrifugación en gradiente de densidad, y se recogió y limpió una capa sólida superior para obtener un precursor C; en el que el líquido de níquelado incluía una sal de níquel, un agente complejante, y un agente reductor; la sal de níquel era sulfato de níquel con una concentración másica de 60 g/l; el agente complejante era EDTA con una concentración másica de 30 g/l; y el agente reductor era hidrato de hidrazina con una concentración volumétrica de 70 ml/l; y

(4) el precursor C obtenido en la etapa (3) se calentó a 650°C, y después se mezcló a conciencia con litio fundido en una relación sólido a líquido de 1 g : 1 ml para reaccionar durante 6 h, en el que el litio fundido estaba a una temperatura idéntica a la del precursor mesoporoso D; una vez completada la reacción, el producto resultante se calentó a 700°C para que reaccionara durante 1 h en una atmósfera protectora que contiene oxígeno (10 ppm); y la reacción se llevó a cabo adicionalmente durante 3 h con introducción de oxígeno, y el producto resultante se enfrió para obtener el material de LNMCO níquel 55 modificado de alto rendimiento.

Ejemplo 2 Comparativo

Este ejemplo comparativo fue diferente del Ejemplo 1 sólo en que, en la etapa (2), la dispersión precursora A se sometió a una dispersión ultrasónica, después se calentó en un baño de agua a 80°C con agitación hasta que la dispersión se volvió viscosa, se secó a vacío, y se calentó e incubó en atmósfera de aire para obtener un precursor de bloque B; y el precursor en bloque se trituró en un polvo, y después se añadió a un líquido de níquelado para CNP.

Ejemplo 3 Comparativo

Este ejemplo comparativo fue diferente del Ejemplo 1 sólo en que, en la etapa (1), la fuente de carbono orgánico representaba el 5% de la masa total de la dispersión precursora; y la sílice coloidal representaba el 70% de la masa total de la dispersión precursora.

Ejemplo 4 Comparativo

Este ejemplo comparativo fue diferente del Ejemplo 1 sólo en que, en la etapa (1), la fuente de carbono orgánico representaba el 20% de la masa total de la dispersión precursora; y la sílice coloidal representaba el 20% de la masa total de la dispersión precursora.

Ejemplo 5 Comparativo

Este ejemplo comparativo fue diferente del Ejemplo 1 sólo en que, en la etapa (4), el precursor mesoporoso D se calentó a 800°C y después se mezcló con litio fundido para reaccionar, en el que el litio fundido estaba a una temperatura idéntica a la del precursor mesoporoso D.

Ejemplo 6 Comparativo

Se añadieron 1.000 g de hidróxido de níquel-manganeso-cobalto (el níquel, el cobalto, y el manganeso tenían la misma relación que en el Ejemplo 1) a 442 g de carbonato de litio, y la mezcla resultante se sometió a molienda con bolas durante 5 h, y después se sinterizó en aire a 800°C durante 8 h para obtener un material de LNMCO, que era un método de fase sólida.

Ejemplo 1 de Efecto

Cada uno de los productos obtenidos en los Ejemplos 1 a 3 y los Ejemplos 1 a 6 Comparativos se usó como electrodo positivo, y se usó litio como electrodo negativo para ensamblar una semicelda de iones de litio. El ensayo inicial de carga y descarga se realizó a una tasa de 1 C y un intervalo de voltaje de 2,9 V a 4,3 V, después se llevaron a cabo 2.000 ciclos de carga y descarga a una tasa de 0,5 C, y los resultados del ensayo se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1

Ítem	Capacidad de descarga específica inicial (mAh/g)	Capacidad de descarga específica tras 1.000 ciclos de carga-descarga (mAh/g)	Capacidad de descarga específica tras 2.000 ciclos de carga-descarga (mAh/g)	Retención de la capacidad después de muchos ciclos (%)
Ejemplo 1	175	171	158	91,86
Ejemplo 2	173	170	149	87,64
Ejemplo 3	176	169	146	84,39
Ejemplo 1 Comparativo	173	160	132	77,19
Ejemplo 2 Comparativo	168	146	121	73,33
Ejemplo 3 Comparativo	165	153	127	77,91
Ejemplo 4 Comparativo	167	155	126	75,44
Ejemplo 5 Comparativo	174	162	133	77,32
Ejemplo 6 Comparativo	162	143	112	69,14

A partir de la Tabla 1 se puede observar que, en comparación con los productos obtenidos en los Ejemplos 1 a 5 Comparativos más allá del intervalo preferido y el producto preparado por el método de fase sólida comúnmente usado en la técnica anterior, los productos obtenidos en los Ejemplos 1 a 3 tienen mayor capacidad de descarga específica y estabilidad de ciclo debido a la morfología de dispersión uniforme y gran ASE; y el producto obtenido en el Ejemplo 1 todavía tiene una retención de la capacidad de 91,86% después de 2.000 ciclos.

Finalmente, cabe señalar que los ejemplos anteriores se proporcionan simplemente para describir las soluciones técnicas de la presente descripción, en lugar de limitar el alcance de la protección de la presente descripción. Aunque la presente descripción se describe en detalle con referencia a ejemplos preferidos, una persona experta en la técnica debe comprender que se pueden realizar modificaciones o reemplazos equivalentes a las soluciones técnicas de la presente descripción sin apartarse del espíritu y alcance de las soluciones técnicas de la presente descripción.

REIVINDICACIONES

1. Un método de preparación de un material de óxido de litio-níquel-manganeso-cobalto (LNMCO) níquel 55 modificado de alto rendimiento, que comprende las siguientes etapas:

- 5 (1) disolver una fuente de níquel, una fuente de cobalto, y una fuente de manganeso en un disolvente, añadir un ácido, una fuente de carbono orgánico, y sílice coloidal, y mezclar a conciencia la mezcla resultante para obtener una dispersión precursora A, en el que la fuente de carbono orgánico representa 12% a 16% de la masa total de la dispersión precursora; la sílice coloidal representa 30% a 60% de la masa total de la dispersión precursora; el níquel, el cobalto, y el manganeso en la dispersión precursora A tienen una relación molar de 55: x : (45-x), en la que $x < 45$; y el níquel tiene una concentración de 1 mol/l a 1,2 mol/l en la dispersión precursora A;
- 10 (2) preparar una nanomembrana a partir de la dispersión precursora A obtenida en la etapa (1) mediante electrohilado, y secar, calentar, e incubar la nanomembrana para obtener un precursor B;
- 15 (3) añadir el precursor B obtenido en la etapa (2) a un líquido de níquelado, y llevar a cabo el níquelado químico (CNP); someter el producto de deposición metálica resultante a centrifugación en gradiente de densidad, y recoger y limpiar una capa sólida superior para obtener un precursor C; en el que el líquido de níquelado incluye una sal de níquel, un agente complejante, y un agente reductor, y la sal de níquel tiene una concentración másica de 30 g/l a 50 g/l; y
- 20 (4) impregnar el precursor C obtenido en la etapa (3) en un líquido alcalino durante 24 h a 48 h, y lavar y secar para obtener un precursor mesoporoso D; calentar el precursor mesoporoso D a 600°C hasta 700°C, y mezclar a conciencia el precursor mesoporoso D con litio fundido para que reaccione, en el que el litio fundido está a una temperatura idéntica a la del precursor mesoporoso D; una vez completada la reacción, calentar un producto resultante a 550°C hasta 700°C para que reaccione durante 0,5 h a 1 h en una atmósfera protectora que contiene oxígeno; y hacer reaccionar adicionalmente durante 2 h a 5 h con introducción de oxígeno, y enfriar para obtener el material de LNMCO níquel 55 modificado de alto rendimiento.
- 25 2. El método de preparación según la reivindicación 1, en el que, en la etapa (1), el disolvente es agua desionizada; la fuente de níquel comprende al menos uno del grupo que consiste en acetato de níquel, nitrato de níquel, y carbonato de níquel; la fuente de cobalto comprende al menos uno del grupo que consiste en acetato de cobalto, nitrato de cobalto, y carbonato de cobalto; la fuente de manganeso comprende al menos uno del grupo que consiste en acetato de manganeso, nitrato de manganeso, y carbonato de manganeso; el ácido comprende al menos uno del grupo que consiste en ácido clorhídrico y ácido sulfúrico; y la fuente de carbono orgánico comprende al menos uno
- 30 del grupo que consiste en PVP y PVA.
3. El método de preparación según la reivindicación 1, en el que, en la etapa (2), el electrohilado comprende inyectar la dispersión precursora A como un líquido de hilado en una jeringa, conectar una aguja de la jeringa a un electrodo, y encender una fuente de alimentación para preparar la nanomembrana con un receptor de tambor como contraelectrodo; el voltaje de la fuente de alimentación se ajusta a 12 kV hasta 18 kV, la velocidad de avance de la jeringa se ajusta a 0,5 ml/min hasta 0,7 ml/min, y la velocidad de rotación del receptor de tambor se ajusta a 20 r/min hasta 30 r/min; una distancia de recepción del electrohilado es 20 cm a 30 cm, y una temperatura del electrohilado de 25°C a 28°C.
- 35 4. El método de preparación según la reivindicación 1, en el que, en la etapa (2), la nanomembrana se calienta de 500°C hasta 650°C y después se incuba durante 2 h a 3 h.
- 40 5. El método de preparación según la reivindicación 1, en el que, en el líquido de níquelado en la etapa (3), la sal de níquel comprende al menos una del grupo que consiste en sulfato de níquel, acetato de níquel, y carbonato de níquel, el agente complejante es EDTA, y el agente reductor es hidrato de hidrazina; el agente complejante tiene una concentración másica de 15 g/l a 45 g/l, y el agente reductor tiene una concentración volumétrica de 60 ml/l a 80 ml/l; y preferiblemente, el pH del líquido de níquelado se ajusta a 11 hasta 13 con un agente de ajuste del pH antes del uso.
- 45 6. El método de preparación según la reivindicación 1, en el que, para el CNP en la etapa (3), una relación sólido a líquido del precursor B al líquido de níquelado es 1:(0,8-1,6); y el CNP se lleva a cabo durante 15 min a 20 min a 80°C hasta 85°C.
- 50 7. El método de preparación según la reivindicación 1, en el que, en la etapa (4), la impregnación del precursor C en el líquido alcalino se lleva a cabo a 60°C hasta 90°C, el líquido alcalino comprende una disolución de hidróxido de sodio, y los iones hidróxido en el líquido alcalino tienen una concentración molar de 1 mol/l a 2 mol/l; en la etapa (4), el líquido alcalino es una disolución de hidróxido de sodio, y el precursor C se impregna en el líquido alcalino durante 48 h; y la disolución de hidróxido de sodio tiene una concentración de 1 mol/l.
- 55 8. El método de preparación según la reivindicación 1, en el que, en la etapa (4), una relación sólido a líquido del precursor mesoporoso D al litio fundido es 1 g : (0,5-1) ml, y después de que el precursor mesoporoso D y el litio fundido se mezclen a conciencia, se dejan reaccionar durante 3 h a 5 h.

9. Un material de LNMCO níquel 55 modificado de alto rendimiento preparado mediante el método de preparación según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.

10. Una batería de ion de litio (LIB), en la que un material de cátodo de la LIB comprende el material de LNMCO níquel 55 modificado de alto rendimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.

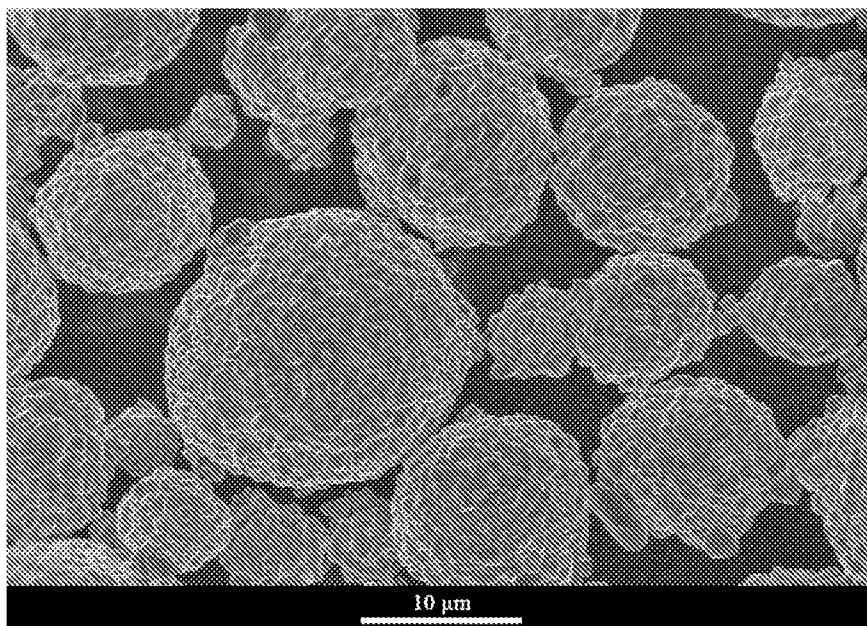


FIG. 1