

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 956 823**

21 Número de solicitud: 202390084

51 Int. Cl.:

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 4/505 (2010.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

H01M 4/525 (2010.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A2

22 Fecha de presentación:

29.12.2021

30 Prioridad:

31.03.2021 CN 2021103453747

43 Fecha de publicación de la solicitud:

28.12.2023

71 Solicitantes:

**GUANGDONG BRUNP RECYCLING
TECHNOLOGY CO., LTD. (33.3%)
No. 6 Zhizin Avenue, Leping Town, Sanshui
District
528137 Foshan Guangdong CN;
HUNAN BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY CO.,
LTD. (33.3%) y
HUNAN BRUNP VEHICLES RECYCLING CO.,
LTD. (33.3%)**

72 Inventor/es:

**LI, Bin;
LI, Changdong;
TANG, Shenghe;
LIU, Weijian;
RUAN, Dingshan;
XU, Zhenpeng y
WU, Xingyu**

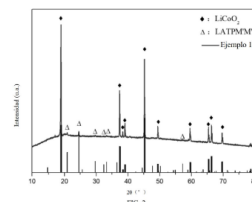
74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

54 Título: **Material de óxido de metal de transición de litio revestido con conductor iónico rápido y método de preparación del mismo**

57 Resumen:

La invención pertenece al campo técnico de los materiales de las baterías de iones de litio y divulga un material de óxido de metal de transición de litio revestido con un conductor iónico rápido que tiene una fórmula química de $(1-x)\text{Li}_{1+a}(\text{Ni}_{(1-m-n)}\text{Co}_n\text{Mn}_m)^{1-b}\text{M}_b\text{O}_2 \cdot x\text{Li}_c\text{Al}_d\text{Ti}_e\text{M}''_f\text{M}'''_g(\text{PO}_4)_3$ y un método de preparación de los mismos. El material de óxido de metal de transición de litio revestido con conductor iónico rápido de la presente invención tiene una impedancia más baja, excelente rendimiento de ciclo y rendimiento de seguridad a alta tensión, especialmente cuando la tensión de carga es mayor de 4,62 V, 4,65 V o superior. El óxido de metal de transición de litio se puede obtener mediante una calcinación primaria, y el producto final de material de óxido de metal de transición de litio revestido con un conductor iónico rápido se puede obtener mediante una calcinación secundaria.



ES 2 956 823 A2

DESCRIPCIÓN

Material de óxido de metal de transición de litio revestido con conductor iónico rápido y método de preparación del mismo

5

Campo técnico

La invención pertenece al campo técnico de los materiales para baterías de iones de litio y, específicamente, se refiere a un material de óxido de metal de transición de litio revestido con un conductor iónico rápido y un método de preparación del mismo.

10

Antecedentes

Los materiales de cátodo estratificados para baterías de iones de litio tienen mayor capacidad, descarga estable y densidad de compactación, y actualmente son uno de los materiales de cátodo más investigados y más utilizados para baterías comerciales de iones de litio. Los materiales de cátodo de iones de litio están en contacto directo con un electrolito y son fácilmente corroídos por el electrolito, seguido de la disolución de Co, Mn, Ni y otros metales de transición. Luego, la estructura estratificada original de los materiales se destruye y el electrolito se oxida y se descompone, lo que produce gas y, finalmente, provoca una rápida disminución de la capacidad de la batería y problemas de seguridad, tales como el abombamiento de la batería o incluso su combustión y explosión.

15

20

Revestir otros materiales sobre la superficie de materiales de cátodo de óxido de metal de transición que contienen litio puede reducir efectivamente el área de contacto entre el material de cátodo y un electrolito, reducir la cantidad de disolución de metales de transición tales como Co, Mn y Ni, y mejorar la estabilidad estructural y el rendimiento del ciclo. Los materiales de revestimiento comúnmente utilizados son óxidos metálicos, tales como ZnO, Al₂O₃, La₂O₃, TiO₂, ZrO₂, etc. Este tipo de material tiene una estructura estable y no reacciona con un electrolito para proteger un material de cátodo. Pero la mayoría de los óxidos están aislados electrónicamente. Revestir con los óxidos aumentará la conductividad electrónica de un material de cátodo y reducirá la capacidad. Aparte de los materiales de revestimiento pueden ser fosfatos metálicos, tales como AlPO₄, Li₃PO₄, LiPO₃, Li₃Al (PO₄)₂, LiMgPO₄, etc. Las estructuras de este tipo de materiales pueden promover la tasa de retención de capacidad, mejorar el coeficiente de difusión de iones de litio y la estabilidad térmica en un estado cargado. Sin embargo, los revestimientos de fosfato no pueden evitar la corrosión del electrolito en la superficie de un material de cátodo a alta tensión, y la capacidad de protección a alta tensión es limitada.

25

30

Yong Jeong Kim *et al.* utilizaron un método de pulverización catódica para revestir una capa de Al₂O₃ con un espesor de aproximadamente 30 nm sobre la superficie de un material de cátodo de óxido de cobalto y litio. Los resultados muestran que el óxido de cobalto y litio revestido con Al₂O₃ tiene mejor estabilidad estructural y tasa de retención de capacidad durante un ciclo de semicelda a 2,75 ~ 4,4 V. Pero en los primeros 80 ciclos, el coeficiente de difusión de iones de litio del material del cátodo de óxido de cobalto y litio revestido con Al₂O₃ es más bajo que el material del cátodo de óxido de cobalto y litio sin revestir, lo que indica que el revestimiento de óxido afectó al rendimiento de la capacidad hasta cierto punto y el rendimiento general se redujo (véase Chem. Mater. 2003, 15, 1505-1511).

35

40

La técnica relacionada divulga un método de preparación de material de cátodo ternario de níquel-cobalto-manganeso revestido con alúmina. El método comprende formar una capa de revestimiento de Al₂O₃ sobre la superficie de un

material de cátodo ternario para inhibir las reacciones secundarias entre el material y un electrolito y, al mismo tiempo, mejorar el rendimiento de seguridad y el rendimiento de ciclo de la batería. Sin embargo, la capa de revestimiento de Al_2O_3 no es un excelente conductor para el transporte de iones de litio. Aunque mejora el rendimiento del ciclo de la batería, también aumenta la resistencia interna de la batería y sacrifica la capacidad de descarga específica de la

batería. El material de cátodo ternario revestido es propenso al problema de la deslaminación entre la capa de revestimiento y la superficie del material, así como los problemas en la cantidad de revestimiento y la uniformidad del revestimiento.

Jaephil Cho *et al.* utilizaron un método de revestimiento por precipitación para preparar un óxido de cobalto y litio revestido con AlPO_4 . En comparación con el óxido de cobalto y litio sin revestimiento y el óxido de cobalto y litio revestido con Al_2O_3 , durante un ciclo de semicelda a 3,0~4,5 V, las baterías de óxido de cobalto y litio revestidas con POA_4 tienen mejor estabilidad estructural y tasa de retención de capacidad, y el coeficiente de difusión de iones de litio y la estabilidad térmica en el estado cargado son los más altos. Pero hay problemas tales como la coincidencia del material del cátodo y el material de revestimiento y, a alta tensión, el electrolito corroe el material del cátodo (véase

Journal of Power Sources, 2005, 146, 58-64).

La técnica relacionada divulga un material compuesto de óxido de cobalto y litio revestido con un superconductor de iones de litio. Se reviste un superconductor de iones de litio sobre la superficie de un material de óxido de cobalto y litio estratificado por un método de mezcla en fase sólida o un método de revestimiento por precipitación. El revestimiento estratificado de pequeñas partículas del superconductor de iones de litio se forma uniformemente sobre la superficie de las partículas de material de óxido de cobalto y litio y se divulga el método de preparación. Los iones de fosfato en el superconductor de iones de litio se combinan con el litio en el material de óxido de cobalto y litio para formar Li_3PO_4 . El método anterior solo se ensaya para tener una tasa de retención de capacidad por debajo de C del 90 % después de 50 ciclos por debajo de 4,6 V a 0,7 C, que no refleja el rendimiento del ciclo a una tensión más alta.

Por otro lado, dado que el superconductor de iones de litio se revistió directamente sobre el material del cátodo, es propenso a desajustarse y desprenderse durante los ciclos.

Debido a las diferencias estructurales entre el material de electrodo estratificado y el material de revestimiento, el revestimiento dirigido de un conductor iónico rápido tiene el inconveniente de un contacto de interfaz deficiente y es probable que el revestimiento se caiga durante los ciclos durante el uso, dando como resultado problemas como el picado durante los ciclos.

Sumario de la invención

La presente invención pretende solucionar al menos uno de los problemas técnicos existentes en la técnica anterior mencionada anteriormente. Para este fin, un primer objetivo de la presente invención es proporcionar un material de óxido de metal de transición de litio revestido con un conductor iónico rápido; el segundo objeto de la presente invención es proporcionar un método para preparar dicho material de óxido de metal de transición de litio revestido con un conductor iónico rápido. El tercer objetivo de la presente invención es proporcionar la aplicación del material de óxido de metal de transición de litio revestido con el conductor iónico rápido. El material de óxido de metal de transición de litio preparado por la presente invención tiene una impedancia más baja, excelente rendimiento de ciclo y rendimiento de seguridad a alta tensión, especialmente cuando la tensión de carga es superior a 4,62 V o incluso a 4,65 V.

Para lograr los objetivos mencionados anteriormente, en la invención se adopta la siguiente solución técnica.

5 Un material de óxido de metal de transición de litio revestido con conductor iónico rápido, que tiene una fórmula química de $(1-x)\text{Li}_{1+a}(\text{Ni}_{(1-m-n)}\text{Co}_n\text{Mn}_m)_{1-b}\text{M}_b\text{O}_2 \cdot x\text{Li}_c\text{Al}_d\text{Ti}_e\text{M}'_f\text{M}''_g(\text{PO}_4)_3$; en donde M es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en Ba, La, Ti, Zr, V, Nb, Cu, Mg, B, S, Sr, Al, Sc, Y, Ga, Zn, W, Mo, Si, Sb y Ca; dicho M' es un óxido de uno o dos elementos seleccionados del grupo que consiste en La, Al, Sc, Ti, Y, V o Zr; dicho M'' es un óxido de un elemento seleccionado del grupo que consiste en Ni, Se, Fe, Mn y Co; en donde $0 < x \leq 0,1$, $0 \leq a \leq 0,1$, $0 < b \leq 0,1$, $0 \leq m \leq 1$, $0 \leq n \leq 1$, $0 \leq c \leq 1$, $0 < d \leq 1$, $0 < e \leq 2$, $0 \leq f \leq 2$, $0 \leq g \leq 2$, $1 \times c + 3 \times d + 4 \times e = 9$.

10 Preferentemente, la estructura del material de óxido de metal de transición de litio revestido con conductor iónico rápido comprende una capa interna, una capa superficial y una capa de transición formada durante una reacción.

Preferentemente, el material de óxido de metal de transición de litio tiene una estructura estratificada y tiene una fórmula química de $(1-x)\text{Li}_{1+a}(\text{Ni}_{(1-m-n)}\text{Co}_n\text{Mn}_m)_{1-b}\text{M}_b\text{O}_2$, y M es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en Ba, La, Ti, Zr, V, Nb, Cu, Mg, B, S, Sr, Al, Sc, Y, Ga, Zn, W, Mo, Si, Sb y Ca, en donde $0 \leq a \leq 0,1$, $0 < b \leq 0,1$, $0 \leq m \leq 1$, $0 \leq n \leq 1$.

Preferentemente, la fórmula química del conductor iónico rápido es $\text{Li}_c\text{Al}_d\text{Ti}_e\text{M}'_f\text{M}''_g(\text{PO}_4)_3$, y M' es un óxido de uno o dos elementos seleccionados del grupo que consiste en La, Al, Sc, Ti, Y, V y Zr; dicho M'' es un óxido de un elemento seleccionado del grupo que consiste en Ni, Se, Fe, Mn, Co, en donde $0 \leq c \leq 1$, $0 < d \leq 1$, $0 < e \leq 2$, $0 \leq f \leq 2$, $0 \leq g \leq 2$, en donde $1 \times c + 3 \times d + 4 \times e = 9$.

Preferentemente, el material de óxido de metal de transición de litio revestido se prepara por un método de fase sólida y tiene un tamaño de partícula de 2-27 μm .

Preferentemente, el método de preparación del conductor iónico rápido comprende un método de calcinación en fase sólida o un método de precipitación-calcinación en fase líquida.

Preferentemente, el método de preparación del material de óxido de metal de transición de litio revestido con conductor iónico rápido comprende un método de mezcla en fase sólida o un método de revestimiento por precipitación.

La presente invención también proporciona un método para preparar el material de óxido de metal de transición de litio revestido con conductor iónico rápido, que comprende las siguientes etapas:

35 1) Mezclar una fuente de litio, un compuesto de metal de transición y un compuesto que contiene M y agitar, calcinar y triturar para obtener un polvo primario de óxido de metal de transición de litio;

2) Mezclar el polvo de óxido de metal de transición de litio primario con M' y M'', calcinar, triturar y tamizar para obtener un polvo de material de óxido de metal de transición de litio;

40 3) Disolver un agente de reticulación en una mezcla de alcohol y agua para obtener una solución A, disolver una sal de litio, una sal de aluminio y una fuente de fósforo en un alcohol, respectivamente, y agitar para obtener una solución B;

4) Mezclar la solución A y la solución B, agitar, calentar y secar, desagregar ligeramente un producto resultante para obtener un precursor del conductor iónico rápido, someter el precursor del conductor iónico rápido a calcinación, trituración y tamizado para obtener un producto intermedio conductor iónico rápido;

- 5) Mezclar el producto intermedio conductor iónico rápido con el polvo de material de óxido de metal de transición de litio y realizar la calcinación, seguido de una ligera desagregación de la mezcla resultante para obtener el material de óxido de metal de transición de litio revestido con conductor iónico rápido; en la etapa 1), el compuesto que contiene M es al menos uno de los óxidos que contienen M, un hidróxido que contiene M, un acetato que contiene M, un carbonato que contiene M o un carbonato básico que contiene M; M es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en Ba, La, Ti, Zr, V, Nb, Cu, Mg, B, S, Sr, Al, Sc, Y, Ga, Zn, W, Mo, Si, Sb y Ca; en la etapa 2), M' es un óxido de uno o dos elementos seleccionados del grupo que consiste en La, Al, Sc, Ti, Y, V y Zr, y M'' es un óxido de un elemento seleccionado del grupo que consiste en Ni, Se, Fe, Mn y Co.

Preferentemente, en la etapa 1), la fuente de litio es una o dos seleccionadas del grupo que consiste en carbonato de litio e hidróxido de litio.

Preferentemente, en la etapa 1), el compuesto de metal de transición es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en una fuente de cobalto, una fuente de níquel y una fuente de manganeso; el compuesto de metal de transición es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en tetróxido de cobalto, oxihidróxido de cobalto, hidróxido de cobalto, óxido de níquel-cobalto-manganeso, hidróxido de níquel-cobalto-manganeso, hidróxido de manganeso, hidróxido de níquel, óxido de níquel y óxido de manganeso.

Preferentemente, en la etapa 1), la calcinación se lleva a cabo a 750-1100 °C, más preferentemente a 800-1090 °C.

Preferentemente, en la etapa 1), la calcinación se lleva a cabo durante 3-15 horas, más preferentemente 5-14 horas.

Preferentemente, en la etapa 1), el polvo primario de óxido de metal de transición de litio tiene un tamaño de partícula de 1 a 23 µm.

Preferentemente, en la etapa 2), M' es un óxido de uno o dos elementos seleccionados del grupo que consiste en La, Al, Ti, V y Zr.

Preferentemente, en la etapa 2), M'' es un óxido de un elemento seleccionado del grupo que consiste en Ni, Se, Mn y Co.

Preferentemente, en la etapa 2), la calcinación se lleva a cabo a 700-1020 °C, más preferentemente a 800-1010 °C.

Preferentemente, en la etapa 2), la calcinación se lleva a cabo durante 3-12 horas y, más preferentemente, durante 5-10 horas.

Preferentemente, en la etapa 2), el polvo de material de óxido de metal de transición de litio tiene un tamaño de partícula de 1,5 a 26 µm.

Preferentemente, en la etapa 3), el etanol y el agua están en una relación peso-volumen (g/ml) de 100 (ml): 1(g)-

98(ml): 1 (g).

Preferentemente, en la etapa 3), el disolvente de cristalización se selecciona entre el grupo que consiste en metanol, etanol y propanol y, además preferentemente, el alcohol es etanol.

5

Preferentemente, en la etapa 3), el agente de reticulación es titanato de tetrabutilo.

Además preferentemente, el titanato de tetrabutilo y el etanol están en una relación peso-volumen (g/ml) de 1 (g): 5 (ml)-1 (g): 100 (ml), más preferentemente 1 (g): 5 (ml)-1 (g):80 (ml).

10

Preferentemente, en la etapa 3), la sal de litio es al menos una seleccionada del grupo que consiste en carbonato de litio y acetato de litio.

15

Preferentemente, en la etapa 3), la sal de aluminio es al menos una seleccionada del grupo que consiste en nitrato de aluminio y acetato de aluminio.

20

Preferentemente, en la etapa 3), la fuente de fósforo es al menos una seleccionada del grupo que consiste en dihidrogenofosfato de amonio, dihidrogenofosfato de litio, hidrogenofosfato de diamonio, ácido fosfórico, fosfato de litio y un éster de fosfato.

Más preferentemente, el éster de fosfato es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en monoéster de fosfato y diéster de fosfato.

25

Preferentemente, en la etapa 3), la concentración de la sal de litio, la sal de aluminio y la fuente de fósforo en la solución B es 0,02-2,5 mol/l respectivamente, más preferentemente, la concentración de la sal de litio, la sal de aluminio y la fuente de fósforo en la solución B es 0,03-2,0 mol/l, respectivamente.

30

Preferentemente, en la etapa 4), la agitación se lleva a cabo durante 0,2-2,0 horas y, más preferentemente, durante 0,5-1,5 horas.

Preferentemente, en la etapa 4), el calentamiento comprende las etapas de calentar la mezcla a 40-100 °C, agitar y evaporar hasta sequedad y, más preferentemente, el calentamiento comprende las etapas de calentar la mezcla a 50-80 °C, agitar y evaporar hasta sequedad.

35

Preferentemente, en la etapa 4), el secado se lleva a cabo en un horno durante 10-15 horas, y más preferentemente en un horno durante 8-12 horas.

Preferentemente, en la etapa 4), la calcinación se lleva a cabo a 300-900 °C y, más preferentemente, a 400-700 °C.

40

Preferentemente, en la etapa 4), la calcinación se lleva a cabo durante 1-10 horas, más preferentemente 2-8 horas.

Preferentemente, en la etapa 5), después de mezclar el producto intermedio iónico rápido y el polvo de material de óxido de metal de transición de litio, la calcinación se lleva a cabo a 300-900 °C; además preferentemente, a 400-800 °C.

Preferentemente, en la etapa 5), la calcinación se lleva a cabo durante 1-10 horas, más preferentemente 2-8 horas.

5 Preferentemente, en la etapa 5), el producto intermedio conductor iónico rápido y el polvo de material de óxido de metal de transición de litio están en una relación en masa de (0,01-0,05): (0,95-0,99).

Preferentemente, en la etapa 5), el peso del conductor iónico rápido no supera el 5 % del peso total del material de óxido de metal de transición de litio revestido con conductor iónico rápido; además preferentemente, no supera el 3 % del peso total del material de óxido de metal de transición de litio revestido con conductor iónico rápido.

10 Preferentemente, en las etapas 4 y 5), la ligera desagregación se lleva a cabo por métodos de tamizado en un tamiz vibratorio, molienda mecánica o molienda por chorro.

15 La presente invención también proporciona otro método para preparar un material de óxido de metal de transición de litio revestido con un conductor iónico rápido, que comprende las siguientes etapas:

1) Mezclar una fuente de litio, un compuesto de metal de transición y un compuesto que contiene M completamente, realizar calcinación y triturar para obtener un polvo primario de óxido de metal de transición de litio;

20 2) Disolver un agente de reticulación, una sal de litio, una sal de aluminio y una fuente de fósforo en un alcohol, respectivamente, mezclar las soluciones resultantes y agitar para obtener una solución mixta a;

25 3) Disolver M' y M'' en un alcohol ácido para obtener una solución mixta b;

4) Añadir el polvo primario de óxido de metal de transición de litio a una solución de alcohol, agitar hasta dispersar para obtener una suspensión de óxido de metal de transición de litio;

30 5) Añadir la suspensión de óxido de metal de transición de litio a la solución mixta b, agitar, calentar y evaporar hasta sequedad, secar, desagregar ligeramente un producto resultante para obtener un producto intermedio de óxido de metal de transición de litio;

35 6) Añadir el producto intermedio de óxido de metal de transición de litio a la solución mixta a, agitar, calentar y evaporar hasta sequedad, luego secar para obtener un producto seco, someter el producto seco a calcinación, laminación doble y ligera desagregación para obtener un material de óxido de metal de transición de litio revestido con conductor iónico rápido; en la etapa 1), el compuesto que contiene M es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en óxidos que contienen M, un hidróxido que contiene M, un acetato que contiene M, un carbonato que contiene M y un carbonato básico que contiene M; y M es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en Ba, La, Ti, Zr, V, Nb, Cu, Mg, B, S, Sr, Al, Sc, Y, Ga, Zn, W, Mo, Si, Sb y Ca; en la etapa 3), M' es un óxido de uno o dos elementos seleccionados del grupo que consiste en La, Al, Sc, Ti, Y, V y Zr y el M'' es un óxido de un elemento seleccionado del grupo que consiste en Ni, Se, Fe, Mn y Co.

Preferentemente, en la etapa 1), la fuente de litio es al menos una seleccionada del grupo que consiste en carbonato de litio e hidróxido de litio.

Preferentemente, en la etapa 1), el compuesto de metal de transición es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en una fuente de cobalto, una fuente de níquel y una fuente de manganeso; el compuesto de metal de transición es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en tetróxido de cobalto, oxihidróxido de cobalto, hidróxido de cobalto, óxido de níquel-cobalto-manganeso, hidróxido de manganeso de níquel-cobalto-manganeso, hidróxido de manganeso, hidróxido de níquel, óxido de níquel y óxido de manganeso.

Preferentemente, en la etapa 1), la calcinación se lleva a cabo a 750-1100 °C, más preferentemente a 800-1090 °C.

Preferentemente, en la etapa 1), la calcinación se lleva a cabo durante 3-15 horas, más preferentemente durante 5-14 horas.

Preferentemente, en la etapa 1), el polvo primario de óxido de metal de transición de litio tiene un tamaño de partícula de 1 a 23 µm.

Preferentemente, en las etapas 2) a 4), el alcohol es uno seleccionado del grupo que consiste en metanol, etanol y propanol y, además preferentemente, el alcohol es etanol.

Preferentemente, en la etapa 2), el agente de reticulación es titanato de tetrabutilo.

Además preferentemente, el titanato de tetrabutilo y el etanol están en una relación peso-volumen (g/ml) de 1 (g): 5 (ml)-1 (g): 100 (ml), más preferentemente 1 (g): 5 (ml)-1 (g):80 (ml).

Preferentemente, en la etapa 2), la sal de litio es al menos una seleccionada del grupo que consiste en carbonato de litio y acetato de litio, y la sal de aluminio es al menos una seleccionada del grupo que consiste en nitrato de aluminio y acetato de aluminio.

Preferentemente, en la etapa 2), la sal de litio, la sal de aluminio y la fuente de fósforo se disuelven en etanol para alcanzar una concentración de 0,01-2 mol/l respectivamente y, más preferentemente, para alcanzar una concentración de 0,02-1,5 mol/l.

Preferentemente, en la etapa 2), la fuente de fósforo es al menos una seleccionada del grupo que consiste en dihidrogenofosfato de amonio, dihidrogenofosfato de litio, hidrogenofosfato de diamonio, ácido fosfórico, fosfato de litio o un éster de fosfato.

Más preferentemente, el éster de fosfato es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en monoéster de fosfato, diéster de fosfato y triéster de fosfato.

Preferentemente, en la etapa 3), la solución mixta b es una solución ácida de etanol que contiene M' y M'', y los elementos principales en M' y M'' están en forma de iones con una concentración de 0,02~1,5 mol/l respectivamente.

Preferentemente, en la etapa 5), la agitación se lleva a cabo durante 0,5-5 horas, y luego durante 1-3 horas;

Preferentemente, en la etapa 5), las etapas de calentamiento, agitación y evaporación hasta sequedad se llevan a

cabo a 50-90 °C y, además preferentemente, de 60 a 80 °C.

Preferentemente, en la etapa 5), el secado se lleva a cabo a 70-120 °C, más preferentemente a 80-110 °C.

- 5 Preferentemente, en la etapa 5), el secado se lleva a cabo durante 5-20 horas, más preferentemente durante 8-16 horas.

Preferentemente, en la etapa 5), la ligera desagregación comprende someter un material seco a un tamizado vibratorio, molienda mecánica o molienda por chorro; y más preferentemente, someterlo a tamizado vibratorio.

- 10 Preferentemente, en la etapa 6), la calcinación se lleva a cabo a una temperatura de 300-900 °C, más preferentemente a una temperatura de 400-800 °C; seguido de mantener la temperatura durante 3-12 horas, más preferentemente durante 5-10 horas.

- 15 Preferentemente, en la etapa 6), el peso del conductor iónico rápido no supera el 5 % del peso total del material de óxido de metal de transición de litio revestido con conductor iónico rápido; además preferentemente, no supera el 3 % del peso total del material de óxido de metal de transición de litio revestido con conductor iónico rápido.

- 20 De acuerdo con algunas realizaciones de la presente invención, el conductor iónico rápido $\text{Li}_x\text{Al}_y\text{Ti}_z\text{M}'\text{M}''_g(\text{PO}_4)_3$ se produce por una reacción del producto intermedio conductor iónico rápido $\text{Li}_x\text{Al}_y\text{Ti}_z(\text{PO}_4)_3$ con los óxidos M' y M'' , y la reacción se lleva a cabo por métodos que incluyen, entre otros, pulverización, secado, mezclado en húmedo, pulverización por bombardeo iónico con magnetrón, método de coprecipitación múltiple, etc.

- 25 De acuerdo con algunas realizaciones de la presente invención, el uso de otros tipos de productos intermedios conductores iónicos rápidos para reaccionar con los óxidos M' y M'' en la capa superficial para producir productos conductores iónicos rápidos que contienen M' y M'' están todos dentro del alcance de la presente invención.

- 30 El mecanismo de la presente invención es el siguiente: el movimiento de iones en un cristal depende de la estructura del cristal y de los enlaces químicos. Cuando se genera una gran cantidad de defectos en un material de cátodo a través del dopaje y la modificación de la superficie, hay vacantes ocupadas cerca de los iones que migran, y el número de vacantes es mucho mayor que el número de iones. En esta condición, el movimiento de iones se acelera para formar un conductor iónico rápido. Luego se forma un canal continuo de transmisión de iones en un conductor iónico rápido, lo que acelera aún más la conducción de iones. A alta tensión, para suprimir el cambio de fase y mejorar el rendimiento del ciclo, es habitual dopar con más elementos en el material del electrodo. Y con más elementos dopados, 35 la conductividad de los iones de litio disminuye mientras que la reacción de interfaz se intensifica a alta tensión. Para reducir la reacción secundaria de la reacción de interfaz, el óxido de transición de litio a menudo se reviste con óxidos más inertes. Este revestimiento aumenta la impedancia, que no conduce a la mejora del rendimiento de la capacidad. Cuando el conductor iónico rápido está revestido sobre la superficie del material, el conductor iónico rápido en la superficie se descompondrá para formar un canal de transmisión de iones abierto, que puede mejorar la capacidad 40 de transmisión de iones de litio. Sin embargo, el material de óxido de metal de transición de litio y el conductor iónico rápido tienen diferentes tipos de estructuras. Hay un problema de compatibilidad en la superficie.

En comparación con el material de revestimiento de conductor iónico rápido convencional, el material del cátodo proporcionado por la presente invención puede formar una estructura de capa de transición en la capa superficial poco

profunda durante el ciclo y formar un canal de transmisión de iones abierto, para aumentar significativamente la trayectoria de difusión de los iones de litio y mejorar la conductividad de iones de litio del material del cátodo. Aparte, la estructura de la capa superficial compuesta de óxido de fósforo y litio, óxido de titanio y litio y óxido de aluminio y litio tiene un armazón muy estable y puede proporcionar sitios más activos para las reacciones electroquímicas, aumentando efectivamente el área de superficie específica activa para la reacción de desintercalación de iones de litio. La estructura de la superficie es resistente a alta tensión, mejorando así el rendimiento del ciclo a alta tensión.

En comparación con la técnica anterior, los efectos beneficiosos de la presente invención son:

El óxido de metal de transición de litio revestido con conductor iónico rápido de la presente invención tiene una impedancia más baja, excelente rendimiento de ciclo y rendimiento de seguridad a alta tensión, especialmente a una tensión de carga mayor de 4,62 V, 4,65 V o superior. El óxido de metal de transición de litio se puede obtener mediante una calcinación primaria, y un producto final del material de óxido de metal de transición de litio revestido con un conductor iónico rápido se puede obtener mediante una calcinación secundaria.

1) La presente invención utiliza el conductor iónico rápido $\text{Li}_x\text{Al}_d\text{Ti}_e\text{M}'_f\text{M}''_g(\text{PO}_4)_3$ para revestir un material de cátodo de óxido de metal de transición de litio para mejorar la conductividad de iones de litio de la superficie del material, por lo tanto, el material tiene un mejor rendimiento de ciclo a tensiones altas. El conductor iónico rápido generará Li_3PO_4 , LiTiO_3 , AlPO_4 etc. durante el ciclo, lo que mejora en gran medida el rendimiento de transmisión de iones de litio.

2) En la presente invención, los óxidos M' y M'' se revisten primero sobre la superficie de los óxidos de metales de transición de litio, seguido de la formación de $\text{Li}_x\text{Al}_d\text{Ti}_e\text{M}'_f\text{M}''_g(\text{PO}_4)_3$ sobre la capa superficial a través de una reacción con $\text{Li}_x\text{Al}_d\text{Ti}_e(\text{PO}_4)_3$ a una temperatura alta. El revestimiento con los óxidos M' y M'' puede mejorar el grado de coincidencia entre el material del cátodo y la capa superficial. Una parte de transición intermedia está presente durante el método, por lo cual el rendimiento de la conductividad de iones de litio y la estabilidad de la estructura de la interfaz de la superficie están completamente equilibrados, mejorando así el rendimiento de protección.

3) Debido a la existencia de la parte de transición, el fenómeno de penetración interna y externa ocurrirá durante el proceso de calcinación, que mejora la estabilidad entre la capa interna y la capa superficial de conductor iónico rápido, mejora la resistencia a la corrosión de la capa superficial del cátodo y reduce el riesgo de que la capa superficial se desprenda durante el ciclo, mejorando la estabilidad estructural.

4) La presente invención utiliza tanto el método de fase líquida como el método de fase sólida para sintetizar el producto intermedio conductor iónico rápido, que continúa reaccionando con la capa superficial revestida con M' y M'' del material del cátodo para producir el producto conductor iónico rápido $\text{Li}_x\text{Al}_d\text{Ti}_e\text{M}'_f\text{M}''_g(\text{PO}_4)_3$. Durante el ciclo, una estructura similar a una película CEI se forma fácilmente sobre la superficie del electrodo, que juega un papel en la protección del electrodo y mejora la estabilidad durante el ciclo de alta tensión.

5) El método proporcionado por la presente invención solo comprende etapas de agitación, mezclado y calentamiento para obtener materiales de óxido de metal de transición de litio revestidos con un conductor iónico rápido. El revestimiento es más uniforme con los conductores iónicos rápidos de pureza relativamente mayor, y la capa superficial del material del cátodo tiene una capa de transición. El rendimiento del ciclo de carga y descarga del producto es significativamente mejor que el del material de óxido de metal de transición de litio sin el tratamiento de revestimiento.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es un espectro de difracción de rayos X del conductor iónico rápido de litio intermedio y el producto de una reacción entre el conductor iónico rápido de litio intermedio y el compuesto $M' \cdot M''$ en el Ejemplo 1 de la presente invención;

la Figura 2 es un espectro de difracción de rayos X del producto de óxido de cobalto y litio revestido con un 3 % de conductor iónico rápido de litio en el Ejemplo 1 de la presente invención;

la Figura 3 es un espectro de difracción de rayos X del producto de óxido de cobalto y litio revestido con un 5% de conductor iónico rápido de litio en el Ejemplo 3 de la presente invención;

la Figura 4 es una imagen de microscopio electrónico de transmisión de alta resolución de la morfología del revestimiento superficial del óxido de cobalto y litio modificado revestido con un 3 % de conductor iónico rápido de litio en el Ejemplo 1 de la presente invención;

la Figura 5 es una imagen de microscopio electrónico de barrido de emisión de campo de la morfología del revestimiento superficial del Ejemplo 1 de la presente invención (5000 aumentos);

la Figura 6 es la curva de ciclo obtenida por los ensayos de carga y descarga de la semicelda montada con el producto del Ejemplo 1, el Ejemplo 3 y el Ejemplo Comparativo 1-2 de la invención a 0,5 C/0,5 C a 3,0-4,62 V;

la Figura 7 es la curva de ciclo obtenida por los ensayos de carga y descarga de la semicelda montada con el producto del Ejemplo 1, el Ejemplo 3 y el Ejemplo Comparativo 1-2 de la presente invención a 0,5 C/0,5 C a 3,0-4,65 V.

Descripción detallada

En lo sucesivo en el presente documento, el concepto de la presente invención y los efectos técnicos producidos por la misma se describirán clara y completamente con referencia a las realizaciones, para entender completamente el propósito, las características y los efectos de la presente invención. Evidentemente, las realizaciones descritas son solo una parte de las aplicaciones de la presente invención, y no todas. Basándose en las realizaciones de la presente invención, otras realizaciones obtenidas por los expertos en la materia sin trabajo creativo pertenecen al ámbito de protección de la presente invención.

En la presente invención, $\text{Li}_x\text{Al}_y\text{Ti}_z\text{M}'_a\text{M}''_b(\text{PO}_4)_3$ se abrevia como LAT $M'M''P$ o LATPM' M'' ; $\text{Li}_x\text{Al}_y\text{Ti}_z(\text{PO}_4)_3$ se abrevia como LATP.

Ejemplo 1

El método de preparación del material de óxido de cobalto y litio revestido con conductor iónico rápido de esta realización comprende las siguientes etapas específicas:

(1) Pesar y añadir carbonato de litio, tetróxido de cobalto, óxido de magnesio, óxido de aluminio y óxido de lantano de

acuerdo con la relación molar de la fórmula química $\text{Li}_{1,04}\text{Co}_{0,955}\text{Mg}_{0,01}\text{Al}_{0,03}\text{La}_{0,005}\text{O}_2$ en una mezcladora tridimensional; añadir bolas en una relación en masa de 1,5:1 y mezclar durante 3 horas para obtener un polvo mezclado; someter el polvo mezclado a calcinación a una temperatura de 1000 °C, y mantener la temperatura durante 10 horas, seguido de enfriamiento natural y trituración para obtener un polvo primario de óxido de cobalto y litio modificado.

5

(2) Pesar el polvo primario de óxido de cobalto y litio modificado y el óxido M' (TiO_2 : $\text{Al}_2\text{O}_3=1:1$) y óxido M'' (MnO_2) en una relación molar de acuerdo con la fórmula química $(\text{Li}_{1,04}\text{Co}_{0,955}\text{Mg}_{0,01}\text{Al}_{0,03}\text{La}_{0,005}\text{O}_2)_{0,995} \cdot (\text{M}' \cdot \text{M}'')_{0,005}$ y poner en una mezcladora tridimensional, añadir bolas en una relación en masa de 1:1 y realizar un mezclado tridimensional durante 1,5 horas para obtener un polvo mezclado, someter el polvo mezclado a calcinación a una temperatura de 800 °C durante 6 horas, seguido de enfriamiento natural y tamizado para obtener 1000 g de óxido de cobalto y litio modificado.

10

(3) Pesar titanato de tetrabutilo en una relación molar de acuerdo con la fórmula química $\text{Li}_{1,0}\text{Al}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ y disolverlo en 50 ml de etanol, luego añadir 0,5 ml de agua desionizada, agitar uniformemente, y luego pesar y disolver acetato de litio, acetato de aluminio, acetato de titanio y dihidrogenofosfato de amonio en una pequeña cantidad de etanol, respectivamente, y agitar uniformemente. En primer lugar, añadir gota a gota la solución acuosa de etanol de titanato de tetrabutilo a la solución de dihidrogenofosfato de amonio, seguido de la adición gota a gota de las soluciones de acetato de litio, acetato de aluminio y acetato de titanio; agitar durante 1,5 horas para obtener una mezcla que se calienta a 60 °C, agitar y evaporar hasta sequedad, luego secar en un horno a 80 °C durante 15 horas, someter un polvo seco resultante a calcinación a una temperatura de 800 °C, mantener la temperatura durante 6 horas para obtener un producto intermedio de conductor iónico rápido de litio después del enfriamiento natural.

15

20

(4) Poner el producto intermedio conductor iónico rápido y el polvo de óxido de cobalto y litio modificado en una mezcladora tridimensional y mezclar durante 5 horas, y luego someter el polvo mezclado uniformemente resultante a calcinación en una atmósfera de aire a una temperatura de 500 °C, y luego mantener la temperatura durante 6 horas y enfriamiento natural para obtener un producto de material de óxido de litio y cobalto revestido con un 3 % de conductor iónico rápido.

25

Dado que el producto intermedio conductor iónico rápido reaccionará con M'·M'' en la superficie del polvo de óxido de cobalto y litio modificado, se forma una capa conductora iónica rápida, poco profunda y estable mediante interacciones químicas entre el material de metal de transición de litio, M'·M'' y el producto intermedio de conductor iónico rápido en la superficie. Durante un ciclo, el material de cátodo y su capa de revestimiento no se desmoronarán fácilmente.

30

Ejemplo 2

(1) El método de preparación del material de níquel cobalto manganeso revestido con conductor iónico rápido de esta realización comprende las siguientes etapas específicas:

35

Pesar y añadir carbonato de litio, hidróxido de níquel-cobalto-manganeso ($\text{Ni}:\text{Co}:\text{Mn}=8:1:1$), óxido de magnesio, óxido de aluminio y óxido de lantano en una relación molar de acuerdo con la fórmula química de $\text{Li}_{1,04}(\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,1}\text{Mn}_{0,1})_{0,955}\text{Mg}_{0,01}\text{Al}_{0,03}\text{Zr}_{0,005}\text{O}_2$ en una mezcladora tridimensional; añadir bolas en una relación en masa de 1,5:1 y mezclar durante 3 horas para obtener un polvo mezclado; someter el polvo mezclado a calcinación a una temperatura de 800 °C, y mantener la temperatura durante 10 horas, seguido de enfriamiento natural y trituración para obtener un polvo primario del material ternario NiCoMn-811 modificado.

40

(2) Pesar el polvo primario del material ternario NiCoMn-811 y M' (TiO₂: B₂O₃=1:1) y M'' (SeO₂) en una relación molar de acuerdo con la fórmula química de $(Li_{1,04}(Ni_{0,8}Co_{0,1}Mn_{0,1})_{0,955}Mg_{0,01}Al_{0,03}Zr_{0,005}O_2 \cdot (M' \cdot M''))_{0,005}$ y poner en una mezcladora tridimensional, añadir bolas en una relación en masa de 1:1 y realizar un mezclado tridimensional durante 1,5 horas para obtener un polvo mezclado, someter el polvo mezclado a calcinación a una temperatura de 500 °C durante 6 horas, seguido de enfriamiento natural y tamizado para obtener 1000 g del material ternario NiCoMn-811 modificado.

(3) Pesar titanato de tetrabutilo en una relación molar de acuerdo con la fórmula química $Li_{1,1}Al_{0,5}Ti_{1,5} (PO_4)_3$ y disolverlo en 50 ml de etanol, luego añadir 0,5 ml de agua desionizada, agitar uniformemente, y luego pesar y disolver acetato de litio, acetato de aluminio, acetato de titanio y dihidrogenofosfato de amonio en una pequeña cantidad de etanol, respectivamente, y agitar uniformemente. En primer lugar, añadir gota a gota la solución acuosa de etanol de titanato de tetrabutilo a la solución de dihidrogenofosfato de amonio, seguido de la adición gota a gota de las soluciones de acetato de litio, acetato de aluminio y acetato de titanio; agitar durante 1,5 horas para obtener una mezcla que se calienta a 60 °C, agitar y evaporar hasta sequedad, luego secar en un horno a 80 °C durante 15 horas, someter un polvo seco resultante a calcinación a una temperatura de 800 °C, mantener la temperatura durante 6 horas para obtener un producto intermedio de conductor iónico rápido de litio después del enfriamiento natural.

(4) Poner el producto intermedio conductor iónico rápido y el material ternario NiCoMn-811 modificado en una mezcladora tridimensional y mezclar durante 5 horas, y luego someter el polvo uniformemente mezclado resultante a calcinación en una atmósfera de aire a una temperatura de 500 °C, y luego mantener la temperatura durante 6 horas y enfriamiento natural para obtener un producto de material de níquel cobalto manganeso revestido con un 3 % de conductor iónico rápido.

Ejemplo 3

El método de preparación del material de óxido de cobalto y litio revestido con conductor iónico rápido de esta realización comprende las siguientes etapas específicas:

(1) Pesar y añadir carbonato de litio, tetróxido de cobalto, óxido de magnesio, óxido de aluminio y óxido de lantano de acuerdo con la relación molar de la fórmula química de $Li_{1,04}Co_{0,955}Mg_{0,01}Al_{0,03}La_{0,005}O_2$ en una mezcladora tridimensional; añadir bolas en una relación en masa de 1,5:1 y mezclar durante 3 horas para obtener un polvo mezclado; someter el polvo mezclado a calcinación a una temperatura de 1000 °C, y mantener la temperatura durante 10 horas, seguido de enfriamiento natural y trituración para obtener un polvo primario de óxido de cobalto y litio modificado.

(2) Pesar el polvo primario de óxido de cobalto y litio modificado, M' (TiO₂: B₂O₃=1:1) y M'' (MnO₂) en una relación molar de acuerdo con la fórmula química $(Li_{1,04}Co_{0,955}Mg_{0,01}Al_{0,03}La_{0,005}O_2)_{0,995} \cdot (M' \cdot M'')_{0,005}$ y disolver en 0,1 mol/l de ácido nítrico y luego diluir con 200 ml de etanol para obtener una solución mixta 4 con una concentración de cationes de 0,04 mol/l; disolver $Li_{1,04}Co_{0,955}Mg_{0,01}Al_{0,03}La_{0,005}O_2)_{0,995}$ en 1 l de etanol para obtener una suspensión, luego mezclar la suspensión con la solución mixta 4, agitar durante 10 min, calentar y evaporar hasta sequedad a 80 °C, seguido de secado en un horno a 100 °C para obtener 1000 g de polvo secundario de óxido de cobalto y litio modificado después de realizar una ligera disociación.

(3) Pesar titanato de tetrabutilo en una relación molar de acuerdo con la fórmula química $Li_{1,1}Al_{0,5}Ti_{1,5} (PO_4)_3$ y

disolverlo en 50 ml de etanol, luego añadir 0,5 ml de agua desionizada, agitar uniformemente, y luego pesar y disolver acetato de litio, acetato de aluminio, acetato de titanio y dihidrogenofosfato de amonio en una pequeña cantidad de etanol, respectivamente, y agitar uniformemente. En primer lugar, añadir gota a gota la solución acuosa de etanol de titanato de tetrabutilo a la solución de dihidrogenofosfato de amonio, seguido de la adición gota a gota de las soluciones

5 de acetato de litio, acetato de aluminio y acetato de titanio; agitar durante 1,5 horas para obtener una mezcla que se calienta a 60 °C, agitar y evaporar hasta sequedad, luego secar en un horno a 80 °C durante 15 horas, someter un polvo seco resultante a calcinación a una temperatura de 800 °C, mantener la temperatura durante 6 horas para obtener un producto intermedio de conductor iónico rápido de litio después del enfriamiento natural.

10 (4) Poner el producto intermedio conductor iónico rápido y el polvo secundario de óxido de cobalto y litio modificado en una mezcladora tridimensional y mezclar durante 5 horas, y luego someter el polvo uniformemente mezclado resultante a calcinación en una atmósfera de aire a una temperatura de 500 °C, y luego mantener la temperatura durante 6 horas y enfriamiento natural para obtener un producto de material de óxido de cobalto y litio revestido con un 5 % de conductor iónico rápido.

15 Ejemplo 4

El método es aproximadamente el mismo que en el Ejemplo 1, excepto que el óxido de metal de transición de litio utilizado es un material estratificado ternario de la serie 622, la calcinación primaria se lleva a cabo a una temperatura

20 de 700 °C, y los aditivos utilizados para el dopaje son óxido de zirconio, óxido de aluminio y óxido de boro con una cantidad de dopaje del 0,02 %, 0,02 %, 0,02 % respectivamente. Después del enfriamiento natural, se obtiene un producto de material ternario 622 modificado revestido con un 5 % de conductor iónico rápido.

25 Ejemplo 5

El método es aproximadamente el mismo que en el Ejemplo 1, excepto que el óxido de metal de transición de litio utilizado es un material estratificado ternario de la serie 523, la calcinación primaria se lleva a cabo a una temperatura

de 900 °C, y los aditivos utilizados para el dopaje son óxido de zirconio, óxido de aluminio y óxido de magnesio con una cantidad de dopaje del 0,03 %, 0,02 %, 0,02 % respectivamente. M' y M" son óxido de titanio y óxido de cobalto,

30 respectivamente, y se obtiene un producto de material ternario 523 modificado revestido con un 4 % de conductor iónico rápido.

Ejemplo 6

35 El método es aproximadamente el mismo que en el Ejemplo 3. La diferencia es que el óxido de metal de transición de litio utilizado es un material estratificado ternario de la serie 622, la temperatura de calcinación primaria es de 720 °C, y los aditivos utilizados para el dopaje son óxido de zirconio y óxido de estroncio, con una cantidad de dopaje del 0,03 %, 0,02 % respectivamente. Después del enfriamiento natural, se obtiene un producto de material ternario 622 modificado revestido con un 5 % de conductor iónico rápido.

40 Ejemplo 7

El método es aproximadamente el mismo que en el Ejemplo 3. La diferencia es que el óxido de metal de transición de litio utilizado es un material estratificado ternario de la serie 523, la calcinación primaria se lleva a cabo a una

temperatura de 920 °C, y los aditivos de dopaje son óxido de zirconio y óxido de aluminio con una cantidad de dopaje del 0,03 %, 0,04 % respectivamente. M' y M'' son óxido de titanio y óxido de cobalto, respectivamente, y se obtiene un producto de material ternario 523 modificado revestido con un 3 % de conductor iónico rápido.

5 Ejemplo Comparativo 1

El método de preparación del material de óxido de litio cobalto modificado de este ejemplo comparativo comprende las siguientes etapas específicas:

- 10 (1) Pesar carbonato de litio, tetróxido de cobalto, óxido de magnesio, óxido de aluminio y óxido de lantano en una relación molar de acuerdo con la fórmula química de $\text{Li}_{1,04}\text{Co}_{0,955}\text{Mg}_{0,01}\text{Al}_{0,03}\text{La}_{0,005}\text{O}_2$ y poner en una mezcladora tridimensional, realizar un mezclado tridimensional durante 3 horas con una relación en masa de bola a polvo de 1,5:1 hasta obtener un polvo mezclado uniformemente, someter el polvo mezclado a calcinación a una temperatura de 1000 °C, y mantener la temperatura durante 10 horas, y se obtiene un polvo primario de óxido de cobalto y litio
- 15 modificado después del enfriamiento natural y trituración.

- (2) Pesar el polvo primario de óxido de cobalto y litio modificado, M'(TiO₂: Al₂O₃=1:1) y M''(MnO₂) en una relación molar de acuerdo con la fórmula química de $(\text{Li}_{1,04}\text{Co}_{0,955}\text{Mg}_{0,01}\text{Al}_{0,03}\text{La}_{0,005}\text{O}_2)_{0,995} \cdot (\text{M}' \cdot \text{M}'')_{0,005}$ y poner en una mezcladora tridimensional, luego, realizar un mezclado tridimensional durante 1,5 horas con una relación de bola a polvo de 1:1
- 20 hasta obtener un polvo mezclado uniformemente, someter el polvo mezclado a calcinación a una temperatura de 800 °C durante 6 horas, y se obtiene un óxido de cobalto y litio modificado después de enfriamiento natural y trituración.

Ejemplo Comparativo 2

- 25 El método de preparación del material de óxido de cobalto y litio revestido con conductor iónico rápido de esta realización comprende las siguientes etapas específicas:

- (1) Pesar y añadir carbonato de litio, tetróxido de cobalto, óxido de magnesio, óxido de aluminio y óxido de lantano de acuerdo con la relación molar de la fórmula química $\text{Li}_{1,04}\text{Co}_{0,955}\text{Mg}_{0,01}\text{Al}_{0,03}\text{La}_{0,005}\text{O}_2$ en una mezcladora tridimensional;
- 30 realizar un mezclado tridimensional durante 3 horas con una relación en masa de bola a polvo de 1,5:1 hasta obtener un polvo mezclado uniformemente; someter el polvo mezclado a calcinación a una temperatura de 1000 °C, y mantener la temperatura durante 10 horas, seguido de enfriamiento natural y trituración para obtener 1000 g de polvo primario de óxido de cobalto y litio modificado.

- 35 (2) Pesar titanato de tetrabutilo en una relación molar de acuerdo con la fórmula química de $\text{Li}_{1,0}\text{Al}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ y disolver en 50 ml de etanol, luego añadir 0,5 ml de agua desionizada, agitar uniformemente, y luego pesar y disolver acetato de litio, acetato de aluminio, acetato de titanio y dihidrogenofosfato de amonio en una pequeña cantidad de etanol, respectivamente, y agitar uniformemente. En primer lugar, añadir gota a gota la solución acuosa de etanol de titanato de tetrabutilo a la solución de dihidrogenofosfato de amonio, seguido de la adición gota a gota de las soluciones
- 40 de acetato de litio, acetato de aluminio y acetato de titanio; agitar durante 1,5 horas para obtener una mezcla que se calienta a 60 °C, agitar y evaporar hasta sequedad, luego secar en un horno a 80 °C durante 15 horas, someter un polvo seco resultante a calcinación a una temperatura de 800 °C, mantener la temperatura durante 6 horas para obtener un producto intermedio de conductor iónico rápido de litio después del enfriamiento natural.

(3) Someter el producto intermedio de conductor iónico rápido y el polvo primario de óxido de cobalto y litio modificado a un mezclado tridimensional durante 5 horas, y luego someter el polvo mezclado uniformemente resultante a calcinación en una atmósfera de aire a una temperatura de 500 °C, y mantener la temperatura durante 6 horas y enfriamiento natural para obtener un producto de material de óxido de cobalto y litio revestido con un 3 % de conductor iónico rápido.

Ejemplo Comparativo 3

El método de preparación del material de óxido de cobalto y litio revestido con conductor iónico rápido de este ejemplo comparativo comprende las siguientes etapas específicas:

(1) Pesar y añadir carbonato de litio, tetróxido de cobalto, óxido de magnesio, óxido de aluminio y óxido de lantano de acuerdo con la relación molar de la fórmula química $\text{Li}_{1,04}\text{Co}_{0,955}\text{Mg}_{0,01}\text{Al}_{0,03}\text{La}_{0,005}\text{O}_2$ en una mezcladora tridimensional; realizar un mezclado tridimensional durante 3 horas con una relación en masa de bola a polvo de 1,5:1 hasta obtener un polvo mezclado uniformemente; someter el polvo mezclado a calcinación a una temperatura de 1000 °C, y mantener la temperatura durante 10 horas, seguido de enfriamiento natural y trituración para obtener 1000 g de polvo primario de óxido de cobalto y litio modificado.

(2) Pesar titanato de tetrabutilo en una relación molar de acuerdo con la fórmula química de $\text{Li}_{1,1}\text{Al}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ y disolver en 50 ml de etanol, luego añadir 0,5 ml de agua desionizada, agitar uniformemente, y luego pesar y disolver acetato de litio, acetato de aluminio, acetato de titanio y dihidrogenofosfato de amonio en una pequeña cantidad de etanol, respectivamente, y agitar uniformemente. En primer lugar, añadir gota a gota la solución acuosa de etanol de titanato de tetrabutilo a la solución de dihidrogenofosfato de amonio, seguido de la adición gota a gota de las soluciones de acetato de litio, acetato de aluminio y acetato de titanio; agitar durante 1,5 horas para obtener una mezcla que se calienta a 60 °C, agitar y evaporar hasta sequedad, luego secar en un horno a 80 °C durante 15 horas, someter un polvo seco resultante a calcinación a una temperatura de 800 °C, mantener la temperatura durante 6 horas para obtener un producto intermedio de conductor iónico rápido de litio después del enfriamiento natural.

(3) Someter el producto intermedio de conductor iónico rápido y el polvo primario de óxido de cobalto y litio modificado a un mezclado tridimensional durante 5 horas, y luego someter el polvo mezclado uniformemente resultante a calcinación en una atmósfera de aire a una temperatura de 500 °C, y mantener la temperatura durante 6 horas y enfriamiento natural para obtener un producto de material de óxido de cobalto y litio revestido con un 3 % de conductor iónico rápido.

Ejemplo Comparativo 4

El método de preparación del material de níquel-cobalto-manganeso de este ejemplo comparativo comprende las siguientes etapas específicas:

(1) Pesar y añadir carbonato de litio, hidróxido de níquel-cobalto-manganeso (Ni:Co:Mn=8:1:1), óxido de magnesio, óxido de aluminio y óxido de zirconio en una relación molar de acuerdo con la fórmula química de $\text{Li}_{1,04}(\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,1}\text{Mn}_{0,1})_{0,955}\text{Mg}_{0,01}\text{Al}_{0,03}\text{Zr}_{0,005}\text{O}_2$ en una mezcladora tridimensional, realizar el mezclado durante 3 horas con una relación en masa de bola a polvo de 1,5:1 hasta obtener un polvo mezclado; someter el polvo mezclado a calcinación a una temperatura de 800 °C, y mantener la temperatura durante 10 horas, seguido de enfriamiento natural

y trituración para obtener un polvo primario del material ternario NiCoMn-811 modificado.

(2) Pesar y poner el polvo primario del material ternario NiCoMn-811 modificado, $M'(TiO_2:B_2O_3=1:1)$ y $M''(SeO_2)$ en una relación molar de acuerdo con la fórmula química de $(Li_{1,04}(Ni_{0,8}Co_{0,1}Mn_{0,1})_{0,955}Mg_{0,01}Al_{0,03}Zr_{0,005}O_2 \cdot (M' \cdot M''))_{0,005}$ en una mezcladora tridimensional y realizar un mezclado tridimensional con una relación en masa de bola a polvo de 1:1 durante 1,5 horas hasta que quede uniforme para obtener un polvo mezclado para la calcinación a una temperatura de 500 °C, y mantener la temperatura durante 6 horas y enfriamiento natural para obtener 1000 g del material ternario NiCoMn-811.

10 Ejemplo Comparativo 5

El método de preparación del material de níquel-cobalto-manganeso revestido con conductor iónico rápido de este ejemplo comparativo comprende las siguientes etapas específicas:

(1) Pesar y añadir carbonato de litio, hidróxido de níquel-cobalto-manganeso ($Ni:Co:Mn=8:1:1$), óxido de magnesio, óxido de aluminio y óxido de zirconio en una relación molar de acuerdo con la fórmula química de $Li_{1,04}(Ni_{0,8}Co_{0,1}Mn_{0,1})_{0,955}Mg_{0,01}Al_{0,03}Zr_{0,005}O_2$ en una mezcladora tridimensional, realizar el mezclado durante 3 horas con una relación en masa de bola a polvo de 1,5:1 hasta obtener un polvo mezclado; someter el polvo mezclado a calcinación a una temperatura de 800 °C, y mantener la temperatura durante 10 horas, seguido de enfriamiento natural y trituración para obtener un polvo primario del material ternario NiCoMn-811 modificado.

(2) Pesar titanato de tetrabutilo en una relación molar de acuerdo con la fórmula química de $Li_{1,1}Al_{0,5}Ti_{1,5}(PO_4)_3$ y disolver en 50 ml de etanol, luego añadir 0,5 ml de agua desionizada, agitar uniformemente, y luego pesar y disolver acetato de litio, acetato de aluminio, acetato de titanio y dihidrogenofosfato de amonio en una pequeña cantidad de etanol, respectivamente, y agitar uniformemente. En primer lugar, añadir gota a gota la solución acuosa de etanol de titanato de tetrabutilo a la solución de dihidrogenofosfato de amonio, seguido de la adición gota a gota de las soluciones de acetato de litio, acetato de aluminio y acetato de titanio; agitar durante 1,5 horas para obtener una mezcla que se calienta a 60 °C, agitar y evaporar hasta sequedad, luego secar en un horno a 80 °C durante 15 horas, someter un polvo seco resultante a calcinación a una temperatura de 800 °C, mantener la temperatura durante 6 horas para obtener un producto intermedio de conductor iónico rápido de litio después del enfriamiento natural.

(3) Someter el producto intermedio de conductor iónico rápido y el polvo primario del material ternario NiCoMn-811 modificado a un mezclado tridimensional durante 5 horas, y luego someter el polvo mezclado uniformemente resultante a calcinación en una atmósfera de aire a una temperatura de 500 °C, y mantener la temperatura durante 6 horas y enfriamiento natural para obtener un producto de material ternario NiCoMn-811 revestido con un 3 % de conductor iónico rápido.

Comparación de resultados:

Los métodos de preparación específicos de las baterías de litio usando los compuestos de los Ejemplos 1-7 y los Ejemplos Comparativos 1-5 son los siguientes:

(1) Mezclar el compuesto de litio (preparado en los Ejemplos 1-7 y los Ejemplos comparativos 1-5), fluoruro de polivinilideno y carbón conductor en una relación en masa de 90:5:5 y añadir NMP (N-metilpirrolidona), agitar para

crear una suspensión y cubrirla con papel de aluminio, seguido de secado a 80 °C para preparar una pieza de cátodo.

- (2) Montar una pila de botón CR2430 con la pieza de cátodo de la etapa (1), una pieza de litio, un electrolito y un separador y tomar la pieza de polo positivo, la pieza de litio, el electrolito y el diafragma preparados en la etapa (1) como materias primas, y montar la pila de botón CR2430 en una caja de manipulación con guantes.

El método de ensayo es el siguiente:

- Ensayo de capacidad: Tomar 7 repeticiones de las baterías preparadas a partir de los compuestos de los Ejemplos Comparativos 1-2, 4-5 y el Ejemplo 1-3, y cargarlas a la tensión de V1 a una tasa de corriente constante de 0,1 C a una temperatura ambiente de 25 °C. Adicionalmente, a una tensión constante de V1, cargarlas hasta que la corriente sea inferior a 0,05 C para alcanzar un estado de carga completa. Luego descargar la batería a una corriente constante a V2 a una tasa de 0,1 C y obtener la capacidad de descarga. La capacidad en gramos de descarga a una tasa de 0,1 C se puede calcular mediante la siguiente fórmula: capacidad de descarga en gramos = capacidad de descarga/masa del material de cátodo.

- Ensayo de rendimiento de ciclo: A temperatura ambiente de 25 °C, la carga-descarga y el almacenamiento se realizan alternativamente, es decir, almacenar después de un proceso de carga-descarga y luego realizar un ensayo de carga-descarga para proceder a un ensayo cíclico. Tasa de retención de la capacidad del ciclo = (capacidad de descarga en el ciclo 50/capacidad de descarga en el primer ciclo) × 100 %.

Los diferentes óxidos de metales de transición de litio tienen diferentes requisitos para la tensión de carga y descarga en el ensayo de capacidad y el ensayo de ciclo, que se especifican de la siguiente manera:

- Cuando el óxido de metal de transición de litio revestido con conductor iónico rápido en las piezas de polo positivo del Ejemplo 2 y los Ejemplos Comparativos 4-5 comprende un material ternario 811, la capacidad de descarga por gramo se ensaya a 0,1 C a 3,0-4,25 V y el rendimiento del ciclo se ensaya a 0,1 C a una tensión de carga-descarga de 3,0-4,25 V. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1 Capacidad por gramo

N.º	Capacidad de carga por gramo (mAh/g)	Capacidad de descarga por gramo (mAh/g) 4,25 V/0,1 C	Capacidad por gramo después de 10 ciclos de descarga (mAh/g) 4,25 V/1,0 C
Ejemplo 2	228	212,6	196
Ejemplo comparativo 4	227	211,5	180
Ejemplo comparativo 5	228	212,2	162

Cuando el óxido de metal de transición de litio revestido con conductor iónico rápido en las piezas de polo positivo del Ejemplo Comparativo 1-2 y los Ejemplos 1 y 3 comprende el óxido de litio-cobalto de alta tensión, la capacidad de

descarga por gramo se ensaya a 0,1 C a 3,0-4,55 V. El rendimiento del ciclo se ensaya a 0,5 C a una tensión de carga-descarga de 3,0-4,62 V/4,65 V, y los resultados se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2 Capacidad por gramo

5

N.º	Capacidad de carga por gramo (mAh/g)	Capacidad de descarga por gramo (mAh/g) 4,55 V/0,1 C	capacidad por gramo después de 3 ciclos de descarga (mAh/g) 4,65 V/0,5 C
Example1	211,2	199,6	221,3
Ejemplo 3	212	200	219,2
Ejemplo Comparativo 1	211,6	195,4	213,4
Ejemplo Comparativo 2	210,6	200,2	219,7

La Figura 1 es un espectro de difracción de rayos X del conductor iónico rápido de litio intermedio y el producto de una reacción entre el conductor iónico rápido de litio intermedio y el compuesto M'-M'' en el Ejemplo 1 de la presente invención. Puede verse en la Figura 1 que el producto de óxido de litio-cobalto revestido con conductor iónico rápido preparado en el Ejemplo 1 contiene el conductor iónico rápido LATP M'M'.

10

La Figura 2 es un espectro de difracción de rayos X del producto de óxido de cobalto-litio revestido con un 3 % de conductor iónico rápido de litio en el Ejemplo 1 de la presente invención. Se puede observar en la Figura 2 que el producto de óxido de cobalto y litio revestido con conductor iónico rápido preparado en el Ejemplo 1 contiene LiCoO₂ fase y fase LATP M'M'', lo que indica que se ha revestido LATP M'M'' sobre la superficie de LiCoO₂.

15

La Figura 5 es una imagen de microscopio electrónico de barrido de emisión de campo de la morfología del revestimiento superficial del producto del Ejemplo 1 de la presente invención (5000 aumentos). Se puede observar en la Figura 5 que la superficie del material de óxido de metal de transición de litio revestido con conductor iónico rápido del Ejemplo 1 tiene un revestimiento uniforme.

20

El método para caracterizar las propiedades eléctricas de los materiales de óxido de metal de transición de litio revestidos de conductores iónicos rápidos en la presente invención es el siguiente:

La Figura 3 es un espectro de difracción de rayos X del producto de óxido de cobalto y litio revestido con un 5 % de conductor iónico rápido de litio en el Ejemplo 3 de la presente invención. Entre ellos, el rendimiento de ciclo del material de óxido de cobalto y litio modificado revestido con el conductor iónico rápido preparado en el Ejemplo 3 y en el Ejemplo 1 es mejor que el del material de óxido de cobalto y litio de un solo revestimiento. El material de óxido de litio-cobalto preparado en el Ejemplo 1 tiene el mejor rendimiento y capacidad de ciclo, mientras que en el Ejemplo 3 la cantidad de revestimiento aumenta y la capacidad disminuye, pero la tendencia del rendimiento de ciclo permanece sin cambios. Los resultados anteriores indican que el revestimiento de conductor iónico rápido puede mejorar el rendimiento de ciclo del óxido de litio y cobalto, pero la cantidad de revestimiento no puede ser demasiado alta porque la capacidad disminuirá.

30

En el Ejemplo Comparativo 1 se reviste con óxido y la capacidad disminuye significativamente; El Ejemplo Comparativo

35

2 es el producto intermedio iónico rápido, el cambio de capacidad es pequeño pero la atenuación del ciclo es obvia. El conductor iónico rápido de un solo revestimiento tiene el problema de la coincidencia entre el sustrato y la capa superficial, lo que hace que la atenuación del ciclo avance rápidamente.

5 La Figura 4 es una imagen de microscopio electrónico de transmisión de alta resolución de la morfología del revestimiento superficial del óxido de cobalto-litio modificado revestido con un 3 % de conductor iónico rápido de litio en el Ejemplo 1 de la presente invención. El TEM de la Figura 4 muestra que hay una capa de transición obvia entre el sustrato del material del cátodo y el material de la capa superficial, lo que hace que el sustrato del material del cátodo y el material de revestimiento se combinen estrechamente y es beneficioso para mejorar el rendimiento de
10 ciclo a alta presión.

la Figura 6 es la curva de ciclo obtenida por los ensayos de carga y descarga de la semicelda montada con el producto del Ejemplo 1, el Ejemplo 3 y el Ejemplo Comparativo 1-2 de la invención a 0,5 C/0,5 C a 3,0-4,62 V; la Figura 7 es la curva de ciclo obtenida por los ensayos de carga y descarga de la semicelda montada con el producto del Ejemplo 1,
15 Ejemplo 3 y Ejemplo Comparativo 1-2 de la presente invención a 0,5 C/0,5 C a 3,0-4,65 V. Puede verse en las Figuras 6 y 7 que después de revestir $\text{Li}_x\text{Al}_y\text{Ti}_z\text{M}'_m\text{M}''_n(\text{PO}_4)_3$, el producto obtenido tiene un rendimiento de ciclo excelente a 4,62 V, y también se mejora el rendimiento de ciclo a 4,65 V.

Las realizaciones de la presente invención se han descrito en detalle anteriormente con referencia a los dibujos
20 adjuntos. Sin embargo, la presente invención no está limitada a las realizaciones mencionadas anteriormente. Dentro del alcance del conocimiento que poseen los expertos en la materia, se pueden realizar diversas modificaciones sin alejarse del propósito de la presente invención. Variedad. Además, en el caso de que no haya conflicto, las realizaciones de la presente invención y las características de las realizaciones se pueden combinar entre sí.

REIVINDICACIONES

1. Un material de óxido de metal de transición de litio revestido con conductor iónico rápido, que tiene una fórmula química de $(1-x)\text{Li}_{1+a}(\text{Ni}_{(1-m-n)}\text{Co}_n\text{Mn}_m)_{1-b}\text{M}_b\text{O}_2 \cdot x\text{Li}_c\text{Al}_d\text{Ti}_e\text{M}'_f\text{M}''_g(\text{PO}_4)_3$, en donde M es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en Ba, La, Ti, Zr, V, Nb, Cu, Mg, B, S, Sr, Al, Sc, Y, Ga, Zn, W, Mo, Si, Sb y Ca; M' es un óxido de uno o dos elementos seleccionados del grupo que consiste en La, Al, Sc, Ti, Y, V y Zr; M'' es un óxido de un elemento seleccionado del grupo que consiste en Ni, Se, Fe, Mn y Co; en donde $0 < x \leq 0,1$, $0 \leq a \leq 0,1$, $0 < b \leq 0,1$, $0 \leq m \leq 1$, $0 \leq n \leq 1$, $0 \leq c \leq 1$, $0 < d \leq 1$, $0 < e \leq 2$, $0 \leq f \leq 2$, $0 \leq g \leq 2$, $1 \times c + 3 \times d + 4 \times e = 9$.
2. El material de óxido de metal de transición de litio revestido con conductor iónico rápido de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el material de óxido de metal de transición de litio tiene una estructura estratificada y una fórmula química de $(1-x)\text{Li}_{1+a}(\text{Ni}_{(1-m-n)}\text{Co}_n\text{Mn}_m)_{1-b}\text{M}_b\text{O}_2$, en donde M es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en Ba, La, Ti, Zr, V, Nb, Cu, Mg, B, S, Sr, Al, Sc, Y, Ga, Zn, W, Mo, Si, Sb y Ca, en donde $0 \leq a \leq 0,1$, $0 < b \leq 0,1$, $0 \leq m \leq 1$, $0 \leq n \leq 1$.
3. El material de óxido de metal de transición de litio revestido con conductor iónico rápido de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el conductor iónico rápido tiene una fórmula química de $\text{Li}_c\text{Al}_d\text{Ti}_e\text{M}'_f\text{M}''_g(\text{PO}_4)_3$, en donde M' es un óxido de uno o dos elementos seleccionados del grupo que consiste en La, Al, Sc, Ti, Y, V y Zr, en donde M'' es un óxido de un elemento seleccionado del grupo que consiste en Ni, Se, Fe, Mn y Co, en donde $0 \leq c \leq 1$, $0 < d \leq 1$, $0 < e \leq 2$, $0 \leq f \leq 2$, $0 \leq g \leq 2$ y $1 \times c + 3 \times d + 4 \times e = 9$.
4. Un método de preparación del material de óxido de metal de transición de litio revestido con conductor iónico rápido de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que comprende las siguientes etapas:
 - 1) Mezclar una fuente de litio, un compuesto de metal de transición y un compuesto que contiene M, agitar, realizar calcinación y trituración para obtener un polvo primario de óxido de metal de transición de litio;
 - 2) Mezclar el polvo primario de óxido de metal de transición de litio con M' y M'', realizar la calcinación, triturar y tamizar para obtener un polvo de material de óxido de metal de transición de litio;
 - 3) Disolver un agente de reticulación en una mezcla de alcohol y agua para obtener una solución A, disolver una sal de litio, una sal de aluminio y una fuente de fósforo en un alcohol, respectivamente, y agitar y mezclar las soluciones resultantes para obtener una solución B;
 - 4) Mezclar la solución A y la solución B, agitar, calentar y secar, desagregar ligeramente un producto resultante para obtener un precursor del conductor iónico rápido, someter el precursor del conductor iónico rápido a calcinación, trituración y tamizado para obtener un producto intermedio conductor iónico rápido;
 - 5) Mezclar el producto intermedio conductor iónico rápido con el polvo de material de óxido de metal de transición de litio y realizar la calcinación, seguido de una ligera desagregación de la mezcla resultante para obtener el material de óxido de metal de transición de litio revestido con conductor iónico rápido; en donde en la etapa 1), el compuesto que contiene M es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en un óxido que contiene M, un hidróxido que contiene M, un acetato que contiene M, un carbonato que contiene M y un carbonato básico que contiene M, en donde M es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en Ba, La, Ti, Zr, V, Nb, Cu, Mg, B, S, Sr, Al, Sc, Y, Ga, Zn, W, Mo, Si, Sb y Ca; en la etapa 2), M' es un óxido de uno o dos elementos seleccionados del grupo que consiste en La, Al, Sc, Ti, Y, V y Zr, y M'' es un óxido de un elemento seleccionado del grupo que consiste en Ni, Se, Fe, Mn y Co.
5. Un método de preparación del material de óxido de metal de transición de litio revestido con conductor iónico rápido de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que comprende las siguientes etapas:

- 1) Mezclar una fuente de litio, un compuesto de metal de transición y un compuesto que contiene M completamente, realizar calcinación y trituración para obtener un polvo primario de óxido de metal de transición de litio;
- 2) Disolver un agente de reticulación, una sal de litio, una sal de aluminio y una fuente de fósforo en un alcohol, respectivamente, mezclar las soluciones resultantes y agitar para obtener una solución mixta a;
- 5 3) Disolver M' y M'' en un alcohol ácido para obtener una solución mixta b;
- 4) Añadir el polvo primario de óxido de metal de transición de litio a una solución de alcohol, agitar hasta dispersar para obtener una suspensión de óxido de metal de transición de litio;
- 5) Añadir la suspensión de óxido de metal de transición de litio a la solución mixta b, agitar, calentar y evaporar hasta sequedad, secar, desagregar ligeramente un producto resultante para obtener un producto intermedio de óxido de
- 10 metal de transición de litio;
- 6) Añadir el producto intermedio de óxido de metal de transición de litio a la solución mixta a, agitar, calentar y evaporar hasta sequedad, luego secar para obtener un producto seco, someter el producto seco a calcinación, laminación doble y ligera desagregación para obtener un material de óxido de metal de transición de litio revestido con conductor iónico rápido; en donde en la etapa 1), el compuesto que contiene M es al menos uno seleccionado del grupo que consiste
- 15 en un óxido que contiene M, un hidróxido que contiene M, un acetato que contiene M, un carbonato que contiene M y un carbonato básico que contiene M, en donde M es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en Ba, La, Ti, Zr, V, Nb, Cu, Mg, B, S, Sr, Al, Sc, Y, Ga, Zn, W, Mo, Si, Sb y Ca; en la etapa 2), M' es un óxido de uno o dos elementos seleccionados del grupo que consiste en La, Al, Sc, Ti, Y, V y Zr, y M'' es un óxido de un elemento seleccionado del grupo que consiste en Ni, Se, Fe, Mn y Co.
- 20
6. El método de preparación de acuerdo con la reivindicación 4 o 5, en donde la fuente de litio es al menos una seleccionada del grupo que consiste en carbonato de litio e hidróxido de litio.
7. El método de preparación de acuerdo con la reivindicación 4 o 5, en donde el compuesto de metal de transición es
- 25 al menos uno seleccionado del grupo que consiste en una fuente de cobalto, una fuente de níquel y una fuente de manganeso; el compuesto de metal de transición es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en tetróxido de cobalto, oxihidróxido de cobalto, hidróxido de cobalto, óxido de níquel-cobalto-manganeso, hidróxido de níquel-cobalto-manganeso, hidróxido de manganeso, hidróxido de níquel, óxido de níquel y óxido de manganeso.
- 30 8. El método de preparación de acuerdo con la reivindicación 4 o 5, en donde el agente de reticulación es titanato de tetrabutilo;
- la sal de litio es al menos una seleccionada del grupo que consiste en carbonato de litio y acetato de litio, y la sal de aluminio es al menos una seleccionada del grupo que consiste en nitrato de aluminio y acetato de aluminio;
- la fuente de fósforo es al menos una seleccionada del grupo que consiste en dihidrogenofosfato de amonio,
- 35 dihidrogenofosfato de litio, hidrogenofosfato de diamonio, ácido fosfórico, fosfato de litio y un éster de fosfato.
9. El método de preparación de acuerdo con la reivindicación 4, en donde el producto intermedio de conductor iónico rápido y el polvo de material de óxido de metal de transición de litio están en una relación en masa de (0,01-0,05): (0,95-0,99).
- 40
10. Una batería que comprende el material de óxido de metal de transición de litio revestido con conductor iónico rápido de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-3.

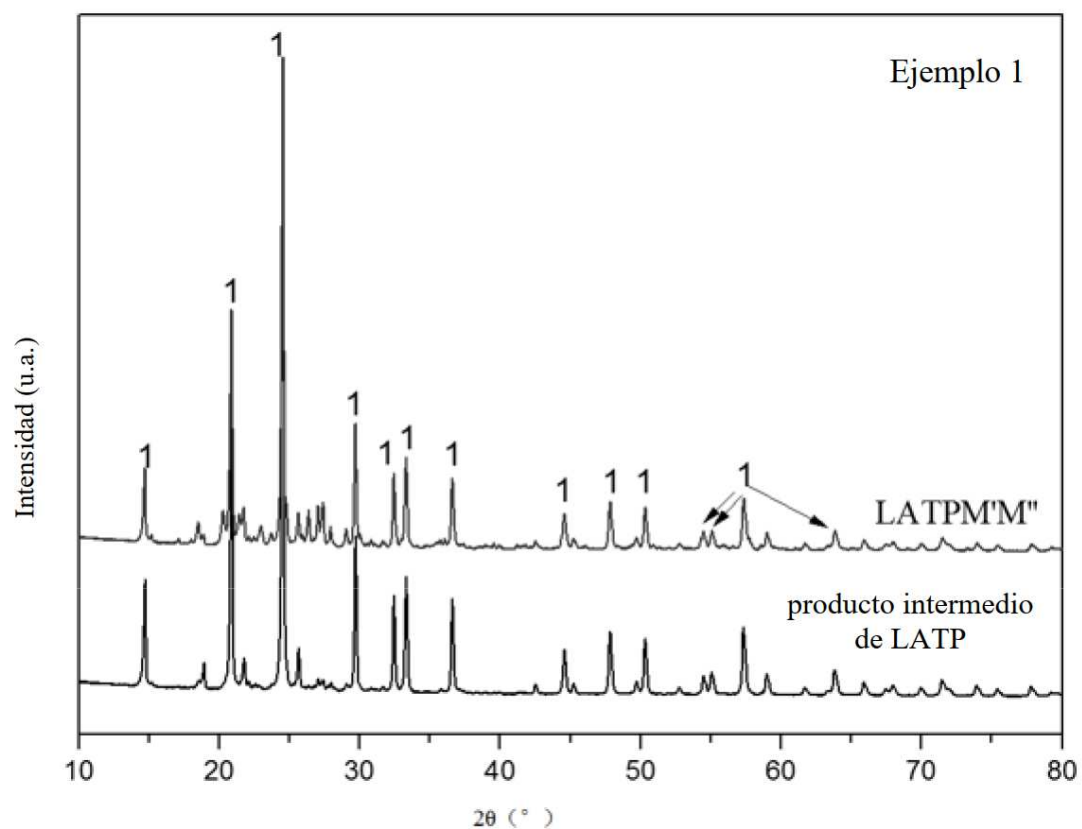


FIG.1

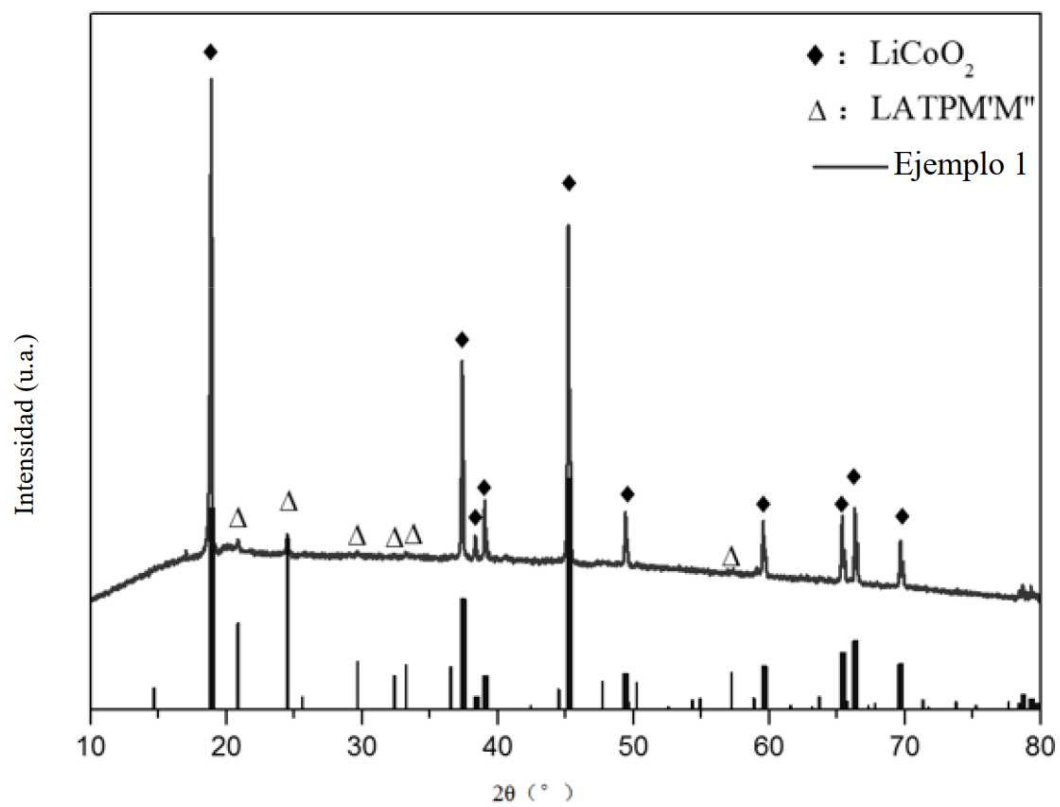


FIG. 2

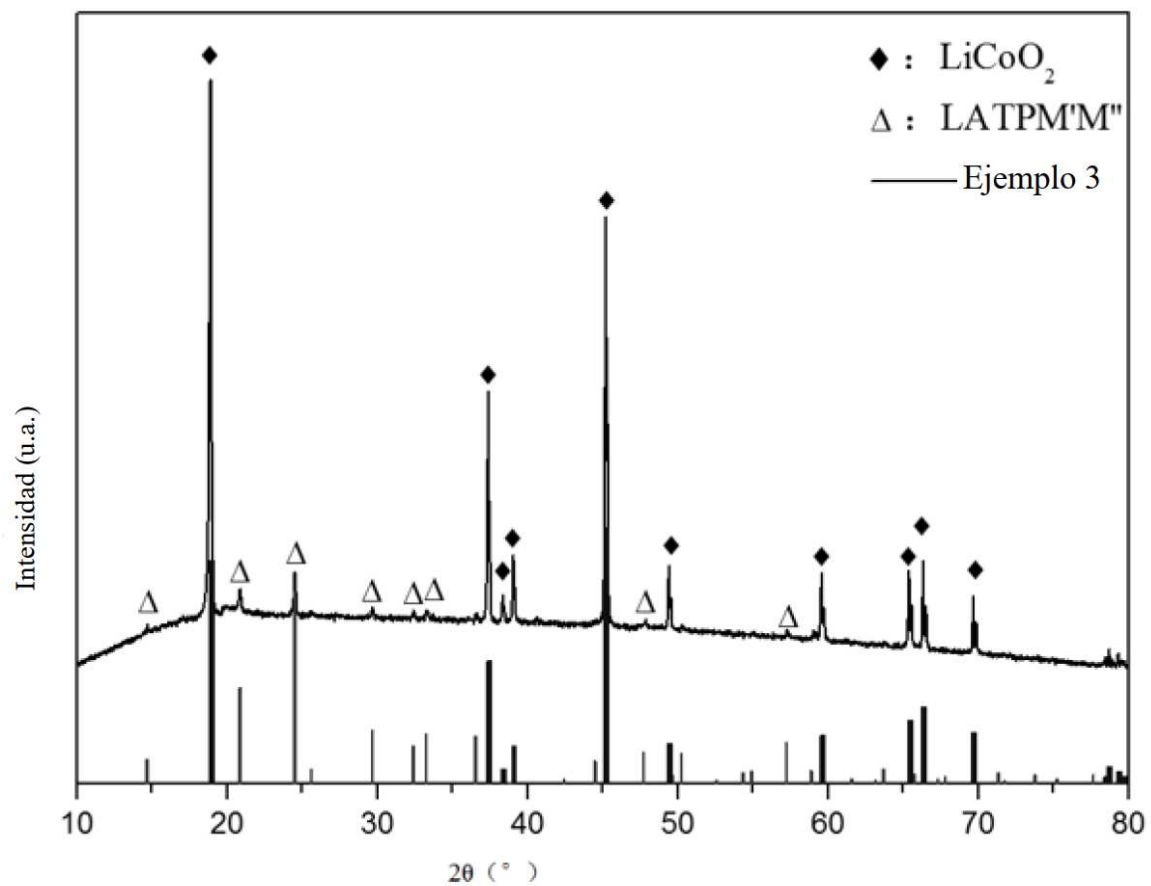


FIG.3

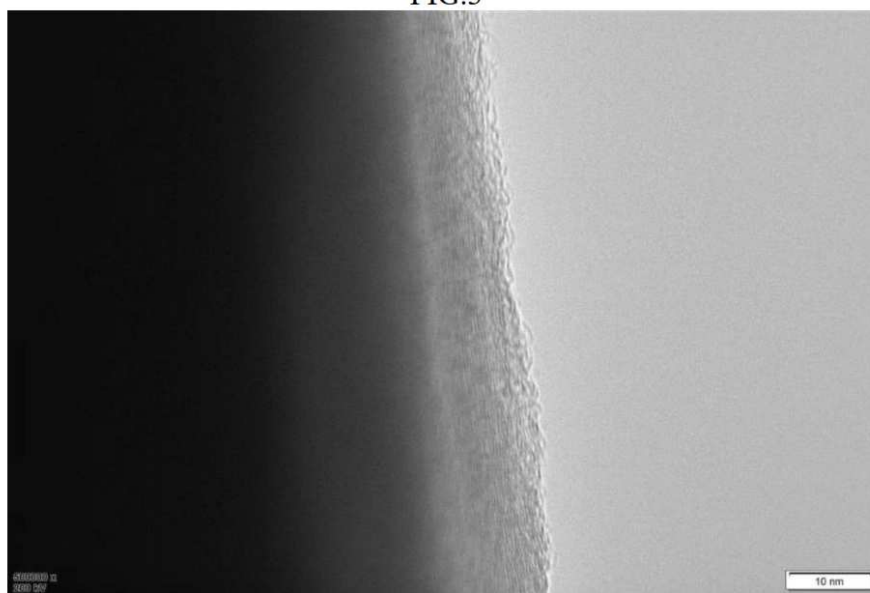


FIG.4

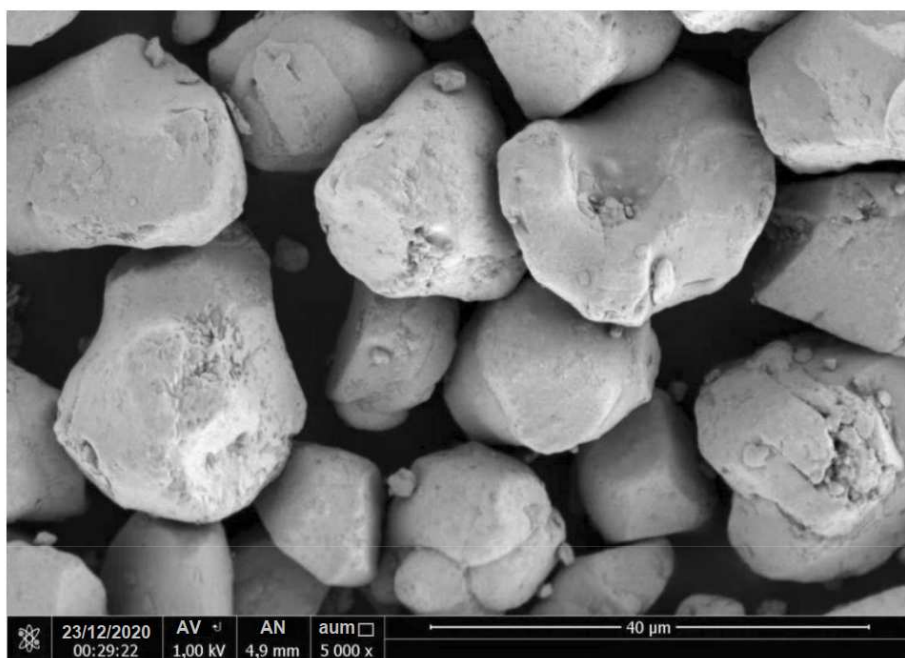


FIG.5

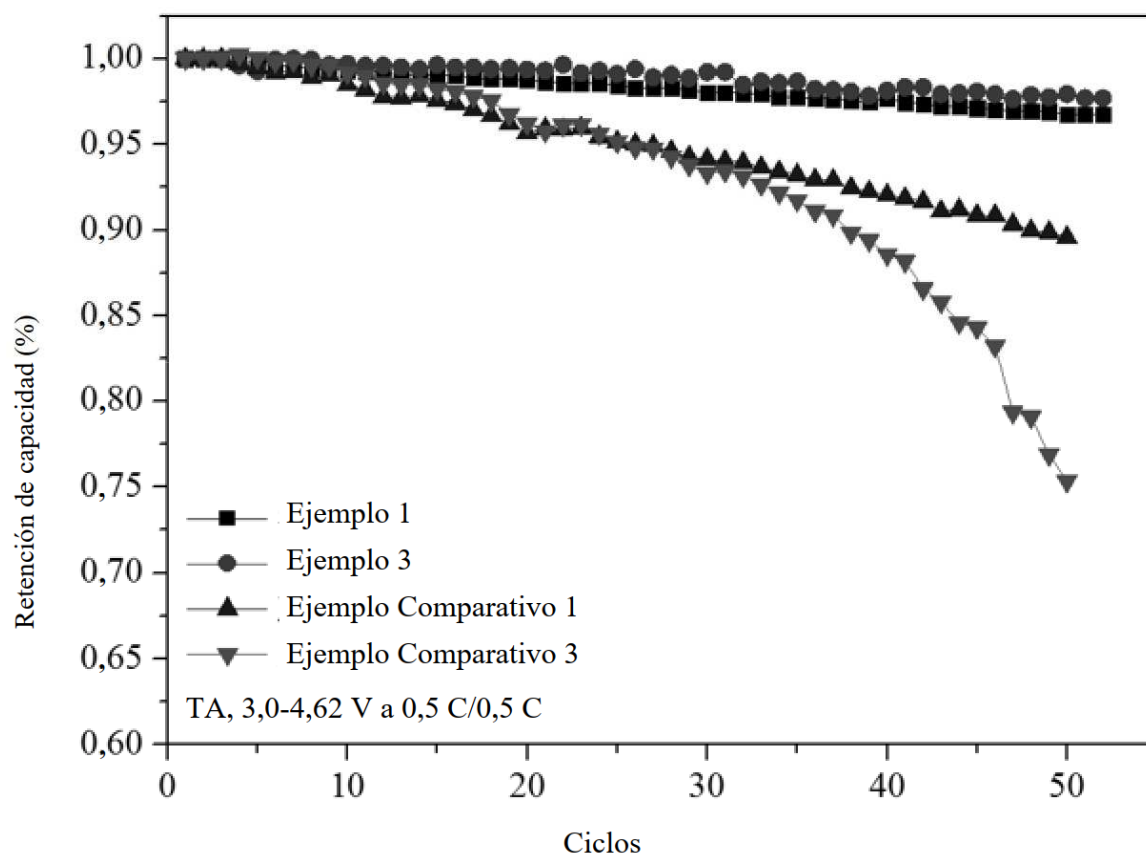


FIG.6

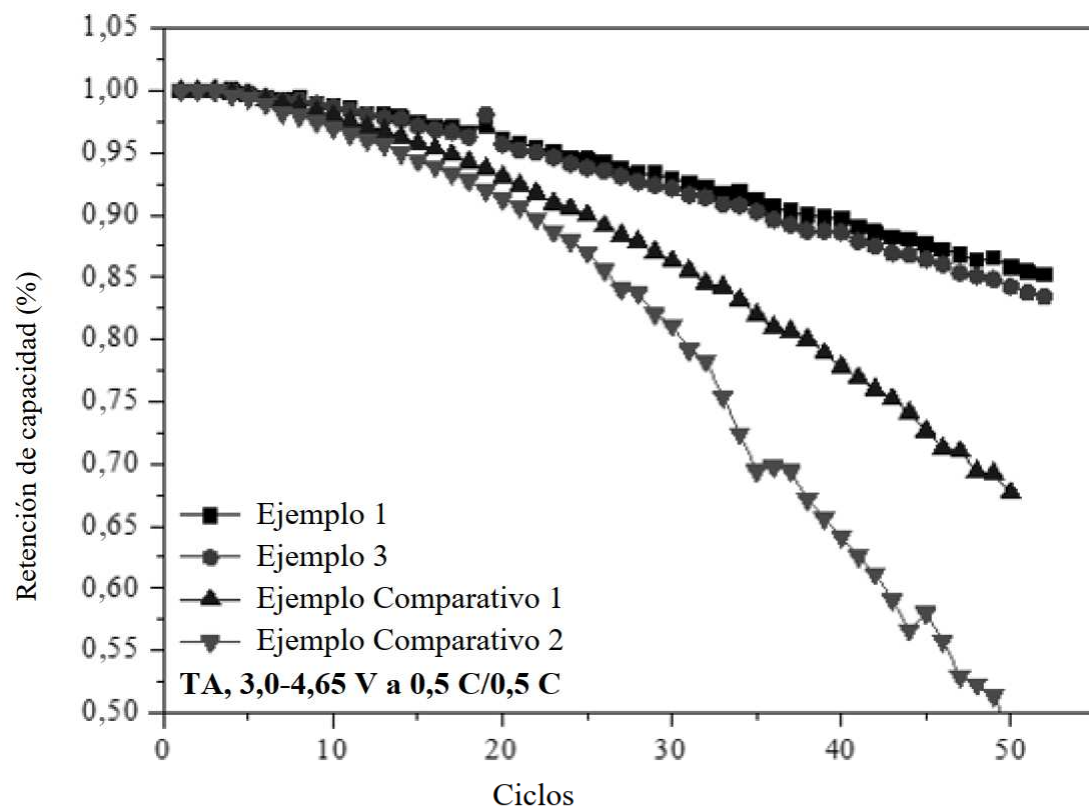


FIG.7