

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 007 245**

21 Número de solicitud: 202390228

51 Int. Cl.:

**H01M 4/36** (2006.01)  
**H01M 4/131** (2010.01)  
**H01M 4/505** (2010.01)  
**H01M 4/1391** (2010.01)  
**H01M 4/525** (2010.01)  
**H01M 4/58** (2010.01)  
**H01M 4/485** (2010.01)  
**H01M 10/0525** (2010.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A2

22 Fecha de presentación:

**09.09.2022**

30 Prioridad:

**29.06.2022 CN 202210750189**

43 Fecha de publicación de la solicitud:

**19.03.2025**

71 Solicitantes:

**GUANGDONG BRUNP RECYCLING  
TECHNOLOGY CO., LTD. (50.00%)  
Block 2, 7 And 9, No.6, Zhixin Avenue, Leping  
Town, Sanshui District  
528137 Foshan, Guangdong CN y  
HUNAN BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY CO.,  
LTD. (50.00%)**

72 Inventor/es:

**LI, Aixia;  
YU, Haijun;  
XIE, Yinghao y  
LI, Changdong**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

54 Título: **Material de electrodo positivo, método para preparar el mismo y aplicación del mismo**

57 Resumen:

La presente solicitud revela un material de electrodo positivo, un método para preparar el mismo y el uso del mismo. El material de electrodo positivo de acuerdo con la presente solicitud comprende un material de electrodo positivo en capas con una fórmula química  $\text{Li}_x\text{MO}_2$  y una sustancia de recubrimiento, en donde  $x$  oscila entre 0,95 y 1,1 y M es un metal de transición incluyendo Mn. La sustancia de recubrimiento se proporciona en la superficie del material de electrodo positivo en capas y se dopó parcialmente en la capa superficial del material de electrodo positivo en capas. La sustancia de recubrimiento comprende manganeso tetravalente, un ion de litio y un ion de fosfato. El material de electrodo positivo de acuerdo con la presente solicitud puede inhibir eficazmente la lixiviación del manganeso en el material de electrodo positivo que contiene manganeso y mejorar el rendimiento del ciclo. La presente solicitud proporciona además un método de preparación y el uso del material de electrodo positivo anterior.

ES 3 007 245 A2

## DESCRIPCIÓN

Material de electrodo positivo, método para preparar el mismo y aplicación del mismo

### 5 Campo de la invención

La presente solicitud se refiere al campo técnico de las baterías secundarias, en particular a un material de electrodo positivo, un método para preparar las mismas y su uso.

### 10 Antecedentes

Entre los materiales de electrodo positivo de las baterías secundarias de iones de litio, los materiales de electrodo positivo en capas son una categoría importante, incluyendo principalmente materiales monoméricos (cobaltato de litio, niquelato de litio, manganato de litio), materiales binarios (cobaltato de litio níquel, manganato de litio níquel, manganato de litio cobalto) y materiales ternarios (manganato de litio níquel cobalto). Sin embargo, cuando el contenido de Ni de los materiales de electrodos positivos en capas antes mencionados excede el 90 % (porcentaje molar en metales de transición totales), la superficie de los materiales de electrodo positivo es propensa a generar álcali residual. El álcali residual superficial se refiere principalmente al LiOH,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  y otras sustancias en la superficie de partícula del material de electrodo positivo. La fuente del álcali residual proviene principalmente del Li no sinterizado en la reacción de sinterización, o del álcali residual generado por la descomposición del material debido a la sinterización a alta temperatura. Por otro lado, el álcali residual es generado por el material que se deja en el aire durante demasiado tiempo, específicamente, cuando el contenido de humedad en el aire es alto, el litio en la redícula tiende a migrar a la superficie del material de electrodo positivo y reaccionar con la humedad y el dióxido de carbono en el ambiente para generar álcali residual.

Cuanto mayor sea el contenido de Ni en el material de electrodo positivo, más duras serán las condiciones de sinterización, más difícil será sinterizar el material para formar una relación específica litio-a-metal, lo que dará lugar a más álcali residual en el producto sinterizado. Cuanto mayor sea el contenido de Ni, más obvia será la tendencia de la migración de litio desde la redícula a la superficie, por lo que, relativamente hablando, el contenido de álcalis residuales de materiales de alto Ni es mayor en comparación con otros materiales de electrodo positivo.

Durante el proceso de ciclo de materiales de electrodo positivo que contienen manganeso, Mn(III) genera una reacción de desproporción para formar Mn(IV) y Mn(II). Además, con el aumento del contenido de Ni, el manganeso (especialmente Mn(II)) de los materiales de electrodo positivo en capas tiende a lixivarse durante el proceso de ciclo, migrar y precipitar en el electrodo negativo, destruyendo así la película SEI del electrodo negativo; y con la lixiviación del manganeso, la retícula de los materiales de electrodo positivo en capas se destruye, lo que puede conducir a la fragmentación de las partículas de electrodo positivo, lo que afecta aún más el rendimiento de ciclo del material de electrodo positivo.

En resumen, es importante proporcionar un material de electrodo positivo que pueda inhibir eficazmente la lixiviación del manganeso, mejorar el rendimiento del ciclo y reducir el contenido del álcali residual hasta cierto punto.

#### Breve Descripción de la Invención

La presente solicitud tiene como objetivo resolver al menos uno de los problemas técnicos existentes en la técnica anterior. Con este fin, la presente solicitud proporciona un material de electrodo positivo, que puede inhibir eficazmente la lixiviación del manganeso en materiales de electrodo positivo que contienen manganeso y reducir el contenido del álcali residual en cierta medida.

La presente solicitud proporciona además un método para preparar el material de electrodo positivo anterior.

La presente solicitud proporciona además el uso del material de electrodo positivo antedicho.

De acuerdo con un primer aspecto de la presente solicitud, se proporciona un material de electrodo positivo, que comprende:

un material de electrodo positivo en capas que tiene una fórmula química  $\text{Li}_x\text{MO}_2$ , donde  $x$  varía de 0,95 a 1,1 y M es un metal de transición, incluyendo Mn; y

una sustancia de recubrimiento, que se proporciona parcialmente en una superficie del material de electrodo positivo en capas y se dopó parcialmente en una capa superficial del material de electrodo positivo en capas; donde la sustancia de recubrimiento comprende un manganeso tetravalente, un ion de litio y un ion de fosfato.

El material de electrodo positivo de acuerdo con las realizaciones de la presente solicitud tiene al menos los siguientes efectos beneficiosos.

- 5 (1) Cuando el material de electrodo positivo en capas que contiene manganeso se carga y descarga, el Mn(III) interno (manganeso trivalente) tiende a generar una reacción de desproporción para formar Mn(II) y Mn(IV), y el primero es fácil de lixiviar fuera de la red del material de electrodo positivo en capas.
- 10 En el material de electrodo positivo de acuerdo con la presente solicitud, la capa superficial del material de electrodo positivo en capas se dopó con manganeso tetravalente (equivalente a la formación de una capa superficial enriquecida con manganeso tetravalente), inhibiendo así la desproporción de Mn(III) en el material de electrodo positivo en capas, lo que a su vez inhibe la generación y la lixiviación de Mn(II), y en última instancia mejora el rendimiento de  
15 ciclo del material de electrodo positivo obtenido.
- (2) Los iones de litio y los iones radicales de fosfato en la sustancia de recubrimiento pueden componerse para formar fosfato de litio, lo que puede mejorar eficazmente el rendimiento multiplicativo del material de electrodo positivo obtenido como conductor de iones rápidos.  
20
- (3) En la sustancia de recubrimiento, el radical fosfato también puede fijar y proteger el manganeso tetravalente en el dióxido de manganeso e inhibir la lixiviación del manganeso de la sustancia de recubrimiento.
- 25 (4) La sustancia de recubrimiento proporcionada en la superficie del material de electrodo positivo en capas bloquea el contacto entre el material de electrodo positivo en capas y el mundo exterior en cierta medida, lo que puede reducir la generación del álcali residual y mejorar el rendimiento integral del material del electrodo positivo obtenido.
- 30 De acuerdo con algunas realizaciones de la presente solicitud, en  $\text{Li}_x\text{MO}_2$ , M incluye además Ni.

De acuerdo con algunas realizaciones de la presente solicitud, un porcentaje molar de Ni a M en  $\text{Li}_x\text{MO}_2$  es  $\geq 75\%$ .

- 35 De acuerdo con algunas realizaciones preferidas de la presente solicitud, el porcentaje molar

de Ni a M en  $\text{Li}_x\text{MO}_2$  es de 80 a 99 %.

De acuerdo con algunas realizaciones preferidas de la presente solicitud, el porcentaje molar de Ni a M en  $\text{Li}_x\text{MO}_2$  es de 90 a 95 %.

5

Con este contenido de Ni, el material de electrodo positivo proporcionado por la tecnología convencional generalmente comprende un alto contenido de álcali residual y tiene un rendimiento posterior pobre del ciclo. La presente solicitud puede mejorar eficazmente el rendimiento de ciclo del material del electrodo positivo obtenido a través del diseño de la estructura y el material.

10

De acuerdo con algunas realizaciones de la presente solicitud, en  $\text{Li}_x\text{MO}_2$ , M incluye además Co.

15 De acuerdo con algunas realizaciones de la presente solicitud, en  $\text{Li}_x\text{MO}_2$ , M es Ni, Co y Mn.

De acuerdo con algunas realizaciones de la presente solicitud, en  $\text{Li}_x\text{MO}_2$ , M es Ni, Co y Mn, y la relación molar de Ni, Co y Mn es (1 a 19):1:1.

20 De acuerdo con algunas realizaciones de la presente solicitud, el manganeso tetravalente está presente en una forma que incluye dióxido de manganeso en la sustancia de recubrimiento.

De acuerdo con una realización del segundo aspecto de la presente solicitud, se proporciona un método para preparar el material de electrodo positivo, que comprende:

25

mezclar el material electrodo positivo en capas con una solución acuosa de ácido fosfórico,

añadir una solución alcalina de permanganato de potasio y un precursor divalente de manganeso al sistema mixto obtenido en secuencia; y

30

después de la reacción, secar y calcinar un producto sólido.

El mecanismo del método de preparación descrito es el siguiente.

35 Una cierta cantidad de álcali residual está presente en la superficie del material de electrodo positivo en capas, en el proceso de mezcla con la solución acuosa de ácido fosfórico, por un

lado, la solución acuosa de ácido fosfórico reacciona con el álcali residual para reducir el contenido del álcali residual; por otro lado, el litio en el álcali residual puede reaccionar con el radical fosfato para producir fosfato de litio precipitado, que se deposita en la superficie del material de electrodo positivo en capas; por otro lado, la acidez del ácido fosfórico también

5 destruirá la estructura superficial del material de electrodo positivo en capas hasta cierto punto, dejando defectos en la superficie del material de electrodo positivo en capas y aumentando el área superficial específica del material de electrodo positivo en capas.

El permanganato alcalino de potasio reacciona con un precursor de manganeso divalente para

10 producir precipitado de dióxido de manganeso unido a la superficie del material de electrodo positivo en capas.

Durante la calcinación, el dióxido de manganeso y el fosfato de litio se dopan en la superficie poco profunda del material de electrodo positivo en capas.

15 El método de preparación de acuerdo con las realizaciones de la presente solicitud tiene al menos los siguientes efectos beneficiosos.

(1) Durante la calcinación, es más probable que las ubicaciones defectuosas formadas en la

20 superficie del material electrodo positivo en capas grabado por ácido fosfórico depositen dióxido de manganeso, y también son más propensas a servir como una vía para la formación de dopaje superficial poco profundo de la sustancia de recubrimiento como el manganeso tetravalente. Por lo tanto, los pasos de la presente solicitud cooperan entre sí para facilitar que la sustancia de recubrimiento entre en la redícula, formando dopaje superficial poco

25 profundo, y luego desempeñando el papel en la mejora del rendimiento integral del material de electrodo positivo obtenido.

(2) La solución acuosa de ácido fosfórico se utiliza para tratar el material de electrodo positivo en capas, el litio en el álcali residual se puede transformar en fosfato de litio, es decir, se evita

30 la pérdida de litio causada por el lavado tradicional de ácido y álcali, evitando así la pérdida de capacidad del material de electrodo positivo y mejorando la capacidad del material de electrodo positivo en cierta medida.

(3) En el método de preparación, si se agrega primero el precursor divalente del manganeso

35 y luego se agrega permanganato alcalino del potasio, el manganeso divalente tiende a reaccionar con el radical del fosfato para formar precipitación del fosfato de manganeso, y la

probabilidad de formar el manganeso tetravalente disminuye. La presente solicitud limita el orden de adición de materiales para garantizar aún más la consistencia y la alta calidad del rendimiento del material de electrodo positivo obtenido.

- 5 (4) en el material de electrodo positivo preparado según el método de preparación, la capa superficial se dopó con la sustancia de recubrimiento, que es equivalente a formar una capa superficial enriquecida con manganeso, inhibiendo la lixiviación de manganeso en el material de electrodo positivo y mejorando el rendimiento del ciclo del material de electrodo positivo obtenido.

10

De acuerdo con algunas realizaciones de la presente solicitud, la solución acuosa de ácido fosfórico tiene una concentración de 1 % en peso en peso a 5 % en peso.

15

De acuerdo con algunas realizaciones de la presente solicitud, una relación sólido-líquido del material de electrodo positivo en capas y la solución acuosa de ácido fosfórico es de 0,5 g/ml a 1 g/ml.

20

De acuerdo con algunas realizaciones de la presente solicitud, la duración de la mezcla es de 5 min a 30 min.

De acuerdo con algunas realizaciones de la presente solicitud, la relación de masa del soluto de permanganato de potasio y el material de electrodo positivo en capas en el permanganato de potasio alcalino es (4 a 16) g: 500 g.

25

De acuerdo con algunas realizaciones preferidas de la presente solicitud, la relación de masa del soluto de permanganato de potasio y el material de electrodo positivo en capas en el permanganato de potasio alcalino es (7,8 a 8,1) g: 500 g.

30

De acuerdo con algunas realizaciones de la presente solicitud, la solución alcalina de permanganato de potasio tiene un pH de 7 a 13.

De acuerdo con algunas realizaciones preferidas de la presente solicitud, la solución alcalina de permanganato de potasio tiene un pH de aproximadamente 12.

35

De acuerdo con algunas realizaciones de la presente solicitud, la solución alcalina de permanganato de potasio tiene una concentración de 0,1 mol/L a 2 mol/L.

De acuerdo con algunas realizaciones de la presente solicitud, la solución alcalina de permanganato de potasio tiene una concentración de aproximadamente 1 mol/l.

- 5 De acuerdo con algunas realizaciones de la presente solicitud, la relación molar del permanganato alcalino de potasio y el precursor divalente del manganeso es (0,8 a 1,2):1.

Según algunas realizaciones de la presente solicitud, el precursor divalente del manganeso incluye al menos uno de hidróxido de manganeso, sulfato de manganeso y cloruro de manganeso.

10

De acuerdo con algunas realizaciones preferidas de la presente solicitud, el precursor divalente del manganeso se selecciona a partir del hidróxido de manganeso. Los componentes de impureza introducidos por el precursor divalente del manganeso pueden así evitarse tanto como sea posible.

15

De acuerdo con algunas realizaciones de la presente solicitud, la duración de la reacción es de 0,5 h a 2 h; preferiblemente, el método de la reacción es una reacción permanente.

- 20 De acuerdo con algunas realizaciones de la presente solicitud, el secado se realiza a una temperatura de 80 °C a 200 °C.

Según algunas realizaciones de la presente solicitud, la duración del secado es de 4 h a 20 h.

- 25 De acuerdo con algunas realizaciones de la presente solicitud, la duración del secado es de 8 h a 10 h.

De acuerdo con algunas realizaciones de la presente solicitud, la calcinación se realiza a una temperatura de 450 °C a 550 °C.

- 30 Según algunas realizaciones de la presente solicitud, la duración de la calcinación es de 6 h a 8 h.

- De acuerdo con algunas realizaciones de la presente solicitud, la calcinación se realiza bajo una atmósfera de oxígeno.
- 35

De acuerdo con una realización del tercer aspecto de la presente solicitud, se proporciona una batería secundaria, y la materia prima para preparar la batería secundaria comprende el material de electrodo positivo anterior.

- 5 La batería secundaria de acuerdo con las realizaciones de la presente solicitud tiene al menos los siguientes efectos beneficiosos.

Dado que la batería secundaria utiliza todas las soluciones técnicas del material de electrodo positivo de las realizaciones anteriores, tiene al menos todos los efectos beneficiosos  
10 provocados por las soluciones técnicas de las realizaciones anteriores.

Otras características y ventajas de la presente solicitud se expondrán en la especificación posterior y, en parte, se harán evidentes a partir de la especificación o se entenderán mediante la implementación de la presente solicitud.

15

#### Breve Descripción de los Dibujos

Los aspectos y ventajas anteriores y/o adicionales de la presente solicitud se harán evidentes y fácilmente comprensibles a partir de la descripción de los ejemplos junto con los siguientes  
20 dibujos adjuntos.

La Figura 1 muestra la imagen del microscopio electrónico de barrido del material de electrodo positivo de acuerdo con el primer ejemplo de la presente solicitud; y

- 25 La Figura 2 muestra la imagen del microscopio electrónico de barrido del material de electrodo positivo de acuerdo con el primer ejemplo de la presente solicitud.

#### Descripción Detallada de la Invención

30 Los ejemplos de la presente solicitud se describirán en detalle a continuación, y los ejemplos esquemáticos se muestran en los dibujos adjuntos, en los que las designaciones iguales o similares de principio a fin indican los mismos o similares componentes o componentes que tienen las mismas o similares funciones. Los ejemplos que se describen a continuación en relación con los dibujos adjuntos son ejemplares y tienen por objeto explicar la presente  
35 solicitud y no deben interpretarse como limitantes de la presente solicitud.

### Ejemplo 1

En este ejemplo se preparó un material de electrodo positivo, y el proceso fue el siguiente.

5 S1. 500 g de  $\text{LiNi}_{0,9}\text{Co}_{0,05}\text{Mn}_{0,05}\text{O}_2$  se sumergieron en solución acuosa de ácido fosfórico con una fracción de masa del 5 % y un volumen de 500 ml para remojo durante 5 min.

S2. 50 ml de permanganato alcalino de potasio 1mol/L (pH=12) y 5 g de hidróxido de manganeso fueron agregados secuencialmente a la mezcla obtenida en el paso S1. Después  
10 de agitar uniformemente, se permitió que la reacción permaneciera 0,5 h. El dióxido de manganeso generado por la reacción fue precipitado en la superficie de  $\text{LiNi}_{0,9}\text{Co}_{0,05}\text{Mn}_{0,05}\text{O}_2$ .

S3. El producto obtenido en el paso S2 se sometió a separación sólido-líquido, y el sólido resultante se colocó en un horno de secado y se secó a 80 °C durante 8 h.

15 S4. El producto obtenido del paso S3 fue transferido a un horno de mufla y calcinado bajo atmósfera de oxígeno con una temperatura de sinterización de 450 °C y un tiempo de 8 h.

Las imágenes SEM del material de electrodo positivo obtenido en este ejemplo se muestran  
20 en las Figuras 1 a 2. Los resultados mostraron que había ciertos pozos en la superficie del material de electrodo positivo, y había una sustancia de recubrimiento depositada en los pozos así como en la superficie. Esto indica que la sustancia de recubrimiento se había depositado con éxito en la superficie del material de electrodo positivo en capas.

### 25 Ejemplo 2

Se preparó un material de electrodo positivo en este ejemplo, que difiere específicamente del ejemplo 1 en que

30 en el paso S1, la concentración de masa de solución acuosa de ácido fosfórico fue del 1 %.

### Ejemplo 3

Se preparó un material de electrodo positivo en este ejemplo, que difiere específicamente del  
35 ejemplo 1 en que

en el paso S4, la sinterización se realizó a una temperatura de 550 °C y el tiempo de sinterización fue de 6 h.

### **Ejemplo de contraste 1**

5

Se preparó un material de electrodo positivo en este ejemplo de contraste, que difiere específicamente del ejemplo 1 en que

10 en el paso S1, la solución acuosa de ácido fosfórico fue sustituida por una solución acuosa de ácido oxálico de igual concentración.

### **Ejemplo de contraste 2**

15 Se preparó un material de electrodo positivo en este ejemplo de contraste, que difiere específicamente del ejemplo 1 en que

(1) en el paso S1, la solución acuosa de ácido fosfórico fue sustituida por agua de igual volumen; y

20 (2) no se incluyó el paso S2.

### **Ejemplo de contraste 3**

25 Se preparó un material de electrodo positivo en este ejemplo de contraste, que difiere específicamente del ejemplo 1 en que

en el paso S1, la solución acuosa de ácido fosfórico fue sustituida por agua de igual volumen.

### **Ejemplo de contraste 4**

30

Se preparó un material de electrodo positivo en este ejemplo de contraste, que difiere específicamente del ejemplo 1 en que

el paso S2 no se incluyó.

35

### Ejemplo de prueba

En el presente ejemplo de prueba, las celdas de botón se prepararon utilizando los materiales de electrodo positivo obtenidos de los ejemplos 1-3 y los ejemplos de contraste 1-4 como los materiales activos de electrodo positivo, y se probó el rendimiento electroquímico de las celdas de botón. Específicamente como lo siguiente:

Se utilizó N-metilpirrolidona como disolvente, el material de electrodo positivo, el negro de acetileno y el PVDF se mezclaron uniformemente en la relación de masa de 9,2: 0,5: 0,3 para formar una lechada, y luego la lechada fue recubierta sobre papel de aluminio, secada por chorro a 80 °C durante 8 h y luego secada al vacío a 120 °C durante 12 h para obtener el electrodo positivo.

Las celdas fueron ensambladas en una guantera bajo la protección del gas argón. Se utilizó una lámina metálica de litio como electrodo negativo, se utilizó una película de polipropileno como membrana separadora, se utilizó 1M LiPF<sub>6</sub>-EC/DMC (1:1, v/v) como electrolito, y se utilizó una caja de celda de botón tipo 2032.

Las celdas de botón resultantes fueron probadas para el rendimiento electroquímico a 25 °C, corriente 0,1C, y voltaje en un rango de 3,0 V a 4,5 V.

Los resultados de la prueba se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1 Datos de rendimiento electroquímico de las celdas de botón correspondientes a los materiales de electrodo positivo obtenidos de los ejemplos 1-3 y ejemplos de contraste 1-4

|                        | capacidad de descarga después de la primera semana<br>mAh/g | capacidad de descarga después de 100 ciclos<br>mAh/g | tasa de retención de ciclo durante 100 semanas |
|------------------------|-------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|------------------------------------------------|
| Ejemplo 1              | 200,2                                                       | 183,1                                                | 91,5 %                                         |
| Ejemplo 2              | 202,7                                                       | 180,2                                                | 88,9 %                                         |
| Ejemplo 3              | 203,3                                                       | 179,7                                                | 88,4 %                                         |
| Ejemplo de contraste 1 | 195,1                                                       | 156,5                                                | 80,2 %                                         |

|                        |       |       |        |
|------------------------|-------|-------|--------|
| Ejemplo de contraste 2 | 206,3 | 159,4 | 77,2 % |
| Ejemplo de contraste 3 | 203,2 | 170,3 | 83,4 % |
| Ejemplo de contraste 4 | 195,4 | 130,6 | 66,8 % |

De los resultados en la Tabla 1, se puede ver que el material de electrodo positivo preparado por el método de acuerdo con la presente solicitud puede mantener un mejor rendimiento del ciclo sobre la base de asegurar la capacidad específica del gramo de descarga después de la primera semana debido al dopaje superficial de la sustancia de recubrimiento y el efecto de sinergia entre el manganeso y el radical fosfato en la sustancia de recubrimiento (ejemplos 1~3).

De la comparación entre el ejemplo 1 y el ejemplo 2, se puede ver que si se reduce la concentración de fosfato, los defectos superficiales formados en la superficie de  $\text{LiNi}_{0,9}\text{Co}_{0,05}\text{Mn}_{0,05}\text{O}_2$  se redujeron, y la pérdida correspondiente de litio se redujo, teniendo así una capacidad de gramo ligeramente mayor; sin embargo, el efecto de la sustancia de recubrimiento para el dopaje superficial se redujo, y el contenido de manganeso de la capa de enriquecimiento de manganeso formada se redujo, y el rendimiento de ciclo empeoró.

A partir de la comparación entre el ejemplo 1 y el ejemplo 3, se puede observar que una temperatura de calcinación más alta puede perder en cierta medida el rendimiento del ciclo; la presente solicitud puede reducir significativamente la temperatura requerida para formar dopaje superficial por los defectos superficiales formados por el ácido fosfórico, mejorando así el rendimiento de ciclo del material obtenido del electrodo positivo en cierta medida.

De la comparación entre el ejemplo 1 y el ejemplo de contraste 1, se puede observar que si se sustituía el ácido fosfórico por ácido oxálico, la estructura del material de electrodo positivo se dañaba gravemente debido a la excesiva acidez del ácido oxálico, y se perdía la capacidad y el rendimiento del ciclo.

A partir de la comparación entre el ejemplo 1 y el ejemplo de contraste 2, se puede ver que si solo se utilizó el lavado con agua ordinaria, la pérdida de litio fue menor en comparación con el lavado con ácido fosfórico, por lo que la capacidad se mejoró en cierta medida; sin embargo, el rendimiento de ciclo del material de electrodo positivo obtenido fue significativamente peor debido a la ausencia de deposición y dopaje superficial de la sustancia de recubrimiento.

- De la comparación entre el ejemplo 1 y el ejemplo de contraste 3, se puede ver que si el lavado con ácido fosfórico fue reemplazado por el lavado con agua, la superficie del material de electrodo positivo no puede formar defectos durante el proceso de preparación debido a la ausencia de radical fosfato en la sustancia de recubrimiento, que a su vez no puede promover efectivamente la entrada de manganeso en la retícula del material de electrodo positivo y formar dopaje superficial, por lo tanto la desproporción y lixiviación del manganeso en el material de electrodo positivo no se puede inhibir, y el rendimiento final del ciclo se redujo significativamente.
- 5
- 10 A partir de la comparación entre el ejemplo 1 y el ejemplo de contraste 4, se puede ver que si solo se utilizó el lavado con ácido fosfórico, la sustancia de recubrimiento no comprende manganeso y no puede inhibir la lixiviación de manganeso en el material de electrodo positivo, por lo que el rendimiento de ciclo también disminuyó significativamente.
- 15 Los ejemplos de la presente solicitud se describen en detalle anteriormente junto con los dibujos adjuntos, pero la presente solicitud no se limita a los ejemplos anteriores, y se pueden realizar diversas variaciones dentro del ámbito de conocimiento que poseen aquellos expertos en la técnica a quienes pertenecen, sin apartarse del propósito de la presente solicitud.

## REIVINDICACIONES

1. Un material de electrodo positivo, que comprende:

- 5 un material de electrodo positivo en capas que tiene una fórmula química  $\text{Li}_x\text{MO}_2$ , en donde x oscila entre 0,95 y 1,1 y M es un metal de transición, incluyendo Mn; y

una sustancia de recubrimiento, que se proporciona parcialmente en una superficie del material de electrodo positivo en capas y se dopa parcialmente en una capa superficial del material de electrodo positivo en capas; en donde la sustancia de recubrimiento comprende un manganeso tetravalente, un ion de litio y un ion de fosfato.

2. El material de electrodo positivo de acuerdo con la reivindicación 1, donde, en  $\text{Li}_x\text{MO}_2$ , M además comprende Ni; preferiblemente, el porcentaje molar de Ni a M en  $\text{Li}_x\text{MO}_2$  es  $\geq 75\%$ .

15 3. El material de electrodo positivo de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, donde, en la sustancia de recubrimiento, el manganeso tetravalente está presente en una forma que incluye dióxido de manganeso.

20 4. Un método para preparar el material de electrodo positivo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que comprende:

mezclar el material de electrodo positivo en capas con una solución acuosa de ácido fosfórico,

25 añadir una solución alcalina de permanganato de potasio y un precursor divalente de manganeso al sistema mixto obtenido en secuencia; y

después de la reacción, secar y calcinar un producto sólido.

30 5. El método de preparación de acuerdo con la reivindicación 4, donde la concentración de la solución acuosa de ácido fosfórico es de 1 % en peso a 5 % en peso.

6. El método de preparación de acuerdo con la reivindicación 4, donde una relación sólido-líquido del material de electrodo positivo en capas y la solución acuosa de ácido fosfórico es de 0,5 g/ml a 1 g/ml.

35

7. El método de preparación de acuerdo con la reivindicación 4, donde una relación molar del permanganato alcalino de potasio y el precursor divalente de manganeso es (0,8 a 1,2):1.
8. El método de preparación de acuerdo con la reivindicación 4, donde la calcinación se realiza a una temperatura de 450 °C a 550 °C.
9. El método de preparación de acuerdo con la reivindicación 4, donde la duración de la calcinación es de 6 h a 8 h.
10. Una batería secundaria, donde una materia prima de preparación de la misma comprende el material de electrodo positivo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3.

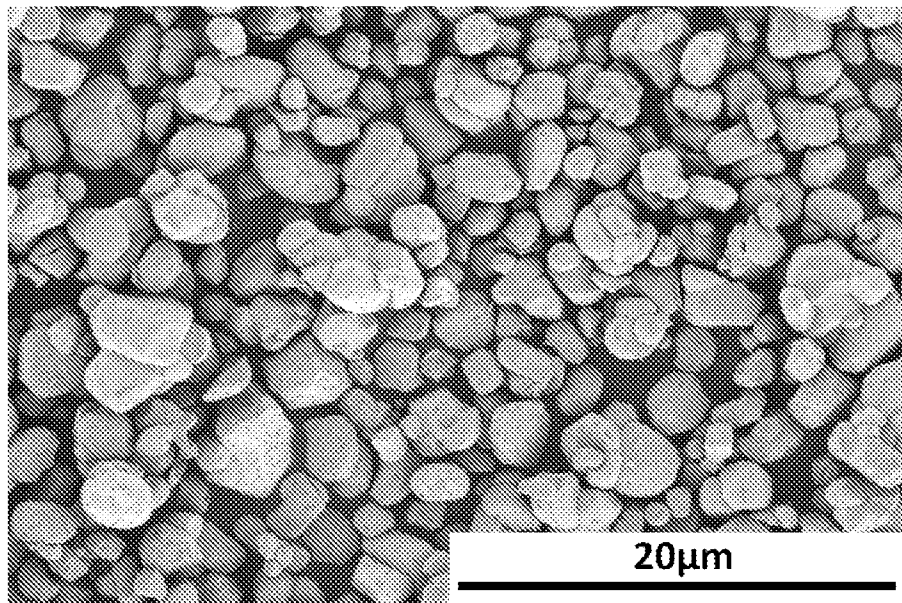


Figura 1

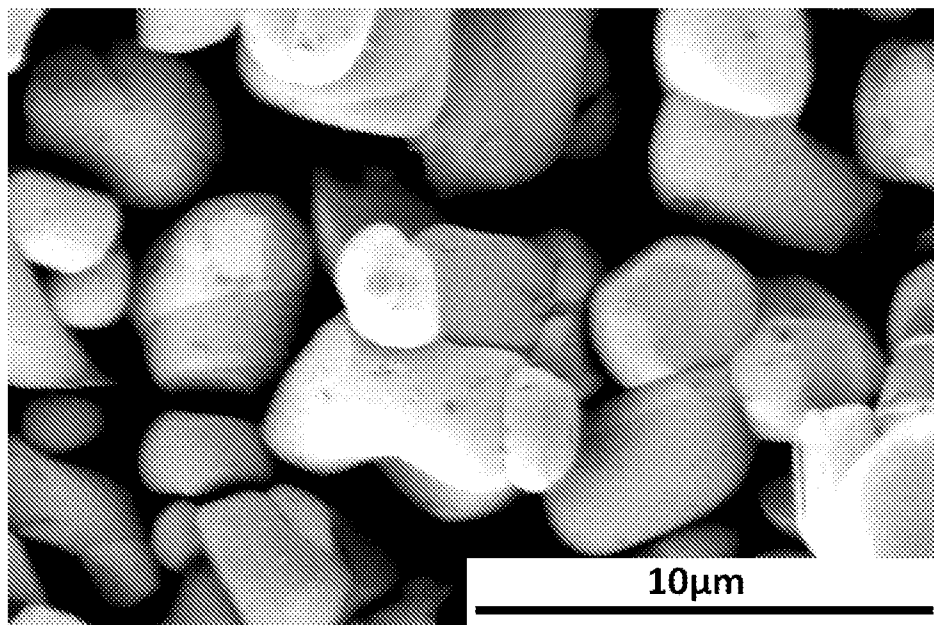


Figura 2