

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 029 848**

51 Int. Cl.:

H01M 4/04 (2006.01)
H01M 4/36 (2006.01)
H01M 4/505 (2010.01)
H01M 4/525 (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01)
C30B 1/10 (2006.01)
C30B 29/22 (2006.01)
H01M 10/0525 (2010.01)
H01M 4/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.08.2021** **PCT/CN2021/110332**
87 Fecha y número de publicación internacional: **31.03.2022** **WO22062677**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.08.2021** **E 21871054 (9)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.03.2025** **EP 4202089**

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

30 Prioridad:

24.09.2020 CN 202011013341

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
25.06.2025

73 Titular/es:

**GUANGDONG BRUNP RECYCLING
TECHNOLOGY CO., LTD. (33.33%)
No. 6 Zhixin Avenue, Leping Town, Sanshui
District
Foshan, Guangdong 528137, CN;
HUNAN BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY CO.,
LTD. (33.33%) y
HUNAN BRUNP VEHICLES RECYCLING CO.,
LTD. (33.33%)**

72 Inventor/es:

**LI, FEILONG;
RUAN, DINGSHAN;
HAN, SHUAI;
MA, WENZHU;
FANG, QUELE;
FANG, QINGCHENG y
LI, CHANGDONG**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 3 029 848 T3

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

DESCRIPCIÓN

Material ternario de electrodo positivo monocristalino, método de preparación para el mismo y aplicación del mismo

Campo técnico

La presente divulgación pertenece al campo de los materiales de electrodos positivos de batería de ion de litio y, en particular, se refiere a un material ternario de electrodo positivo monocristalino, a un método de preparación para el mismo y al uso del mismo.

Antecedentes

Con los crecientes requisitos para el rango de crucero de vehículos eléctricos, los materiales ternarios de electrodo positivo con un mayor contenido de Ni (tal como NCM811) se han convertido en el foco de investigación, y este material ternario de electrodo positivo con un contenido de Ni mayor de 0,6 se denomina generalmente "material ternario de electrodo positivo con alto contenido de níquel". Este material tiene un contenido relativamente alto de Ni, y una alta densidad de energía, por lo que puede satisfacer la demanda del mercado a corto plazo en cierta medida, y aliviar la ansiedad por rango de los vehículos eléctricos; además, dado que el contenido de cobalto es relativamente bajo, tiene una mejor ventaja de coste. Durante la producción de materiales ternarios de electrodo positivo, es inevitable producir algunos subproductos, por ejemplo, se produce 1-10 % de micropolvo durante la producción por trituración por medio de trituración mecánica. Durante la producción industrializada en masa, un rendimiento de 1-10 % de micropolvo es considerable. Por otra parte, las especificaciones del micropolvo en sí son mucho menores que las de los materiales normales, la velocidad de recogida durante la producción es lenta, y el envasado es extemporáneo, dando como resultado un contenido particularmente alto de álcalis residuales en el producto, concretamente un contenido particularmente alto de Li_2CO_3 . El alto contenido de Li_2CO_3 puede hacer que el contenido de agua supere las normas, lo que conduce a la producción de gas durante los ciclos de la batería, lo que afecta al resultado en materia de seguridad, y si la batería se desecha directamente, se producirán mayores daños económicos y contaminación ambiental. Para responder a la llamada reducción de costes, mejora de eficiencia, conservación de energía y reducción de emisiones en China, y promover la producción limpia, desarrollar economía circular y acelerar la transformación tecnológica de ahorro de energía, es imperativo desarrollar procedimientos de reciclaje para subproductos. Sin embargo, cada lote de micropolvo tiene diferentes propiedades físicas y químicas, en particular, el contenido de álcali residual y la capacidad de la batería de botón, debido a diferentes procedimientos o tratamientos procedimentales. Por lo tanto, es necesario desarrollar un procedimiento de reciclaje adecuado para la mayoría de los micropolvos.

Con el continuo desarrollo de la nueva industria de fuentes de energía, los requisitos para las baterías de fuerza motriz se están haciendo cada vez más altos y, en consecuencia, los requisitos para el contenido de níquel en materiales ternarios aumentan. Sin embargo, los problemas resultantes relacionados con la estabilidad de un material de electrodo positivo, la coincidencia de una solución de electrolito, fallos de batería causados por un aumento de temperatura inducido por la carga de alta corriente, etc., también están atrayendo cada vez más atención. Por lo tanto, entran en consideración materiales monocristalinos, que no sólo mejoren la estabilidad de los materiales de electrodos positivos, sino que también puedan elevar el voltaje de todo el sistema a un nuevo nivel, y propongan una solución a la demanda de una mayor densidad de energía.

El documento WO2019185349 A1 divulga un método para preparar un material de electrodo positivo en forma de polvo que comprende partículas monolíticas monocristalinas que comprenden Ni y Co y que tiene una fórmula general $\text{Li}_{1+a}((\text{Ni}_2(\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2})_y\text{Co}_x)_{1-k}\text{Ak})_{1-a}\text{O}_2$, comprendiendo el método las etapas de - proporcionar una mezcla que comprende un precursor que contiene Ni y Co y un precursor que contiene Li, - someter la mezcla a un procedimiento de sinterización de múltiples etapas mediante el cual en la etapa de sinterización final se obtiene un material intermedio litiado sinterizado que comprende partículas primarias aglomeradas que tienen una distribución de tamaño de partícula primaria con un D50 entre 2,0 y 8,0 μm , - someter el material intermedio litiado a una etapa de molienda con bolas en húmedo mediante la cual las partículas primarias aglomeradas se desaglomeran y se obtiene una suspensión coloidal que comprende partículas primarias desaglomeradas, - separar las partículas primarias desaglomeradas de la suspensión coloidal, y - tratar térmicamente las partículas primarias desaglomeradas a una temperatura entre 300 °C y al menos 20 °C por debajo de la temperatura en la etapa de sinterización final del procedimiento de sinterización de múltiples etapas, mediante el cual se obtienen partículas monolíticas monocristalinas que comprenden Ni y Co.

El documento WO2020134781A1 divulga un material de electrodo positivo con una alta densidad compactada y un dispositivo de almacenamiento de energía electroquímica. El material de electrodo positivo comprende un óxido de metal de transición de litio y níquel A y un óxido de metal de transición de litio y níquel B. El óxido de metal de transición de litio y níquel A se utiliza para partículas secundarias, el óxido de metal de transición de litio y níquel B es una estructura monocristalina o una estructura de tipo microcristalino, y su fórmula química se muestra en la Fórmula II: $\text{Li}_{a2}(\text{Ni}_{b2}\text{Co}_{c2}\text{Mn}_{d2})_{x2}\text{M}'_{1-x2}\text{O}_{2-e2}\text{X}'_{e2}$ (II). El material de electrodo positivo comprende

el óxido de metal de transición de litio y níquel A en partículas grandes y el óxido de metal de transición de litio y níquel B en partículas pequeñas para mejorar la densidad de energía de una batería.

El documento CN110534733A divulga un material de electrodo positivo de manganato de litio-níquel-cobalto para una batería de ion de litio monocristalino. El material de electrodo positivo tiene una fórmula general $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ y tiene las características de tamaño de partícula grande, buena dispersabilidad, área superficial específica moderada, alta densidad de compactación, alto voltaje, y buen rendimiento de ciclo a alta temperatura, etc.

Los estudios han mostrado que con el aumento en el número de ciclos de un material de electrodo positivo ternario policristalino, se reducen a las diferentes orientaciones de los planos cristalinos y planos de deslizamiento de partículas primarias en esferas secundarias, y la anisotropía de la expansión y contracción de la red entre granos cristalinos, en el periodo posterior del ciclo del material de electrodo positivo ternario policristalino, se puede producir la rotura de partículas secundarias y pueden producirse microgrietas entre las partículas primarias, lo que aumentará el área de contacto entre el material y la solución de electrolito, intensificará la reacción secundaria con la solución de electrolito y provocará una atenuación de capacidad grave. Sin embargo, los materiales monocristalinos pueden evitar esta situación y mantener la integridad de la estructura durante ciclos repetidos, mejorando de este modo la estabilidad del ciclo. Los materiales monocristalinos mejoran la estabilidad del ciclo debido a la combinación de su menor área superficial específica y excelente estabilidad estructural, y aún pueden mantener la morfología original de las partículas después de un ciclo largo.

En la actualidad, por medio de recubrimiento y sinterización, se pueden mejorar las propiedades superficiales del material ternario, se puede reducir su resistencia a la transferencia superficial, se puede mejorar su conductividad iónica, también se puede reducir su rendimiento de absorción de agua, y se reduce la reacción secundaria entre el material y la solución de electrolito. Por lo tanto, existe una necesidad urgente de desarrollar un material ternario de electrodo positivo monocristalino con pocas reacciones secundarias y una pequeña resistividad y un método de preparación para el mismo.

Compendio

Las características del método según las realizaciones de la presente divulgación se exponen en el conjunto de reivindicaciones adjuntas.

El objetivo de la presente divulgación es proporcionar un material ternario de electrodo positivo monocristalino y un método de preparación para el mismo. En este método, se utiliza un micropolvo policristalino ternario como materia prima, lo que mejora la utilización del material y aumenta los beneficios del producto. El material ternario de electrodo positivo monocristalino preparado tiene las ventajas de no solo reducir la longitud de difusión de iones litio, proporcionar canales para el transporte rápido de iones litio, sino también mejorar la tasa de retención de capacidad del material bajo un alto voltaje de corte de carga. Además, por medio de recubrimiento y sinterización, se pueden mejorar las propiedades superficiales del material ternario, se puede reducir su resistencia a la transferencia superficial, se puede mejorar su conductividad iónica, también se puede reducir su rendimiento de absorción de agua, y se puede reducir la reacción secundaria entre el material y una solución de electrolito.

Para lograr el objetivo mencionado anteriormente, la presente divulgación utiliza la siguiente solución técnica: Se proporciona un método para preparar un material ternario de electrodo positivo monocristalino, que comprende las siguientes etapas:

(1) mezclar un micropolvo policristalino ternario, elevar una temperatura, realizar una sinterización primaria, y reducir la temperatura para obtener un producto intermedio;

(2) someter el producto intermedio a pulverización por chorro para obtener un material monocristalino, lavar el material monocristalino con agua, y secar centrífugamente el material monocristalino para obtener un material con un contenido de álcali residual de menos de 1500 ppm; y

(3) añadir un agente de recubrimiento al material, elevar una temperatura, llevar a cabo una sinterización secundaria y disminuir la temperatura para obtener el material ternario de electrodo positivo monocristalino, en donde el agente de recubrimiento es al menos uno de un óxido, hidróxido y sal de un metal, o un óxido y fluoruro de un no metal, o un ácido y sal correspondientes del no metal; el metal es al menos uno de Al, Ce, Y, Zn, Cr, Nb, Mg, La, Sr, Zr, Sn, Na, Ca, Sb, V y W; y el no metal es al menos uno de B, P, F, C y S, excluyéndose el hidróxido de aluminio;

en donde en la etapa (1), el micropolvo policristalino ternario es un producto no calificado producido por medio de molienda mecánica del material policristalino ternario durante la trituración, que es un subproducto producido durante la trituración del material policristalino ternario; una fórmula química del

micropolvo policristalino ternario es $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$, con $0,5 \leq x \leq 0,95$, $0 \leq y \leq 0,4$, $0,05 \leq z \leq 0,4$, y $x + y + z = 1$;
 en donde en la etapa (2), los requisitos para el tamaño de partícula del material monocristalino son: un D_{v50} de 2,0-4,0 μm y un D_{v99} de menos de 10 μm .

Un material de electrodo positivo ternario de níquel-cobalto-manganeso monocristalino $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ tiene las ventajas no solo de reducir la longitud de difusión de iones de litio, proporcionar canales para el transporte rápido de iones de litio, sino también mejorar la tasa de retención de capacidad del material bajo un alto voltaje de corte de carga, y mejorar eficazmente el ciclo, hinchazón, recuperación de capacidad y otros problemas del material a altas temperaturas, mejorando así eficazmente las propiedades electroquímicas del material. El material de electrodo positivo ternario de níquel-cobalto-manganeso monocristalino tiene una alta resistencia mecánica, una mayor densidad de compactación, lo que hace que el material no sea frágil durante la compactación del electrodo, y también un área superficial específica más pequeña, lo que puede reducir en gran medida el área de contacto entre el material y la solución de electrolito, inhibiendo así eficazmente la aparición de reacciones secundarias durante los ciclos, mejorando la estabilidad estructural del material y mejorando significativamente el ciclo de vida de una batería. Por lo tanto, la preparación de un micropolvo policristalino ternario para proporcionar un material de electrodo positivo monocristalino ternario por medio de un nuevo procedimiento no solo puede reciclar el subproducto, aumentar la utilización del material y aumentar los beneficios del producto, sino que también puede mejorar el rendimiento del ciclo, el resultado en materia de seguridad y el rendimiento electroquímico del producto para producir un producto de monocristal con una densidad de energía más alta. Mediante el uso de un dispositivo de pulverización por chorro para abrir el material policristalino para formar pequeñas partículas monocristalinas, se mejora el rendimiento electroquímico del material; en segundo lugar, por medio de un procedimiento de lavado con agua, secado centrífugo para eliminar por lavado el exceso de álcali residual, se pueden mejorar el rendimiento de procesamiento y el resultado en materia de seguridad del material; y finalmente por medio de recubrimiento y sinterización, se pueden mejorar las propiedades superficiales del material ternario, se puede reducir la resistencia a la transferencia superficial del mismo, se puede mejorar la conductividad iónica del mismo, también se puede reducir el rendimiento de absorción de agua del mismo, y se reduce la reacción secundaria entre el material y una solución de electrolito.

Preferiblemente, en la etapa (1), el tamaño del polvo policristalino ternario es de 2,0-4,0 μm .

Preferiblemente, en la etapa (1), el equipo utilizado para la mezcla es uno de un mezclador de reja, un mezclador de tornillo, un mezclador sin gravedad, un mezclador de tipo V, un mezclador de cono de doble espiral, un mezclador tridimensional, un mezclador de polvo, un mezclador de alta velocidad o un molino de bolas. Mediante mezclado, el LiOH , Li_2CO_3 y los aditivos dopados residuales en el micropolvo se vuelven más uniformes; además, la uniformidad del tamaño de partícula del micropolvo es relativamente escasa, y la mezcla puede hacer que la materia prima de sinterización sea uniforme, lo que es beneficioso para que las partículas primarias del micropolvo crezcan en partículas pequeñas completas, redondas y de tamaño uniforme durante la sinterización a alta temperatura.

Preferiblemente, la mezcla en la etapa (1) dura 0,5-4 h.

Preferiblemente, en la etapa (1), la temperatura de la sinterización primaria es de 600-900 $^{\circ}\text{C}$, y la sinterización primaria dura 4-30 h.

Preferiblemente, en la etapa (1), la velocidad para elevar la temperatura es de 3-5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$; y la velocidad para reducir la temperatura es de 2-5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Preferiblemente, en la etapa (1), la atmósfera en la que se lleva a cabo la sinterización primaria es de aire u oxígeno.

Preferiblemente, en la etapa (1), la tasa de introducción de gas durante la sinterización primaria es de 5-15 m^3/h .

Preferiblemente, en la etapa (2), el equipo utilizado para el procedimiento de trituración es un molino de chorro de lecho fluido; y el molino de chorro de lecho fluido comprende un ventilador de tiro inducido, una cámara de molienda, una rueda de clasificación y un separador ciclónico.

Más preferiblemente, la frecuencia de clasificación de la pulverización por chorro es 60-150 Hz, la presión de aire inducida es de -15 KPa a 0 KPa, la presión de gas es de 0,20-0,50 KPa y el material base de molienda supone de 2-10 kg.

Preferiblemente, en la etapa (2), la razón en masa de agua a material monocristalino (razón de agua a material) durante el procedimiento de lavado es (0,5-3,0):1.

Preferiblemente, en la etapa (2), la velocidad de rotación de la centrifugación es de 30-80 Hz; y la centrifugación dura 30-60 min.

Preferiblemente, en la etapa (2), el secado se realiza a una temperatura de 60-200 °C; y el secado dura 4-10 h.

Preferiblemente, en la etapa (3), la temperatura de la sinterización secundaria es de 200-400 °C, y la sinterización secundaria dura 4-20 h.

Preferiblemente, en la etapa (3), la atmósfera en la que se lleva a cabo la sinterización secundaria es de aire u oxígeno.

Preferiblemente, en la etapa (3), la tasa de introducción de gas durante la sinterización secundaria es de 5-15 m³/h.

Preferiblemente, en la etapa (3), la concentración en volumen de la atmósfera de oxígeno es 50-99,9 %.

Preferiblemente, en la etapa (3), la velocidad para elevar la temperatura es de 3-5 °C/min; la velocidad para reducir la temperatura es de 2-5 °C/min.

Ventajas de la divulgación:

(1) En la presente divulgación, mediante el uso de un dispositivo de pulverización por chorro para abrir el material policristalino para formar pequeñas partículas monocristalinas, se mejora el rendimiento electroquímico del material, y se mejora la densidad energética del material; por medio de un procedimiento de lavado con agua, secado centrífugo para eliminar por lavado el exceso de álcali residual, el problema de la producción de gas durante el ciclo de la batería se puede resolver de manera eficaz; y durante el procedimiento de homogeneización y recubrimiento, se forma una "gelatina", mejorando de este modo el rendimiento de procesamiento y el resultado en materia de seguridad del material.

(2) Al preparar el micropolvo policristalino ternario en un material de electrodo positivo monocristalino ternario por medio del método de preparación de la presente divulgación, se mejora la utilización del material y se mejoran los beneficios del producto.

(3) El material de electrodo positivo ternario de níquel-cobalto-manganeso monocristalino $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2/\text{M}$ de la presente divulgación tiene las ventajas de no solo reducir la longitud de difusión de iones de litio, proporcionar canales para el transporte rápido de iones de litio, sino también mejorar la tasa de retención de capacidad del material bajo un alto voltaje de corte de carga. Además, por medio de recubrimiento y sinterización, se pueden mejorar las propiedades superficiales del material ternario, se puede reducir su resistencia a la transferencia superficial, se puede mejorar su conductividad iónica, también se puede reducir su rendimiento de absorción de agua, y se puede reducir la reacción secundaria entre el material y la solución de electrolito.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es una imagen de SEM de una materia prima de micropolvo policristalino ternario;

la Figura 2 es un patrón de XRD de un material ternario de electrodo positivo monocristalino preparado en el Ejemplo 1;

la Figura 3 es una imagen de SEM del material ternario de electrodo positivo monocristalino preparado en el Ejemplo 1;

la Figura 4 es una imagen de SEM de un material ternario de electrodo positivo monocristalino preparado en el Ejemplo 2;

la Figura 5 es una imagen de SEM del material ternario de electrodo positivo monocristalino preparado en el Ejemplo Comparativo 1;

la Figura 6 es una imagen de SEM del material ternario de electrodo positivo monocristalino preparado en el Ejemplo Comparativo 2; y

la Figura 7 es una imagen de SEM de un material ternario de electrodo positivo monocristalino preparado en el Ejemplo Comparativo 3.

Descripción detallada

Con el fin de tener una comprensión profunda de la presente divulgación, se describen esquemas experimentales preferidos de la presente divulgación junto con ejemplos para ilustrar adicionalmente las características y ventajas de la presente divulgación. Un experto en la técnica puede entender cualquier alteración o cambio que no se desvíe de la esencia de la presente divulgación. El alcance de protección de la presente divulgación está determinado por el alcance de las reivindicaciones.

Si no se indican condiciones específicas en los ejemplos de la presente divulgación, se seguirán las condiciones convencionales o las condiciones sugeridas por el fabricante. Las materias primas, reactivos, etc., que se utilizan sin indicar los fabricantes, son todos productos convencionales que están disponibles comercialmente.

Ejemplo 1

Se proporcionó un material ternario de electrodo positivo monocristalino, cuya fórmula química era $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,1}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_2@B$.

Se proporcionó un método para preparar un material ternario de electrodo positivo monocristalino, que comprendía las siguientes etapas:

(1) mezclar un micropolvo policristalino ternario mediante mezcla Coulter durante 1 h para obtener una materia prima de micropolvo; poner la materia prima de micropolvo en un horno de tipo caja, elevar la temperatura a 820 °C a una velocidad de elevación de temperatura de 3 °C/min para sinterización primaria, mantener la temperatura durante 12 h, bajar la temperatura a 500 °C a una velocidad de caída de temperatura de 2 °C/min, y enfriar de manera natural la misma a temperatura ambiente para obtener un producto intermedio; en donde en el horno de tipo caja, la presión de oxígeno fue de 0,2 MPa y la concentración en volumen de atmósfera de oxígeno fue del 50-99,9 %;

(2) triturar el producto intermedio por medio de un molino de chorro de lecho fluido para obtener un material monocristalino con una distribución de tamaño de partícula de $D_{50} = 2,6-3,4 \mu\text{m}$ y $D_{99} < 10,0 \mu\text{m}$; lavar el material monocristalino con agua, y secar centrífugamente el material monocristalino, en donde la razón en masa de agua pura a material fue de 2,0:1 y el tiempo de lavado fue de 20 min; y después secar a vacío el material, que se ha lavado con agua, a 130 °C para obtener un material con un contenido residual de álcali de menos de 1500 ppm; y

(3) recubrir en seco el material, que se ha lavado con agua, con H_3BO_3 como aditivo (con un contenido de B de 1500 ppm), elevar la temperatura a 300 °C a una velocidad de elevación de temperatura de 3 °C/min para la sinterización por recubrimiento, continuar elevando la temperatura a 340 °C a una velocidad de elevación de temperatura de 1 °C/min, mantener la temperatura durante 10 h, y enfriarla naturalmente a temperatura ambiente para obtener el material ternario de electrodo positivo monocristalino $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,1}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_2@B$; en donde, durante la sinterización por recubrimiento, la presión de oxígeno fue de 0,2 MPa y la concentración en volumen de la atmósfera de oxígeno fue de 50-99,9 %.

El material ternario de electrodo positivo monocristalino preparado en el Ejemplo 1, el agente conductor SP y el aglutinante PVDF se mezclaron en una razón de 18:1:1 (con una masa total de 20 g), y después se añadieron a 20 g de una solución de disolvente orgánico NMP para obtener una mezcla disolvente; la mezcla disolvente se agitó para obtener una suspensión; la suspensión se unió uniformemente sobre una lámina de aluminio de 8 μm con un espesor de 200 μm , y se secó en un horno de secado al vacío a 120 °C durante 4 h; la pieza polar seca se compactó después en una prensa de rodillos 30T y finalmente se cortó en una pieza de electrodo positivo redonda con un diámetro de 14 mm, en donde la masa de la sustancia activa en la pieza redonda fue de aproximadamente 14,85 g; la pieza de electrodo positivo cortada, una solución de electrolito y un separador se ensamblaron en una batería de botones; y la batería de botones se dejó reposar y después se ensayó para determinar el rendimiento electroquímico, en donde la primera capacidad específica de descarga ensayada a una corriente de 0,1 C era de 201,1 mAh/g, la primera eficiencia de carga-descarga era del 91,9 %, en la condición de corriente de 0,1 C, la capacidad específica en el ciclo 50^º se mantuvo a 195,3 mAh/g, y la tasa de retención de capacidad en el ciclo 50^º fue del 97,11 %.

Ejemplo 2

Se proporcionó un material ternario de electrodo positivo monocristalino, cuya fórmula química era $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,1}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_2@B$.

Se proporcionó un método para preparar un material ternario de electrodo positivo monocristalino, que comprendía las siguientes etapas:

(1) mezclar un micropolvo policristalino ternario mediante mezcla Coulter durante 1 h para obtener una materia prima de micropolvo; poner la materia prima de micropolvo en un horno de tipo caja, elevar la temperatura a 820 °C a una velocidad de elevación de temperatura de 3 °C/min para la sinterización

primaria, mantener la temperatura durante 12 h, bajar la temperatura a 500 °C a una velocidad de caída de temperatura de 2 °C/min, y enfriar de manera natural la misma a temperatura ambiente para obtener un producto intermedio; en donde en el horno de tipo caja, la presión de aire fue de 0,2 MPa;

(2) triturar el producto intermedio por medio de un molino de chorro de lecho fluido para obtener un material monocristalino con una distribución de tamaño de partícula de $D_{50} = 2,6-3,4 \mu\text{m}$ y $D_{99} < 10,0 \mu\text{m}$; lavar el material monocristalino con agua, y secar centrífugamente el material monocristalino, en donde la razón en masa de agua pura a material fue de 2,0:1 y el tiempo de lavado fue de 20 min; y después secar a vacío el material, que se había lavado con agua, a 130 °C para obtener un material con un contenido residual de álcali de menos de 1500 ppm; y

(3) recubrir en seco el material, que se había lavado con agua, con H_3BO_3 como aditivo (con un contenido de B de 1500 ppm), elevar la temperatura a 300 °C a una velocidad de elevación de temperatura de 3 °C/min para la sinterización por recubrimiento, continuar elevando la temperatura a 340 °C a una velocidad de elevación de temperatura de 1 °C/min, mantener la temperatura durante 10 h, y enfriarla naturalmente a temperatura ambiente para obtener el material ternario de electrodo positivo monocristalino $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,1}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_2@B$; en donde, durante la sinterización por recubrimiento, la presión de aire fue de 0,2 MPa.

El material de electrodo positivo preparado en el Ejemplo 2, el agente conductor SP y el aglutinante PVDF se mezclaron a una razón de 18:1:1 (con una masa total de 20 g), y después se añadieron a 20 g de una solución de disolvente orgánico NMP para obtener una mezcla disolvente; la mezcla disolvente se agitó para obtener una suspensión; se realizó un frotis de la suspensión uniformemente sobre una lámina de aluminio de 8 μm con un espesor de 200 μm , y se secó en un horno de secado al vacío a 120 °C durante 4 h; la pieza de polo seca se compactó después en una prensa de rodillos 30T y finalmente se cortó en una pieza de electrodo positivo redonda con un diámetro de 14 mm, en donde la masa de la sustancia activa en la pieza redonda fue de aproximadamente 14,85 g; la pieza de electrodo positivo cortada, una solución de electrolito y un separador se ensamblaron en una batería de botón, y la batería de botón se dejó reposar y después se probó para determinar el rendimiento electroquímico, en donde la primera capacidad específica de descarga probada a una corriente de 0,1 C fue de 200,4 mAh/g, y la primera eficiencia de carga-descarga fue de 90,8 %, y en las condiciones de corriente de 0,1 C, la capacidad específica en el ciclo 50º se mantuvo a 193,7 mAh/g, y la tasa de retención de capacidad en el ciclo 50º fue de 96,68 %.

Ejemplo comparativo 1

Las etapas del Ejemplo Comparativo 1 fueron casi las mismas que las del Ejemplo 1, excepto que la etapa (1) del Ejemplo Comparativo 1 se cambió a la siguiente etapa (1).

(1) Se mezcló un micropolvo policristalino ternario por medio de mezcla Coulter durante 1 h para obtener una materia prima de micropolvo; la materia prima de micropolvo se colocó en un horno de tipo caja; en condiciones de una presión de oxígeno de 0,2 MPa y una concentración en volumen de atmósfera de oxígeno de 50-99,9 %, se llevó a cabo la sinterización primaria; después se elevó la temperatura hasta 820 °C a una velocidad de aumento de temperatura de 3 °C/min, se mantuvo durante 3 h, y se redujo hasta 500 °C a una velocidad de caída de temperatura de 2 °C/min; continuó enfriándose de manera natural hasta temperatura ambiente para obtener un producto intermedio; y el producto intermedio se sometió adicionalmente a pulverización por chorro, tamizado, lavado con agua, secado centrífugo y sinterización por recubrimiento para obtener un material de electrodo positivo monocristalino ternario. La morfología del material de electrodo positivo monocristalino ternario obtenido se muestra en la Figura 5.

Ejemplo comparativo 2

Las etapas del Ejemplo Comparativo 2 fueron casi las mismas que las del Ejemplo 1, excepto que las condiciones de la etapa (2) en el Ejemplo Comparativo 2 se cambiaron a la siguiente etapa (2).

(2) El material monocristalino de micropolvo se lavó con agua y se secó centrífugamente, en donde la razón en masa de agua pura a material monocristalino de micropolvo fue de 1,0:1 y el tiempo de lavado con agua fue de 1 min; el material, que se había lavado con agua, se secó a continuación a vacío a 130 °C para obtener un material con un contenido residual de álcali más bajo; y el material se sometió adicionalmente a sinterización por recubrimiento para obtener un material ternario de electrodo positivo monocristalino. La morfología del material de electrodo positivo monocristalino ternario obtenido se muestra en la Figura 6.

Ejemplo comparativo 3

Las etapas del Ejemplo Comparativo 3 fueron casi las mismas que las del Ejemplo 1, excepto que las condiciones de la etapa (3) en el Ejemplo Comparativo 3 se cambiaron a la siguiente etapa (3).

(3) El material, que se había lavado con agua, se revistió en seco con $\text{Al}(\text{OH})_3$ como aditivo (con un contenido de Al de 1500 ppm); bajo una presión de aire de 0,2 MPa, el material se sometió a sinterización por recubrimiento; la temperatura se elevó a 300 °C a una velocidad de aumento de temperatura de 3 °C/min, continuó subiendo a 340 °C a una velocidad de aumento de temperatura de 1 °C/min, y se mantuvo durante 10 h; y el material se enfrió después naturalmente a temperatura ambiente para obtener un material ternario de electrodo positivo monocristalino.

La Figura 1 es una imagen de SEM de una materia prima de micropolvo policristalino ternario recuperada. Se puede observar en la figura que hay mucho litio residual en la superficie del micropolvo policristalino, las partículas de micropolvo son más pequeñas que los materiales normales, con formas, tamaños y distribución no uniformes, lo que indica la necesidad de premezcla y re-sinterización. La Figura 2 es un patrón de XRD del material ternario de electrodo positivo monocristalino preparado en el Ejemplo 1, en donde los picos del plano cristalino (006)/(102) y (108)/(110) están claramente separados, lo que indica que el material ternario de electrodo positivo monocristalino tiene un mayor grado de cristalinidad y una buena estructura en capas; y la razón de intensidad de pico del plano cristalino (003)/(104) en el XRD es mayor que 1,42, lo que indica que el material ternario de electrodo positivo monocristalino mantiene una mejor estructura cristalina y una mezcla de cationes baja, lo que es beneficioso para mejorar la utilización de iones. La Figura 3 es una imagen de SEM del material ternario de electrodo positivo monocristalino preparado en el Ejemplo 1, que se ha sinterizado en oxígeno. Se puede observar en la Figura 3 que la superficie del material ternario de electrodo positivo monocristalino es lisa, y la mayoría de las partículas tienen un tamaño entre 2,0 µm y 4 µm. La Figura 4 es una imagen de SEM del material ternario de electrodo positivo monocristalino preparado en el Ejemplo 2, que se ha sinterizado al aire, se puede observar que el material tiene una superficie relativamente lisa, un tamaño de partícula relativamente uniforme y menos aglomeraciones. La Figura 5 es un material ternario de electrodo positivo monocristalino obtenido mediante sinterización primaria con un corto tiempo de mantenimiento de la temperatura, se puede observar que las partículas primarias son relativamente pequeñas y tienen más aglomeraciones, de manera que no se puede aprovechar la capacidad. La Figura 6 es un material ternario de monocristal preparado con una resistencia al lavado con agua relativamente baja, en donde la resistencia al lavado con agua es baja, no se abren algunas aglomeraciones débiles, y la superficie del material es relativamente uniforme y lisa. La Figura 7 es un material ternario de electrodo positivo obtenido mediante sinterización por recubrimiento con un aditivo de recubrimiento diferente ($\text{Al}(\text{OH})_3$), en donde la superficie del material es relativamente lisa y el efecto de recubrimiento es bueno.

Los resultados de comparación de los rendimientos electroquímicos y físicos de la materia prima y los materiales de electrodos positivos ternario de los Ejemplos 1 y 2 y el Ejemplo Comparativo 1-3 son los mostrados en la Tabla 1:

Tabla 1

	Primera capacidad específica de descarga (mAh/g) (temperatura de 25 °C y corriente de 0,1C)	Primera eficiencia de carga-descarga (%) Eficiencia = capacidad de descarga/capacidad de carga	Capacidad específica de descarga en el ciclo 50 ^a (mAh/g) (temperatura de 25 °C y corriente de 0,1C)	Tasa de retención de capacidad en el ciclo 50 ^a (%)	Resistividad del polvo (Q*cm)
Materia prima	180,0	90,6			95900
Ejemplo 1	201,1	91,9	195,3	97,11	453
Ejemplo 2	200,4	90,8	193,7	96,68	638
Ejemplo Comparativo 1	189,3	87,6	161,2	85,13	1444
Ejemplo Comparativo 2	195,9	90,0	181,6	92,68	910
Ejemplo Comparativo 3	192,6	89,1	167,7	87,08	6110

La Tabla 1 es una comparación del rendimiento electroquímico y el rendimiento físico de los materiales de electrodos positivos ternario de los Ejemplos 1 y 2 y los Ejemplos Comparativos 1-3. Los datos de la materia prima muestran que debido al almacenamiento inadecuado del micropolvo policristalino ternario, el litio residual es alto, la resistividad del polvo es alta y la capacidad de batería de botón correspondiente es relativamente baja. Para el Ejemplo 1, en las condiciones de un voltaje de 4,25 V y una corriente de 0,1 C, la primera capacidad específica de descarga es de 201,1 mAh/g, y la primera eficiencia de carga-descarga es de 91,9 %;

y después de 50 ciclos, la capacidad específica de descarga es de 195,3 mAh/g, y la tasa de retención de capacidad es de 97,11 %, que son significativamente mejores que los rendimientos electroquímicos de los materiales de electrodos positivos ternario de los Ejemplos Comparativos 1-3, y la resistividad del polvo de los mismos se reduce significativamente con respecto a la de la materia prima, y también relativamente menor con respecto a las de los ejemplos comparativos. Para el Ejemplo 2, en las condiciones de un voltaje de 4,25 V y una corriente de 0,1 C, la primera capacidad específica de descarga es de 200,4 mAh/g, y la primera eficiencia de carga-descarga es del 90,8 %; y después de 50 ciclos, la capacidad específica de descarga es de 193,7 mAh/g, y la tasa de retención de capacidad es de 96,68 %, es decir, el rendimiento del Ejemplo 2 es ligeramente peor que el del Ejemplo 1; sin embargo, en comparación con los Ejemplos Comparativos 1-3, el rendimiento electroquímico del Ejemplo 2 es mejor y la resistividad del polvo es menor. Para el Ejemplo Comparativo 1, debido al corto tiempo de mantenimiento de la temperatura, las partículas no crecen y tienen muchas aglomeraciones, la capacidad de la batería de botones correspondiente es baja, la resistividad del polvo es alta y la tasa de retención de capacidad es baja. La resistencia al lavado con agua en el Ejemplo Comparativo 2 es más débil que la del Ejemplo 1, hay aglomeraciones más débiles, la capacidad de la batería de botón de la misma es relativamente menor, y la resistividad del polvo es ligeramente mayor. En el Ejemplo Comparativo 3, se utiliza un aditivo de recubrimiento diferente, y el polvo de material de electrodo positivo ternario monocristalino obtenido tiene una alta resistividad, que afecta el rendimiento electroquímico del mismo.

Por lo tanto, la preparación de un micropolvo policristalino ternario para proporcionar un material de electrodo positivo monocristalino ternario por medio del método de la presente divulgación no solo puede reciclar el subproducto, aumentar la utilización del material y aumentar los beneficios del producto, sino que también puede mejorar el rendimiento del ciclo, el resultado en materia de seguridad y el rendimiento electroquímico del producto para producir un material de electrodo positivo ternario monocristalino con una densidad de energía más alta.

El material ternario de electrodo positivo monocristalino proporcionado por la presente divulgación, el método de preparación para el mismo y el uso del mismo se han descrito en detalle anteriormente, y los ejemplos específicos se utilizan en el presente documento para explicar los principios y la implementación de la presente divulgación. La descripción de los ejemplos anteriores solo se utiliza para ayudar a entender el método de la presente divulgación y las ideas centrales del mismo, incluyendo el mejor modo, y también permite que cualquier experto en la técnica ponga en práctica la presente divulgación, incluyendo la fabricación y el uso de cualquier dispositivo o sistema, y la implementación de cualquier método combinado. Se debe observar que un experto en la técnica también podría realizar diversas mejoras y modificaciones a la presente divulgación sin apartarse del principio de la presente divulgación, y tales mejoras y modificaciones también caen dentro del alcance de protección de las reivindicaciones de la presente divulgación. El alcance de protección de patente de la presente divulgación está definido por las reivindicaciones, y puede incluir otras realizaciones concebibles para un experto en la técnica.

REIVINDICACIONES

1. Un método para preparar un material ternario de electrodo positivo monocristalino, que comprende las siguientes etapas:

(1) mezclar un micropolvo policristalino ternario, elevar una temperatura, realizar una sinterización primaria, y reducir la temperatura para obtener un producto intermedio;

(2) someter el producto intermedio a pulverización por chorro para obtener un material monocristalino, lavar el material monocristalino con agua, y secar centrífugamente el material monocristalino para obtener un material con un contenido de álcali residual de menos de 1500 ppm; y

(3) añadir un agente de recubrimiento al material, elevar una temperatura, llevar a cabo una sinterización secundaria y disminuir la temperatura para obtener el material ternario de electrodo positivo monocristalino; en donde el agente de recubrimiento es al menos uno de un óxido, hidróxido y sal de un metal, o un óxido y fluoruro de un no metal, o un ácido y sal correspondientes del no metal; el metal es al menos uno de Al, Ce, Y, Zn, Cr, Nb, Mg, La, Sr, Zr, Sn, Na, Ca, Sb, V y W; y el no metal es al menos uno de B, P, F, C y S, excluyendo hidróxido de aluminio;

en donde en la etapa (1), el micropolvo policristalino ternario es un producto no calificado producido por medio de molienda mecánica del material policristalino ternario durante la trituración, que es un subproducto producido durante la trituración del material policristalino ternario; y una fórmula química del micropolvo policristalino ternario es $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$, con $0,5 \leq x \leq 0,95$, $0 \leq y \leq 0,4$, $0,05 \leq z \leq 0,4$, y $x + y + z = 1$;

en donde en la etapa (2), los requisitos para el tamaño de partícula del material monocristalino son: un D_{v50} de 2,0-4,0 μm y un D_{v99} de menos de 10 μm .

2. El método según la reivindicación 1, en donde en la etapa (1), la temperatura de la sinterización primaria es de 600-900 °C, y la sinterización primaria dura 4-30 h.

3. El método según la reivindicación 1, en donde en la etapa (1), la atmósfera en donde se lleva a cabo la sinterización primaria es de aire u oxígeno; y la tasa de introducción de gas durante la sinterización primaria es de 5-15 m^3/h .

4. El método según la reivindicación 1, en donde en la etapa (2), la razón en masa de agua a material monocristalino durante el lavado con agua es (0,5-3,0) : 1.

5. El método según la reivindicación 1, en donde en la etapa (3), la temperatura de la sinterización secundaria es de 200-400 °C, y la sinterización secundaria dura 4-20 h; y la atmósfera en la que se lleva a cabo la sinterización secundaria es de aire u oxígeno.

DIBUJOS

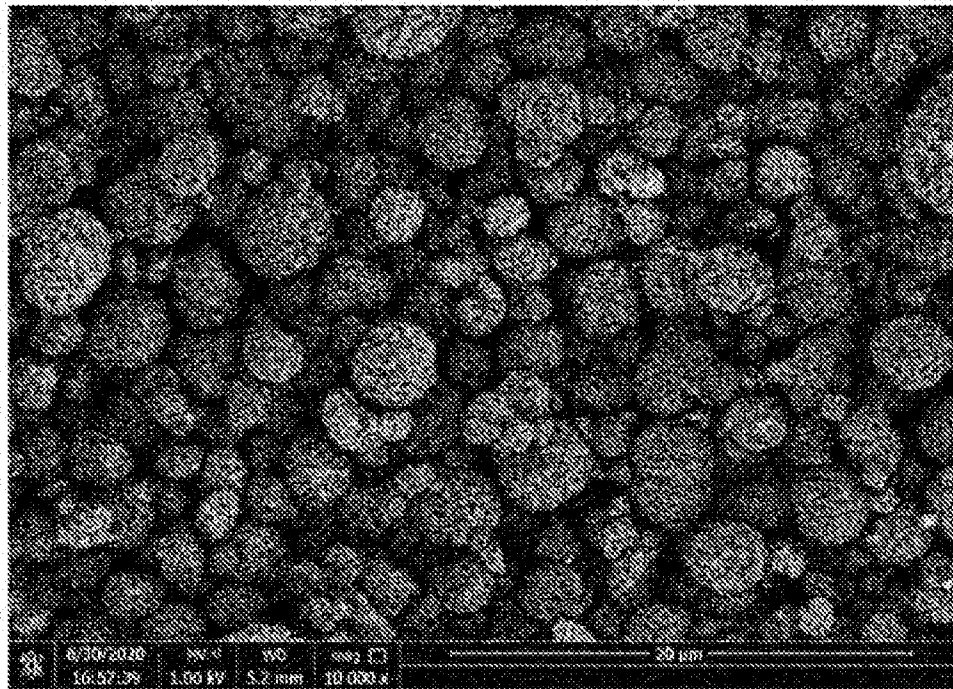


Figura 1

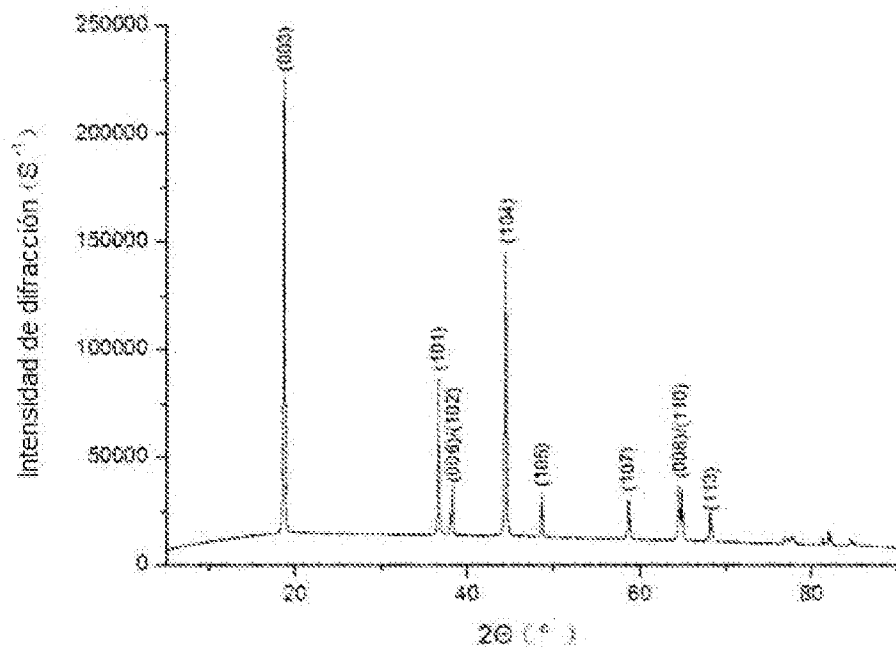


Figura 2

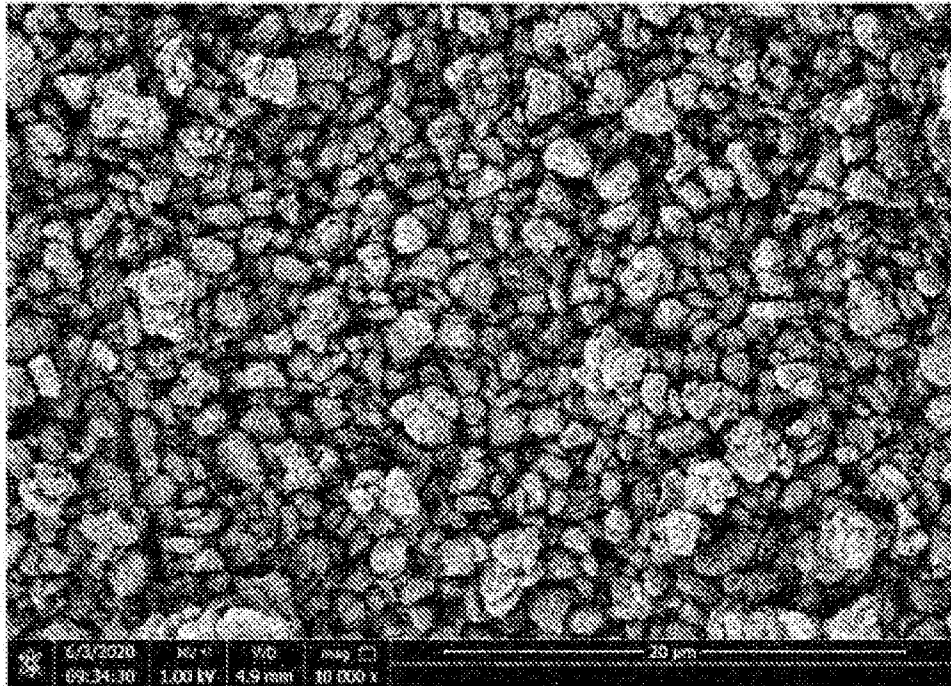


Figura 3

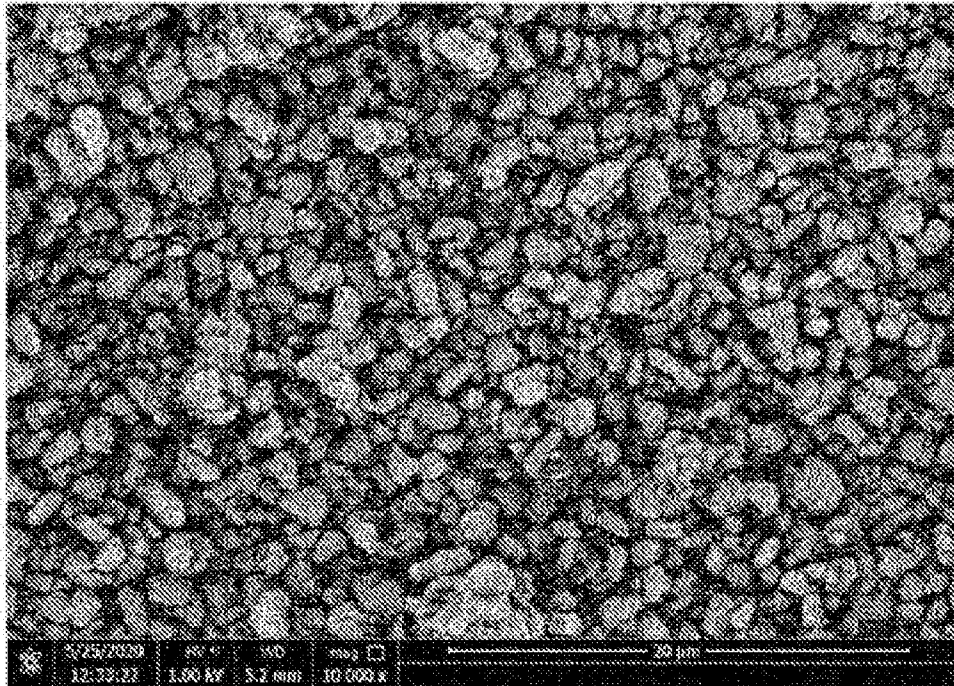


Figura 4

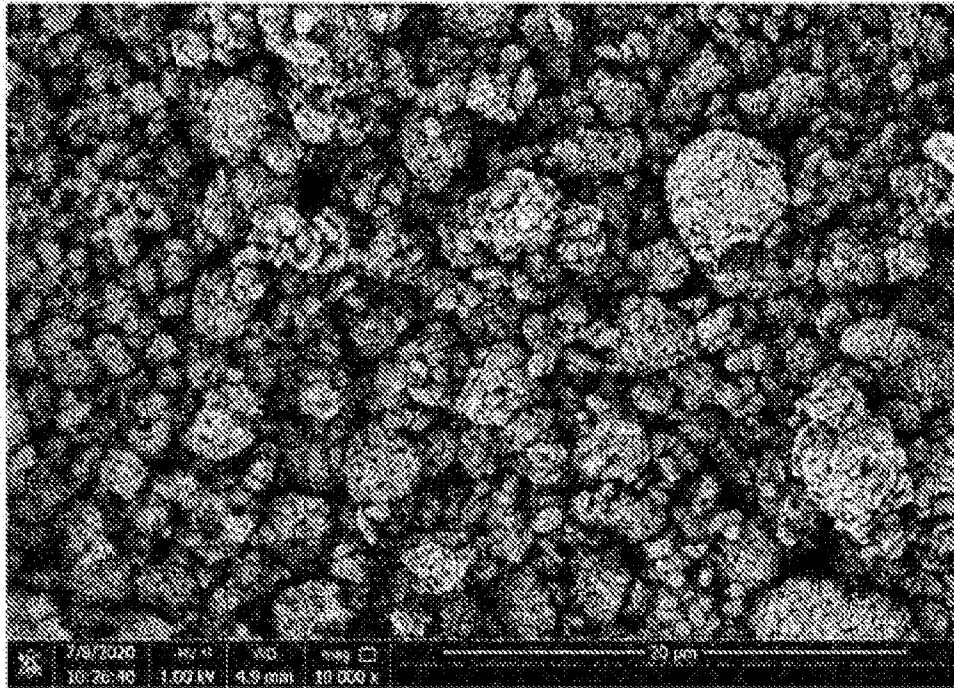


Figura 5

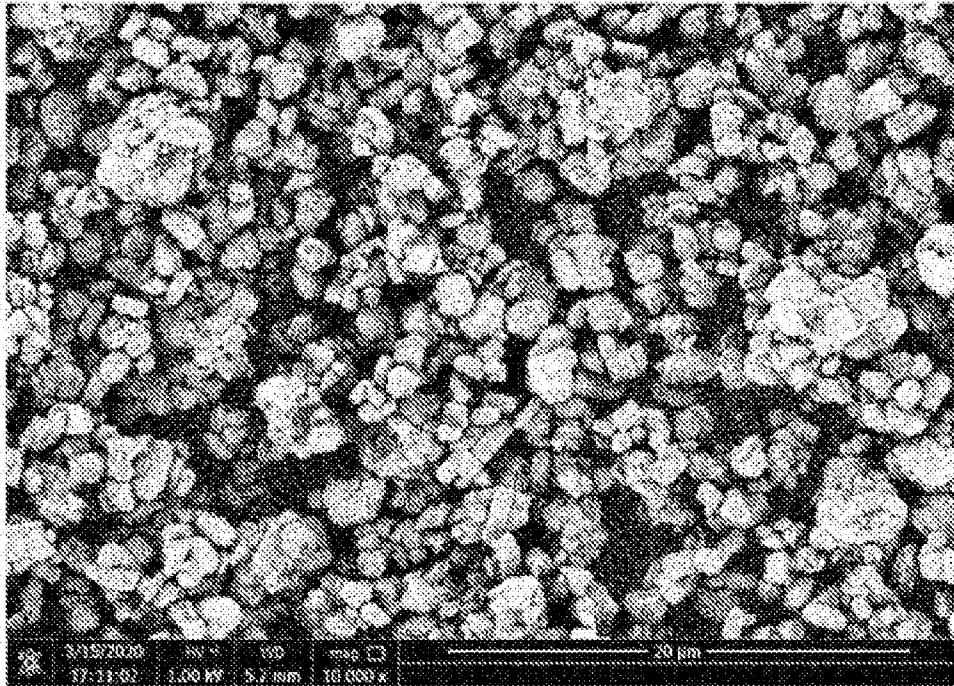


Figura 6

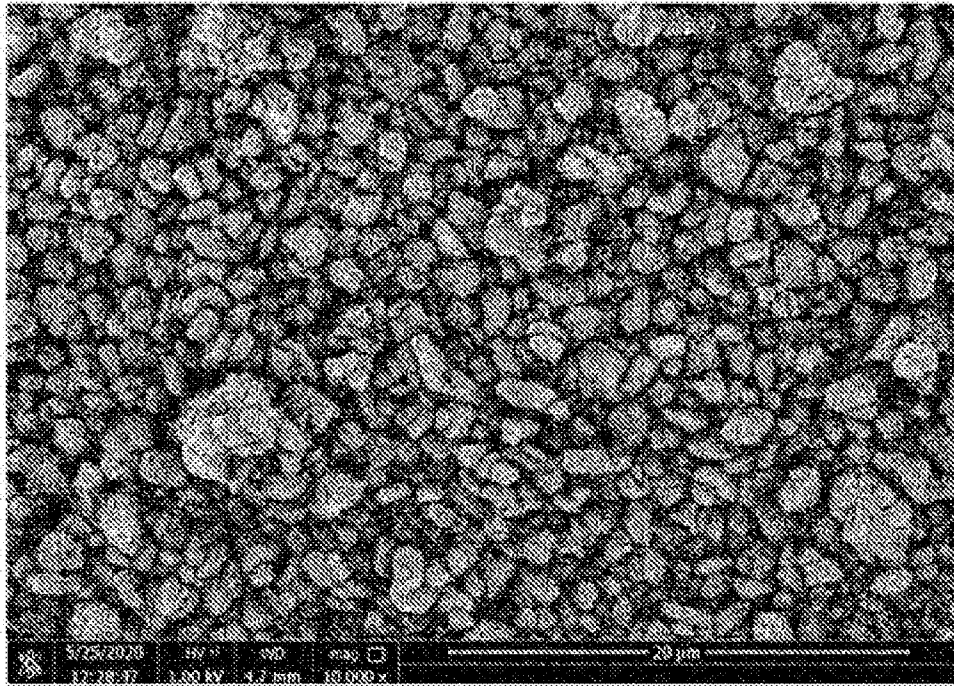


Figura 7