

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 976 445**

21 Número de solicitud: 202390225

51 Int. Cl.:

**H01M 4/485**

(2010.01)

12

## SOLICITUD DE PATENTE

A2

22 Fecha de presentación:

**29.04.2022**

30 Prioridad:

**18.09.2021 CN 202111101885**

43 Fecha de publicación de la solicitud:

**01.08.2024**

71 Solicitantes:

**GUANGDONG BRUNP RECYCLING  
TECHNOLOGY CO., LTD. (33.3%)  
Block 2, 7 And 9, No.6, Zhixin Avenue, Leping  
Town, Sanshui District  
528137 Foshan, Guangdong CN;  
HUNAN BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY CO.,  
LTD. (33.3%) y  
HUNAN BRUNP EV RECYCLING CO., LTD.  
(33.3%)**

72 Inventor/es:

**LI, Bin;  
LI, Changdong;  
LIU, Weijian;  
WU, Xingyu;  
RUAN, Dingshan y  
CAI, Yong**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

54 Título: **MÉTODO PARA LA MODIFICACIÓN DE SUPERFICIE DEL MATERIAL DE ELECTRODO  
POSITIVO DEL ÓXIDO METÁLICO DE LA TRANSICIÓN DEL LITIO**

**ES 2 976 445 A2**

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 976 445**

21 Número de solicitud: 202390225

57 Resumen:

En la presente solicitud se presenta un método para la modificación de la superficie de un material de electrodo positivo de óxido metálico de transición de litio, que comprende: añadir un primer aditivo, un segundo aditivo y un óxido metálico de transición de litio al agua para obtener una primera mezcla, el primer aditivo es un fosfato que contiene litio, y el segundo aditivo es una solución ácida de una sal  $Y^{3+}$  o  $Al^{3+}$ ; añadir en forma de goteo un tercer aditivo a la primera mezcla para obtener una segunda mezcla, siendo el tercer aditivo una solución ácida de una sal  $TiO^{2+}$  o  $ZrO^{2+}$ ; añadir en forma de goteo un cuarto aditivo a la segunda mezcla para obtener una tercera mezcla, siendo el cuarto aditivo una solución ácida de una sal  $AlO_2$ ; y realizar centrifugación y secado en la tercera mezcla para obtener un producto intermedio; mezclar el producto intermedio con un material de electrodo positivo de partícula grande y realizar sinterización para obtener un material de óxido metálico de transición de litio modificado en la superficie. De acuerdo con la presente invención, una capa de recubrimiento es uniforme en composición y controlable en espesor, el fenómeno de una superficie desigual de una estructura de fase sólida se puede mejorar, se genera una sustancia de estructura de espinela en la superficie del material durante un proceso de ciclo, se mejora el rendimiento de resistencia a alta presión del material y se mejora el rendimiento del ciclo del material de electrodo positivo de óxido metálico de transición de litio.

ES 2 976 445 A2

## DESCRIPCIÓN

Método para la modificación de superficie del material de electrodo positivo del óxido metálico de la transición del litio

5

Esta solicitud reclama la prioridad de la Solicitud de Patente China No. 202111101885.0, titulada "MÉTODO PARA LA MODIFICACIÓN DE SUPERFICIE DEL MATERIAL DE ELECTRODO POSITIVO DE ÓXIDO DE METAL DE TRANSICIÓN DE LITIO", presentada el 18 de septiembre de 2021 ante la Administración Nacional de Propiedad Intelectual de China, que se incorpora en la presente por referencia en su totalidad.

10

Campo de la invención

La presente solicitud se refiere al campo técnico de las baterías de iones de litio, y en particular a un método para la modificación de la superficie de un material de electrodo positivo de óxido metálico de transición de litio.

15

Antecedentes

Una batería de iones de litio tiene alta capacidad, plataforma de descarga y densidad de compactación, que es uno de los materiales de electrodo positivo más estudiados y ampliamente utilizados para la batería comercial de iones de litio. Actualmente, las baterías de iones de litio en capas comunes incluyen óxido de litio-níquel-cobalto-manganeso bajo en níquel y óxido de litio-níquel-cobalto-manganeso alto en níquel, etc. El óxido de litio y cobalto es ampliamente utilizado en campos 3C, incluyendo un teléfono móvil, un vehículo aéreo no tripulado y una computadora portátil, y el óxido de litio-níquel-cobalto-manganeso es ampliamente utilizado en el campo de los vehículos de nueva energía.

20

25

El álcali residual generalmente se refiere a  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  y  $\text{LiOH}$  solubles residuales en una superficie de un material de polvo de óxido metálico de transición de litio. El problema del álcali residual tiene un gran impacto en la batería. En el proceso de fabricación y recubrimiento de la mezcla para una batería recargable, la alta cantidad de contenido residual de álcalis puede hacer que la mezcla sea inestable, acelerar la gelación de la mezcla y reducir la uniformidad de la batería. Además, el álcali residual en la superficie del material del electrodo positivo es responsable de reaccionar con el electrolito para causar la generación de gas, lo que reduce el rendimiento de seguridad y el rendimiento del ciclo de la batería. Hay dos fuentes principales del álcali

30

35

residual en la superficie del material en polvo de óxido metálico de transición de litio: primero, durante el proceso de producción, una sal de litio puede volatilizarse durante el proceso de calcinación de alta temperatura, y para compensar la pérdida de Li durante el proceso de calcinación, una relación de mezcla Li/M (M se refiere a un metal de transición) es  
5 generalmente mayor que 1, por lo que las condiciones de alta temperatura de calcinación hacen que una pequeña cantidad restante de Li exista en forma de  $\text{Li}_2\text{O}$ . Durante el posterior proceso de enfriamiento,  $\text{Li}_2\text{O}$  puede reaccionar con  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  en el aire para producir  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  y  $\text{LiOH}$ . En segundo lugar, los aniones activos de oxígeno en la superficie del material de electrodo positivo de óxido metálico de transición de litio pueden reaccionar con  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$   
10 en el aire para producir  $\text{CO}_3^{2-}$  y  $\text{OH}^-$ . Una pequeña cantidad de  $\text{Li}^+$  migra de un cuerpo a la superficie y produce  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  y  $\text{LiOH}$  con  $\text{CO}_3^{2-}$  y  $\text{OH}^-$  en la superficie del material, y este proceso se acompaña de la desoxidación de la superficie del material para formar una capa de óxido superficial con una estructura distorsionada. Durante el ciclo de la batería, el álcali residual en una capa superficial de las partículas reacciona fácilmente con el electrolito para  
15 producir gas. Cuanto más álcali residual hay en la capa superficial del material, mayor es la temperatura ambiente del ciclo o el voltaje, y por lo tanto, más obvio es el fenómeno de la generación de gas.

Actualmente, el método para eliminar el litio residual en la superficie de un material de óxido  
20 de litio-níquel-cobalto-manganeso con alto contenido de níquel es principalmente por lavado y secado con agua. El litio residual en la superficie se elimina mediante el lavado con agua con las características solubles de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  y  $\text{LiOH}$ , y el agua residual se elimina mediante calentamiento y secado. Sin embargo, el proceso de lavado con agua puede aumentar el costo de uso. Más importante aún, el material de óxido metálico de transición de litio es  
25 sensible al agua. Si el tiempo de secado es demasiado largo y el tiempo de contacto entre el material y el agua es demasiado largo, el litio de retícula en la superficie puede perderse, lo que puede conducir al deterioro de la estructura del material y a la degradación grave del rendimiento. El óxido de litio y cobalto de alto voltaje en sí tiene un bajo contenido de álcalis residuales, mientras que la actividad superficial se mejora bajo alta temperatura y alto voltaje,  
30 y mucho litio residual en la superficie del material también puede aumentar las reacciones secundarias, lo que puede conducir a la pérdida irreversible de capacidad de la batería, aceleración del ciclo atenuación y flatulencia de la batería acompañado de disolución de cobalto y precipitación de oxígeno. Además, puede ocurrir una serie de peligros de seguridad.

35 Al recubrir otro material en la superficie del material de óxido metálico de transición de litio, la cantidad de álcali residual en la capa superficial del material de electrodo positivo se puede

reducir eficazmente, la generación de gas se puede reducir y la estabilidad estructural y el rendimiento del ciclo se mejoran. Los materiales de recubrimiento comunes son los óxidos metálicos, tales como  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  o  $\text{ZrO}_2$ . Un método de recubrimiento común es el método de recubrimiento de fase sólida, y dicho método de recubrimiento puede estabilizar la estructura, reducir el litio residual, que realiza la función de proteger el material de electrodo positivo. Sin embargo, la mayoría de los óxidos puros están aislados electrónicamente, y el recubrimiento puede aumentar la conductividad electrónica del material de electrodo positivo y reducir la capacidad. Además, el recubrimiento de fase sólida tiene el problema de recubrimiento no uniforme y el aumento del BET de la capa superficial, lo que aumenta la impedancia de la batería y reduce la capacidad. Aunque el álcali residual en la superficie se reduce, la capacidad se ve afectada.

#### Breve Descripción de la Invención

La presente solicitud tiene está dirigida a resolver al menos uno de los problemas técnicos existentes en la tecnología convencional anterior. Para esto, se proporciona un método para la modificación de la superficie de un material de electrodo positivo de óxido metálico de transición de litio de acuerdo con la presente solicitud, que puede reducir eficazmente el álcali en una superficie del material de electrodo positivo del óxido metálico de transición de litio, mejorar la estabilidad de una interfaz, mejorar la densidad de la compactación y mejorar la densidad de la energía.

De acuerdo con un aspecto de la presente solicitud, se proporciona un método para la modificación de la superficie de un material de electrodo positivo de óxido metálico de transición de litio de acuerdo con la presente solicitud, que incluye los siguientes pasos:

S1: añadir un primer aditivo, un segundo aditivo y un óxido metálico de transición de litio en el agua y agitar para obtener una primera mezcla; cuando el primer aditivo sea un fosfato que contenga litio, y el segundo aditivo sea una solución ácida de sal  $\text{Y}^{3+}$  o sal  $\text{Al}^{3+}$ ;

S2: añadir un tercer aditivo en forma de goteo y agitar para obtener una segunda mezcla, donde el tercer aditivo es una solución ácida de sal  $\text{TiO}^{2+}$  o sal  $\text{ZrO}^{2+}$ ;

S3: añadir un cuarto aditivo en forma de goteo en la segunda mezcla y agitar para obtener una tercera mezcla, donde el cuarto aditivo es una solución alcalina de sal  $\text{AlO}^{2-}$ ;

S4: centrifugar la tercera mezcla y secar para obtener un producto intermedio; mezclar el producto intermedio con un material de electrodo positivo de partícula grande y sinterizar para obtener un material de óxido metálico de transición de litio modificado en la superficie.

- 5 En algunas realizaciones de la presente solicitud, una cantidad de adición del primer aditivo es del 0,001 % al 0,05 % de una masa del óxido metálico de transición de litio, una relación molar de  $\text{Li}^+$  en el primer aditivo,  $\text{Y}^{3+}$  o  $\text{Al}^{3+}$  en el segundo aditivo,  $\text{TiO}^{2+}$  o  $\text{ZrO}^{2+}$  en el tercer aditivo y  $\text{AlO}^{2-}$  en el cuarto aditivo es (0,1-0,5): (0,5-1,5): (0,5-1,5): (2,5-7,5).
- 10 En algunas realizaciones de la presente solicitud, una composición de fórmula química del óxido metálico de transición de litio es  $\text{LiCo}_x\text{M}_{1-x}\text{O}_2$ , y M representa al menos uno de Mn, Al, Zr, Ti, Mg, La, Ni o Mg, y  $1 \geq x \geq 0,10$ . El óxido metálico de transición de litio se refiere a un material en bloque obtenido mediante la sinterización de un precursor y una fuente de litio por primera vez con un proceso convencional, y la pulverización del material en bloque para
- 15 obtener un material en polvo, con un tamaño de partícula  $\text{Dv50}$  que varía de 3  $\mu\text{m}$  a 22  $\mu\text{m}$ .

En algunas realizaciones de la presente solicitud, en el paso S1, una relación de masa sólido-líquido del óxido metálico de transición de litio al agua es 1: (0,2-4), y más preferiblemente 1:1,2.

- 20 En algunas realizaciones de la presente solicitud, en el paso S1, el fosfato que contiene litio es al menos uno de ortofosfato que contiene litio, hidrógeno fosfato que contiene litio o metafosfato que contiene litio, y más preferiblemente al menos uno de ortofosfato que contiene litio y metafosfato que contiene litio.

- 25 En algunas realizaciones de la presente solicitud, la solución ácida en el segundo aditivo y/o el tercer aditivo se selecciona de al menos uno de solución ácida sulfúrica, solución ácida clorhídrica, solución ácida acética, solución ácida nítrica, solución ácida cítrica o solución ácida oxálica.

- 30 En algunas realizaciones de la presente solicitud, en el paso S1, una velocidad de agitación varía de 100 r/min a 300 r/min, y un tiempo de agitación varía de 5 min a 30 min.

- 35 En algunas realizaciones de la presente solicitud, en el paso S2, una velocidad de agitación varía de 100 r/min a 1000 r/min, y un tiempo de agitación varía de 5 min a 30 min.

En algunas realizaciones de la presente solicitud, la solución alcalina en el cuarto aditivo se selecciona de al menos una solución de hidróxido de sodio, solución de hidróxido de potasio, solución de hidróxido de litio o solución de amoníaco.

- 5 En algunas realizaciones de la presente solicitud, una concentración de  $Y^{3+}$  o  $Al^{3+}$  en el segundo aditivo oscila entre 0,001 mol/L y 0,3 mol/L; una concentración de  $TiO^{2+}$  o  $ZrO^{2+}$  en el tercer aditivo varía de 0,002 mol/L a 0,4 mol/L; y una concentración de  $AlO^{2-}$  en el cuarto aditivo varía de 0,001 mol/L a 0,3 mol/L.
- 10 En algunas realizaciones de la presente solicitud, el material de electrodo positivo de partículas grandes es al menos uno de óxido de litio cobalto, óxido de litio-níquel-cobalto-manganeso alto en níquel y óxido de litio-níquel-cobalto-manganeso bajo en níquel; un tamaño de partícula  $Dv50$  del material de electrodo positivo de partículas grandes varía de 10  $\mu m$  a 22  $\mu m$ ; y una relación de masa del producto intermedio al material de electrodo positivo
- 15 de partículas grandes es (2-10):1, y más preferiblemente (3-9):1.

En algunas realizaciones de la presente solicitud, en el paso S4, una temperatura para sinterización varía de 600 grados Celsius a 950 grados Celsius; preferiblemente, un tiempo para sinterización varía de 5 h a 10 h.

- 20 En algunas realizaciones de la presente solicitud, en el paso S4, una velocidad de centrifugación varía de 1000 r/min a 3000 r/min.

- 25 En algunas realizaciones de la presente solicitud, un tiempo de caída del tercer aditivo y del cuarto aditivo varía de 3 min a 10 min.

- 30 En algunas realizaciones de la presente solicitud, en el paso S4, el secado es secado al vacío, y una temperatura de secado varía de 100 grados Celsius a 110 grados Celsius, un tiempo de secado varía de 3 h a 10 h, y se mantiene un grado de vacío que varía de -0,02 MPa a -0,4 MPa.

En algunas realizaciones de la presente solicitud, en el paso S4, una velocidad de mezcla varía de 300 r/min a 1000 r/min, y un tiempo varía de 5 min a 30 min.

- 35 De acuerdo con una realización preferida de la presente solicitud, se obtienen al menos los siguientes efectos beneficiosos:

1. se adopta una modificación de la superficie de fase líquida de acuerdo con la presente solicitud, se introducen iones de litio, iones de fosfato o iones de metafosfato en el proceso de recubrimiento de fase líquida del óxido metálico de transición de litio, lo que puede inhibir la precipitación de iones de litio en la estructura del óxido metálico de transición de litio hasta  
5 cierto punto, y reducir eficazmente la fuente de álcali residual, y estabilizar una estructura de una matriz de la capa superficial.

2. los aditivos se agregan paso a paso y se hidrolizan de manera sincronizada, y los complejos  $\text{Al}(\text{OH})_3$  y  $\text{Zr}(\text{OH})_4$  o  $\text{Ti}(\text{OH})_4$  y  $\text{Al}(\text{OH})_2\text{PO}_3$  se forman en la superficie del material y se  
10 distribuyen uniformemente, con el fin de evitar el tiempo de contacto excesivo entre el material y el agua y mejorar la falta de litio de retícula en la superficie.

3. se adopta el método de configuración de electrodo con partículas grandes y pequeñas, el producto intermedio y la partícula grande se mezclan y luego se sinterizan a una temperatura  
15 alta, el hidróxido y los complejos están en deshidratación para obtener una capa de recubrimiento por  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2$  o  $\text{ZrO}_2$  y  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$  con una composición uniforme y un espesor controlable. La capa de recubrimiento es compacta y lisa, lo que puede reducir eficazmente el contenido de álcalis residuales en la superficie. Además, la presencia de sustancias anfífilas en la capa superficial puede mejorar la generación de gas y aumentar la densidad  
20 de compactación y la densidad de energía.

4. la capa de recubrimiento de acuerdo con la presente solicitud tiene una composición uniforme y un espesor controlable, que puede mejorar la no uniformidad superficial de la estructura de fase sólida, reducir el BET de la interfaz, reducir el área de contacto de la interfaz  
25 y el electrolito, reducir la aparición de las reacciones secundarias, y producir una sustancia con una estructura de espinela en la superficie del material durante el proceso de ciclo, mejorar la resistencia de alto voltaje del material y mejorar el rendimiento del ciclo del material de electrodo positivo de óxido metálico de transición de litio.

30 Breve descripción de los dibujos

La presente solicitud se describirá adicionalmente a continuación en conjunto con los dibujos y realizaciones, en las que:

35 La FIGURA 1 es un diagrama SEM de un material de una tercera mezcla después de secarse en la realización 1 de la presente solicitud;



La FIGURA 2 es un diagrama SEM de un material después de la sinterización en la realización 1 de la presente solicitud;

5 La FIGURA 3 es un diagrama SEM después de la mezcla en seco del Ejemplo Comparativo 1 de la presente solicitud;

La FIGURA 4 es un diagrama SEM después de la mezcla y sinterización en seco del Ejemplo Comparativo 1 de la presente solicitud; y

10 LA FIGURA 5 muestra el rendimiento del ciclo de la realización 1, la realización 2, el ejemplo comparativo 1 y el ejemplo comparativo 2.

#### Descripción detallada de las realizaciones

15 En adelante, el concepto de la presente solicitud y los efectos técnicos generados se describirán de forma clara y completa con referencia a las realizaciones, a fin de comprender plenamente la finalidad, características y efectos de la presente solicitud. Obviamente, las realizaciones descritas son solo una parte de las realizaciones de la presente solicitud, en lugar de todas las realizaciones. En función de las realizaciones de la presente solicitud,  
20 cualquier otra realización, hecha por la persona experta en la técnica sin ningún esfuerzo creativo, entrará en el ámbito de protección de la presente solicitud.

#### Realización 1

25 En esta realización, se prepara un material de electrodo positivo de óxido metálico de transición de litio modificado en la superficie, y el proceso específico es el siguiente:

(1) se vierte en un hervidor de lavado 50 kg de agua desionizada y una solución de ácido sulfúrico de un primer aditivo  $\text{LiPO}_3$  y un segundo aditivo  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  con una concentración de  
30  $\text{Al}^{3+}$  de 0,2 mol/L se añaden en el agua desionizada y se agitan uniformemente, y luego se agrega un material en polvo sinterizado  $\text{LiCoO}_2$  (un tamaño de partícula  $D_{v50}$  es de 8  $\mu\text{m}$ ) en el agua desionizada con una relación de masa sólido-líquido de 1:0,8, y una cantidad de adición del primer aditivo es 0,02 % en peso de la masa del material en polvo sinterizado  $\text{LiCoO}_2$  añadido, de modo que una primera mezcla uniforme se forma agitando a una alta  
35 velocidad de 200 r/min;

(2) se añade una solución de ácido sulfúrico  $\text{TiOSO}_4$  con una concentración de  $\text{TiO}^{2+}$  de 0,2 mol/L en forma de goteo en la primera mezcla, y un tiempo de caída se controla durante 5 minutos, agitando a una alta velocidad de 500 r/min durante 10 minutos después de que se completa la caída, a fin de obtener una segunda mezcla;

5

(3) se añade una solución de hidróxido de sodio  $\text{NaAlO}_2$  con una concentración de  $\text{AlO}^{2-}$  de 0,3 mol/L en forma de gota en la segunda mezcla, y un tiempo de caída se controla durante 10 minutos, agitando a una alta velocidad de 500 r/min durante 10 minutos después de que se completa la caída, a fin de obtener una tercera mezcla;

10

el segundo aditivo, el tercer aditivo y el cuarto aditivo se agregan con una cantidad de  $\text{Li}^+:\text{Al}^{3+}:\text{TiO}^{2+}:\text{AlO}^{2-}=0,5:1:1:2,5$  basado en la cantidad de adición del primer aditivo;

(4) la tercera mezcla se coloca en un equipo de secado de alta mezcla para secado al vacío después de la centrifugación y separación, donde una velocidad de mezcla alta es 10 r/min, una temperatura de secado es de 105 grados Celsius; un tiempo de secado es 8 h, y un grado de vacío se establece a -0,05 MPa; el material seco se mezcla con  $\text{LiCoO}_2$  con un tamaño de partícula  $\text{Dv}_{50}$  de 18  $\mu\text{m}$  a una alta velocidad de 500 r/min, un tiempo de 15 min, una relación de 8:1, que se colocan en un horno de caja, ventilado con aire comprimido con un volumen de ventilación de 5  $\text{m}^3/\text{h}$ , y se calientan a 850 grados Celsius durante 8 h, y se enfrían naturalmente a temperatura ambiente, para obtener un material  $\text{LiCoO}_2$  recubierto con  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ .

La FIGURA 1 es un diagrama SEM del material de la tercera mezcla después de la centrifugación y el secado, y se puede ver en el SEM que hay rastros aparentes de recubrimiento uniforme en la capa superficial del material; la FIGURA 2 es un diagrama SEM del material después de la sinterización, y se puede ver en la FIGURA 2 que la superficie se vuelve lisa y densa después que la sinterización se completa.

## 30 Realización 2

En esta realización, se prepara un material de electrodo positivo de óxido metálico de transición de litio modificado en la superficie, y el proceso específico es el siguiente:

(1) se vierten 50 kg de agua desionizada en un hervidor de lavado, y una solución de ácido sulfúrico de un primer aditivo  $\text{Li}_3\text{PO}_3$  y un segundo aditivo  $\text{Al}_2\text{Cl}_3$  con una concentración de  $\text{Al}^{3+}$

de 0,1 mol/L en él se añaden al agua desionizada y se agita uniformemente, y luego se agrega un material en polvo sinterizado  $\text{LiCoO}_2$  (un tamaño de partícula  $D_{v50}$  es 10  $\mu\text{m}$ ) en el agua desionizada con una relación de masa sólido-líquido de 1:3, y una cantidad de adición del primer aditivo es 0,01 % en peso de la masa del material en polvo sinterizado  $\text{LiCoO}_2$  añadido, de modo que una primera mezcla uniforme se forma agitando a una alta velocidad de 300 r/min;

(2) se añade una solución de ácido sulfúrico  $\text{TiOSO}_4$  con una concentración de  $\text{TiO}^{2+}$  de 0,1 mol/L en forma de goteo en la primera mezcla, y un tiempo de caída se controla durante 7 minutos, agitando a una alta velocidad de 500 r/min durante 10 minutos después de que se completa la caída, para obtener una segunda mezcla;

3) se añade una solución de hidróxido de sodio  $\text{NaAlO}_2$  con una concentración de  $\text{AlO}^{2-}$  de 0,3 mol/L en forma de goteo en la segunda mezcla, y un tiempo de caída se controla durante 8 minutos, agitando a una alta velocidad de 500 r/min durante 10 minutos después de que se completa la caída, a fin de obtener una tercera mezcla;

el segundo aditivo, el tercer aditivo y el cuarto aditivo se agregan con una cantidad de  $\text{Li}^+:\text{Al}^{3+}:\text{TiO}^{2+}:\text{AlO}^{2-}=0,3:1:1:3$  basado en la cantidad de adición del primer aditivo;

(4) la tercera mezcla se coloca en un equipo de secado de alta mezcla para secado al vacío después de la centrifugación y separación, donde una velocidad de mezcla alta es 10 r/min, una temperatura de secado es de 110 grados Celsius; un tiempo de secado es 3 h, un grado de vacío se establece a -0,04 MPa; el material seco se mezcla con  $\text{LiCoO}_2$  con un tamaño de partícula  $D_{v50}$  de 18  $\mu\text{m}$  a una alta velocidad de 300 r/min, un tiempo de 10 min, una relación de 6:1, que se colocan en un horno de caja, se ventilan con aire comprimido con un volumen de ventilación de 5  $\text{m}^3/\text{h}$ , y se calientan a 800 grados Celsius durante 8 h, y se enfrían naturalmente a temperatura ambiente, para obtener un material  $\text{LiCoO}_2$  recubierto con  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ .

### Realización 3

En esta realización, se prepara un material de electrodo positivo de óxido metálico de transición de litio modificado en la superficie, y el proceso específico es el siguiente:

(1) se vierte en un hervidor de lavado 50 kg de agua desionizada y una solución de ácido

- sulfúrico de un primer aditivo  $\text{Li}_3\text{PO}_3$  y un segundo aditivo  $\text{Y}_2(\text{SO}_4)_3$  con una concentración de  $\text{Y}^{3+}$  de 0,05 mol/L se añaden en el agua desionizada y se agitan uniformemente, y luego un  $\text{LiNi}_{0,85}\text{Mn}_{0,05}\text{O}_2$  (un tamaño de partícula  $\text{Dv}_{50}$  es 3  $\mu\text{m}$ ) el material en polvo se agrega con una relación de masa sólido-líquido del material ternario de alto níquel en material en polvo
- 5 sinterizado (un tamaño de partícula  $\text{Dv}_{50}$  es 3  $\mu\text{m}$ ) y agua desionizada de 1:5, una cantidad de adición del primer aditivo es 0,01 % en peso de la masa del material en polvo sinterizado agregado, de modo que una primera mezcla uniforme se forma agitando a una alta velocidad de 200 r/min;
- 10 (2) se añade una solución de ácido sulfúrico  $\text{ZrOSO}_4$  con una concentración de  $\text{ZrO}^{2+}$  de 0,05 mol/L en forma de goteo en la primera mezcla, y un tiempo de caída se controla durante 6 minutos, agitando a una alta velocidad de 500 r/min durante 10 minutos después de que se completa la caída, a fin de obtener una segunda mezcla;
- 15 3) se añade una solución de hidróxido de sodio  $\text{NaAlO}_2$  con una concentración de  $\text{AlO}^{2-}$  de 0,2 mol/L en forma de goteo en la segunda mezcla, y un tiempo de caída se controla durante 10 minutos, agitando a una alta velocidad de 500 r/min durante 10 minutos después de que se completa la caída, a fin de obtener una tercera mezcla;
- 20 el segundo aditivo, el tercer aditivo y el cuarto aditivo se agregan con una cantidad de  $\text{Li}^+:\text{Y}^{3+}:\text{ZrO}^{2+}:\text{AlO}^{2-}=0,3:1:1:5$  basado en la cantidad de adición del primer aditivo;
- (4) la tercera mezcla después de la centrifugación y la separación se coloca en un equipo de secado de alta mezcla para el secado al vacío, donde la velocidad de alta mezcla es 10 r/min,
- 25 una temperatura de secado es de 120 grados Celsius; un tiempo de secado es 3 h, un grado de vacío se establece a -0,05 MPa; el material seco se mezcla con un material ternario de alto níquel  $\text{LiNi}_{0,85}\text{Mn}_{0,05}\text{O}_2$  de partícula grande con un tamaño de partícula  $\text{Dv}_{50}$  de 10  $\mu\text{m}$  a una alta velocidad de 50 r/min, un tiempo de 20 min, una relación de 7:1, que están protegidos por nitrógeno durante el proceso de mezcla, la mezcla se coloca en un horno de mufla, y se
- 30 calienta a 600 grados Celsius durante 3 horas bajo un ambiente de oxígeno, y se enfría naturalmente a temperatura ambiente, para obtener un material ternario de alto contenido de níquel  $\text{LiNi}_{0,85}\text{Co}_{0,10}\text{Mn}_{0,05}\text{O}_2$  recubierto con  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  y  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ .

### Ejemplo comparativo 1

35

En este ejemplo comparativo, el material en polvo  $\text{LiCoO}_2$  en la Realización 1 se mezcla

uniformemente con nano  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , nano  $\text{TiO}_2$  y nano  $\text{LiPO}_3$  a alta velocidad, las cantidades de adición de elemento Ti, elemento Al y  $\text{LiPO}_3$  son las mismas que aquellas de la Realización 1, el horno de caja se llena con aire comprimido con un volumen de ventilación de  $5 \text{ m}^3/\text{h}$ , y se calienta a 850 grados Celsius y se mantiene durante 8 h, y se enfría naturalmente a temperatura ambiente, para obtener un material  $\text{LiCoO}_2$  recubierto con  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ .

La FIGURA 3 es un diagrama SEM después del mezclado en seco del presente ejemplo comparativo. Se puede ver en la figura que hay partículas relativamente más grandes en la capa superficial que se dispersan no uniformemente después del mezclado en seco. La FIGURA 4 es un diagrama SEM de un producto sinterizado del presente ejemplo comparativo. Se puede ver de la figura que hay sustancias particuladas en la capa superficial del material aparentemente.

### Ejemplo comparativo 2

En este ejemplo comparativo,  $\text{LiPO}_3$  no se añade en el paso (1) de la Realización 1, y solución de ácido sulfúrico  $\text{TiOSO}_4$ , solución de ácido sulfúrico  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  y solución de hidróxido de sodio  $\text{NaAlO}_2$  se agregan directamente, un óxido de litio y cobalto de partícula grande no se agrega en el paso (4), otras cantidades de adición y pasos son los mismos que aquellos de la Realización 1, para obtener un material  $\text{LiCoO}_2$  recubierto con  $\text{TiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

### Ejemplo comparativo 3

En este ejemplo comparativo, el polvo primario  $\text{LiNi}_{0.85}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$  en la Realización 3 se mezcla uniformemente con nano  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , nano  $\text{TiO}_2$  y nano  $\text{LiPO}_3$  a una alta velocidad después del lavado con agua, centrifugación y secado, la cantidad de adición de elemento Ti, elemento Al,  $\text{LiPO}_3$  y la partícula grande es la misma que aquellas en la Realización 3, el horno de caja se llena de aire comprimido con un volumen de ventilación de  $5 \text{ m}^3/\text{h}$ , y se calienta a 600 grados Celsius y se mantiene durante 3 h, y se enfría naturalmente a temperatura ambiente, para obtener un material  $\text{LiNi}_{0.85}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$  recubierto con  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ .

### Ejemplo comparativo 4

En el ejemplo comparativo 4, no se añade una solución de ácido sulfúrico  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  en el paso (1) de la Realización 1, y la solución de ácido sulfúrico  $\text{TiOSO}_4$ , la solución de  $\text{LiPO}_3$  y la solución de hidróxido de sodio  $\text{NaAlO}_2$  se agregan directamente, y las cantidades de adición

y otros pasos son los mismos que aquellos de la Realización 1.

### **Ejemplo comparativo 5**

- 5 En el ejemplo comparativo 5, la solución de ácido sulfúrico  $\text{TiOSO}_4$  no se añade en el paso (2) de la Realización 1, solo se añade la solución de hidróxido de sodio  $\text{NaAlO}_2$ , un óxido de litio y cobalto de partícula grande no se agrega en el paso (4) y las cantidades de adición y otros pasos son los mismos que aquellos de la Realización 1.

### **10 Ejemplo comparativo 6**

En el Ejemplo Comparativo 6, se aplica sustancialmente el mismo método que en la Realización 3, y la principal diferencia es que no se agrega ninguna partícula grande en el paso (4).

15

### **Ejemplo comparativo 7**

- En este ejemplo comparativo, se prepara un material de electrodo positivo de óxido metálico de transición de litio. La diferencia con la Realización 1 es que solo el primer aditivo  $\text{LiPO}_3$  se agrega en el paso (1) para obtener la primera mezcla, el segundo aditivo, el tercer aditivo y el cuarto aditivo se agregan simultáneamente para obtener la segunda mezcla, y un material  $\text{LiCoO}_2$  recubierto con  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$  se obtiene finalmente por sinterización.

20

### **Ejemplo de prueba**

25

- Prueba de álcali residual: se realizan pruebas al álcali residual en la superficie del material de electrodo positivo recubierto obtenido en las Realizaciones 1 a 3 y Ejemplos comparativos 1 a 7, respectivamente. El método de prueba para el álcali residual es un método definido por la empresa. Los pasos específicos de la prueba son los siguientes: se pesa una muestra de 30,00 g, se agrega un agua desionizada de 100,00 g, se agrega un imán, agitando a una velocidad de 600 rpm durante 30 min, manteniéndose durante 15 min, la filtración de succión se realiza después de mantenerse, el filtrado se transfiere a una cubeta de plástico desechable, de la cual 50 ml se pipetan y se titulan con una solución estándar de ácido clorhídrico de 0,05 mol/L. Calibración de 0,05 mol/L de solución estándar de ácido clorhídrico: se pesa carbonato de sodio de 3g que se ha secado a 270 grados Celsius, se agrega agua desionizada para disolver el carbonato de sodio con un volumen constante de 500 ml, se

30

35

pipetan 10 ml para la calibración y un resultado de calibración muestra el contenido de litio residual.

Preparación de la batería: el material de electrodo positivo, el fluoruro de polivinilideno y el carbono conductor se mezclan en una relación de masa de 90:5:5, se agrega N-metilpirrolidona (NMP), la mezcla se hace agitando para que se recubra en una lámina de aluminio, y una lámina de electrodo positivo se hace secando a 80 grados Celsius. La lámina de electrodo positivo preparada, la lámina de litio, el electrolito y un diafragma están configurados para ser materias primas para constituir una batería de botón CR2430 en una guantera.

Prueba de capacidad: Se toman 4 muestras paralelas de las baterías hechas en los Ejemplos comparativos 1 a 7 y las Realizaciones 1 a 3, y se cargan a un voltaje de V1 a una velocidad de corriente constante de 0,1 C a temperatura ambiente de 25 grados Celsius, y se cargan adicionalmente hasta que la corriente es inferior a 0,05 C bajo el voltaje constante de V1, para estar en un estado de carga completa de V1. Se realiza la descarga a V2 a una velocidad de corriente constante de 0,1 C, a fin de obtener la capacidad de descarga. La capacidad de descarga a la tasa de 0,1 C se obtiene mediante la siguiente fórmula de cálculo: capacidad de gramo de descarga = capacidad de descarga/masa de material de electrodo positivo.

Prueba de rendimiento del ciclo: se lleva a cabo por una combinación de carga, descarga y almacenamiento a temperatura ambiente de 25 grados Celsius, es decir, el almacenamiento se realiza después de una carga y una descarga, y luego la prueba de carga y descarga se realiza de nuevo y este ciclo se repite. Relación de retención de la capacidad del ciclo = (capacidad de descarga de 50<sup>avo</sup> ciclo / capacidad de descarga del primer ciclo) \* 100 %.

Diferentes óxidos de metal de transición de litio tienen diferentes requisitos para el voltaje de carga y descarga en la prueba de capacidad y la prueba de ciclo, que son específicamente los siguientes:

En caso de que el óxido metálico de transición de litio sea  $\text{LiNi}_{0,85}\text{Co}_{0,10}\text{Mn}_{0,05}\text{O}_2$ , la prueba de la capacidad del gramo de descarga se lleva a cabo a una velocidad de 3,0 a 4,25V@0,2C del voltaje de carga-descarga, y la prueba al rendimiento del ciclo se lleva a cabo a una velocidad de 3,0 a 4,25V@0,1C del voltaje de carga-descarga, los resultados se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1

| Número                | Capacidad de gramo de carga (mAh/g)<br>4,25v/0,2c | Capacidad de gramo de descarga (mAh/g)<br>4,25v/0,2c | CE %  | 10 veces la capacidad de gramo de descarga (mAh/g)<br>4,25v/1,0c | Relación de retención de capacidad de 50 ciclos | Compactación de polvo<br>g/cm <sup>3</sup> | Álcali residual % |
|-----------------------|---------------------------------------------------|------------------------------------------------------|-------|------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------|--------------------------------------------|-------------------|
| Realización 3         | 243                                               | 217,6                                                | 89,54 | 202                                                              | 98%                                             | 3,6                                        | 0,0110            |
| Ejemplo comparativo 3 | 236                                               | 212                                                  | 87,70 | 198                                                              | 95%                                             | 3,55                                       | 0,0220            |
| Ejemplo comparativo 6 | 240                                               | 216,8                                                | 88,63 | 200                                                              | 97%                                             | 3,36                                       | 0,0130            |

De acuerdo con el análisis de la Tabla 1, el contenido de álcalis residuales del Ejemplo Comparativo 3 es sustancialmente el mismo que aquel de la Realización 3, lo que indica que el lavado con agua puede reducir efectivamente el contenido de álcali residual en la superficie del material de óxido de litio-níquel-cobalto-manganeso con alto contenido de níquel. En comparación con la Realización 3, la capacidad de la batería y el primer efecto se reducen, la relación de retención de capacidad después de 50 ciclos se reduce significativamente, lo cual se debe principalmente a que el Li<sup>+</sup> agregado en el proceso de lavado de agua en la Realización 3 puede inhibir la precipitación excesiva de Li<sup>+</sup> en la matriz A del material y estabilizar la estructura de la matriz, para que la capacidad y el primer efecto permanezcan estables. Además, debido a la presencia de doble hidrólisis, la capa superficial está recubierta uniformemente, y la relación de retención de capacidad de 50 ciclos es relativamente alta. Por el contrario, un recubrimiento convencional de fase sólida es utilizado por el material de óxido de litio-níquel-cobalto-manganeso con alto contenido de níquel en el Ejemplo Comparativo 3, que aumenta el BET de la capa superficial, y debilita la capacidad de inhibir la precipitación de Li<sup>+</sup> en el material y reduce la capacidad. Además, debido a la precipitación de Li<sup>+</sup>, se produce más álcali residual, cuya área de contacto con el electrolito aumenta, las reacciones secundarias aumentan y el rendimiento del ciclo disminuye. La densidad de compactación del polvo de partículas grandes añadido en la Realización 3 y el ejemplo comparativo 3 es 3,6 g/cm<sup>3</sup> y 3,55 g/cm<sup>3</sup>, respectivamente, y no se añade ninguna partícula grande en el Ejemplo Comparativo 6 con la densidad de compactación del polvo en 3,36 g/cm<sup>3</sup>, que es significativamente menor que aquellas de las muestras añadidas con la partícula grande.

En caso de que el óxido metálico de transición de litio sea el óxido de litio y cobalto de alto



voltaje, la prueba a la capacidad del gramo de descarga se lleva a cabo a una velocidad de 3,0 a 4,55V@0,1C del voltaje de carga-descarga, y la prueba al rendimiento del ciclo se lleva a cabo a una velocidad de 3,0 a 4,65V@0,5C del voltaje de carga-descarga, y los resultados se muestran en la Tabla 2.

5

Tabla 2

| Número                | Capacidad de gramo de carga (mAh/g) | Capacidad de gramo de descarga (mAh/g)<br>4,55v/0,1c | CE %  | 3 veces la capacidad de gramo de descarga (mAh/g)<br>4,65v/0,5c | Relación de retención de capacidad de 50 ciclos | Compactación de polvo g/cm <sup>3</sup> | Álcali residual % |
|-----------------------|-------------------------------------|------------------------------------------------------|-------|-----------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------|-----------------------------------------|-------------------|
| Realización 1         | 210,1                               | 198,6                                                | 94,52 | 219,1                                                           | 83%                                             | 4,22                                    | 0,0016            |
| Realización 2         | 209,2                               | 197,9                                                | 94,59 | 218,2                                                           | 81%                                             | 4,23                                    | 0,0012            |
| Ejemplo comparativo 1 | 208,6                               | 196,6                                                | 94,24 | 215,6                                                           | 68%                                             | 4,18                                    | 0,0015            |
| Ejemplo comparativo 2 | 210,1                               | 198,5                                                | 94,47 | 219,7                                                           | 50%                                             | 4,01                                    | 0,0050            |
| Ejemplo comparativo 4 | 210,5                               | 194,6                                                | 91,44 | 214,7                                                           | 55%                                             | 4,16                                    | 0,0080            |
| Ejemplo comparativo 5 | 209,6                               | 195,6                                                | 93,32 | 215,1                                                           | 65%                                             | 4,05                                    | 0,0025            |
| Ejemplo comparativo 7 | 210,6                               | 196,6                                                | 93,35 | 216,1                                                           | 69%                                             | 4,09                                    | 0,0045            |

De acuerdo con el análisis de la Tabla 1, en comparación con la Realización 1, la capacidad de descarga y la relación de retención de 50 ciclos del producto en el Ejemplo Comparativo 1 se reducen, lo que está relacionado con el método de recubrimiento de la superficie del material de óxido de litio y cobalto. Principalmente debido al recubrimiento de fase sólida, esto conduce a un recubrimiento no uniforme en la superficie del material, un fenómeno de BET es más grande, el aumento de las reacciones secundarias del electrolito y la pérdida de sal de litio, lo que además conduce a una disminución de la capacidad, el primer efecto y el rendimiento del ciclo del material.

15

En comparación con la Realización 1, la capacidad de descarga primaria y tres veces la capacidad de descarga en el Ejemplo comparativo 2 se reducen ligeramente, y el ciclo disminuye de forma significativa. La razón es que la capa superficial carece de la protección de  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$  en una estructura de espinela, y la estabilidad de la capa superficial se debilita, lo que conduce a un aumento en el álcali residual en la capa superficial, reacciones secundarias con el electrolito y la pérdida de la sal de litio, de modo que el ciclo disminuye significativamente.

En comparación con la Realización 1, la capacidad de descarga y la relación de retención de 50 ciclos de la muestra en el Ejemplo comparativo 4 se reducen. La razón es que la hidrólisis múltiple de la capa superficial no puede lograrse debido a la falta de una solución de ácido sulfúrico  $\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$ , de modo que no se puede inhibir el álcali residual excesivo, y el recubrimiento de la superficie está dañado, lo que deteriora el rendimiento del material.

En comparación con la Realización 1, la capacidad de descarga y la relación de retención de 50 ciclos de la muestra en el Ejemplo comparativo 5 se reducen. La razón es que la doble hidrólisis de la capa superficial no se puede lograr debido a la falta de una solución de ácido sulfúrico  $\text{TiSO}_4$ . Además, la función de Ti es aumentar la capacidad, y por lo tanto la capacidad disminuye significativamente debido a la falta de Ti. Debido a la presencia de solución de hidróxido de sodio  $\text{NaAlO}_2$ , solución de ácido sulfúrico  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  y solución  $\text{LiPO}_3$ , se inhibe la precipitación de litio de la muestra, de modo que el aumento del álcali residual en la superficie no es aparente.

En comparación con la Realización 1, la capacidad de descarga y la relación de retención de 50 ciclos de la muestra en el Ejemplo comparativo 7 se reducen. La razón es que las soluciones iónicas de  $\text{TlO}_2^+$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{AlO}_2^-$  se hidrolizan simultáneamente bajo la misma condición, y dado que las diversas condiciones iónicas son inconsistentes, y la hidrólisis es responsable de que sea incompleta, lo que hace que la relación de elementos en la superficie sea fácil de desequilibrar y afecta a la uniformidad y consistencia del revestimiento.

La densidad de compactación de los Ejemplos comparativos 2 y 4 en la Tabla 2 es de 4,01 y 4,05, respectivamente. Se agrega partícula grande en las Realizaciones 1 y 2 y Ejemplos comparativos 1y 4, y las densidades de compactación son 4,22, 4,23, 4,18 y 4,16, respectivamente. La densidad de compactación de la muestra agregada con partícula grande se mejora significativamente, y por lo tanto la densidad de energía se mejora.

Se puede ver en la FIGURA 5 que el agente de fusión  $\text{Li}^+$  catiónico se introduce durante el recubrimiento en fase líquida de las Realizaciones 1 y 2, lo que inhibe eficazmente la precipitación de  $\text{Li}^+$  en la estructura del polvo de óxido metálico de transición de litio, reduce eficazmente la fuente de álcali residual y mantiene la estabilidad de la estructura de la matriz del polvo de óxido metálico de transición de litio. Se introducen sustancias polihidrolizadas múltiples para formar complejos  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Ti}(\text{OH})_4$ ,  $\text{Zr}(\text{OH})_4$  y  $\text{Al}(\text{OH})_2\text{PO}_3$  en la superficie del material, lo que evita el tiempo de contacto excesivo entre el material y el agua y mejora la falta de litio de retícula en la superficie. Después de la sinterización a alta temperatura, el hidróxido y las sustancias complejas están en deshidratación para formar una capa de recubrimiento de óxido metálico o fosfato, que puede reducir eficazmente el contenido de álcalis residuales en la superficie. En una etapa inicial del ciclo de 3,0 a 4,65V@0,5C, la sustancia de recubrimiento en la superficie puede descomponerse en una sustancia con una estructura de espinela, y la sustancia con la estructura de espinela tiene una resistencia de alto voltaje, lo que mejora la relación de retención de capacidad de 50 ciclos del material. Dado que las soluciones de las Realizaciones 1 y 2 no son adoptadas por los Ejemplos comparativos 1 y 2, el recubrimiento de la superficie en los Ejemplos comparativos 1 y 2 no es denso y tiene un rendimiento de ciclo pobre.

Las realizaciones de la presente solicitud se han descrito en detalle con referencia a los dibujos adjuntos, pero la presente solicitud no se limita a las realizaciones anteriores, y se pueden hacer varios cambios sin apartarse del propósito de la presente solicitud dentro del conocimiento poseído por los expertos en la técnica. Además, en el caso de no conflicto, las realizaciones de la presente solicitud y los atributos en las realizaciones se pueden combinar entre sí.

## REIVINDICACIONES

1. Un método para la modificación de la superficie de un material de electrodo positivo de óxido metálico de transición de litio, donde el método comprende los siguientes pasos:

5

S1: añadir un primer aditivo, un segundo aditivo y un óxido metálico de transición de litio en el agua y agitar para obtener una primera mezcla; donde el primer aditivo es un fosfato que contiene litio, y el segundo aditivo es una solución ácida de sal  $Y^{3+}$  o sal  $Al^{3+}$ ;

10 S2: añadir un tercer aditivo en forma de goteo en la primera mezcla y agitar para obtener una segunda mezcla, en donde el tercer aditivo es una solución ácida de sal  $TiO_2^{+}$  o sal  $ZrO_2^{+}$ ;

S3: añadir un cuarto aditivo en forma de goteo en la segunda mezcla y agitar para obtener una tercera mezcla, en donde el cuarto aditivo es una solución alcalina de sal  $AlO_2^{-}$ ;

15

S4: centrifugar la tercera mezcla y secar para obtener un producto intermedio; mezclar el producto intermedio con un material de electrodo positivo de partícula grande y sinterizar para obtener un material de óxido metálico de transición de litio modificado en la superficie.

20 2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, donde una cantidad de adición del primer aditivo es del 0,001 % a 0,05 % de una masa del óxido metálico de transición de litio, una relación molar de  $Li^{+}$  en el primer aditivo,  $Y^{3+}$  o  $Al^{3+}$  en el segundo aditivo,  $TiO_2^{+}$  o  $ZrO_2^{+}$  en el tercer aditivo, y  $AlO_2^{-}$  en el cuarto aditivo es (0,1-0,5): (0,5-1,5): (0,5-1,5): (2,5-7,5).

25 3. El método de acuerdo con la reivindicación 1, donde una composición de fórmula química del óxido metálico de transición de litio es  $LiCo_xM_{1-x}O_2$ , en el que M representa al menos uno de Mn, Al, Zr, Ti, Mg, La, Ni o Mg, y  $1 \geq x \geq 0,10$ .

30 4. El método de acuerdo con la reivindicación 1, donde en el paso S1, una relación de masa sólido-líquido del óxido metálico de transición de litio al agua es 1: (0,2-4).

5. El método de acuerdo con la reivindicación 1, donde en el paso S1, el fosfato que contiene litio es al menos uno de ortofosfato que contiene litio, fosfato de hidrógeno que contiene litio o metafosfato que contiene litio.

35

6. El método de acuerdo con la reivindicación 1, donde la solución ácida en el segundo aditivo

y/o el tercer aditivo se selecciona de al menos una de solución de ácido sulfúrico, solución de ácido clorhídrico, solución de ácido acético, solución de ácido nítrico, solución de ácido cítrico o solución de ácido oxálico.

5 7. El método de acuerdo con la reivindicación 1, donde la solución alcalina en el cuarto aditivo se selecciona de al menos una de solución de hidróxido de sodio, solución de hidróxido de potasio, solución de hidróxido de litio o solución de amoníaco.

10 8. El método de acuerdo con la reivindicación 1, donde una concentración de  $Y^{3+}$  o  $Al^{3+}$  en el segundo aditivo varía de 0,001 mol/L a 0,4 mol/L; una concentración de  $TiO_2^{+}$  o  $ZrO_2^{+}$  en el tercer aditivo varía de 0,002 mol/L a 0,4 mol/L; y una concentración de  $AlO_2^{-}$  en el cuarto aditivo varía de 0,001 mol/L a 0,3 mol/L.

15 9. El método de acuerdo con la reivindicación 1, donde el material de electrodo positivo de partícula grande es al menos uno de óxido de litio y cobalto, óxido litio-níquel-cobalto-manganeso con alto contenido de níquel y óxido litio-níquel-cobalto-manganeso con bajo contenido de níquel; un tamaño de partícula  $D_{v50}$  del material de electrodo positivo de partícula grande varía de 10  $\mu m$  a 22  $\mu m$ ; y una relación de masa del producto intermedio al material de electrodo positivo de partícula grande es (2-10):1.

20 10. El método de acuerdo con la reivindicación 1, donde en el paso S4, una temperatura para sinterización varía de 600 grados Celsius a 950 grados Celsius; preferiblemente, un tiempo para sinterización varía de 5 h a 10 h.

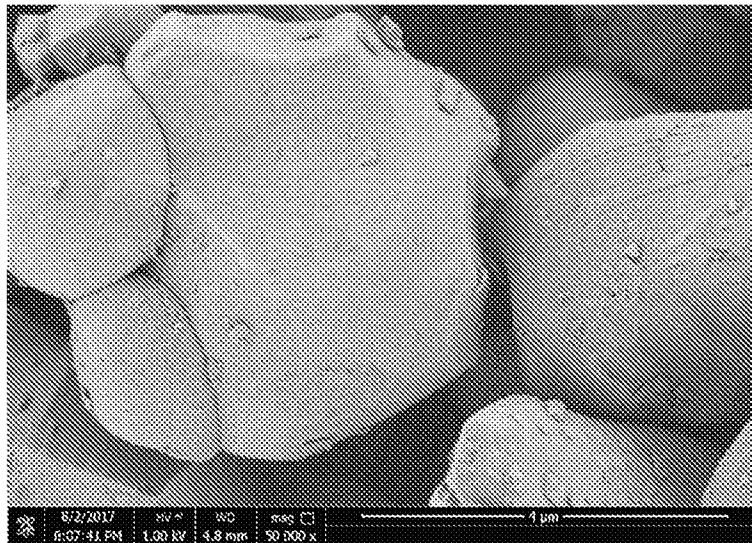


FIGURA 1

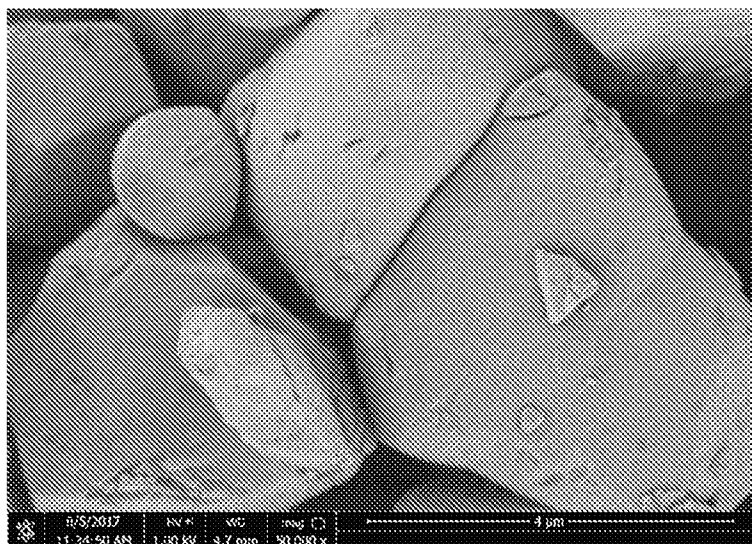


FIGURA 2

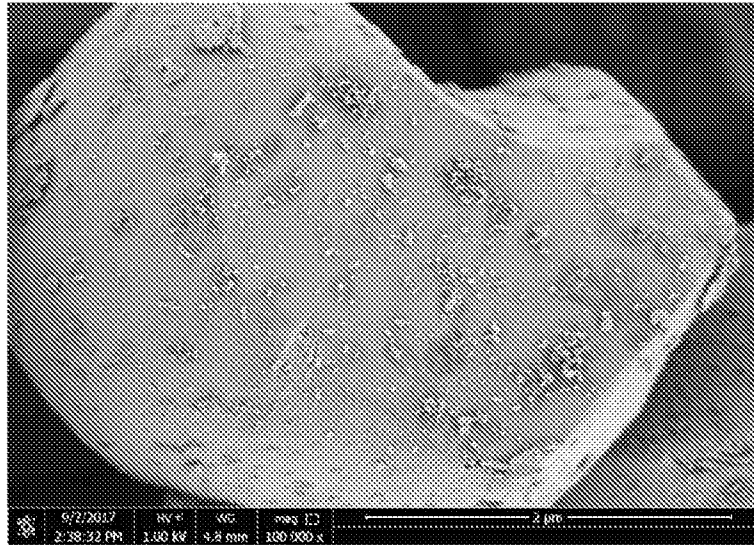


FIGURA 3

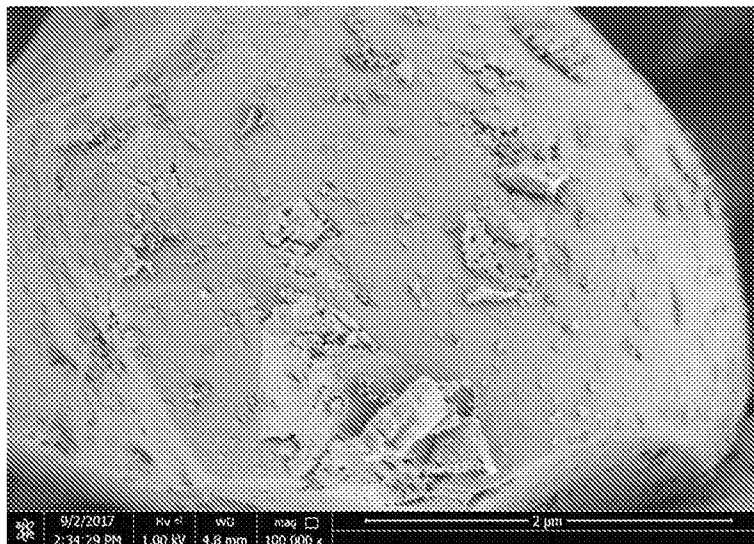


FIGURA 4

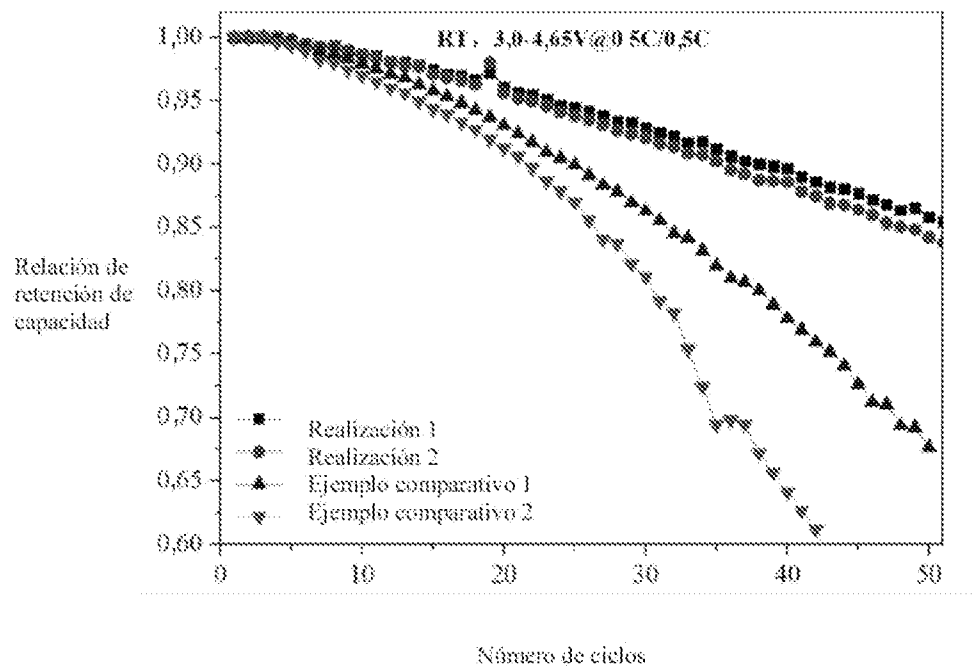


FIGURA 5