

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 985 643**

21 Número de solicitud: 202390097

51 Int. Cl.:

H01M 4/525 (2010.01)

H01M 4/505 (2010.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A2

22 Fecha de presentación:

27.05.2022

30 Prioridad:

03.08.2021 CN 202110885776

43 Fecha de publicación de la solicitud:

06.11.2024

71 Solicitantes:

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

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

72 Inventor/es:

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

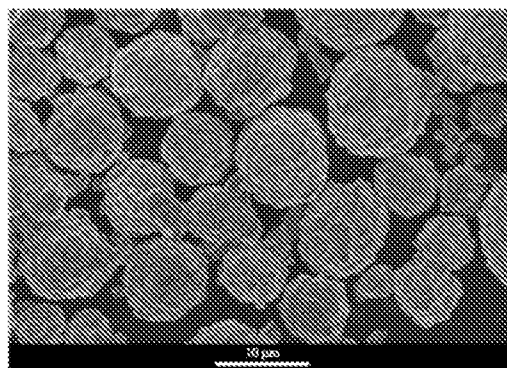
74 Agente/Representante:

BERCIAL ARIAS, Cristina

54 Título: **MATERIAL DE CÁTODO DE ÓXIDO DE LITIO-NÍQUEL-MANGANESO-COBALTO (LNMCO) DE ALTO RENDIMIENTO PARA BATERÍAS ELÉCTRICAS Y MÉTODO DE PREPARACIÓN DEL MISMO**

57 Resumen:

La presente descripción describe un material de cátodo de óxido de litio-níquel-manganeso- cobalto (LNMCO) de alto rendimiento para baterías eléctricas y un método de preparación del mismo, y pertenece al campo técnico de materiales para baterías de ion de litio (LIB). El método de preparación de un material de cátodo de LNMCO de la presente descripción combina un método de fusión y mezclamiento, un método de secado por pulverización, un método de sol-gel, y un método de fase sólida a alta temperatura para lograr un mezclamiento a conciencia de diversos componentes de un precursor, de tal manera que un producto preparado tiene un tamaño de partícula uniforme, un excelente rendimiento electroquímico, y una alta estabilidad de ciclo. El método tiene etapas de operación simples, bajo coste de materia prima, poco consumo de tiempo, y alta eficiencia de producción, y puede realizar una producción industrializada a gran escala. La presente descripción también proporciona un material de cátodo de LNMCO preparado mediante el método, que tiene alta capacidad específica de carga/descarga, estabilidad térmica, y estabilidad de ciclo.



2024.11.06

ES 2 985 643 A2

DESCRIPCIÓN

MATERIAL DE CÁTODO DE ÓXIDO DE LITIO-NÍQUEL-MANGANESO-COBALTO (LNMCO) DE ALTO RENDIMIENTO PARA BATERÍAS ELÉCTRICAS Y MÉTODO DE PREPARACIÓN DEL MISMO

CAMPO TÉCNICO

- 5 La presente descripción se refiere al campo de materiales de baterías de ion de litio (LIB), y en particular a un material de cátodo de óxido de litio-níquel-manganeso-cobalto (LNMCO) de alto rendimiento para baterías eléctricas, y a un método de preparación del mismo.

ANTECEDENTES DE LA TÉCNICA

- 10 Bajo la guía de las políticas nacionales, los vehículos de nuevas energías, especialmente los vehículos eléctricos, se han promovido ampliamente debido a sus ventajas de conservación de energía y protección del medioambiente, y se espera que reemplacen por completo a los vehículos tradicionales con motor de combustible antes de finales de este siglo. Las baterías son la clave para el desarrollo de vehículos eléctricos, y entre las baterías eléctricas para automóviles, LIB se considera una de las baterías eléctricas más prometedoras debido a sus
- 15 ventajas, tales como alta seguridad, alta capacidad específica, y ciclo de vida prolongado de carga y descarga. La selección de un material de cátodo es un factor clave para el rendimiento de LIB.

- 20 En la actualidad, los materiales de cátodo de LIB de uso común incluyen principalmente óxido de litio-cobalto (LCO), óxido de litio-níquel (LNO), fosfato de hierro y litio (LFP), etc. LNMCO es un material ternario mejorado con un solo material de anión dopado, que tiene un excelente rendimiento electroquímico, meseta de voltaje de descarga estable, amplio voltaje de trabajo, y alta seguridad, y puede compensar de manera efectiva las deficiencias de LNO, óxido de litio-manganeso (LMO), y LCO. Sin embargo, en los métodos de preparación comunes existentes de óxido de litio-níquel-manganeso (LNMO), tal como el método de fase sólida o el método de
- 25 coprecipitación, un polvo de materia prima precursora se obtiene principalmente mediante molienda por bolas o trituración, por lo que es difícil lograr un mezclamiento suficiente de diversos componentes, lo que da como resultado una baja dispersabilidad y uniformidad y también hace que un producto preparado tenga defectos tales como una distribución no uniforme del tamaño de partícula, aglomeración, y baja pureza. Además, un procedimiento de
- 30 preparación requiere mucho tiempo y es ineficaz. El método de sol-gel o método CVD puede lograr un mezclamiento a conciencia de las materias primas, de modo que un producto preparado tenga una distribución uniforme del tamaño de partícula. Sin embargo, estos métodos implican condiciones duras, requisitos elevados en el entorno y el equipo de preparación, y una baja repetibilidad, lo que dificulta la producción a gran escala.

35 SUMARIO

- En base a los defectos en la técnica anterior, un objetivo de la presente descripción es proporcionar un método de preparación de un material de cátodo de LNMCO de alto rendimiento para baterías eléctricas. El método combina un método de sol-gel, un método de
- 40 secado por pulverización, y un método de fase sólida a alta temperatura, de modo que un producto preparado tiene alta estabilidad y una dispersión uniforme prominente, que no sólo retiene de manera efectiva la alta eficiencia de carga/descarga de un material de cátodo, sino que también mejora la estabilidad del ciclo de inserción-desinserción de litio del material global. El método de preparación implica etapas de operación simples y bajos requisitos de equipo, y puede realizar una producción industrializada a gran escala.

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

Se proporciona un método de preparación de un material de cátodo de LNMCO de alto rendimiento para baterías eléctricas, que incluye las siguientes etapas:

(1) mezclar una primera fuente de litio, una fuente de níquel, una fuente de cobalto, y una fuente de manganeso con un ácido carboxílico de cadena lineal en estado fundido, y someter la mezcla resultante a vibración ultrasónica durante 0,5 h a 1 h para obtener un precursor A;

5 (2) someter el precursor A a granulación mediante secado por pulverización en un secador por pulverización para obtener un polvo precursor B;

(3) mezclar a conciencia una segunda fuente de litio, ácido cítrico, una fuente de carbono, y agua, ajustar el pH de la disolución resultante a 6,5 hasta 7,5, después calentar la disolución resultante hasta que la disolución resultante sea transparente; posteriormente, añadir el polvo precursor B a la disolución resultante, y someter la mezcla resultante a vibración ultrasónica
10 durante 12 h a 24 h para obtener un líquido mixto en forma de gel precursor C; en el que la segunda fuente de litio es acetato de litio; una relación molar de átomos de litio en la segunda fuente de litio a átomos de litio en la primera fuente de litio es 1:1; la fuente de carbono es al menos una del grupo que consiste en glucosa, maltosa, y trehalosa; y la segunda fuente de litio, el ácido cítrico, la fuente de carbono, y el agua están en una relación másica ($m_{\text{segunda fuente de litio}} : m_{\text{ácido cítrico}} : m_{\text{fuente de carbono}} : m_{\text{agua}}$) de (1-2):(10-15):(1-3):(30-35); y
15

(4) someter el líquido mixto en forma de gel precursor C a granulación mediante secado por pulverización en un secador por pulverización para obtener un polvo precursor D; y calentar el polvo precursor D a 600°C hasta 700°C e incubar durante 10 h a 15 h para obtener el material de cátodo de LNMCO de alto rendimiento para baterías eléctricas; en el que se introduce una
20 mezcla de nitrógeno e hidrógeno para formar una atmósfera protectora durante la incubación, y una relación volumétrica del nitrógeno al hidrógeno es (90-95):(5-10).

En la presente descripción, un ácido carboxílico con una cadena específica de átomos de carbono se usa como disolvente orgánico, que no sólo puede desempeñar las funciones de disolvente y dispersante, sino que también puede enlazar eficazmente átomos de litio, níquel, manganeso, y cobalto en el precursor debido a la fácil formación de enlaces de hidrógeno intermoleculares entre las moléculas de ácido carboxílico, aumentando así la densidad compactada de un producto final.
25

El método de secado por pulverización se usa para preparar un polvo precursor, que puede evitar los defectos de aglomeración y falta de uniformidad en un producto causados por el método tradicional de trituration en fase sólida. Además, el método de secado por pulverización tiene un tiempo de operación corto, alta repetibilidad, y alta eficiencia de producción.
30

La introducción de una fuente de litio y una fuente de carbono mediante el método de sol-gel puede garantizar que la fuente de litio pueda formar una conexión de red con otros componentes antes de la sinterización, de modo que un producto preparado tenga una mayor uniformidad que un producto preparado mediante un método en el que una fuente de litio o una fuente de carbono se añade directamente o se añade durante un procedimiento de granulación por pulverización. Además, el método de sol-gel puede garantizar un grosor uniforme para una capa de revestimiento de carbono amorfo formada, que puede aislar de manera eficaz un material de cátodo y un electrolito para evitar una reacción de los dos en una batería eléctrica preparada a partir del producto, proporcionando así una estabilidad de ciclo y estabilidad térmica elevadas para un material.
35
40

El método de preparación de un material de cátodo de LNMCO de alto rendimiento para baterías eléctricas según la presente descripción combina un método de fusión y mezclamiento, un método de secado por pulverización, un método de sol-gel, y un método de fase sólida a alta temperatura para lograr un mezclamiento a conciencia de diversos componentes de un precursor, de modo que un producto preparado tenga un tamaño de partícula uniforme, un excelente rendimiento electroquímico, y una alta estabilidad de ciclo. El método tiene etapas de operación simples, bajo coste de materia prima, poco consumo de
45

tiempo, y alta eficiencia de producción, y puede realizar una producción industrializada a gran escala.

5 Preferiblemente, en la etapa (1), Li, Ni, Co, y Mn en el precursor A pueden estar en una relación molar atómica (Li : Ni : Co : Mn) de 0,5: a : b : (1-a-b), en la que a = 0,2 a 0,4 y b = 0,2 a 0,4; y el ácido carboxílico de cadena lineal puede tener 10 a 13 átomos de carbono.

Preferiblemente, en la etapa (1), los iones metálicos en el precursor A pueden tener una concentración molar de 3 mol/l a 4,5 mol/l.

10 Preferiblemente, en la etapa (1), la primera fuente de litio puede incluir al menos uno del grupo que consiste en acetato de litio, citrato de litio, carbonato de litio, e hidróxido de litio; la fuente de níquel puede incluir al menos uno del grupo que consiste en acetato de níquel, citrato de níquel, carbonato de níquel, y nitrato de níquel hexahidratado; la sal de cobalto puede incluir al menos una del grupo que consiste en acetato de cobalto, citrato de cobalto, carbonato de cobalto, y nitrato de cobalto hexahidratado; y la sal de manganeso puede incluir al menos una del grupo que consiste en acetato de manganeso, citrato de manganeso, y nitrato de manganeso hexahidratado.

Preferiblemente, en la etapa (1), el precursor A puede incluir además un agente de ajuste de la viscosidad; el agente de ajuste de la viscosidad puede tener una concentración de 2 g/l a 3 g/l; y el agente de ajuste de la viscosidad puede incluir al menos uno del grupo que consiste en glioxal, glutaraldehído, benzaldehído, y cinamalaldehído.

20 Se puede añadir una cantidad apropiada del agente de ajuste de la viscosidad para ajustar de forma eficaz la viscosidad del precursor A antes de la granulación por pulverización, lo que puede evitar la obstrucción de la boquilla o la pulverización discontinua.

25 Preferiblemente, en la etapa (2), durante la granulación mediante secado por pulverización, el secador por pulverización puede tener una velocidad de alimentación de 1.000 ml/h a 2.000 ml/h, una presión de boquilla de 0,4 MPa a 0,6 MPa, una temperatura de alimentación de 450°C a 550°C, y una temperatura de descarga de 350°C a 450°C.

A través del secado por pulverización en las condiciones anteriores, un producto en polvo obtenido tiene partículas uniformemente dispersas, un procedimiento de alimentación tiene una alta eficiencia, y no se produce obstrucción de la boquilla ni pulverización discontinua.

30 Preferiblemente, en la etapa (3), el calentamiento se puede llevar a cabo a 70°C hasta 80°C durante 1 h a 2 h.

35 A la temperatura y el tiempo, el ácido cítrico puede quelar completamente los cationes para formar una red de gel estrechamente conectada, y la fuente de carbono puede envolver completamente el precursor y la fuente de litio, garantizando así la uniformidad de un material de cátodo revestido de carbono preparado posteriormente.

Preferiblemente, en la etapa (3), la segunda fuente de litio, el ácido cítrico, la fuente de carbono, y el agua pueden estar en una relación másica ($m_{\text{segunda fuente de litio}} : m_{\text{ácido cítrico}} : m_{\text{fuente de carbono}} : m_{\text{agua}}$) de 1,6:12:1,5:35.

40 La relación anterior puede garantizar que el ácido cítrico puede quelar completamente los cationes durante un procedimiento de formación de gel, y la cantidad de adición de la fuente de carbono permite que una capa de carbono amorfo finalmente formada proporcione tanto una alta capacidad específica como una alta estabilidad de ciclo para un material de cátodo, lo que evita que la estabilidad de ciclo de un material se deteriore debido a una capa de carbono demasiado delgada, o evita que la capacidad teórica global de un material se deteriore debido a una capa de carbono demasiado gruesa.

Preferiblemente, en la etapa (3), el líquido mixto en forma de gel precursor C puede incluir además un agente espesante; el agente espesante puede ser alginato de sodio; y una relación másica del alginato de sodio al agua puede ser (1-1,5):10.

5 Como sustancia natural que es fácilmente soluble en agua, el propio alginato de sodio tiene cierta viscosidad. Cuando se introduce en un gel como agente espesante, el alginato de sodio puede fijar aún más un polvo precursor insoluble y garantizar la uniformidad del gel global.

10 Preferiblemente, en la etapa (4), durante la granulación mediante secado por pulverización, el secador por pulverización puede tener una velocidad de alimentación de 1.500 ml/h a 3.000 ml/h, una presión de boquilla de 0,2 MPa a 0,3 MPa, una temperatura de alimentación de 150°C a 100°C, y una temperatura de descarga de 80°C a 100°C; y la granulación mediante secado por pulverización se puede llevar a cabo en una atmósfera inerte.

15 Dado que la materia prima para la granulación mediante secado por pulverización en la etapa (4) es un gel de partículas de polvo mixto, se requieren operaciones de tratamiento específicas para garantizar una dispersión uniforme para un producto de granulación por pulverización y un procedimiento de preparación continuo y eficiente. Si la presión de la boquilla es demasiado baja, el precursor mixto de gran masa no se puede expulsar a tiempo para la granulación, lo que da como resultado una baja eficiencia; y si la presión de la boquilla es demasiado alta, puede ocurrir que la boquilla se obstruya o que las partículas no sean uniformes.

20 Preferiblemente, en la etapa (4), una relación volumétrica del nitrógeno al hidrógeno puede ser 95:5.

Se puede añadir una pequeña cantidad de un gas reductor en una proporción específica para evitar que el carbono amorfo en una muestra se oxide debido a una pequeña cantidad de oxígeno residual u otras impurezas durante un procedimiento de pirólisis, mejorando así la pureza y la capacidad teórica de un producto.

25 Otro objetivo de la presente descripción es proporcionar un material de cátodo de LNMCO preparado mediante el método de preparación de un material de cátodo de LNMCO de alto rendimiento para baterías eléctricas descrito anteriormente.

30 El material de cátodo de LNMCO de la presente descripción se prepara mediante un método compuesto, que tiene tanto una alta pureza como una dispersión uniforme. El material se modifica mediante un revestimiento de carbono, y por lo tanto una batería eléctrica preparada a partir del material tiene una estabilidad estructural mejorada de manera efectiva en la inserción y desinserción de litio, y una alta estabilidad térmica y eficiencia de ciclo.

35 Efectos beneficiosos de la presente descripción: La presente descripción proporciona un método de preparación de un material de cátodo de LNMCO de alto rendimiento para baterías eléctricas. El método combina un método de fusión y mezclado, un método de secado por pulverización, un método de sol-gel, y un método de fase sólida a alta temperatura para lograr un mezclado a conciencia de diversos componentes de un precursor, de modo que un producto preparado tenga un tamaño de partícula uniforme, excelente rendimiento electroquímico, y alta estabilidad de ciclo. El método tiene etapas de operación simples, bajo coste de materia prima, poco consumo de tiempo, y alta eficiencia de producción, y puede realizar una producción industrializada a gran escala. La presente descripción también proporciona un material de cátodo de LNMCO preparado mediante el método, que tiene alta capacidad específica de carga/descarga, estabilidad térmica, y estabilidad de ciclo.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

45 La FIG. 1 es una imagen de microscopía electrónica de barrido (SEM) del material de cátodo de LNMCO de la presente descripción.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

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

10 **Ejemplo 1**

Se proporcionó un ejemplo del método de preparación de un material de cátodo de LNMCO de alto rendimiento para baterías eléctricas según la presente descripción, que incluye las siguientes etapas:

15 (1) se añadieron acetato de litio, acetato de níquel, acetato de cobalto, acetato de manganeso, y 6 g de glioxal a 3 l de ácido dodecanoico en estado fundido, y la mezcla resultante se sometió a vibración ultrasónica durante 40 min para obtener un precursor A, en el que Li, Ni, Co, y Mn en el precursor A estaban en una relación molar atómica (Li : Ni : Co : Mn) de 0,5:0,3:0,3:0,4, y los iones metálicos en el precursor A tenían una concentración molar de 3,5 mol/l;

20 (2) el precursor A se sometió a granulación mediante secado por pulverización en un secador por pulverización a una velocidad de alimentación de 1.500 ml/h para obtener un polvo precursor B, en el que el secador por pulverización tenía una presión de boquilla ajustada a 0,5 MPa, una temperatura de alimentación ajustada a 500°C, y una temperatura de descarga ajustada a 400°C;

25 (3) se mezclaron a conciencia acetato de litio, ácido cítrico, glucosa, y agua, el pH de la disolución resultante se ajustó a 7, y después la disolución resultante se calentó durante 1 h a 75°C hasta que la disolución resultante fue transparente; y el polvo precursor B se añadió a la disolución resultante, y la mezcla resultante se sometió a vibración ultrasónica durante 24 h para obtener un líquido mixto en forma de gel precursor C; en el que una relación molar de átomos de litio en el acetato de litio a átomos de litio en el precursor A era 1:1, y el acetato de litio, el ácido cítrico, la glucosa, y el agua estaban en una relación másica ($m_{\text{segunda fuente de litio}} : m_{\text{ácido cítrico}} : m_{\text{fuente de carbono}} : m_{\text{agua}}$) de 1,6:12:1,5:35; y

35 (4) el líquido mixto en forma de gel precursor C se sometió a granulación mediante secado por pulverización en un secador por pulverización con una atmósfera inerte para obtener un polvo precursor D; y el polvo precursor D se calentó a 650°C y se incubó durante 12 h para obtener el material de cátodo de LNMCO de alto rendimiento para baterías eléctricas; en el que se introdujo una mezcla de nitrógeno e hidrógeno para formar una atmósfera protectora durante la incubación, y una relación volumétrica del nitrógeno al hidrógeno era 95:5; y durante la granulación mediante secado por pulverización, el secador por pulverización tenía una velocidad de alimentación ajustada a 2.000 ml/h, una presión de boquilla ajustada a 0,3 MPa, una temperatura de alimentación ajustada a 120°C, y una temperatura de descarga ajustada a 100°C.

Ejemplo 2

45 Se proporcionó un ejemplo del método de preparación de un material de cátodo de LNMCO de alto rendimiento para baterías eléctricas según la presente descripción, que incluye las siguientes etapas:

(1) se añadieron citrato de litio, citrato de níquel, citrato de cobalto, citrato de manganeso, y 9 g de glioxal a 3 l de ácido dodecanoico en estado fundido, y la mezcla resultante se sometió a

vibración ultrasónica durante 1 h para obtener un precursor A, en el que Li, Ni, Co, y Mn en el precursor A estaban en una relación molar atómica (Li : Ni : Co : Mn) de 0,5:0,35:0,35:0,3, y los iones metálicos en el precursor A tenían una concentración molar de 3 mol/l;

5 (2) el precursor A se sometió a granulación mediante secado por pulverización en un secador por pulverización a una velocidad de alimentación de 1.000 ml/h para obtener un polvo precursor B, en el que el secador por pulverización tenía una presión de boquilla ajustada a 0,4 MPa, una temperatura de alimentación ajustada a 550°C, y una temperatura de descarga ajustada a 450°C;

10 (3) se mezclaron a conciencia acetato de litio, ácido cítrico, glucosa, y agua, el pH de la disolución resultante se ajustó a 7, y después la disolución resultante se calentó durante 1 h a 80°C hasta que la disolución resultante fue transparente; y el polvo precursor B se añadió a la disolución resultante, y la mezcla resultante se sometió a vibración ultrasónica durante 18 h para obtener un líquido mixto en forma de gel precursor C; en el que una relación molar de átomos de litio en el acetato de litio a átomos de litio en el precursor A era 1:1, y el acetato de litio, el ácido cítrico, la glucosa, y el agua estaban en una relación másica ($m_{\text{segunda fuente de litio}} : m_{\text{ácido cítrico}} : m_{\text{fuente de carbono}} : m_{\text{agua}}$) de 1:15:1,5:35; y

20 (4) el líquido mixto en forma de gel precursor C se sometió a granulación mediante secado por pulverización en un secador por pulverización con una atmósfera inerte para obtener un polvo precursor D; y el polvo precursor D se calentó a 700°C y se incubó durante 10 h para obtener el material de cátodo de LNMCO de alto rendimiento para baterías eléctricas; en el que se introdujo una mezcla de nitrógeno e hidrógeno para formar una atmósfera protectora durante la incubación, y una relación volumétrica del nitrógeno al hidrógeno era 95:5; y durante la granulación mediante secado por pulverización, el secador por pulverización tenía una velocidad de alimentación ajustada a 1.500 ml/h, una presión de boquilla ajustada a 0,3 MPa, una temperatura de alimentación ajustada a 100°C, y una temperatura de descarga ajustada a 80°C.

Ejemplo 3

30 Se proporcionó un ejemplo del método de preparación de un material de cátodo de LNMCO de alto rendimiento para baterías eléctricas según la presente descripción, que incluye las siguientes etapas:

35 (1) se añadieron acetato de litio, acetato de níquel, acetato de cobalto, y acetato de manganeso a 3 l de ácido dodecanoico en estado fundido, y la mezcla resultante se sometió a vibración ultrasónica durante 40 min para obtener un precursor A, en el que Li, Ni, Co, y Mn en el precursor A estaban en una relación molar atómica (Li : Ni : Co : Mn) de 0,5:0,3:0,3:0,4, y los iones metálicos en el precursor A tenían una concentración molar de 4,5 mol/l;

40 (2) el precursor A se sometió a granulación mediante secado por pulverización en un secador por pulverización a una velocidad de alimentación de 1.500 ml/h para obtener un polvo precursor B, en el que el secador por pulverización tenía una presión de boquilla ajustada a 0,5 MPa, una temperatura de alimentación ajustada a 500°C, y una temperatura de descarga ajustada a 400°C;

45 (3) se mezclaron a conciencia acetato de litio, ácido cítrico, glucosa, alginato de sodio, y agua, el pH de la disolución resultante se ajustó a 7, y después la disolución resultante se calentó durante 1 h a 75°C hasta que la disolución resultante fue transparente; y el polvo precursor B se añadió a la disolución resultante, y la mezcla resultante se sometió a vibración ultrasónica durante 24 h para obtener un líquido mixto en forma de gel precursor C; en el que una relación molar de átomos de litio en el acetato de litio a átomos de litio en el precursor A era 1:1, y el acetato de litio, el ácido cítrico, el alginato de sodio, la glucosa, y el agua estaban en una

relación másica ($m_{\text{segunda fuente de litio}} : m_{\text{ácido cítrico}} : m_{\text{fuente de carbono}} : m_{\text{agua}} : m_{\text{alginato de sodio}}$) de 1:15:1,5:35:3,5; y

(4) el líquido mixto en forma de gel precursor C se sometió a granulación mediante secado por pulverización en un secador por pulverización con una atmósfera inerte para obtener un polvo precursor D; y el polvo precursor D se calentó a 600°C y se incubó durante 15 h para obtener el material de cátodo de LNMCO de alto rendimiento para baterías eléctricas; en el que se introdujo una mezcla de nitrógeno e hidrógeno para formar una atmósfera protectora durante la incubación, y una relación volumétrica del nitrógeno al hidrógeno era 95:5; y durante la granulación mediante secado por pulverización, el secador por pulverización tenía una velocidad de alimentación ajustada a 2.000 ml/h, una presión de boquilla ajustada a 0,3 MPa, una temperatura de alimentación ajustada a 120°C, y una temperatura de descarga ajustada a 100°C.

Ejemplo 1 Comparativo

Se proporcionó un ejemplo comparativo del método de preparación de un material de cátodo de LNMCO de alto rendimiento para baterías eléctricas según la presente descripción, que incluye las siguientes etapas:

(1) se añadieron acetato de litio, acetato de níquel, acetato de cobalto, acetato de manganeso, y 6 g de glioxal a 3 l de ácido dodecanoico en estado fundido, y la mezcla resultante se sometió a vibración ultrasónica durante 40 min para obtener un precursor A, en el que Li, Ni, Co, y Mn en el precursor A estaban en una relación molar atómica (Li : Ni : Co : Mn) de 0,5:0,3:0,3:0,4, y los iones metálicos en el precursor A tenían una concentración molar de 3,5 mol/l;

(2) el precursor A se sometió a granulación mediante secado por pulverización en un secador por pulverización a una velocidad de alimentación de 1.500 ml/h para obtener un polvo precursor B, en el que el secador por pulverización tenía una presión de boquilla ajustada a 0,5 MPa, una temperatura de alimentación ajustada a 500°C, y una temperatura de descarga ajustada a 400°C;

(3) se mezclaron a conciencia acetato de litio y agua, se añadió el polvo precursor B, y la mezcla resultante se sometió a vibración ultrasónica durante 24 h para obtener una disolución mixta precursora C; en el que una relación molar de átomos de litio en el acetato de litio a átomos de litio en el precursor A era 1:1, y el acetato de litio y el agua estaban en una relación másica ($m_{\text{segunda fuente de litio}} : m_{\text{agua}}$) de 1,6:35; y

(4) el líquido mixto en forma de gel precursor C se sometió a granulación mediante secado por pulverización en un secador por pulverización con una atmósfera inerte para obtener un polvo precursor D; y el polvo precursor D se calentó a 650°C y se incubó durante 12 h para obtener el material de cátodo de LNMCO de alto rendimiento para baterías eléctricas; en el que se introdujo una mezcla de nitrógeno e hidrógeno para formar una atmósfera protectora durante la incubación, y una relación volumétrica del nitrógeno al hidrógeno era 95:5; y durante la granulación mediante secado por pulverización, el secador por pulverización tenía una velocidad de alimentación ajustada a 3.000 ml/h, una presión de boquilla ajustada a 0,3 MPa, una temperatura de alimentación ajustada a 100°C, y una temperatura de descarga ajustada a 800°C.

Ejemplo 2 Comparativo

Este ejemplo comparativo era diferente del Ejemplo 1 solo en que, en la etapa (3), el acetato de litio, el ácido cítrico, la glucosa, y el agua estaban en una relación másica ($m_{\text{segunda fuente de litio}} : m_{\text{ácido cítrico}} : m_{\text{fuente de carbono}} : m_{\text{agua}}$) de 1,6:12:10:35.

Ejemplo 3 Comparativo

Este ejemplo comparativo era diferente del Ejemplo 1 solo en que, en la etapa (3), el acetato de litio, el ácido cítrico, la glucosa, y el agua estaban en una relación másica ($m_{\text{segunda fuente de litio}} : m_{\text{ácido cítrico}} : m_{\text{fuente de carbono}} : m_{\text{agua}}$) de 1,6:12:0,1:35.

Ejemplo 4 Comparativo

- 5 Este ejemplo comparativo era diferente del Ejemplo 1 solo en que, en la etapa (3), la vibración ultrasónica se llevó a cabo durante 5 h.

Ejemplo 1 de efecto

- 10 Cada uno de los productos obtenidos en los Ejemplos 1 a 3 y los Ejemplos 1 a 4 Comparativos se usó como electrodo positivo, y se usó litio como electrodo negativo, para ensamblar una semicelda de iones de litio. El ensayo de descarga inicial se llevó a cabo a una tasa de 1 C y un intervalo de voltaje de 4,5 V a 1,8 V, después se llevaron a cabo 200 ciclos de carga y descarga, y los resultados del ensayo se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1

Ítem	Capacidad de descarga específica inicial (mAh/g)	Capacidad de descarga específica después de 200 ciclos de carga y descarga (mAh/g)	Retención de capacidad después de 200 ciclos de carga y descarga (%)
Ejemplo 1	149	142	95,3
Ejemplo 2	151	139	92,05
Ejemplo 3	148	133	89,86
Ejemplo 1 Comparativo	152	120	78,94
Ejemplo 2 comparativo	135	125	92,59
Ejemplo 3 comparativo	152	127	83,56
Ejemplo 4 comparativo	148	126	85,14

- 15 Se puede observar a partir de la Tabla 1 que los productos obtenidos en los Ejemplos 1 a 3 tenían mayor estabilidad de ciclo y capacidad de descarga específica que los productos obtenidos en los ejemplos comparativos; y el producto obtenido en el Ejemplo 1 todavía tenía una capacidad de descarga específica de 142 mAh/g después de 200 ciclos. Como se muestra en la FIG. 1, el producto del Ejemplo 1 se observó bajo un microscopio electrónico de barrido, y se puede ver que el producto tenía una dispersión uniforme, sin aglomeración. El método de sol-gel no se usó en el Ejemplo 1 Comparativo, y un producto que se preparó posteriormente no estaba bajo la protección de carbono amorfo, lo que hizo que el producto tuviera poca estabilidad de ciclo. Los productos obtenidos en los Ejemplos 2 y 3 Comparativos no consiguieron ni una alta capacidad de descarga específica ni una alta estabilidad de ciclo debido a una proporción de adición de fuente de carbono inadecuada. El producto obtenido en el Ejemplo 4 Comparativo también tenía una estabilidad de ciclo comprometida debido a la

dispersabilidad insuficiente de los componentes provocada por el corto tiempo de dispersión ultrasónica durante la preparación del precursor.

- 5 Los productos obtenidos en los Ejemplos 1 a 3 y los Ejemplos 1 a 4 Comparativos se sometieron a un ensayo de tasa: llevando a cabo 5 ciclos a una tasa de 1 C, llevando a cabo 10 ciclos a una tasa de 5 C, y llevando a cabo ciclos a una tasa de 1 C una vez más. Se registraron los datos del último ciclo a cada tasa, y los resultados de los ensayos se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2

Ítem	Capacidad de descarga específica a 1 C (mAh/g)	Capacidad de descarga específica a 5 C (mAh/g)	Capacidad de descarga específica a 1 C una vez más (mAh/g)	Tasa de recuperación de capacidad (%)
Ejemplo 1	150	112	148	98,67
Ejemplo 2	150	108	146	97,33
Ejemplo 3	148	105	145	97,98
Ejemplo 1 comparativo	151	86	135	89,4
Ejemplo 2 comparativo	134	98	130	97,01
Ejemplo 3 comparativo	150	85	139	92,66
Ejemplo 4 comparativo	149	102	142	95,3

- 10 Se puede observar a partir de la Tabla 2 que, debido a la modificación del revestimiento especial, los productos en los Ejemplos 1 a 3 tuvieron un rendimiento de tasa excelente, y mostraron una tasa de recuperación de capacidad de más de 97% en ensayos a diferentes densidades de corriente.

- 15 Finalmente, cabe señalar que los ejemplos anteriores se proporcionan simplemente para describir las soluciones técnicas de la presente descripción, en lugar de limitar el alcance de protección de la presente descripción. Aunque la presente descripción se describe en detalle con referencia a ejemplos preferidos, una persona experta en la técnica debe entender que se pueden llevar a cabo modificaciones o sustituciones equivalentes a las soluciones técnicas de la presente descripción sin apartarse del espíritu y alcance de las soluciones técnicas de la presente descripción.
- 20

REIVINDICACIONES

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

- 5 (1) mezclar una primera fuente de litio, una fuente de níquel, una fuente de cobalto, y una fuente de manganeso con un ácido carboxílico de cadena lineal en estado fundido, y someter la mezcla resultante a vibración ultrasónica durante 0,5 h a 1 h para obtener un precursor A;
- (2) someter el precursor A a granulación mediante secado por pulverización en un secador por pulverización para obtener un polvo precursor B;
- 10 (3) mezclar a conciencia una segunda fuente de litio, ácido cítrico, una fuente de carbono, y agua, ajustar el pH de la disolución resultante a 6,5 hasta 7,5, después calentar la disolución resultante hasta que la disolución resultante sea transparente; posteriormente, añadir el polvo precursor B a la disolución resultante, y someter la mezcla resultante a vibración ultrasónica durante 12 h a 24 h para obtener un líquido mixto en forma de gel precursor C; en el que la
- 15 segunda fuente de litio es acetato de litio; una relación molar de átomos de litio en la segunda fuente de litio a átomos de litio en la primera fuente de litio es 1:1; la fuente de carbono es al menos una del grupo que consiste en glucosa, maltosa, y trehalosa; y la segunda fuente de litio, el ácido cítrico, la fuente de carbono, y el agua están en una relación másica ($m_{\text{segunda fuente de litio}} : m_{\text{ácido cítrico}} : m_{\text{fuente de carbono}} : m_{\text{agua}}$) de (1-2):(10-15):(1-3):(30-35); y
- 20 (4) someter el líquido mixto en forma de gel precursor C a granulación mediante secado por pulverización en un secador por pulverización para obtener un polvo precursor D; y calentar el polvo precursor D a 600°C hasta 700°C e incubar durante 10 h a 15 h para obtener el material de cátodo de LNMCO de alto rendimiento para baterías eléctricas; en el que se introduce una mezcla de nitrógeno e hidrógeno para formar una atmósfera protectora durante la incubación, y
- 25 una relación volumétrica del nitrógeno al hidrógeno es (90-95):(5-10).
2. El método de preparación de un material de cátodo de LNMCO de alto rendimiento para baterías eléctricas según la reivindicación 1, en el que, en la etapa (1), Li, Ni, Co, y Mn en el precursor A están en una relación molar atómica (Li : Ni : Co : Mn) de 0,5: a : b : (1-a-b), en la que a = 0,2 a 0,4 y b = 0,2 a 0,4; el ácido carboxílico de cadena lineal tiene 10 a 13 átomos de
- 30 carbono; y los iones metálicos en el precursor A tienen una concentración molar de 3 mol/l a 4,5 mol/l.
3. El método de preparación de un material de cátodo de LNMCO de alto rendimiento para baterías eléctricas según la reivindicación 1, en el que, en la etapa (1), la primera fuente de litio comprende al menos uno del grupo que consiste en acetato de litio, citrato de litio, carbonato de litio, e hidróxido de litio; la fuente de níquel comprende al menos uno del grupo que consiste
- 35 en acetato de níquel, citrato de níquel, carbonato de níquel, y nitrato de níquel hexahidratado; la sal de cobalto comprende al menos una del grupo que consiste en acetato de cobalto, citrato de cobalto, carbonato de cobalto, y nitrato de cobalto hexahidratado; y la sal de manganeso comprende al menos una del grupo que consiste en acetato de manganeso, citrato de manganeso, y nitrato de manganeso hexahidratado.
- 40 4. El método de preparación de un material de cátodo de LNMCO de alto rendimiento para baterías eléctricas según la reivindicación 1, en el que, en la etapa (1), el precursor A comprende además un agente de ajuste de la viscosidad; el agente de ajuste de la viscosidad tiene una concentración de 2 g/l a 3 g/l; y el agente de ajuste de la viscosidad comprende al
- 45 menos uno del grupo que consiste en glioxal, glutaraldehído, benzaldehído, y cinamaldehído.
5. El método de preparación de un material de cátodo de LNMCO de alto rendimiento para baterías eléctricas según la reivindicación 1, en el que, en la etapa (2), durante la granulación mediante secado por pulverización, el secador por pulverización tiene una velocidad de

alimentación de 1.000 ml/h a 2.000 ml/h, una presión de boquilla de 0,4 MPa a 0,6 MPa, una temperatura de alimentación de 450°C a 550°C, y una temperatura de descarga de 350°C a 450°C.

5 6. El método de preparación de un material de cátodo de LNMCO de alto rendimiento para baterías eléctricas según la reivindicación 1, en el que, en la etapa (3), el calentamiento se lleva a cabo a 70°C hasta 80°C durante 1 h a 2 h.

10 7. El método de preparación de un material de cátodo de LNMCO de alto rendimiento para baterías eléctricas según la reivindicación 1, en el que, en la etapa (3), la segunda fuente de litio, el ácido cítrico, la fuente de carbono, y el agua están en una relación másica ($m_{\text{segunda fuente de litio}} : m_{\text{ácido cítrico}} : m_{\text{fuente de carbono}} : m_{\text{agua}}$) de 1,6:12:1,5:35.

8. El método de preparación de un material de cátodo de LNMCO de alto rendimiento para baterías eléctricas según la reivindicación 1, en el que, en la etapa (3), el líquido mixto en forma de gel precursor C comprende además un agente espesante; el agente espesante es alginato de sodio; y una relación másica del alginato de sodio al agua es (1-1,5):10.

15 9. El método de preparación de un material de cátodo de LNMCO de alto rendimiento para baterías eléctricas según la reivindicación 1, en el que, en la etapa (4), durante la granulación mediante secado por pulverización, el secador por pulverización tiene una velocidad de alimentación de 1.500 ml/h a 3.000 ml/h, una presión de boquilla de 0,2 MPa a 0,3 MPa, una temperatura de alimentación de 150°C a 100°C, y una temperatura de descarga de 80°C a 100°C; y la granulación mediante secado por pulverización se lleva a cabo en una atmósfera inerte.

20 10. Un material de cátodo de LNMCO preparado mediante el método de preparación de un material de cátodo de LNMCO de alto rendimiento para baterías eléctricas según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.

25

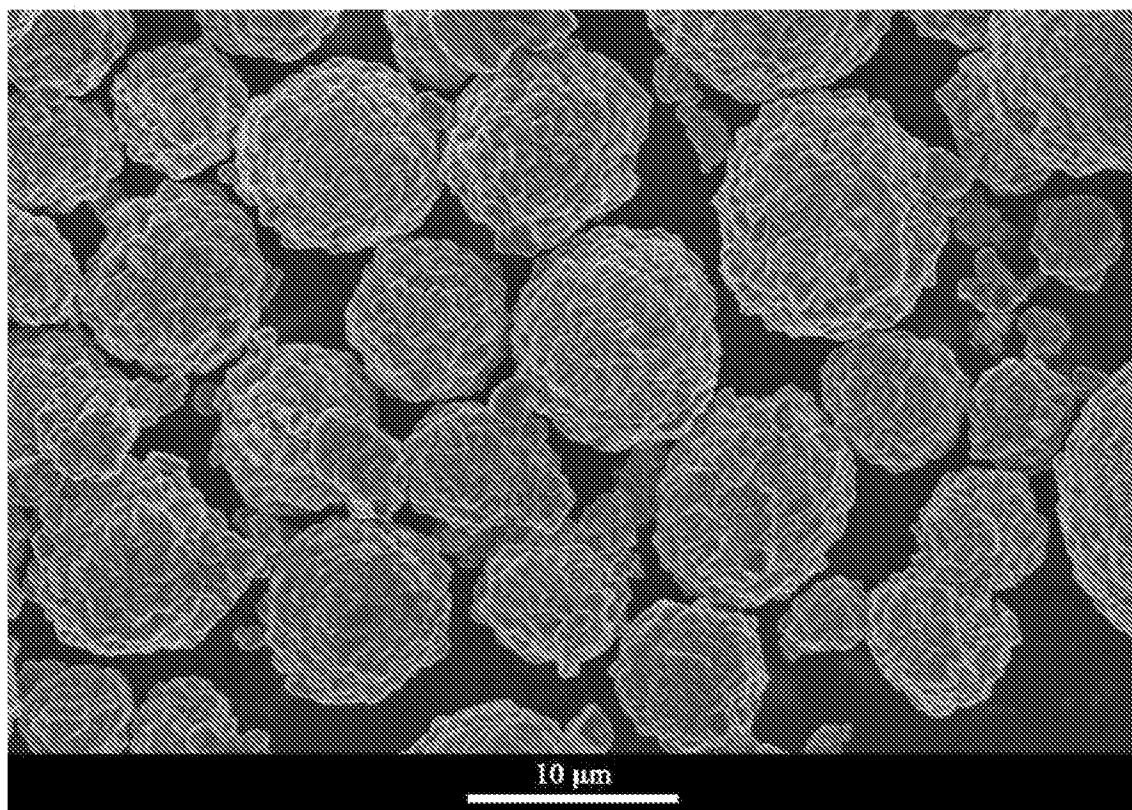


FIG. 1