

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 003 532**

21 Número de solicitud: 202390167

51 Int. Cl.:

H01M 4/36

(2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

22.09.2022

30 Prioridad:

27.07.2022 CN 202210892129

43 Fecha de publicación de la solicitud:

10.03.2025

71 Solicitantes:

**GUANGDONG BRUNP RECYCLING
TECHNOLOGY CO., LTD. (50.00%)**

**No.6, Zhixin Avenue, Leping Town, Sanshui
District**

528137 Foshan, Guangdong CN y

**HUNAN BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY CO.,
LTD. (50.00%)**

72 Inventor/es:

LI, Aixia;

YU, Haijun;

LI, Changdong y

XIE, Yinghao

74 Agente/Representante:

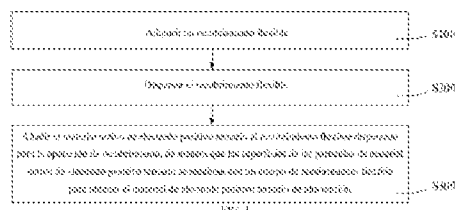
TEMIÑO CENICEROS, Ignacio

54 Título: **MATERIAL DE ELECTRODO POSITIVO TERNARIO DE ALTA TENSIÓN Y MÉTODO DE PREPARACIÓN DEL MISMO**

57 Resumen:

Material de electrodo positivo ternario de alta tensión y método de preparación del mismo.

La solicitud proporciona un material de electrodo positivo ternario de alta tensión y a un método de preparación del mismo. El material de electrodo positivo ternario de alta tensión comprende partículas de material activo de electrodo positivo ternario y un cuerpo de recubrimiento flexible, y el cuerpo de recubrimiento flexible se aplica como recubrimiento sobre superficies de las partículas de material activo de electrodo positivo ternario. El cuerpo de recubrimiento flexible comprende una mezcla de polianilina y un elastómero de poliuretano. El material de electrodo positivo ternario de alta tensión tiene un buen rendimiento de ciclos y un alto rendimiento de seguridad.



ES 3 003 532 A1

DESCRIPCIÓN

MATERIAL DE ELECTRODO POSITIVO TERNARIO DE ALTA TENSIÓN Y MÉTODO DE PREPARACIÓN DEL MISMO

CAMPO TÉCNICO

5

La presente invención se refiere al campo técnico de materiales de electrodos positivos de baterías de iones de litio y, más particularmente, a un material de electrodo positivo ternario de alta tensión y a un método de preparación del mismo.

10 ANTECEDENTES

El rendimiento de las baterías de iones de litio está estrechamente relacionado con el rendimiento de los materiales de electrodos seleccionados de las baterías de iones de litio. El cobaltato de litio, material de electrodo positivo tradicional, tiene una amplia ventana de
15 descarga y un buen carácter de ciclo, pero el alto contenido de cobalto en el cobaltato de litio de material de cátodo contaminará el medio ambiente y es difícil que el cobaltato de litio de material de electrodo positivo cumpla con los requisitos de alta capacidad, alta densidad de energía y rendimiento de seguridad. En los últimos años, los materiales de electrodos positivos ternarios han integrado las características integrales de los materiales de electrodos
20 positivos de baterías de óxido de cobalto de litio, óxido de níquel de litio y óxido de manganeso de litio, redujeron el problema de la contaminación ambiental provocada por el alto contenido de cobalto y han hecho realidad la complementariedad de las estructuras y propiedades de los tres materiales, habiéndose convertido en uno de los materiales de electrodos positivos con mayor potencial con características de alta capacidad superior a 150 mAh/g, buen
25 rendimiento de ciclos, proceso de síntesis sencillo y respetuoso con el medio ambiente.

Sin embargo, cuando el material de electrodo positivo ternario se carga y descarga a alta tensión y alta temperatura, las partículas del material de electrodo positivo ternario se rompen fácilmente debido a la gran cantidad de iones de litio intercalados e intercalados, la reacción
30 intensa y el fuerte estrés anisotrópico, para conducir a más reacciones secundarias y, por último, afectar al rendimiento de ciclos y al rendimiento de seguridad de la batería.

SUMARIO

35 El objeto de la presente invención es superar las deficiencias de la tecnología existente y proporcionar un material de electrodo positivo ternario de alta tensión y un método de

preparación del mismo con buen rendimiento de ciclos y un alto rendimiento de seguridad.

El objeto de la presente solicitud se consigue mediante las siguientes soluciones técnicas.

- 5 Un material de electrodo positivo ternario de alta tensión comprende partículas de material activo de electrodo positivo ternario y un cuerpo de recubrimiento flexible, y el cuerpo de recubrimiento flexible se aplica como recubrimiento sobre superficies de las partículas de material activo de electrodo positivo ternario;
- 10 el cuerpo de recubrimiento flexible comprende una mezcla de polianilina y un elastómero de poliuretano.

En una realización, el material activo de electrodo positivo ternario es $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c\text{O}_2$, $1/3 \leq a \leq 0,8$, $0,1 \leq b \leq 1/3$, $0,1 \leq c \leq 1/3$, $0 \leq x < 0,2$ y $a+b+c=1$.

- 15 En una realización, el material activo de electrodo positivo ternario es $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,4}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0,5}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,3}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0,6}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_2$ o $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,1}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_2$.

En una realización, la polianilina es polianilina modificada dopada con ácido fosfotúngstico.

- 20 Un método de preparación de un material de electrodo positivo ternario de alta tensión utilizado para preparar el material de electrodo positivo ternario de alta tensión de acuerdo con una cualquiera de las realizaciones anteriores, en donde el método de preparación del material de electrodo positivo ternario de alta tensión comprende las siguientes etapas de:

adquirir un recubrimiento flexible;

dispersar el recubrimiento flexible; y

- 25 añadir el material activo de electrodo positivo ternario al recubrimiento flexible dispersado para la operación de recubrimiento, de manera que las superficies de las partículas de material activo de electrodo positivo ternario se recubran con un cuerpo de recubrimiento flexible para obtener el material de electrodo positivo ternario de alta tensión.

- 30 En una realización, la adquisición del recubrimiento flexible comprende específicamente las siguientes etapas de:

adquirir anilina;

añadir elastómero de poliuretano a la anilina para operaciones de dispersión y adherencia, de manera que la anilina se adhiera al elastómero de poliuretano para obtener un líquido de recubrimiento; y

realizar una operación de polimerización por oxidación *in situ* sobre el líquido de

recubrimiento para obtener el recubrimiento flexible.

En una realización, una relación en masa de la anilina al elastómero de poliuretano es (de 0,5 a 1,25): 1.

5

En una realización, antes de la etapa de añadir el elastómero de poliuretano a la anilina para las operaciones de dispersión y adherencia, la adquisición del recubrimiento flexible comprende además específicamente la siguiente etapa de:

dispersar y mezclar la anilina y un ácido fosfotúngstico.

10

En una realización, una relación en masa de la anilina al ácido fosfotúngstico es 1: (de 5 a 10).

En una realización, se usa H_2O_2 para realizar la operación de polimerización por oxidación *in situ* en el líquido de recubrimiento.

15

En comparación con la tecnología existente, la presente solicitud tiene al menos las siguientes ventajas:

20 De acuerdo con el material de electrodo positivo ternario de alta tensión de la presente invención, el cuerpo de recubrimiento flexible es la mezcla de la polianilina y el elastómero de poliuretano y se aplica como recubrimiento sobre las superficies externas de las partículas de material activo de electrodo positivo ternario, de manera que el material de electrodo positivo ternario de alta tensión se convierte en una pluralidad de partículas de material activo de electrodo positivo ternario cuyas superficies están recubiertas con la polianilina y el elastómero de poliuretano mezclados. Debido a que el cuerpo de recubrimiento flexible que contiene la mezcla de la polianilina y el elastómero de poliuretano tiene tanto flexibilidad como conductividad, el cuerpo de recubrimiento flexible puede adaptarse a los cambios de interfaz de las partículas de material activo de electrodo positivo ternario, para mantener la estabilidad de la interfaz y la integridad dinámica de las partículas de material activo de electrodo ternario positivo durante el proceso de carga y descarga de la batería que contiene el material de electrodo ternario positivo de alta tensión (es decir, durante un proceso de desintercalación de litio). Por otra parte, el cuerpo de recubrimiento flexible puede proporcionar una interfaz de transmisión de iones de litio uniforme para la desintercalación de iones de litio, reduciendo de este modo las reacciones secundarias provocadas por la fácil rotura de las partículas de material activo de electrodo positivo ternario y abordando el problema, por último, de afectar

35

al rendimiento de ciclos y al rendimiento de seguridad de la batería, y mejorando de este modo el rendimiento de ciclos y el rendimiento de seguridad de la batería.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

5

Con el fin de ilustrar más claramente las soluciones técnicas de las realizaciones de la presente invención, se presentarán brevemente a continuación los dibujos que se requieren para describir las realizaciones. Debe entenderse que los dibujos a continuación sólo ilustran algunas realizaciones de la presente invención y no deben considerarse limitantes del
10 alcance. Los expertos habituales en la materia pueden obtener otros dibujos relacionados de acuerdo con estos dibujos sin pagar trabajo creativo.

La FIG. 1 es un diagrama de flujo de un método de preparación de un material de electrodo positivo ternario de alta tensión de acuerdo con una realización de la presente invención;

15 la FIG. 2 es un gráfico de MEB de un material de electrodo positivo ternario de alta tensión de la Realización 3 de la presente invención; y

la FIG. 3 es otro gráfico de MEB del material de electrodo positivo ternario de alta tensión de la Realización 3 de la presente invención.

20 DESCRIPCIÓN DETALLADA

Con el fin de facilitar la comprensión de la presente invención, la presente invención se describirá con más detalle a continuación con referencia a los dibujos pertinentes. Las realizaciones preferidas de la presente invención se muestran en los dibujos. Sin embargo, la
25 presente invención puede implementarse de muchas formas diferentes, y no se limita a las realizaciones descritas en el presente documento. Por el contrario, estas realizaciones se proporcionan para una comprensión más completa y exhaustiva del contenido desvelado por la presente invención.

30 Cabe señalar que cuando un elemento se llama "fijado" a otro elemento, puede estar dispuesto directamente sobre otro elemento o puede existir un elemento intermedio. Cuando un elemento se considera "conectado" a otro elemento, puede estar conectado directamente a otro elemento o puede haber un elemento intermedio al mismo tiempo. Términos tales como "vertical", "horizontal", "izquierda", "derecha" y expresiones similares utilizadas en el presente
35 documento tienen únicamente fines ilustrativos y no significan que sean las únicas formas de implementación.

A menos que se definan de otro modo, todos los términos técnicos y científicos utilizados en el presente documento tienen los mismos significados comúnmente entendidos por los expertos en la materia de la presente invención. Los términos utilizados en el presente documento en la memoria descriptiva de la presente invención tienen como finalidad describir únicamente realizaciones específicas y no tienen por objeto limitar la presente invención. La expresión "y/o", como se usa en el presente documento, incluye cualquiera y todas las combinaciones de uno o más de los elementos asociados enumerados.

La presente solicitud proporciona un material de electrodo positivo ternario de alta tensión. El material de electrodo positivo ternario de alta tensión anterior comprende partículas de material activo de electrodo positivo ternario y un cuerpo de recubrimiento flexible, y el cuerpo de recubrimiento flexible se aplica como recubrimiento sobre superficies de las partículas de material activo de electrodo positivo ternario. El cuerpo de recubrimiento flexible comprende una mezcla de polianilina y un elastómero de poliuretano.

De acuerdo con el material de electrodo positivo ternario de alta tensión, el cuerpo de recubrimiento flexible es la mezcla de la polianilina y el elastómero de poliuretano y se aplica como recubrimiento sobre las superficies externas de las partículas de material activo de electrodo positivo ternario, de manera que el material de electrodo positivo ternario de alta tensión se convierte en una pluralidad de partículas de material activo de electrodo positivo ternario cuyas superficies están recubiertas con la mezcla de la polianilina y el elastómero de poliuretano. Debido a que el cuerpo de recubrimiento flexible que contiene la mezcla de la polianilina y el elastómero de poliuretano tiene tanto flexibilidad como conductividad, el cuerpo de recubrimiento flexible puede adaptarse a los cambios de interfaz de las partículas de material activo de electrodo positivo ternario, para mantener la estabilidad de la interfaz y la integridad dinámica de las partículas de material activo de electrodo ternario positivo durante el proceso de carga y descarga de la batería que contiene el material de electrodo ternario positivo de alta tensión (es decir, durante un proceso de desintercalación de litio). Por otra parte, el cuerpo de recubrimiento flexible puede proporcionar una interfaz de transmisión de iones de litio uniforme para la desintercalación de iones de litio, reduciendo de este modo las reacciones secundarias provocadas por la fácil rotura de las partículas de material activo de electrodo positivo ternario y abordando el problema, por último, de afectar al rendimiento de ciclos y al rendimiento de seguridad de la batería, y mejorando de este modo el rendimiento de ciclos y el rendimiento de seguridad de la batería.

En una realización, una relación en masa del cuerpo de recubrimiento flexible con respecto a

las partículas de material activo de electrodo positivo ternario es (de 2 a 8): 100, lo que garantiza de este modo el recubrimiento suficiente de las partículas de material activo de electrodo positivo ternario y además logra la mejora del rendimiento de ciclos y del rendimiento de seguridad.

5

En una realización, el cuerpo de recubrimiento flexible comprende una pluralidad de monómeros de recubrimiento flexible, cada monómero de recubrimiento flexible comprende partículas de elastómero de poliuretano y una película de polianilina, la película de polianilina se aplica como recubrimiento sobre superficies de las partículas de elastómero de poliuretano, y las partículas de elastómero de poliuretano de la pluralidad de monómeros de recubrimiento flexibles se apilan y aplican como recubrimiento uniformemente sobre las superficies de las partículas de material activo de electrodo positivo ternario, garantizando de este modo la flexibilidad y la conductividad del cuerpo de recubrimiento flexible y mejorando adicionalmente el rendimiento de ciclos y el rendimiento de seguridad de la batería.

15

En una realización, el cuerpo de recubrimiento flexible comprende una pluralidad de monómeros de recubrimiento flexible, cada monómero de recubrimiento flexible comprende partículas de elastómero de poliuretano y una película de polianilina modificada dopada con ácido fosfotúngstico, la película de polianilina modificada dopada con ácido fosfotúngstico se aplica como recubrimiento sobre superficies de las partículas de elastómero de poliuretano, y las partículas de elastómero de poliuretano de la pluralidad de monómeros de recubrimiento flexibles se apilan y aplican como recubrimiento uniformemente sobre las superficies de las partículas de material activo de electrodo positivo ternario.

20

En una realización, la polianilina es polianilina modificada dopada con ácido fosfotúngstico. Puede entenderse que el ácido fosfotúngstico es un complejo polinuclear, que no solo tiene las características de complejo y óxido metálico, sino que también tiene unas características redox únicas y una acidez fuerte, puede proporcionar protones y polianilina para formar un polímero dopado, es decir, la polianilina modificada dopada con ácido fosfotúngstico, y el ácido fosfotúngstico incluido en una matriz de polianilina aún mantiene las características estructurales de la misma. La polianilina puede polimerizarse sobre la superficie del elastómero de poliuretano mediante polimerización por oxidación *in situ*. En este proceso, se realiza el dopaje de la polianilina por el ácido fosfotúngstico, que no sólo mantiene la estructura de la polianilina, sino que también mantiene la estructura del ácido fosfotúngstico, y la conductividad de la polianilina dopada con el ácido fosfotúngstico mejora obviamente. Al mismo tiempo, la acidez y la alcalinidad del ácido fosfotúngstico se ajustan eficazmente debido

30

35

a la protonación, que reduce la actividad catalítica ácido-base del ácido fosfotúngstico y reduce las influencias del ácido fosfotúngstico sobre las propiedades mecánicas del material de electrodo positivo ternario de alta tensión.

5 La presente solicitud proporciona además un método de preparación de un material de electrodo positivo ternario de alta tensión. Con el fin de comprender mejor el método de preparación del material de electrodo positivo ternario de alta tensión de la presente solicitud, el método de preparación del material de electrodo positivo ternario de alta tensión de la presente solicitud se describirá con más detalle a continuación.

10

Una realización del método de preparación del material de electrodo positivo ternario de alta tensión comprende algunas o todas las siguientes etapas.

En S100, se adquiere un recubrimiento flexible. Puede entenderse que el recubrimiento flexible tiene buena flexibilidad y conductividad, y adquirir el recubrimiento flexible para recubrir el material activo de electrodo positivo ternario permite que el recubrimiento flexible se adapte a los cambios de interfaz de las partículas de material activo de electrodo positivo ternario, para mantener la estabilidad de la interfaz y la integridad dinámica de las partículas de material activo de electrodo ternario positivo durante un proceso de desintercalación de litio de una batería que contiene el material de electrodo ternario positivo de alta tensión. Por otra parte, el cuerpo de recubrimiento flexible puede proporcionar una interfaz de transmisión de iones de litio uniforme para la desintercalación de iones de litio, reduciendo de este modo las reacciones secundarias provocadas por la fácil rotura de las partículas de material activo de electrodo positivo ternario y abordando el problema, por último, de afectar al rendimiento de ciclos y al rendimiento de seguridad de la batería, y mejorando de este modo el rendimiento de ciclos y el rendimiento de seguridad de la batería.

En S200, el recubrimiento flexible se dispersa. Puede entenderse que después de dispersar el recubrimiento flexible en primer lugar es beneficioso que el material activo de electrodo positivo ternario se mezcle uniformemente en el cuerpo de recubrimiento flexible, garantizando de este modo un efecto de recubrimiento adicional del material activo de electrodo positivo ternario.

En S300, el material activo de electrodo positivo ternario se añade al recubrimiento flexible dispersado para la operación de recubrimiento, de manera que las superficies de las partículas de material activo de electrodo positivo ternario se recubran con un cuerpo de recubrimiento

flexible para obtener el material de electrodo positivo ternario de alta tensión. Puede entenderse que aplicar como recubrimiento el recubrimiento flexible sobre la superficie del material activo de electrodo positivo ternario es formar el cuerpo de recubrimiento flexible sobre la superficie del material activo de electrodo positivo ternario. Después de dispersar el recubrimiento flexible, el material activo de electrodo positivo ternario se añade para el recubrimiento, lo que mejora de este modo la uniformidad de mezcla del material activo de electrodo positivo ternario y el recubrimiento flexible, y mejora adicionalmente el efecto de recubrimiento del material activo de electrodo positivo ternario, es decir, mejora de este modo la velocidad de recubrimiento del material activo de electrodo ternario positivo y mejora la uniformidad de tamaño de partícula del material del electrodo ternario positivo de alta tensión.

De acuerdo con el método de preparación del material de electrodo positivo ternario de alta tensión, se adquiere el cuerpo de recubrimiento flexible y se añade además el material activo de electrodo positivo ternario para el recubrimiento después del recubrimiento flexible, de manera que el cuerpo de recubrimiento flexible se forme sobre la superficie del material activo de electrodo positivo ternario, lo que mejora de este modo la uniformidad de mezcla del material activo de electrodo positivo ternario y el recubrimiento flexible, para mejorar de este modo la velocidad de recubrimiento del material activo de electrodo ternario positivo y mejorar la uniformidad de tamaño de partícula del material del electrodo ternario positivo de alta tensión. Asimismo, debido a que el cuerpo de recubrimiento flexible tiene mejor flexibilidad y conductividad, el cuerpo de recubrimiento flexible puede adaptarse a los cambios de interfaz de las partículas de material activo de electrodo positivo ternario, para mantener la estabilidad de la interfaz y la integridad dinámica de las partículas de material activo de electrodo ternario positivo durante el proceso de desintercalación de litio de la batería que contiene el material de electrodo ternario positivo de alta tensión. Por otra parte, el cuerpo de recubrimiento flexible puede proporcionar una interfaz de transmisión de iones de litio uniforme para la desintercalación de iones de litio, reduciendo por lo tanto las reacciones secundarias provocadas por la fácil rotura de las partículas de material activo de electrodo positivo ternario y abordando el problema, por último, de afectar al rendimiento de ciclos y al rendimiento de seguridad de la batería, y mejorando de este modo el rendimiento de ciclos y el rendimiento de seguridad de la batería.

En una realización, el material activo de electrodo positivo ternario es $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c\text{O}_2$, $1/3 \leq a \leq 0,8$, $0,1 \leq b \leq 1/3$, $0,1 \leq c \leq 1/3$, $0 \leq x < 0,2$ y $a+b+c=1$, que se adapta bien al recubrimiento flexible, siendo beneficioso por lo tanto para mejorar una capacidad específica, el rendimiento de ciclos y el rendimiento de seguridad del material de electrodo positivo ternario de alta

tensión.

En una realización, el material activo de electrodo positivo ternario es $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,4}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0,5}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,3}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0,6}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_2$ o $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,1}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_2$, que se adapta bien al recubrimiento flexible, siendo beneficioso por lo tanto para mejorar una capacidad específica, el rendimiento de ciclos y el rendimiento de seguridad del material de electrodo positivo ternario de alta tensión.

En una realización, la adquisición del recubrimiento flexible comprende específicamente las siguientes etapas de:

adquirir anilina;

añadir elastómero de poliuretano a la anilina para operaciones de dispersión y adherencia, de manera que la anilina se adhiera al elastómero de poliuretano para obtener un líquido de recubrimiento; y

realizar una operación de polimerización por oxidación *in situ* sobre el líquido de recubrimiento para obtener el recubrimiento flexible.

Puede entenderse que debido a que la polianilina es difícil de fundir, la combinación mecánica, tal como mezclar y fundir la polianilina y el elastómero de poliuretano, requiere aumentar una cantidad de la polianilina utilizada, y aun así, es difícil mezclar completa y uniformemente la polianilina y el elastómero de poliuretano, lo que afecta al rendimiento de la capa de recubrimiento del material activo de electrodo positivo ternario. Por lo tanto, en una realización, se adquiere la anilina y en primer lugar se adhiere al elastómero de poliuretano, y después se realiza la operación de polimerización por oxidación *in situ*, de manera que la anilina experimente una polimerización oxidativa para formar una película de polianilina sobre el elastómero de poliuretano, lo que garantiza de este modo la uniformidad de mezcla del elastómero de poliuretano y la polianilina, y garantiza de este modo que el recubrimiento flexible tenga mejor flexibilidad y conductividad, mejorando de este modo el rendimiento de ciclos y el rendimiento de seguridad de la batería.

En una realización, una relación en masa de la anilina al elastómero de poliuretano es (de 0,5 a 1,25): 1, lo que garantiza mejor el recubrimiento suficiente del elastómero de poliuretano, mejora eficazmente la conductividad del elastómero de poliuretano en las condiciones de garantizar la flexibilidad del elastómero de poliuretano, y garantiza además la flexibilidad y conductividad del recubrimiento flexible.

En una realización, antes de la etapa de añadir el elastómero de poliuretano a la anilina para la operación de dispersión y adherencia, y después de la etapa de adquirir la anilina, la adquisición del recubrimiento flexible comprende además específicamente la siguiente etapa de: dispersar y mezclar la anilina y un ácido fosfotúngstico, lo que garantiza que la anilina pueda combinarse eficazmente con protones y experimentar una operación de polimerización por oxidación *in situ* para formar la película de polianilina sobre la superficie del elastómero de poliuretano cuando se realiza la operación de polimerización por oxidación *in situ* sobre el líquido de recubrimiento, y por otra parte, garantiza mejor el dopaje eficaz y la inclusión del ácido fosfotúngstico en la película de polianilina, y garantiza efectivamente las características estructurales del ácido fosfotúngstico al mismo tiempo, garantizando de este modo la flexibilidad y conductividad del recubrimiento flexible obtenido a través de la operación de polimerización por oxidación *in situ*.

En una realización, una relación en masa de la anilina al ácido fosfotúngstico es 1: (de 5 a 10), que garantiza mejor la realización eficaz de la polimerización por oxidación *in situ*, es decir, garantiza mejor el poliuretano modificado dopado con el ácido fosfotúngstico y mejora aún más la conductividad del elastómero de poliuretano.

En una realización, se usa H_2O_2 para realizar la operación de polimerización por oxidación *in situ* en el líquido de recubrimiento, que realiza preferentemente la polimerización y oxidación de la anilina.

En una realización, la etapa de usar H_2O_2 para realizar la operación de polimerización por oxidación *in situ* sobre el líquido de recubrimiento comprende específicamente la etapa de añadir gota a gota H_2O_2 al líquido de recubrimiento y reaccionar a temperatura ambiente durante 20 horas a 25 horas.

En una realización, se usa un dispersante para realizar un tratamiento de dispersión de partículas sobre el líquido de recubrimiento.

En una realización, la etapa de realizar un tratamiento de dispersión de partículas sobre el líquido de recubrimiento comprende: con una velocidad de rotación de 100 RPM, añadir el dispersante al líquido de recubrimiento y agitar durante 30-50 minutos, que realiza preferentemente la dispersión suficiente y uniforme del líquido de recubrimiento.

En una realización, el agente dispersante es un ácido dodecilbencenosulfónico, que tiene un

mejor efecto dispersante sobre el líquido de recubrimiento, para lograr mejor la uniformidad de dispersión del líquido de recubrimiento.

5 En una realización, antes de adquirir el recubrimiento flexible y después de la etapa de realizar la operación de polimerización por oxidación *in situ* sobre el líquido de recubrimiento, el método de preparación del material de electrodo positivo ternario de alta tensión comprende además la siguiente etapa de: secar el líquido de recubrimiento después de la operación de polimerización por oxidación *in situ* para reducir el agua o disolvente residual del material de electrodo positivo ternario de alta tensión, para garantizar preferentemente el rendimiento electroquímico del material de electrodo positivo ternario de alta tensión.

10 En una realización, la etapa de secar el líquido de recubrimiento comprende específicamente: secar el líquido de recubrimiento después de la operación de polimerización por oxidación *in situ* a 55 °C y 60 °C durante 20 a 25 horas, lo que reduce mejor el agua o disolvente residual del material de electrodo positivo ternario de alta tensión, para garantizar preferentemente el rendimiento electroquímico del material de electrodo positivo ternario de alta tensión.

15 En comparación con la tecnología existente, la presente solicitud tiene al menos las siguientes ventajas:

20 De acuerdo con el material de electrodo positivo ternario de alta tensión de la presente invención, el cuerpo de recubrimiento flexible es la mezcla de la polianilina y el elastómero de poliuretano y se aplica como recubrimiento sobre las superficies externas de las partículas de material activo de electrodo positivo ternario, de manera que el material de electrodo positivo ternario de alta tensión se convierte en una pluralidad de partículas de material activo de electrodo positivo ternario cuyas superficies están recubiertas con la mezcla de la polianilina y el elastómero de poliuretano. Debido a que el cuerpo de recubrimiento flexible que contiene la mezcla de la polianilina y el elastómero de poliuretano tiene tanto flexibilidad como conductividad, el cuerpo de recubrimiento flexible puede adaptarse a los cambios de interfaz de las partículas de material activo de electrodo positivo ternario, para mantener la estabilidad de la interfaz y la integridad dinámica de las partículas de material activo de electrodo ternario positivo durante el proceso de carga y descarga de la batería que contiene el material de electrodo ternario positivo de alta tensión (es decir, durante un proceso de desintercalación de litio). Por otra parte, el cuerpo de recubrimiento flexible puede proporcionar una interfaz de transmisión de iones de litio uniforme para la desintercalación de iones de litio, reduciendo de este modo las reacciones secundarias provocadas por la fácil rotura de las partículas de

material activo de electrodo positivo ternario y abordando el problema, por último, de afectar al rendimiento de ciclos y al rendimiento de seguridad de la batería, y mejorando de este modo el rendimiento de ciclos y el rendimiento de seguridad de la batería.

- 5 Algunas realizaciones se enumeran a continuación, pero cabe señalar que las siguientes realizaciones no son exhaustivas de todos los casos posibles, y los materiales utilizados en las siguientes realizaciones pueden obtenerse de fuentes comerciales a menos que se especifique otra cosa.

Realización 1

10

Un material activo de electrodo positivo ternario fue $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$.

- Preparación de un recubrimiento flexible: agitar y dispersar uniformemente 0,1 kg de monómero de anilina en 100 l de agua desionizada, añadir después 0,1 kg de polvo de elastómero de poliamida, agitar durante 15 minutos a 100 RPM para permitir que el monómero de anilina se absorba completamente sobre la superficie del polvo de elastómero de poliuretano, después dejar caer lentamente 0,4 l de oxidante (solución en H_2O_2 con una concentración del 3 %), realizar una reacción de polimerización por oxidación *in situ* sobre el monómero de anilina en el elastómero de poliamida a temperatura ambiente, filtrar una vez finalizada la reacción (25 horas), lavar con agua desionizada y realizar el secado al vacío a 60 °C durante 24 horas para obtener el recubrimiento flexible.

- Preparación de un material de electrodo positivo ternario de alta tensión: poner 0,1 kg del recubrimiento flexible en NMP y agitar para obtener una dispersión; y añadir 5 kg del material activo de electrodo positivo ternario a la dispersión, agitar y evaporar el disolvente para obtener el material del electrodo positivo.

Realización 2

- Un material activo de electrodo positivo ternario fue $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,1}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_2$.

30

- Preparación de un recubrimiento flexible: disolver 1 kg de ácido fosfotúngstico en 100 l de agua desionizada, añadir 0,125 kg de monómero de anilina para agitar y dispersar uniformemente, añadir después 0,125 kg de polvo de elastómero de poliamida, agitar durante 20 minutos a 100 RPM para permitir que el monómero de anilina se absorba completamente sobre la superficie del polvo de elastómero de poliuretano, después dejar caer lentamente 0,4 l de oxidante (solución en H_2O_2 con una concentración del 3 %), realizar una reacción de

polimerización por oxidación *in situ* sobre el monómero de anilina en el elastómero de poliamida a temperatura ambiente, filtrar una vez finalizada la reacción (aproximadamente 23 horas), lavar con agua desionizada y realizar un secado al vacío a 55 °C durante 25 horas para obtener el recubrimiento flexible.

5

Preparación de un material de electrodo positivo ternario de alta tensión: poner 0,1 kg del recubrimiento flexible en NMP y agitar para obtener una dispersión; y añadir 3 kg del material activo de electrodo positivo ternario a la dispersión, agitar y evaporar el disolvente para obtener el material del electrodo positivo.

10

Realización 3

Un material activo de electrodo positivo ternario fue $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,1}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_2$.

15 Preparación de un recubrimiento flexible: disolver 1 kg de ácido fosfotúngstico en 100 l de agua desionizada, añadir 0,2 kg de monómero de anilina para agitar y dispersar uniformemente, añadir después 0,4 kg de polvo de elastómero de poliamida, agitar durante 20 minutos a 100 RPM para permitir que el monómero de anilina se absorba completamente sobre la superficie del polvo de elastómero de poliuretano, después dejar caer lentamente
20 0,6 l de oxidante (solución en H_2O_2 con una concentración del 3 %), realizar una reacción de polimerización por oxidación *in situ* sobre el monómero de anilina en el elastómero de poliamida a temperatura ambiente, filtrar una vez finalizada la reacción (25 horas), lavar con agua desionizada y realizar el secado al vacío a 60 °C durante 24 horas para obtener el recubrimiento flexible.

25

Preparación de un material de electrodo positivo ternario de alta tensión: poner 0,1 kg del recubrimiento flexible en NMP y agitar para obtener una dispersión; y añadir 2 kg del material activo de electrodo positivo ternario a la dispersión, agitar y evaporar el disolvente para obtener el material del electrodo positivo.

30

Realización 4

Un material activo de electrodo positivo ternario fue $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$.

35 Preparación de un recubrimiento flexible: disolver 1 kg de ácido fosfotúngstico en 100 l de agua desionizada, añadir 0,1 kg de monómero de anilina para agitar y dispersar

uniformemente, añadir después 0,08 kg de polvo de elastómero de poliamida, agitar durante 15 minutos a 100 RPM para permitir que el monómero de anilina se absorba completamente sobre la superficie del polvo de elastómero de poliuretano, después dejar caer lentamente 0,4 l de oxidante (solución en H_2O_2 con una concentración del 3 %), realizar una reacción de

5 polimerización por oxidación *in situ* sobre el monómero de anilina en el elastómero de poliamida a temperatura ambiente, filtrar una vez finalizada la reacción (20 horas), lavar con agua desionizada y realizar el secado al vacío a 60 °C durante 20 horas para obtener el recubrimiento flexible.

10 Preparación de un material de electrodo positivo ternario de alta tensión: poner 0,1 kg del recubrimiento flexible en NMP y agitar para obtener una dispersión; y añadir 1,25 kg del material activo de electrodo positivo ternario a la dispersión, agitar y evaporar el disolvente para obtener el material del electrodo positivo.

15 Ejemplo comparativo 1

Un material activo de electrodo positivo ternario fue $LiNi_{0,8}Co_{0,1}Mn_{0,1}O_2$.

Un recubrimiento fue polianilina.

Un método de preparación de un material de electrodo positivo ternario de alta tensión fue:

20 poner 0,1 kg de polianilina en NMP y agitar para obtener una dispersión; y añadir 2 kg del material activo de electrodo positivo ternario a la dispersión, agitar y evaporar el disolvente para obtener el material del electrodo positivo.

Ejemplo comparativo 2

25

Un material activo de electrodo positivo ternario fue $LiNi_{0,8}Co_{0,1}Mn_{0,1}O_2$.

Un recubrimiento fue elastómero de poliuretano.

Un método de preparación de un material de electrodo positivo ternario de alta tensión fue:

30 poner 0,1 kg de elastómero de poliuretano en NMP y agitar para obtener una dispersión; y añadir 2 kg del material activo de electrodo positivo ternario a la dispersión, agitar y evaporar el disolvente para obtener el material del electrodo positivo.

Ejemplo comparativo 3

35 Un material activo de electrodo positivo ternario fue $LiNi_{0,8}Co_{0,1}Mn_{0,1}O_2$.

Un recubrimiento fue una mezcla de polianilina y elastómero de poliuretano, y la relación en

masa de la polianilina al elastómero de poliuretano fue de 1:2.

Un método de preparación del recubrimiento fue: combinar, fundir y granular polvo de elastómero de poliamida y polianilina.

Un método de preparación de un material de electrodo positivo ternario de alta tensión fue:

- 5 poner 0,1 kg de elastómero de poliuretano en NMP y agitar para obtener una dispersión; y añadir 2 kg del material activo de electrodo positivo ternario a la dispersión, agitar y evaporar el disolvente para obtener el material del electrodo positivo.

Ejemplo comparativo 4

10

Un material activo de electrodo positivo ternario fue $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,1}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_2$.

Un recubrimiento fue una mezcla de polianilina modificada dopada con ácido fosfotúngstico y un elastómero de poliuretano (una proporción del ácido fosfotúngstico en la polianilina modificada dopada con ácido fosfotúngstico con respecto a un monómero de anilina fue la misma que en la Realización 3), y una proporción de mezcla de la polianilina modificada dopada con ácido fosfotúngstico con respecto al elastómero de poliuretano se calculó mediante una relación en masa del monómero de anilina al poliuretano = 1:2.

15

Un método de preparación del recubrimiento fue: combinar, fundir y granular polvo de elastómero de poliamida y la polianilina modificada dopada con ácido fosfotúngstico.

20

Un método de preparación de un material de electrodo positivo ternario de alta tensión fue: poner 0,1 kg del recubrimiento en NMP y agitar para obtener una dispersión; y añadir 2 kg del material activo de electrodo positivo ternario a la dispersión, agitar y evaporar el disolvente para obtener el material del electrodo positivo.

25

Los materiales de electrodos positivos obtenidos en las Realizaciones 1 a 4 y los Ejemplos comparativos 1 a 4 se prepararon en baterías de botón y se sometieron a ensayo los rendimientos electroquímicos de las baterías de iones de litio. Las etapas de preparación de la batería de botón fueron las siguientes: tomar N-metilpirrolidona como disolvente y mezclar uniformemente el material activo de electrodo positivo con negro de acetileno y PVDF en una relación en masa de 8:1:1, aplicar como recubrimiento la mezcla sobre un papel de aluminio, realizar un secado con aire forzado a 80 °C durante 8 horas y realizar un secado al vacío a 120 °C durante 12 horas. La batería se montó en una caja de guantes protegida con argón y con una placa metálica de litio como electrodo negativo, una membrana de polipropileno como separador y 1MLiPF6-EC/DMC (1:1, v/v) como electrolito.

30

35

Se sometió a ensayo la capacidad de descarga de la batería de botón a 0,1 C y un voltaje de

corte de 4,45 V, y su tasa de retención de capacidad a 0,1 C después de 50 ciclos de carga y descarga a un voltaje de corte de 4,45 V y un entorno de 25 °C, y los resultados se muestran en la Tabla 1.

5 Tabla 1: Rendimientos electroquímicos de pilas de botón preparadas mediante los materiales de electrodos positivos obtenidos en las Realizaciones 1 a 4 y los Ejemplos comparativos 1 a 4

Pila de botón	Rendimiento electroquímico	Capacidad de descarga a 0,1 C mAh/g	Tasa de retención de ciclos a 0,1 C
Realización 1		197,5	86,9 %
Realización 2		225,7	95,2 %
Realización 3		212,4	91,7 %
Realización 4		209,1	92,6 %
Ejemplo comparativo 1		158,3	75,7 %
Ejemplo comparativo 2		165,0	83,0 %
Ejemplo comparativo 3		131,2	78,1 %
Ejemplo comparativo 4		136,4	79,1 %

10 Puede observarse a partir de la Tabla 1 que la batería de botón de la Realización 1 tiene mayor capacidad de descarga, capacidad de descarga específica después del ciclo y tasa de retención de ciclos en comparación con las pilas de botón de los Ejemplos comparativos 1 a 2, lo que indica que recubrir el material activo de electrodo positivo ternario con la mezcla de la polianilina y el elastómero de poliuretano permite que el material de electrodo positivo ternario de alta tensión tenga una mejor capacidad de descarga y la tasa de retención de 15 ciclos; las pilas de botón de las Realizaciones 2 a 4 tienen mayor capacidad de descarga y tasa de retención de ciclos en comparación con las pilas de botón de los Ejemplos comparativos 3 a 4, como se muestra en la FIG. 2 y la FIG. 3, lo que indica que la uniformidad de la polianilina modificada dopada con elastómero de poliuretano de ácido fosfotúngstico y el elastómero de poliuretano sobre la superficie del material activo de electrodo positivo 20 ternario obtenido a través de la polimerización por oxidación *in situ* en el método de preparación del material de electrodo positivo ternario de alta tensión de acuerdo con la presente solicitud es mejor, y la uniformidad de recubrimiento del material activo de electrodo positivo ternario es mejor, y el material activo de electrodo positivo ternario obtenido a través

del método de preparación del material de electrodo positivo ternario de alta tensión de acuerdo con la presente solicitud tiene mejor capacidad de descarga y tasa de retención de ciclos.

- 5 Las realizaciones anteriores simplemente expresan varias realizaciones de la presente invención, y las descripciones de las mismas son más específicas y detalladas, pero no pueden entenderse como una limitación del alcance de la presente invención. Cabe señalar que los expertos habituales en la materia pueden realizar una pluralidad de decoraciones y mejoras sin apartarse del concepto de la presente invención, y todas estas decoraciones y
- 10 mejoras estarán dentro del alcance de protección de la presente invención. Por lo tanto, el alcance de protección de la patente de la invención debe estar sujeto a las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Un material de electrodo positivo ternario de alta tensión, que comprende partículas de material activo de electrodo positivo ternario y un cuerpo de recubrimiento flexible, aplicándose el cuerpo de recubrimiento flexible como recubrimiento sobre superficies de las partículas de material activo de electrodo positivo ternario;

5 en donde, el cuerpo de recubrimiento flexible comprende una mezcla de polianilina y un elastómero de poliuretano.
- 10 2. El material de electrodo positivo ternario de alta tensión de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el material activo de electrodo positivo ternario es $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c\text{O}_2$, $1/3 \leq a \leq 0,8$, $0,1 \leq b \leq 1/3$, $0,1 \leq c \leq 1/3$, $0 \leq x < 0,2$ y $a+b+c=1$.
- 15 3. El material de electrodo positivo ternario de alta tensión de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el material activo de electrodo positivo ternario es $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,4}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0,5}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,3}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0,6}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_2$ o $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,1}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_2$.
- 20 4. El material de electrodo positivo ternario de alta tensión de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la polianilina es polianilina modificada dopada con ácido fosfotúngstico.
- 25 5. Un método de preparación de un material de electrodo positivo ternario de alta tensión, utilizado para preparar el material de electrodo positivo ternario de alta tensión de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el método de preparación del material de electrodo positivo ternario de alta tensión comprende las siguientes etapas de:

adquirir un recubrimiento flexible;

dispersar el recubrimiento flexible; y

añadir el material activo de electrodo positivo ternario al recubrimiento flexible

30 dispersado para la operación de recubrimiento, de manera que las superficies de las partículas de material activo de electrodo positivo ternario se recubran con un cuerpo de recubrimiento flexible para obtener el material de electrodo positivo ternario de alta tensión.
- 35 6. El método de preparación del material de electrodo positivo ternario de alta tensión de acuerdo con la reivindicación 5, en donde adquirir el recubrimiento flexible comprende específicamente las siguientes etapas de:

adquirir anilina;

añadir elastómero de poliuretano a la anilina para operaciones de dispersión y adherencia, de manera que la anilina se adhiera al elastómero de poliuretano para obtener un líquido de recubrimiento; y

5 realizar una operación de polimerización por oxidación *in situ* sobre el líquido de recubrimiento para obtener el recubrimiento flexible.

7. El método de preparación del material de electrodo positivo ternario de alta tensión de acuerdo con la reivindicación 6, en donde una relación en masa de la anilina al elastómero de poliuretano es (de 0,5 a 1,25): 1.

8. El método de preparación del material de electrodo positivo ternario de alta tensión de acuerdo con la reivindicación 6, en donde antes de la etapa de añadir el elastómero de poliuretano a la anilina para las operaciones de dispersión y adherencia, adquirir el recubrimiento flexible comprende además específicamente la siguiente etapa de:

dispersar y mezclar la anilina y un ácido fosfotúngstico.

9. El método de preparación del material de electrodo positivo ternario de alta tensión de acuerdo con la reivindicación 8, en donde una relación en masa de la anilina al ácido fosfotúngstico es 1: (de 5 a 10).

10. El método de preparación del material de electrodo positivo ternario de alta tensión de acuerdo con la reivindicación 8, en donde se usa H_2O_2 para realizar la operación de polimerización por oxidación *in situ* en el líquido de recubrimiento.

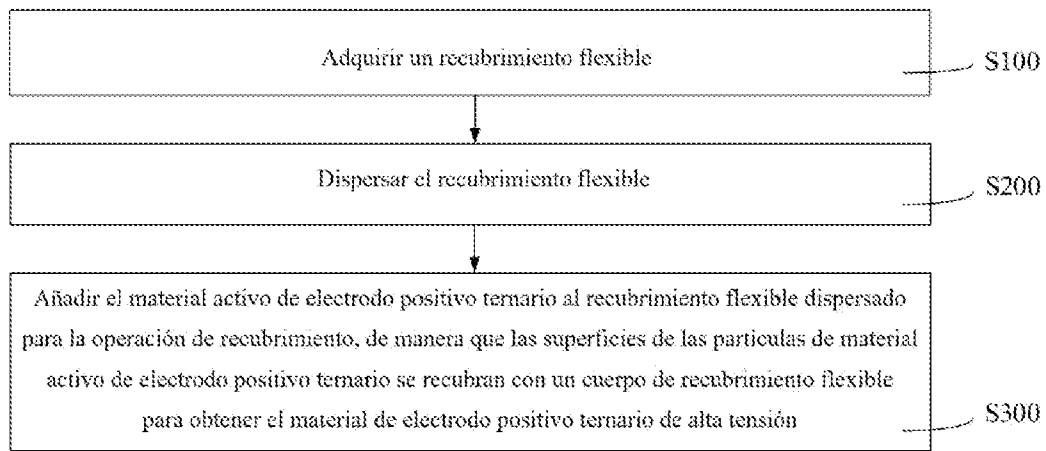


FIG. 1

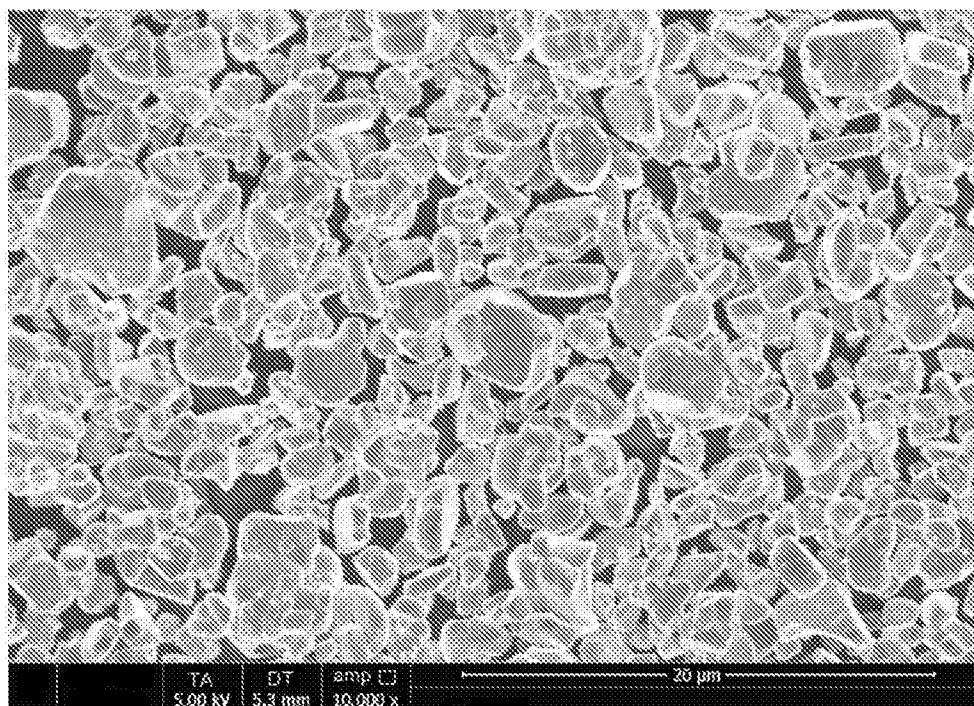


FIG. 2

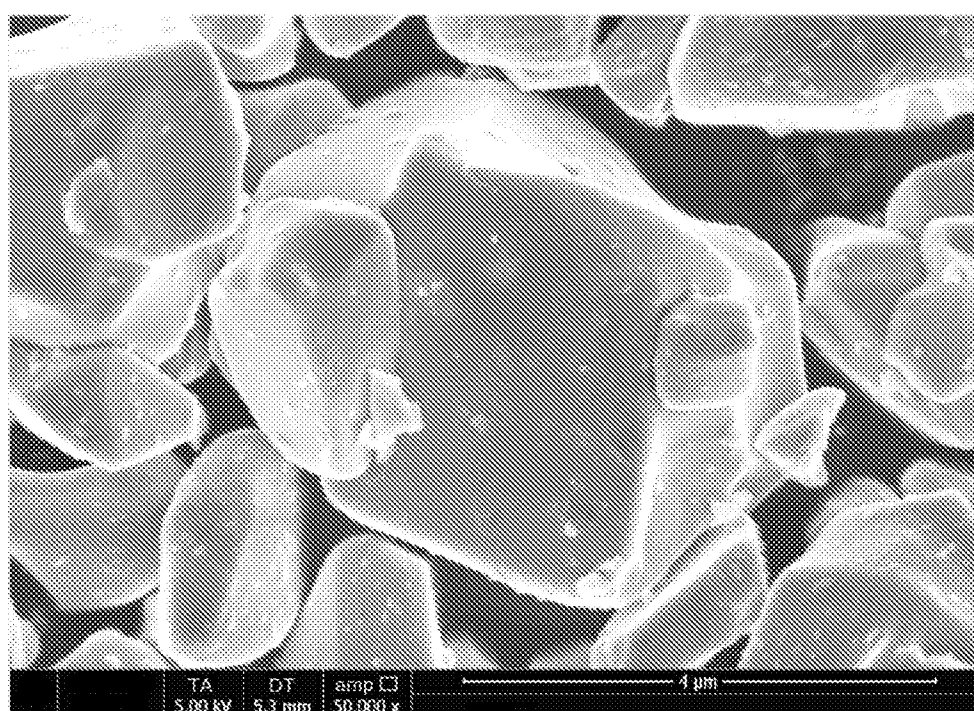


FIG. 3



- ②¹ N.º solicitud: 202390167
②² Fecha de presentación de la solicitud: 22.09.2022
③² Fecha de prioridad: **27-07-2022**

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤¹ Int. cl.: **H01M4/36** (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤ ⁶ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
Y	CN 108711613 A (UNIV CENTRAL SOUTH) 26/10/2018, todo el documento.	1-5
Y	CN 112864369 A (HEFEI GUOXUAN HIGH TECH POWER ENERGY CO LTD) 28/05/2021, todo el documento.	1-5
Y	CN 105237763 A (CHONGQING GOLUTE NEW MATERIAL TECHNOLOGY CO LTD) 13/01/2016, todo el documento.	4
A	CN 105576285 A (UNIV ANHUI) 11/05/2016, todo el documento.	1-10
A	CN 112701419 A (ZHUHAI GUANYU POWER BATTERY CO LTD) 23/04/2021, todo el documento.	1-10

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones

☐ para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
18.02.2025

Examinador
J. Botella Maldonado

Página
1/2

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

H01M

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, NPL, XPESP, XPAIP, XPI3E, INSPEC.