

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 987 206**

51 Int. Cl.:

H01M 4/36 (2006.01)
H01M 4/04 (2006.01)
H01M 4/1391 (2010.01)
H01M 4/485 (2010.01)
H01M 4/505 (2010.01)
H01M 4/525 (2010.01)
H01M 10/052 (2010.01)
H01M 10/0525 (2010.01)
H01M 4/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.08.2021 PCT/CN2021/111682**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **16.02.2023 WO23015429**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.08.2021 E 21928366 (0)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.05.2024 EP 4160737**

54 Título: **Material compuesto de óxido metálico y método de preparación del mismo, placa de electrodo positivo, batería secundaria, módulo de batería, paquete de baterías y dispositivo eléctrico**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
14.11.2024

73 Titular/es:
**CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY
(HONG KONG) LIMITED (100.0%)
Level 19, China Building, 29 Queen's Road
Central
Central, Central And Western District, HK**

72 Inventor/es:
**WANG, BANGRUN;
ZHANG, ZHENGUO;
SHEN, CHONGHENG y
LIU, NA**

74 Agente/Representante:
LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 987 206 T3

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

DESCRIPCIÓN

Material compuesto de óxido metálico y método de preparación del mismo, placa de electrodo positivo, batería secundaria, módulo de batería, paquete de baterías y dispositivo eléctrico

CAMPO TÉCNICO

Esta solicitud pertenece al campo técnico de las baterías secundarias, y se refiere específicamente a un material compuesto de óxido metálico y un método de preparación del mismo, una placa de electrodo positivo, una batería secundaria, un módulo de batería, un paquete de baterías y un dispositivo eléctrico.

ANTECEDENTES

En los últimos años, con la aplicación y promoción de baterías secundarias en industrias tales como diversos productos electrónicos y vehículos de nueva energía, su densidad energética ha recibido cada vez más atención. Sin embargo, durante el primer proceso de carga de la batería secundaria, inevitablemente se forma una película SEI (interfaz de electrolito sólido) en la superficie del material activo negativo, lo que resulta en un consumo irreversible de iones activos, lo que dificulta la eliminación de la pérdida irreversible de capacidad de la batería secundaria. Por tanto, plantea desafíos para la mejora de la densidad de energía de las baterías secundarias. El documento CN 109 390 563 A divulga un material de electrodo a base de fosfato de hierro y litio, incluyendo el dopado con manganeso y recubierto con ferrita de litio. El documento CN 109 428 067 A divulga el material del electrodo de ferrita de litio dopado con molibdeno. Las partículas están además recubiertas de carbono y tienen una capa de carcasa hecha de carbono y carburo de molibdeno.

SUMARIO

El propósito de la presente solicitud es proporcionar un material compuesto de óxido metálico y un método de preparación del mismo, una placa de electrodo positivo, una batería secundaria, un módulo de batería, un paquete de baterías y un dispositivo eléctrico, con el objetivo de hacer que la batería secundaria tenga una alta capacidad de carga, alta capacidad de descarga y un largo ciclo de vida.

Para realizar el objeto mencionado anteriormente de la presente solicitud, un primer aspecto de la solicitud proporciona un material compuesto de óxido metálico para la suplementación de electrodo positivo de litio, y el material compuesto de óxido metálico incluye un núcleo central y una capa de recubrimiento en la superficie del núcleo central, en el que el material del núcleo central tiene una fórmula química de $\text{Li}_5\text{Fe}_x\text{M}_{1-x}\text{O}_4$, $0,6 \leq x < 1$; el material de la capa de recubrimiento tiene una fórmula química de LiMO_2 , M es uno o más elementos metálicos con valencia +3, y el valor absoluto de la diferencia entre el radio de iones de valencia +3 de Fe y el radio de iones de valencia +3 de M es $\leq 0,02$ nm.

El elemento dopante M puede reemplazar parcialmente el elemento Fe en la estructura reticular de Li_5FeO_4 , haciendo que el material del núcleo central $\text{Li}_5\text{Fe}_x\text{M}_{1-x}\text{O}_4$ forme la solución sólida en la que coexisten los metales ternarios y haciendo que la estructura de fase a granel del material del núcleo central $\text{Li}_5\text{Fe}_x\text{M}_{1-x}\text{O}_4$ sea más estable. Por tanto, el material compuesto de óxido metálico de la presente solicitud puede prevenir además el daño estructural provocado por la carga y la descarga repetidas de la batería, lo que es beneficioso para el ejercicio de la capacidad de gramos. El material compuesto de óxido metálico de la presente solicitud usa LiMO_2 como material de capa de recubrimiento, que no solo puede aislar eficazmente el material del núcleo central del contacto directo con la humedad y el dióxido de carbono en el aire, impedir que el material del núcleo central se deteriore durante el almacenamiento y el transporte, sino también impedir que el material del núcleo central se corroa con agua u otras sustancias ácidas en el electrolito y falle. El LiMO_2 tiene una estructura en capas, que puede hacer que el litio activo en el material del núcleo central se extraiga libremente. Después de que el material del núcleo central se deslitie en un material desactivado, el LiMO_2 sigue activo, lo que no obstaculizará el transporte de litio activo en el material activo positivo y la capa de película de electrodo positivo. Por lo tanto, el material compuesto de óxido metálico de la presente solicitud puede tener una capacidad de carga en gramos significativamente mejorada.

De acuerdo con la presente divulgación, el elemento metálico M contenido en el material del núcleo central $\text{Li}_5\text{Fe}_x\text{M}_{1-x}\text{O}_4$ y el material de la capa de recubrimiento de LiMO_2 es el mismo. El núcleo central y la capa de recubrimiento se pueden combinar mediante unión química, y la interfaz puede tener una fuerza de unión superior, y el efecto de recubrimiento de la capa de recubrimiento al núcleo central es mejor. Además, el rendimiento de transporte del litio activo en la interfaz es mejor, lo que favorece la extracción eficiente de litio activo del material del núcleo central $\text{Li}_5\text{Fe}_x\text{M}_{1-x}\text{O}_4$, y aprovecha al máximo las ventajas de la alta capacidad de gramos de carga del material compuesto de óxido metálico.

El valor absoluto de la diferencia entre el radio de iones de valencia +3 de M y el radio de iones de valencia +3 de Fe se controla dentro de un intervalo adecuado, y el material del núcleo central se puede obtener con un grado de dopaje más ideal y, a continuación, se puede obtener un material compuesto de óxido metálico con una capacidad superior de gramos de carga.

ES 2 987 206 T3

- Opcionalmente, el valor absoluto de la diferencia entre el radio de iones de valencia +3 de Fe y el radio de iones de valencia +3 de M es $\leq 0,01$ nm. Más específicamente, el valor absoluto de la diferencia entre el radio de iones de valencia +3 de Fe y el radio de iones de valencia +3 de M es $\leq 0,005$ nm.
- 5 En cualquier realización de la presente solicitud, $0,8 \leq x < 1$. Opcionalmente, $0,85 \leq x \leq 0,95$.
- En cualquier realización de la presente solicitud, el radio de iones de valencia +3 de M es de 0,040 nm a 0,070 nm. Opcionalmente, el radio de iones de valencia +3 de M es de 0,050 nm a 0,060 nm.
- 10 El radio de iones de valencia +3 de M dentro de un intervalo adecuado puede hacer que el material del núcleo central tenga un grado de dopaje más ideal, de modo que se pueda mejorar la capacidad de carga en gramos del material compuesto de óxido metálico.
- 15 En cualquier realización de la solicitud, el material compuesto de óxido metálico también incluye: una capa de transición, ubicada entre el núcleo central y la capa de recubrimiento, y la proporción molar de Fe a M en la capa de transición es menor que la proporción molar de Fe a M en el material del núcleo central $\text{Li}_5\text{Fe}_x\text{M}_{1-x}\text{O}_4$.
- Opcionalmente, en la capa de transición, la proporción molar de Fe a M es ≤ 2 . Más específicamente, la proporción molar de Fe a M en la capa de transición es de $\leq 1,5$.
- 20 En cualquier realización de la presente solicitud, el grosor de la parte más gruesa de la capa de transición es $H_{\text{máx.}}$, y $H_{\text{máx.}}$ es ≤ 1 μm . Opcionalmente, $H_{\text{máx.}}$ es de 0,1 μm a 1 μm .
- 25 En cualquier realización de la presente solicitud, M se selecciona de uno o más en Al, Ni, Co, Mn, Cr, Cu, Nb, Ga, Mo, Ru, Rh e Ir. Opcionalmente, M se selecciona entre uno o más de Al, Ni, Co, Mn, Cu, Mo y Ga. Más específicamente, M se selecciona de uno o más de Al, Ni, Co, Cu y Ga.
- En cualquier realización de la presente solicitud, M se selecciona de uno o más de Al, Cu y Ga.
- 30 Cuando se selecciona M de uno o más de los elementos mencionados anteriormente, se puede garantizar que el radio de iones de valencia +3 de M esté dentro de un intervalo adecuado, por tanto, se puede obtener un material de núcleo central con un grado de dopaje más ideal y, a continuación, se puede obtener un material compuesto de óxido metálico que tiene una capacidad superior de gramos de carga.
- 35 En cualquier realización de la presente solicitud, basada en la masa total del material compuesto de óxido metálico, el porcentaje de masa de LiMO_2 es del 0,5 % al 5 %. Opcionalmente, el porcentaje de masa de LiMO_2 es del 1 % al 3 %.
- El porcentaje de masa de LiMO_2 dentro de un intervalo adecuado puede hacer que la capa de recubrimiento sea uniforme, densa y el material compuesto de óxido metálico que tiene un espesor adecuado puede tener una alta capacidad de gramos de carga y una alta estabilidad.
- 40 En cualquier realización de la presente solicitud, el material compuesto de óxido metálico tiene un diámetro volumétrico promedio de partícula $Dv50$ de 2 μm a 8 μm . Opcionalmente, el diámetro volumétrico promedio de partícula $Dv50$ del material compuesto de óxido metálico es de 3 μm a 6 μm .
- 45 Cuando el tamaño volumétrico promedio de partícula $Dv50$ del material compuesto de óxido metálico está en un intervalo adecuado, la ventaja de la alta capacidad de carga en gramos del material compuesto de óxido metálico se puede aprovechar por completo.
- 50 El segundo aspecto de la presente solicitud proporciona un método para preparar el material compuesto de óxido metálico, que incluye al menos las siguientes etapas: proporcionar una fuente de Li, una fuente de Fe, una fuente de M, en la que el valor absoluto de la diferencia entre el radio de iones de valencia +3 de Fe y el radio de iones de valencia +3 de M es $\leq 0,02$ nm, y después de mezclar las materias primas anteriores, elevar la temperatura, y someter la mezcla a un aislamiento térmico sinterizando durante un periodo de tiempo para obtener un material compuesto de óxido metálico. El material compuesto de óxido metálico incluye un núcleo central y una capa de recubrimiento en la superficie del núcleo central, la fórmula química del material del núcleo central es $\text{Li}_5\text{Fe}_x\text{M}_{1-x}\text{O}_4$, $0,6 \leq x < 1$, y la fórmula química del material de la capa de recubrimiento es LiMO_2 .
- 55 El método para preparar el material compuesto de óxido metálico de la presente solicitud es un método de recubrimiento *in situ*, y el dopaje y el recubrimiento *in situ* de Li_5FeO_4 se completan directamente con la síntesis de una sola etapa, lo que evita los problemas del proceso de síntesis complejo y la escasa fuerza de unión de la interfaz en la síntesis de varias etapas.
- 60 El método de preparación del material compuesto de óxido metálico de acuerdo con la presente solicitud es de técnica simple y alta eficiencia de producción.
- 65

ES 2 987 206 T3

En cualquier realización de la presente solicitud, la fuente de Li, la fuente de Fe, la fuente de M proporcionadas se mezclan en una proporción de a:b:c (proporción molar del elemento Li, Fe, M), en la que $5 \leq a \leq 6$, $0,6 \leq b < 1$, $0 < c \leq 0,4$.

5 Opcionalmente $5,2 \leq a \leq 5,8$, más específicamente $5,4 \leq a \leq 5,6$.

Opcionalmente $0,8 \leq b < 1$, más específicamente $0,85 \leq b \leq 0,95$.

Opcionalmente $0 < c \leq 0,2$, más específicamente $0,05 \leq c \leq 0,15$.

10 En cualquier realización de la presente solicitud, el proceso de sinterización de aislamiento térmico adopta un proceso de sinterización de aislamiento térmico de dos etapas, y después de mezclar las materias primas, la mezcla se calienta una vez a una primera temperatura de sinterización de aislamiento térmico y se sinteriza durante un período de tiempo y, a continuación, se calienta a una segunda temperatura de sinterización de aislamiento térmico y se sinteriza durante un período de tiempo.

15 En el material compuesto de óxido metálico preparado mediante un proceso de sinterización de aislamiento térmico de dos etapas, la distribución del elemento dopante M es más uniforme en el material del núcleo central, y el efecto de recubrimiento de la capa de recubrimiento en el núcleo central también es mejor, garantizando de este modo que los materiales compuestos de óxido metálico preparados puedan tener capacidades superiores de gramos de carga.

20 En cualquier realización de la presente solicitud, una primera velocidad de calentamiento es de $2 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ a $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. Opcionalmente, la primera velocidad de calentamiento es de $4 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ a $8 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

25 En cualquier realización de la presente solicitud, la temperatura de una primera sinterización de aislamiento térmico es de $500 \text{ }^\circ\text{C}$ a $800 \text{ }^\circ\text{C}$. Opcionalmente, la temperatura de la primera sinterización de aislamiento térmico es de $520 \text{ }^\circ\text{C}$ a $700 \text{ }^\circ\text{C}$.

30 Cuando la temperatura de la primera sinterización de aislamiento térmico está dentro de un intervalo adecuado, se puede formar una solución sólida uniforme $\text{Li}_5\text{Fe}_x\text{M}_{1-x}\text{O}_4$, y se puede garantizar que el material compuesto de óxido metálico tenga una alta capacidad de carga en gramos.

35 En cualquier realización de la presente solicitud, una segunda velocidad de calentamiento es de $2 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ a $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. Opcionalmente, la segunda velocidad de calentamiento es de $4 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ a $8 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

En cualquier realización de la presente solicitud, la temperatura de una segunda sinterización de aislamiento térmico es de $600 \text{ }^\circ\text{C}$ a $1000 \text{ }^\circ\text{C}$. Opcionalmente, la temperatura de la segunda sinterización de aislamiento térmico es de $650 \text{ }^\circ\text{C}$ a $900 \text{ }^\circ\text{C}$.

40 Cuando la temperatura de la segunda sinterización de aislamiento térmico está dentro de un intervalo adecuado, el efecto de recubrimiento de la capa de recubrimiento en el núcleo central es mejor, lo que es más favorable para el ejercicio de la alta capacidad de gramos de carga del material compuesto de óxido metálico.

45 Un tercer aspecto de la presente solicitud proporciona una placa de electrodo positiva, que incluye el material compuesto de óxido metálico del primer aspecto de la presente solicitud y el material compuesto de óxido metálico preparado por el método del segundo aspecto de la presente solicitud.

50 En cualquier realización de la presente solicitud, la placa de electrodo positivo incluye además un material activo positivo, y en función de la masa del material activo positivo, el porcentaje de masa del material compuesto de óxido metálico es menor o igual al 20 % ($\leq 20 \%$). Opcionalmente, el porcentaje de masa del material compuesto de óxido metálico es del 1 % al 20 %. Más específicamente, el porcentaje de masa del material compuesto de óxido metálico es del 1 % al 10 %.

55 Un cuarto aspecto de la presente solicitud proporciona una batería secundaria que incluye la placa de electrodo positivo del tercer aspecto de la presente solicitud.

Un quinto aspecto de la presente solicitud proporciona un módulo de batería que incluye la batería secundaria del cuarto aspecto de la presente solicitud.

60 Un sexto aspecto de la presente solicitud proporciona un paquete de baterías que incluye una batería secundaria del cuarto aspecto de la presente solicitud y el módulo de batería del quinto aspecto de la presente solicitud.

65 Un séptimo aspecto de la presente solicitud proporciona un dispositivo eléctrico que incluye al menos una de las baterías secundarias del cuarto aspecto de la presente solicitud, el módulo de baterías del quinto aspecto de la presente solicitud y el paquete de baterías del sexto aspecto de la presente solicitud.

El módulo de batería, el paquete de baterías y el dispositivo eléctrico de la presente solicitud incluyen la batería secundaria proporcionada por la presente solicitud y, por lo tanto, tienen al menos las mismas ventajas que la batería secundaria.

- 5 El material compuesto de óxido metálico de la presente solicitud puede tener una capacidad de gramo de carga significativamente mejorada, lo que permite que la batería secundaria de la presente solicitud tenga simultáneamente una alta capacidad de carga, una alta capacidad de descarga y un ciclo de vida prolongado.

DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

10 Para ilustrar más claramente las soluciones técnicas de las realizaciones de la presente solicitud, a continuación, se presentarán brevemente los dibujos adjuntos usados en las realizaciones de la presente solicitud. Obviamente, los dibujos adjuntos que se describen a continuación son solo algunas implementaciones de la presente solicitud. A modo de ejemplo, para aquellas personas expertas en la materia, también se pueden obtener otros dibujos de acuerdo con los dibujos sin ningún esfuerzo creativo.

15 La Fig. 1 es un diagrama esquemático de una realización de una batería secundaria de acuerdo con la presente solicitud.

20 La Fig. 2 es una vista despiezada de una realización de una batería secundaria de acuerdo con la presente solicitud.

La Fig. 3 es un diagrama esquemático de una realización de un módulo de batería de acuerdo con la presente solicitud.

25 La Fig. 4 es un diagrama esquemático de una realización de un paquete de baterías de acuerdo con la presente solicitud.

La Fig. 5 es una vista despiezada de la Fig. 4.

30 La Fig. 6 es un diagrama esquemático de una realización de un dispositivo eléctrico en el que la batería secundaria de la presente solicitud se usa como fuente de energía.

35 La Fig. 7 es el diagrama de distribución de elementos de barrido lineal de la sección transversal del núcleo central del material compuesto de óxido metálico del Ejemplo 1.

La Fig. 8 es una imagen transversal de microscopio electrónico de barrido (SEM) del material compuesto de óxido metálico del Ejemplo 1.

40 La Fig. 9 es la primera curva de carga-descarga del material compuesto de óxido metálico del Ejemplo 1.

La Fig. 10 es una imagen transversal de microscopio electrónico de barrido (SEM) del material compuesto de óxido metálico del Ejemplo Comparativo 2.

45 La Fig. 11 es una imagen transversal de microscopio electrónico de barrido (SEM) del material compuesto de óxido metálico del Ejemplo Comparativo 3.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

50 A continuación en el presente documento, las realizaciones del material compuesto de óxido metálico y el método de preparación del mismo, la placa de electrodo positivo, la batería secundaria, el módulo de batería, el paquete de baterías y el dispositivo eléctrico que divulga específicamente la presente solicitud se describirán en detalle con referencia a los dibujos adjuntos, según corresponda. Sin embargo, en algunos casos se pueden omitir descripciones detalladas innecesarias, por ejemplo, la descripción detallada de un elemento bien conocido o la descripción repetitiva de una estructura idéntica real, a fin de impedir que la siguiente descripción se vuelva innecesariamente redundante y facilitar la comprensión por parte de los expertos en la materia. Además, los dibujos y la siguiente descripción se proporcionan para que los expertos en la materia entiendan completamente la presente solicitud, y no pretenden limitar la materia objeto descrita en las reivindicaciones.

60 Los "intervalos" divulgados en esta solicitud se definen en forma de límites inferior y superior, y un intervalo dado se define mediante la selección de un límite inferior y un límite superior que definen el límite del intervalo en particular. Los intervalos definidos de esta manera pueden o no incluir los puntos finales y pueden combinarse arbitrariamente. Es decir, cualquier límite inferior se puede combinar con cualquier límite superior para formar un intervalo. Por ejemplo, si se enumeran los intervalos de 60-120 y 80-110 para un parámetro en particular, debe entenderse que también se contemplan los intervalos de 60-110 y 80-120. Además, si se enumeran los valores de intervalo mínimo 1 y 2 y se enumeran los valores de intervalo máximo 3, 4 y 5, se esperan los siguientes intervalos: 1-3, 1-4, 1-5, 2-3, 2-4 y 2-5.

En la presente solicitud, salvo que se indique lo contrario, el intervalo numérico "a-b" representa una representación abreviada de cualquier combinación de números reales entre a y b, donde tanto a como b son números reales. Por ejemplo, el intervalo numérico "0-5" significa que todos los números reales entre "0-5" se han enumerado en el presente documento, y el intervalo "0-5" es solo una representación abreviada de la combinación de estos valores numéricos. Además, cuando un parámetro se expresa como un número entero mayor o igual que 2, equivale a divulgar que el parámetro es, por ejemplo, un número entero de 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12 y similares.

Salvo que se indique lo contrario, todas las realizaciones y las realizaciones opcionales de la presente solicitud pueden combinarse entre sí para formar una nueva solución técnica, y dicha solución técnica debe considerarse incluida en la divulgación de la presente solicitud.

Salvo que se indique lo contrario, todas las características técnicas y las características técnicas opcionales de la presente solicitud pueden combinarse entre sí para formar una nueva solución técnica, y dichas soluciones técnicas deben considerarse incluidas en la divulgación de la presente solicitud.

Salvo que se indique lo contrario, todas las etapas de la presente solicitud se pueden llevar a cabo secuencialmente, y también se pueden llevar a cabo de forma aleatoria, preferiblemente se llevan a cabo secuencialmente. Por ejemplo, el método incluye las etapas (a) y (b), lo que indica que el método puede incluir las etapas (a) y (b) realizadas en secuencia, o que el método puede incluir las etapas (b) y (a) realizadas en secuencia. Por ejemplo, la referencia al método que comprende, además, la etapa (c), indica que la etapa (c) puede añadirse al método en cualquier orden. Como ejemplo, el método puede comprender las etapas (a), (b) y (c), las etapas (a), (c) y (b), o las etapas (c), (a) y (b), y similares.

Salvo que se indique lo contrario, las fases de transición "que comprende" y "comprendiendo" mencionadas en la presente solicitud significan que se redacta en modo abierto o en modo cerrado. Por ejemplo, las fases de transición "que comprende" y "comprendiendo" pueden significar que también se pueden incluir o contener otros componentes no enumerados, o que solo se pueden incluir o contener los componentes enumerados.

En la presente solicitud, salvo que se indique lo contrario, el término "o" es inclusivo. Por ejemplo, la expresión "A o B" significa "A, B, o ambos A y B". Más específicamente, cualquiera de las siguientes condiciones cumple con "A o B": A es verdadera (o presente) y B es falsa (o ausente); A es falsa (o ausente) y B es verdadera (o presente); o tanto A como B son verdaderas (o presentes).

Materiales compuestos de óxido metálico

Para cumplir con los requisitos de la batería secundaria en términos de alta densidad de energía, se puede usar una tecnología de suplementación de litio para aumentar el contenido de litio activo para compensar la pérdida de litio activo durante el primer proceso de carga de la batería secundaria. En la actualidad, la tecnología principal y altamente madura es el proceso de suplementación de electrodo negativo de litio, tal como cubrir una capa de litio metálico en la superficie de la placa del electrodo negativo a través de polvo de litio u hoja de litio. Sin embargo, las propiedades químicas del litio metálico son muy activas, y los requisitos para el medio ambiente y el equipo son altos, y habrá altos riesgos de seguridad en el proceso de suplementación con litio. En comparación con el proceso de suplementación de litio con electrodo negativo, el proceso de suplementación con electrodo positivo con litio tiene una seguridad superior y reduce los requisitos de control ambiental. El proceso de suplementación positiva de litio puede consistir en añadir materiales ricos en litio (tales como óxidos de metales de transición ricos en litio) a la placa del electrodo positivo para aumentar el litio activo adicional. Durante la formación de la batería o el proceso de primera carga, esta parte del litio activo se extrae del material rico en litio para compensar la pérdida de litio activo provocada por la formación de la película SEI del material activo negativo.

El Li_5FeO_4 tiene una capacidad de carga teórica muy alta y casi toda la capacidad es irreversible. Después de que la batería se cargue por primera vez, se desactiva rápidamente y ya no participa en las reacciones de carga y descarga posteriores. Por lo tanto, el Li_5FeO_4 se puede usar como un agente suplementador de litio positivo para complementar la pérdida de litio activo durante el primer proceso de carga de la batería. Sin embargo, el alto contenido de litio de Li_5FeO_4 resulta en una fuerte actividad, inestabilidad en el aire y una fácil reacción con la humedad y el dióxido de carbono en el medio ambiente. Por lo tanto, el Li_5FeO_4 debe almacenarse y usarse en una atmósfera inerte, lo que reduce la eficacia de producción y aumenta el coste de producción.

La adopción de material de carbono u óxido metálico (por ejemplo, Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , etc.) para recubrir Li_5FeO_4 , puede aislar el ambiente externo y evitar el contacto directo de Li_5FeO_4 con agua y dióxido de carbono en el aire para mejorar la estabilidad. Sin embargo, el proceso de recubrimiento de la superficie es complicado, lo que aumenta el coste de producción; la capa de recubrimiento electroquímicamente inactiva no tiene la función de conducir litio activo, lo que no es favorable para la extracción de litio activo de Li_5FeO_4 , y reducirá la capacidad de carga del Li_5FeO_4 . Por lo tanto, la capa de recubrimiento electroquímicamente inactiva no solo tiene una mejora limitada en el ciclo de vida de la batería, sino que también reduce la densidad de energía de la batería.

Para resolver el problema de que el Li_5FeO_4 es inestable en el aire como un agente suplementador de litio positivo y reacciona fácilmente con la humedad y el dióxido de carbono en el medio ambiente, los inventores han llevado a cabo una investigación en profundidad para proporcionar materiales compuestos de óxido metálico que tengan una estructura estable, con una capacidad de gramo de carga significativamente mejorada y adecuados para la producción.

5 El material compuesto de óxido metálico de la presente solicitud se puede usar como agente suplementario de litio de electrodo positivo y aplicarse en una placa de electrodo positivo y una batería secundaria, de modo que la batería secundaria tenga una alta capacidad de carga, una alta capacidad de descarga y un ciclo de vida prolongado al mismo tiempo.

10 Específicamente, el material compuesto de óxido metálico de la presente solicitud comprende un núcleo central y una capa de recubrimiento en la superficie del núcleo central, y la fórmula química del material del núcleo central es $\text{Li}_5\text{Fe}_x\text{M}_{1-x}\text{O}_4$, en el que $0,6 \leq x < 1$, y la fórmula química del material de la capa de recubrimiento es LiMO_2 , en el que M es uno o más elementos metálicos con valencia +3, y el valor absoluto de la diferencia entre el radio de iones de valencia +3 de Fe y el radio de iones de valencia +3 de M es menor o igual a 0,02 nm.

15 El material compuesto de óxido metálico de la presente solicitud es un material compuesto de óxido metálico con Li_5FeO_4 dopado con M como material central y LiMO_2 como material de la capa de recubrimiento, y ha mejorado significativamente la capacidad de carga en gramos. En primer lugar, el elemento dopante M puede reemplazar parcialmente al elemento Fe en la estructura reticular de Li_5FeO_4 , de modo que el material del núcleo central $\text{Li}_5\text{Fe}_x\text{M}_{1-x}\text{O}_4$ forma una solución sólida en la que coexisten los metales ternarios, lo que hace que la estructura de fase a granel del material del núcleo central $\text{Li}_5\text{Fe}_x\text{M}_{1-x}\text{O}_4$ sea más estable. Por lo tanto, el material compuesto de óxido metálico de la presente solicitud puede impedir mejor el daño estructural provocado por la carga y descarga repetida de la batería, lo que es beneficioso para el ejercicio de la capacidad de gramos. En segundo lugar, el material compuesto de óxido metálico de la presente solicitud usa LiMO_2 como material de la capa de recubrimiento, que no solo puede aislar eficazmente el material del núcleo central del contacto directo con la humedad y el dióxido de carbono en el aire para evitar que el material del núcleo central se deteriore durante el almacenamiento y el transporte, sino que también evita que el material del núcleo central falle debido a la corrosión por agua u otras sustancias ácidas en el electrolito. En tercer lugar, el material compuesto de óxido metálico de la presente solicitud usa como material de capa de recubrimiento LiMO_2 que tiene una estructura en capas, lo que permite que el litio activo en el material del núcleo central se desintercale libremente. Después de que el material del núcleo central se deslitie en un material desactivado, el LiMO_2 sigue activo, lo que no obstaculizará el transporte de litio activo en el material activo positivo y la capa de película de electrodo positivo. Por lo tanto, el material compuesto de óxido metálico de la presente solicitud puede tener una capacidad de carga en gramos significativamente mejorada.

35 En el material compuesto de óxido metálico de la presente solicitud, el elemento metálico M contenido en el material del núcleo central $\text{Li}_5\text{Fe}_x\text{M}_{1-x}\text{O}_4$ y el material de la capa de recubrimiento LiMO_2 es el mismo, y en el material del núcleo central $\text{Li}_5\text{Fe}_x\text{M}_{1-x}\text{O}_4$ y el material de la capa de recubrimiento LiMO_2 , M puede representar el mismo elemento metálico o representar los mismos elementos metálicos múltiples. Cuando el material del núcleo central $\text{Li}_5\text{Fe}_x\text{M}_{1-x}\text{O}_4$ y el material de la capa de recubrimiento LiMO_2 contienen el mismo elemento metálico M, se puede formar un MO_6 octaédrico en la interfaz entre el núcleo central y la capa de recubrimiento. De esta manera, el núcleo central y la capa de recubrimiento se combinan a través de la unión química, lo que puede resultar en una fuerza de unión superior en la interfaz y un mejor efecto de recubrimiento de la capa de recubrimiento en el núcleo central. Además, el MO_6 octaédrico también puede mejorar el rendimiento de transporte del litio activo en la interfaz entre el núcleo central y la capa de recubrimiento. Es beneficioso para la extracción eficiente de litio activo del material del núcleo central $\text{Li}_5\text{Fe}_x\text{M}_{1-x}\text{O}_4$, de modo que se puedan aprovechar al máximo las ventajas de la alta capacidad de gramos de carga del material compuesto de óxido metálico.

50 Los inventores han descubierto además que el hecho de que M pueda dopar eficazmente Li_5FeO_4 está relacionado con el tamaño del radio de iones de valencia +3 de M. Cuando la diferencia entre los radios de iones de valencia +3 de M y Fe es demasiado grande, M no puede entrar en la estructura reticular de Li_5FeO_4 para reemplazar parcialmente el elemento Fe, y M y Li_5FeO_4 no pueden formar una solución sólida $\text{Li}_5\text{Fe}_x\text{M}_{1-x}\text{O}_4$ en la que coexisten metales ternarios, lo que no solo reduce la capacidad de carga del material del núcleo central, sino que también aumenta la dificultad de extraer litio activo del material del núcleo central. Cuando el radio de iones de valencia +3 de M no es muy diferente del de Fe, es más probable que M reemplace parcialmente el elemento Fe en la estructura reticular de Li_5FeO_4 , dopando así eficazmente Li_5FeO_4 . Al controlar el valor absoluto de la diferencia entre el radio de iones de valencia +3 de M y el radio de iones de valencia +3 de Fe dentro de un intervalo apropiado, los inventores pueden obtener un material de núcleo central con un grado de dopaje más deseable y a continuación pueden obtener materiales compuestos de óxido metálico con una capacidad superior de gramos de carga.

60 Los inventores también descubrieron que, en el material compuesto de óxido metálico, si el valor de x es demasiado pequeño, es decir, cuando el contenido de elemento Fe en el material del núcleo central es demasiado bajo, la capacidad de carga en gramos del material compuesto de óxido metálico puede reducirse significativamente, lo que no puede desempeñar un papel en la complementación de la pérdida de litio activo durante la primera carga de la batería. Los inventores controlan el valor de x en el material del núcleo central dentro de un intervalo apropiado, lo que puede garantizar que el material compuesto de óxido metálico tenga una capacidad de gramo de carga significativamente mejorada.

5 El radio del elemento metálico incluye el radio del átomo metálico y el radio del ion metálico. El mismo elemento metálico puede formar iones metálicos con diferentes cargas, en donde el radio del ion metálico de alta valencia es menor que el radio del ion metálico de baja valencia. En la presente solicitud, M también puede ser un metal de valencia variable, y "radio de iones de valencia +3 de M" se refiere al radio iónico de M que ha perdido 3 electrones externos. M puede tener no solo una valencia de +3, sino también una valencia de +4, una valencia de +5, una valencia de +6, una valencia de +7, y así sucesivamente.

10 En algunas realizaciones, el valor absoluto de la diferencia entre el radio del ion de valencia +3 del Fe y el radio del ion de valencia +3 de M puede ser $\leq 0,02$ nm, $\leq 0,018$ nm, $\leq 0,015$ nm, $\leq 0,012$ nm, $\leq 0,01$ nm, $\leq 0,008$ nm, $\leq 0,005$ nm, $\leq 0,002$ nm o 0 nm (es decir, el radio del ion de valencia +3 del Fe es igual al radio del ion de valencia +3 de M).

15 En algunas realizaciones, opcionalmente, el valor absoluto de la diferencia entre el radio de iones de valencia +3 de Fe y el radio de iones de valencia +3 de M es $\leq 0,01$ nm. Más específicamente, el valor absoluto de la diferencia entre el radio de iones de valencia +3 de Fe y el radio de iones de valencia +3 de M es $\leq 0,005$ nm.

20 En algunas realizaciones, el radio de iones de valencia +3 de Fe es de 0,055 nm, y el radio de iones de valencia +3 de M puede ser de 0,035 nm a 0,075 nm. Opcionalmente, el radio de iones de valencia +3 de M es de 0,037 nm a 0,073 nm, de 0,040 nm a 0,070 nm, de 0,043 nm a 0,067 nm, de 0,045 nm a 0,065 nm, de 0,047 nm a 0,063 nm, de 0,050 nm a 0,060 nm, de 0,053 nm a 0,057 nm.

25 El radio de iones de valencia +3 de M está en un intervalo adecuado, lo que puede hacer que el material del núcleo central tenga un grado de dopaje más ideal, M puede ingresar mejor a la estructura reticular de Li_5FeO_4 y reemplazar parcialmente el elemento Fe, y M y Li_5FeO_4 también pueden formar una solución sólida $\text{Li}_5\text{Fe}_x\text{M}_{1-x}\text{O}_4$ en la que coexisten metales ternarios, lo que puede mejorar significativamente la capacidad de carga en gramos de los materiales compuestos de óxido metálico.

30 En algunas realizaciones, M puede seleccionarse de uno o más de Al, Ni, Co, Mn, Cr, Cu, Nb, Ga, Mo, Ru, Rh e Ir. Opcionalmente, M puede seleccionarse de uno o más de Al, Ni, Co, Mn, Cu, Mo y Ga. Más específicamente, M puede seleccionarse de uno o más de Al, Ni, Co, Cu y Ga. Cuando se selecciona M de uno o más de los elementos anteriores, puede garantizar que el radio de iones de valencia +3 de M esté dentro de un intervalo adecuado, de modo que se pueda obtener un material de núcleo central con un grado de dopaje más ideal y, a continuación, se puedan obtener materiales compuestos de óxido metálico que tengan una capacidad superior de gramos de carga.

35 Los inventores descubrieron inesperadamente que cuando M es un metal de valencia variable que puede tener múltiples valencias altas (tales como valencia +3, valencia +4, valencia +5, valencia +6, valencia +7, etc.), el material de recubrimiento LiMO_2 también liberará litio activo durante el proceso de carga de la batería, lo que hará que el material de recubrimiento sufra un cambio de fase, de una estructura estratificada a una estructura de espinela y a continuación a una estructura de fase de sal gema. En este momento, el litio activo se vuelve difícil de extraer. Por lo tanto, más particularmente, M se selecciona de un elemento metálico cuyo estado de valencia más alto es +3. Por tanto, el material de la capa de recubrimiento puede mantener una estructura estable en capas durante la carga, lo cual es conveniente para que el litio activo se extraiga completamente del material del núcleo central, mejore la capacidad de carga en gramos de los materiales compuestos de óxido metálico. En algunas realizaciones, opcionalmente, M se selecciona de uno o más de Al, Cu y Ga.

45 En algunas realizaciones, opcionalmente, $0,8 \leq x < 1$.

50 En algunas realizaciones, opcionalmente, x es 0,8-0,98, 0,82-0,98, 0,84-0,98, 0,85-0,98, 0,88-0,98, 0,90-0,98, 0,92-0,98, 0,95-0,98, 0,8-0,96, 0,82-0,96, 0,84-0,96, 0,85-0,96, 0,88-0,96, 0,90-0,96, 0,92-0,96 o 0,85-0,95. Por ejemplo, x puede ser 0,8, 0,85, 0,9 o 0,95.

55 Cuando el valor de x es mayor, el contenido de M en el material del núcleo central $\text{Li}_5\text{Fe}_x\text{M}_{1-x}\text{O}_4$ es menor, es posible que M y Li_5FeO_4 no puedan formar una solución sólida uniforme, y la cristalinidad del material compuesto de óxido metálico disminuirá hasta cierto punto, la capacidad del gramo de carga también se reducirá hasta cierto punto. Cuando el valor de x se controla en un intervalo apropiado, el material compuesto de óxido metálico puede tener una capacidad superior de gramos de carga.

60 En algunas realizaciones, el material compuesto de óxido metálico comprende, además: una capa de transición, situada entre el núcleo central y la capa de recubrimiento, y la proporción molar de Fe a M en la capa de transición es menor que la proporción molar de Fe a M en el material del núcleo central $\text{Li}_5\text{Fe}_x\text{M}_{1-x}\text{O}_4$. La capa de transición está formada por la interfusión del núcleo central y la capa de recubrimiento. En la capa de transición, el contenido del elemento Fe disminuye gradualmente desde la posición del núcleo central hasta la posición de la capa de recubrimiento.

65 Cuando el material compuesto de óxido metálico de la presente solicitud comprende una capa de transición entre el núcleo central y la capa de recubrimiento, se puede formar un MO_6 octaédrico en la posición de la capa de transición,

y el núcleo central y la capa de recubrimiento se pueden conectar mediante unión química, y la fuerza de unión en la posición de la capa de transición es superior, y el efecto de recubrimiento de la capa de recubrimiento en el núcleo central también es mejor.

5 Opcionalmente, la proporción molar de Fe a M en la capa de transición es ≤ 2 , $\leq 1,8$, $\leq 1,5$, $\leq 1,2$ o ≤ 1 .

10 En el material compuesto de óxido metálico de la presente solicitud, la capa de transición ubicada entre el núcleo central y la capa de recubrimiento puede ser una estructura de capa continua o una estructura de capa discontinua. La posición local del material compuesto de óxido metálico en la presente solicitud puede comprender una capa de transición entre el núcleo central y la capa de recubrimiento. Por supuesto, la posición local del material compuesto de óxido metálico en la presente solicitud también puede no comprender la capa de transición entre el núcleo central y la capa de recubrimiento. La capa de transición entre el núcleo central y la capa de recubrimiento puede tener un espesor uniforme o un espesor no uniforme.

15 En algunas realizaciones, la capa de transición entre el núcleo central y la capa de recubrimiento es una estructura continua en capas, y en este momento, la capa de recubrimiento tiene un mejor efecto de recubrimiento en el núcleo central, que es más favorable para aprovechar al máximo las ventajas de la alta capacidad de gramos de carga del material compuesto de óxido metálico.

20 En algunas realizaciones, el espesor de la parte más gruesa de la capa de transición es $H_{m\acute{a}x.}$, y $H_{m\acute{a}x.}$ es $\leq 1 \mu\text{m}$. Opcionalmente, $H_{m\acute{a}x.}$ es de $0,1 \mu\text{m}$ a $1 \mu\text{m}$. Cuando el valor de $H_{m\acute{a}x.}$ está en un intervalo apropiado, es beneficioso aprovechar al máximo las ventajas de la alta capacidad de gramos de carga del material compuesto de óxido metálico.

25 En algunas realizaciones, el material de la capa de transición puede incluir $\text{Li}_5\text{Fe}_x\text{M}_{1-x}\text{O}_4$ y LiMO_2 .

30 En algunas realizaciones, basadas en la masa total del material compuesto de óxido metálico, el porcentaje de masa de LiMO_2 puede ser del 0,5 % al 5 %. Opcionalmente, el porcentaje de masa de LiMO_2 es del 0,5 % al 4,5 %, del 0,5 % al 4 %, del 1 % al 4 %, del 1 % al 3 %, del 1 % al 2,5 %, del 1,5 % al 2,5 % o del 1 % al 2 %. Por ejemplo, el porcentaje de masa de LiMO_2 puede ser 0,5 %, 1 %, 2 %, 3 %, 5 %. Al calcular "el porcentaje de masa de LiMO_2 ", incluye no solo el LiMO_2 en la capa de recubrimiento, sino también una pequeña cantidad de LiMO_2 que puede aparecer en la capa de transición.

35 Los inventores descubrieron que cuando el porcentaje de masa de LiMO_2 es relativamente bajo, puede que no sea posible garantizar que se forme un recubrimiento uniforme y denso en la superficie del núcleo central, el material del núcleo central no se puede aislar completamente del aire y la estabilidad del material compuesto de óxido metálico puede reducirse, y la capacidad del gramo de carga también puede reducirse. Cuando el porcentaje de masa de LiMO_2 es relativamente alto, es probable que la capa de recubrimiento sea demasiado gruesa, lo que no es favorable para la extracción de litio activo en el material del núcleo central, y la capacidad de carga en gramos del material compuesto de óxido metálico también disminuirá. A través de una gran cantidad de trabajo creativo, los inventores descubrieron que controlar el porcentaje de masa de LiMO_2 en la aplicación actual dentro de un intervalo apropiado puede hacer que la capa de recubrimiento sea uniforme, densa y tenga un grosor adecuado, y el material compuesto de óxido metálico puede haber mejorado significativamente la capacidad de carga en gramos.

45 En algunas realizaciones, el diámetro volumétrico promedio de partícula Dv_{50} del material compuesto de óxido metálico puede ser de $2 \mu\text{m}$ a $8 \mu\text{m}$. Opcionalmente, el tamaño volumétrico promedio de partícula Dv_{50} del material compuesto de óxido metálico puede ser de $2 \mu\text{m}$ a $7 \mu\text{m}$, de $3 \mu\text{m}$ a $7 \mu\text{m}$, de $3 \mu\text{m}$ a $6 \mu\text{m}$, de $3 \mu\text{m}$ a $5 \mu\text{m}$ o de $4 \mu\text{m}$ a $5 \mu\text{m}$. Por ejemplo, el diámetro volumétrico promedio de partícula Dv_{50} del material compuesto de óxido metálico puede ser de $2 \mu\text{m}$, $3 \mu\text{m}$, $4,5 \mu\text{m}$, $6 \mu\text{m}$ u $8 \mu\text{m}$.

50 Los inventores descubrieron que cuando aumenta el tamaño de partícula del material compuesto de óxido metálico, aumenta la distancia de difusión del litio activo, la conductividad iónica del material compuesto de óxido metálico se deteriora y el rendimiento cinético de la batería también disminuye; cuando aumenta el tamaño de partícula del óxido metálico compuesto, también aumenta la dificultad de extraer litio activo del núcleo central durante el proceso de carga, y disminuye la tasa de utilización de la capacidad de gramos de carga del material de óxido metálico compuesto. Sin embargo, el tamaño de partícula del material compuesto de óxido metálico no debe ser demasiado pequeño, lo que hará que el área de superficie específica del material compuesto de óxido metálico sea demasiado grande. En la preparación de la mezcla de electrodo positivo, el material compuesto de óxido metálico es propenso a la aglomeración, lo que no es favorable para aprovechar al máximo la capacidad de carga en gramos de los materiales compuestos de óxido metálico. Cuando el tamaño volumétrico promedio de partícula Dv_{50} del material compuesto de óxido metálico se controla dentro del intervalo apropiado, se puede aprovechar al máximo la ventaja de la alta capacidad de carga del material compuesto de óxido metálico.

65 En esta solicitud, el diámetro volumétrico promedio de partícula Dv_{50} del material compuesto de óxido metálico tiene el significado conocido en la técnica y se puede medir mediante métodos e instrumentos conocidos en la técnica. En esta solicitud, el tamaño volumétrico promedio de partícula Dv_{50} del material es el tamaño de partícula cuando el porcentaje de distribución de volumen acumulado del material alcanza el 50 %, que se puede determinar mediante el

análisis de tamaño de partícula por difracción láser. Por ejemplo, se puede medir con referencia al documento GB/T 19077-2016 (Particle size analysis-Laser diffraction methods) y usando un analizador de tamaño de partícula por láser (por ejemplo, Malvern Mastersizer 2000E, Reino Unido).

- 5 En algunas realizaciones, la capacidad en gramos de carga del material compuesto de óxido metálico es de ≥ 500 mAh/g. Opcionalmente, la capacidad de carga en gramos del material compuesto de óxido metálico es de ≥ 600 mAh/g.

Método para preparar materiales compuestos de óxido metálico

- 10 Un segundo aspecto de la presente solicitud proporciona un método para preparar el material compuesto de óxido metálico, que comprende al menos las siguientes etapas: proporcionar una fuente de Li, una fuente de Fe, una fuente de M, en la que el valor absoluto de la diferencia entre el radio de iones de valencia +3 de Fe y el radio de iones de valencia +3 de M es $\leq 0,02$ nm, y después de mezclar las materias primas anteriores, elevar la temperatura, y mantener la temperatura y sinterizar durante un período de tiempo para obtener un material compuesto de óxido metálico. El material compuesto de óxido metálico incluye un núcleo central y una capa de recubrimiento en la superficie del núcleo central, la fórmula química del material del núcleo central es $\text{Li}_5\text{Fe}_x\text{M}_{1-x}\text{O}_4$, $0,6 \leq x < 1$, y la fórmula química del material de la capa de recubrimiento es LiMO_2 .

- 20 En el método de preparación de la presente solicitud, mediante la mezcla de las materias primas para la preparación del material compuesto de óxido metálico, a través de un proceso de sinterización de aislamiento térmico, se obtiene un material compuesto de óxido metálico compuesto que comprende un núcleo central, una capa de recubrimiento y una capa de transición opcional. De acuerdo con el material compuesto de óxido metálico obtenido por el método de la presente solicitud, la capa de recubrimiento es uniforme y densa, lo que puede evitar que el material compuesto de óxido metálico se deteriore durante el almacenamiento y el transporte, y al mismo tiempo, el material compuesto de óxido metálico tiene una capacidad de carga de gramos notablemente mejorada.

- 25 El método de preparación del material compuesto de óxido metálico de la presente solicitud es un método de recubrimiento *in situ*, y el dopaje y el recubrimiento *in situ* de Li_5FeO_4 se completan directamente con la síntesis de una sola etapa, lo que evita los problemas del proceso de síntesis complejo y la escasa fuerza de unión de la interfaz en la síntesis de varias etapas.

- 30 El método de preparación del material compuesto de óxido metálico de acuerdo con la presente solicitud es de técnica simple y alta eficiencia de producción.

- 35 Cuando el material compuesto de óxido metálico obtenido por el método de preparación de esta solicitud se aplica en placas de electrodos positivos y baterías, las baterías pueden tener una mayor capacidad de carga-descarga y un ciclo de vida más prolongado. Además, el proceso de producción de la placa de electrodos positivos es menos difícil y la mezcla de electrodos positivos no es propensa a gelificarse.

- 40 En algunas realizaciones, el proceso de sinterización de aislamiento térmico adopta un proceso de sinterización de aislamiento térmico de dos etapas. Por ejemplo, después de mezclarse, las materias primas se calientan primero a una primera temperatura de sinterización de aislamiento térmico y se sinterizan durante un período de tiempo y, a continuación, se calientan a una segunda temperatura de sinterización de aislamiento térmico y se sinterizan durante un período de tiempo. En el proceso de sinterización de aislamiento térmico de dos etapas, la temperatura de la primera sinterización de aislamiento térmico es más baja que la temperatura de la segunda sinterización de aislamiento térmico. En el primer proceso de aislamiento térmico y sinterización, parte de la fuente de M, parte de la fuente de Li y la fuente de Fe se disuelven sólidamente a una temperatura más baja para formar una solución sólida de $\text{Li}_5\text{Fe}_x\text{M}_{1-x}\text{O}_4$ en la que coexisten los metales ternarios, y la fuente de M restante y la fuente de Li restante se usan en el segundo proceso de sinterización de aislamiento térmico para formar LiMO_2 que se usa como una capa de recubrimiento para recubrir la superficie de la solución sólida de $\text{Li}_5\text{Fe}_x\text{M}_{1-x}\text{O}_4$ *in situ*. El material compuesto de óxido metálico preparado mediante el proceso de sinterización de aislamiento térmico de dos etapas tiene una distribución más uniforme del elemento dopante M en el material del núcleo central, y el efecto de recubrimiento de la capa de recubrimiento en el núcleo central también es mejor, para garantizar que el óxido metálico compuesto preparado tenga una capacidad superior de gramos de carga.

- 55 En algunas realizaciones, la primera velocidad de calentamiento puede ser de 2 °C/min a 10 °C/min. Opcionalmente, la primera velocidad de calentamiento es de 3 °C/min a 10 °C/min, de 4 °C/min a 8 °C/min, o de 5 °C/min a 7 °C/min.

- 60 En algunas realizaciones, la temperatura de la primera sinterización de aislamiento térmico es de 500 °C a 800 °C. Opcionalmente, la temperatura de la primera sinterización de aislamiento térmico es de 520 °C a 800 °C, de 520 °C a 750 °C, de 520 °C a 700 °C, de 550 °C a 700 °C o de 600 °C a 700 °C. Por ejemplo, la temperatura de la primera sinterización de aislamiento térmico puede ser de 500 °C, 600 °C, 650 °C, 700 °C u 800 °C. Los inventores descubrieron que, si la temperatura de una primera sinterización de aislamiento térmico es demasiado baja, es posible que no se forme la solución sólida de $\text{Li}_5\text{Fe}_x\text{M}_{1-x}\text{O}_4$, y la cristalinidad de $\text{Li}_5\text{Fe}_x\text{M}_{1-x}\text{O}_4$ también es baja, lo que no es favorable para el ejercicio de la capacidad de carga del material compuesto de óxido metálico. Si la temperatura es demasiado alta, la volatilización del elemento Li en la fuente de Li aumentará y el contenido activo de litio en el material

del núcleo central disminuirá, lo que no es favorable para el ejercicio de la capacidad de carga del material compuesto de óxido metálico. Cuando la temperatura de la primera sinterización de aislamiento térmico está dentro del intervalo adecuado, se puede formar una solución sólida uniforme de $\text{Li}_3\text{Fe}_x\text{M}_{1-x}\text{O}_4$, y se puede garantizar que el material compuesto de óxido metálico tenga una alta capacidad de carga en gramos.

5 En algunas realizaciones, el tiempo para la primera sinterización del aislamiento térmico puede ser de 4 h a 10 h. Opcionalmente, el tiempo para la primera sinterización del aislamiento térmico es de 4 h a 8 h, de 5 h a 8 h, o de 5 h a 7 h.

10 En algunas realizaciones, la segunda velocidad de calentamiento puede ser de 2 °C/min a 10 °C/min, de 3 °C/min a 10 °C/min, de 4 °C/min a 8 °C/min, o de 5 °C/min a 7 °C/min.

15 En algunas realizaciones, la temperatura de la segunda sinterización de aislamiento térmico puede ser de 600 °C a 1000 °C. Opcionalmente, la temperatura de la segunda sinterización de aislamiento térmico es de 650 °C a 1000 °C, de 700 °C a 1000 °C, de 650 °C a 900 °C, de 700 °C a 900 °C, de 800 °C a 950 °C o de 800 °C a 900 °C. Por ejemplo, la temperatura de la segunda sinterización de aislamiento térmico puede ser de 700 °C, 800 °C, 850 °C, 900 °C o 1000 °C. Los inventores descubrieron que, si la temperatura de la segunda sinterización de aislamiento térmico es demasiado baja, puede ser imposible formar un material compuesto de óxido metálico con uniformidad y alta cristalinidad, lo que no es favorable para la capacidad de carga del material compuesto de óxido metálico; si la temperatura de la segunda sinterización de aislamiento térmico es demasiado alta, la volatilización del elemento Li en la fuente de Li aumenta, el contenido activo de litio en el material compuesto de óxido metálico disminuirá y puede ser imposible formar una capa de recubrimiento uniforme y densa en la superficie de la capa central, lo que afecta la estabilidad del núcleo central. Además, si la temperatura de la segunda sinterización de aislamiento térmico es demasiado alta, es fácil cambiar el material de recubrimiento de la capa de recubrimiento de LiMO_2 al óxido de M. El óxido de M no tiene la función de conducir litio activo, lo que no es favorable para extraer litio activo del núcleo central. Por lo tanto, se reducirá la capacidad de carga en gramos del material compuesto de óxido metálico. Cuando la temperatura de la segunda sinterización de aislamiento térmico está dentro de un intervalo adecuado, el efecto de recubrimiento de la capa de recubrimiento en el núcleo central es mejor, lo que es más favorable para el ejercicio de la alta capacidad de carga del material compuesto de óxido metálico.

30 En algunas realizaciones, el tiempo de la segunda sinterización del aislamiento térmico puede ser de 2 h a 6 h. Opcionalmente, el tiempo para la segunda sinterización del aislamiento térmico es de 3 h a 6 h, de 4 h a 6 h, o de 5 h a 6 h.

35 En algunas realizaciones, los tipos de fuente de Li, fuente de Fe y fuente de M no están específicamente limitados, y pueden seleccionarse de acuerdo con las necesidades reales. Por ejemplo, la fuente de Li puede incluir uno o más de Li_2O , Li_2CO_3 , $\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$, CH_3COOLi , $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ y LiOH . Por ejemplo, la fuente de Fe puede incluir uno o más de óxidos, hidróxidos, haluros, sulfatos, carbonatos, nitratos, oxalatos y acetatos de Fe. Por ejemplo, la fuente de M puede incluir uno o más óxidos, hidróxidos, haluros, sulfatos, carbonatos, nitratos, oxalatos, acetatos, sulfuros y nitruros de M.

40 En algunas realizaciones, la fuente de Li, la fuente de Fe, la fuente de M se mezclan en una proporción molar de a:b:c (Li:Fe:M), en la que $5 \leq a \leq 6$, $0,6 \leq b < 1$, $0 < c \leq 0,4$.

45 Opcionalmente, el intervalo de a satisface $5,1 \leq a \leq 5,9$, $5,2 \leq a \leq 5,8$, $5,3 \leq a \leq 5,7$ o $5,4 \leq a \leq 5,6$.

Opcionalmente, el intervalo de b satisface $0,7 \leq b < 1$, $0,8 \leq b < 1$, $0,85 \leq b < 1$, $0,85 \leq b \leq 0,95$ o $0,85 \leq b \leq 0,9$.

Opcionalmente, el intervalo de c satisface $0 < c \leq 0,4$, $0 < c \leq 0,3$, $0 < c \leq 0,2$, $0,05 \leq c \leq 0,2$ o $0,05 \leq c \leq 0,15$.

50 En algunas realizaciones, el método de preparación del material compuesto de óxido metálico puede promover la etapa de molienda de la materia prima. La materia prima se muele a un cierto tamaño, a continuación, se calienta y se mantiene aislada térmicamente para el tratamiento de sinterización, de modo que se pueda obtener un material compuesto de óxido metálico con un tamaño de partícula más uniforme y una mayor cristalinidad. Opcionalmente, el método de molienda es la molienda de bolas. La molienda se puede realizar moliendo por separado la fuente de Li, la fuente de Fe y la fuente M, o mezclando la fuente de Li, la fuente de Fe y la fuente de M y realizando la molienda juntas.

60 En algunas realizaciones, el método de preparación del material compuesto de óxido metálico puede comprender además la siguiente etapa: pulverización y clasificación del material compuesto de óxido metálico resultante preparado, en el que se criba el material compuesto de óxido metálico con un diámetro volumétrico promedio de partícula Dv_{50} de 2 μm a 8 μm . Opcionalmente, se filtra un material compuesto de óxido metálico con un diámetro volumétrico promedio de partícula Dv_{50} de 2 μm a 7 μm , 3 μm a 7 μm , 3 μm a 6 μm , 3 μm a 5 μm o 4 μm a 5 μm para su uso en el electrodo positivo. El cribado del material compuesto de óxido metálico con el tamaño volumétrico medio de partícula Dv_{50} en el intervalo apropiado puede obtener el material compuesto de óxido metálico con un tamaño de partícula de polvo moderado, lo cual es beneficioso para aprovechar al máximo sus ventajas de alta capacidad de gramos de carga.

En algunas realizaciones, la atmósfera de sinterización incluye uno o más de nitrógeno, oxígeno, argón y helio.

5 En algunas realizaciones, la humedad ambiental durante la preparación del material compuesto de óxido metálico se puede controlar para que sea $\leq 45\%$. Opcionalmente, la humedad ambiental durante la preparación del material compuesto de óxido metálico se puede controlar para que sea $\leq 40\%$, $\leq 30\%$, $\leq 20\%$, $\leq 10\%$ o $\leq 5\%$. Durante la preparación de materiales compuestos de óxido metálico, el control de la humedad ambiental dentro de un intervalo apropiado puede reducir la reacción entre el núcleo central del material compuesto de óxido metálico y la humedad y el dióxido de carbono en el aire, reduciendo así en gran medida la pérdida de litio activo en el material compuesto de óxido metálico.

Batería secundaria

15 La batería secundaria, también conocida como batería recargable o batería de almacenamiento, se refiere a una batería que puede seguir usándose al activar el material activo mediante la carga después de que la batería se descargue.

20 Habitualmente, la batería secundaria comprende una placa de electrodos positivos, una placa de electrodos negativos, un separador y un electrólito. Durante el proceso de carga y descarga de la batería, los iones activos (tales como los iones de litio) se intercalan y se desintercalan hacia adelante y hacia atrás entre el electrodo positivo y el electrodo negativo. El separador está dispuesto entre la placa de electrodos positivos y la placa de electrodos negativos, y desempeña principalmente el papel de prevenir el cortocircuito de los electrodos positivo y negativo y, al mismo tiempo, puede permitir el paso de iones. Entre el electrodo positivo y el electrodo negativo, el electrolito desempeña principalmente el papel de conducir iones activos.

25 **[placa de electrodo positivo]**

30 La presente solicitud proporciona una placa de electrodo positivo que comprende un colector de corriente de electrodo positivo y una capa de película de electrodo positivo dispuesta en al menos una superficie del colector de corriente de electrodo positivo, comprendiendo la capa de película de electrodo positivo un material activo positivo. Por ejemplo, el colector de corriente de electrodo positivo tiene dos superficies opuestas en su propia dirección de espesor, y la capa de película de electrodo positivo se proporciona en una o ambas de las dos superficies opuestas del colector de corriente de electrodo positivo.

35 En la placa de electrodo positivo de la presente solicitud, el colector de corriente de electrodo positivo puede adoptar una hoja metálica o un colector de corriente compuesto. Como un ejemplo de la hoja de metal, se puede utilizar hoja de aluminio como colector de corriente de electrodo positivo. El colector de corriente compuesto puede comprender una capa base de material polimérico y una capa de material metálico formada en al menos una superficie de la capa base de material polimérico. Como un ejemplo, el material metálico puede seleccionarse de uno o más de aluminio, aleación de aluminio, níquel, aleación de níquel, titanio, aleación de titanio, plata y aleación de plata. Como un ejemplo, la capa base de material polimérico puede seleccionarse de polipropileno (PP), tereftalato de polietileno (PET), tereftalato de polibutileno (PBT), poliestireno (PS), polietileno (PE) y similares.

45 En la placa de electrodo positivo de la presente solicitud, la capa de película de electrodo positivo comprende un material activo positivo, y el material activo positivo puede ser un material activo positivo conocido en la técnica para baterías secundarias. Por ejemplo, el material activo positivo puede incluir uno o más óxidos de metales de transición de litio, fosfatos que contienen litio estructurados con olivino y sus respectivos compuestos modificados. Los ejemplos de óxidos de metales de transición de litio pueden incluir, aunque no de forma limitativa, uno o más de óxido de litio y cobalto, óxido de litio y níquel, óxido de litio y manganeso, óxido de litio níquel y cobalto, óxido de litio y manganeso, óxido de litio níquel y manganeso, óxido de litio níquel cobalto y aluminio y los compuestos modificados de los mismos. Los ejemplos de fosfatos que contienen litio estructurados con olivino pueden incluir, aunque no de forma limitativa, uno o más de fosfato de hierro y litio, compuestos de fosfato de hierro y litio y carbono, fosfato de manganeso y litio, compuestos de fosfato de manganeso y litio con carbono, fosfato de hierro y manganeso de litio, compuestos de fosfato de hierro y manganeso de litio con carbono y los compuestos modificados de los mismos. La presente solicitud no se limita a estos materiales, y también se pueden usar otros materiales conocidos convencionalmente que pueden usarse como materiales activos positivos para baterías secundarias. Estos materiales activos positivos pueden usarse en solitario o en combinación de dos o más.

60 En la placa de electrodo positivo de la presente solicitud, el compuesto modificado de cada material activo positivo mencionado anteriormente puede ser el material activo positivo que se somete a modificación de dopaje, modificación del recubrimiento de la superficie o modificación del recubrimiento de la superficie durante el dopaje.

65 En la placa de electrodo positivo de la presente solicitud, la capa de película de electrodo positivo generalmente comprende un material activo positivo y, opcionalmente, un aglutinante y, opcionalmente, un agente conductor. La capa de película de electrodo positivo generalmente se forma aplicando la mezcla de electrodo positivo en el colector de corriente del electrodo positivo, secando y prensando en frío. La mezcla del electrodo positivo generalmente se

forma dispersando el material activo positivo, el agente conductor opcional, el aglutinante opcional y cualquier otro componente en un disolvente y agitando uniformemente. El disolvente puede ser N-metilpirrolidona (NMP), pero no se limita a éste. Como ejemplos, el aglutinante para la capa de película de electrodo positivo puede incluir uno o más de fluoruro de polivinilideno (PVDF), politetrafluoroetileno (PTFE), terpolímero de fluoruro de vinilideno-tetrafluoroetileno-propileno, terpolímero de fluoruro de vinilideno-hexafluoropropileno-tetrafluoroetileno, copolímero de tetrafluoroetileno exafluoropropileno y resina de acrilato que contiene flúor. Por ejemplo, el agente conductor usado para la capa de película de electrodo positivo puede incluir uno o más de carbono superconductor, negro de acetileno, negro de carbón, negro de Ketjen, puntos de carbono, nanotubos de carbono, grafeno y nanofibras de carbono.

En la placa de electrodo positivo de la presente solicitud, la capa de película de electrodo positivo comprende, además, uno de los materiales compuestos de óxido metálico del primer aspecto de la presente solicitud, los materiales compuestos de óxido metálico preparados por el método del segundo aspecto de la presente solicitud.

En algunas realizaciones, basadas en la masa del material activo positivo, el porcentaje de masa del material compuesto de óxido metálico puede ser $\leq 20\%$. Opcionalmente, el porcentaje de masa del material compuesto de óxido metálico es del 1 % al 20 %, del 1 % al 18 %, del 1 % al 15 %, del 1 % al 12 %, del 1 % al 10 % o del 1 % al 8 % %. El material compuesto de óxido metálico puede complementar la pérdida de litio activo durante el primer proceso de carga de la batería, pero el núcleo central del material compuesto de óxido metálico se convierte en un material desactivado después de la primera carga. Si el porcentaje de masa del material compuesto de óxido metálico es demasiado alto, reducirá la densidad de energía de masa de la batería hasta cierto punto.

Debe tenerse en cuenta que la composición o el parámetro de cada capa de película de electrodo positivo dada en la aplicación se refieren a la composición o el intervalo de parámetros de la capa de película única del colector de corriente de electrodo positivo. Cuando la capa de película de electrodo positivo se dispone en dos superficies opuestas del colector de corriente de electrodo positivo, la composición o el parámetro de la capa de película de electrodo positivo en cualquiera de las superficies satisface los requisitos de la presente solicitud, es decir, se considera que entra dentro del alcance de protección de la presente solicitud.

[placa de electrodo negativo]

La batería secundaria comprende una placa de electrodo negativo, que generalmente comprende un colector de corriente de electrodo negativo y una capa de película de electrodo negativo dispuesta en al menos una superficie del colector de corriente de electrodo negativo, comprendiendo la capa de película de electrodo negativo un material activo negativo. Por ejemplo, el colector de corriente del electrodo negativo tiene dos superficies opuestas en su dirección de espesor, y la capa de película del electrodo negativo está laminada en una o ambas de las dos superficies opuestas del colector de corriente del electrodo negativo.

En la placa de electrodo negativo de la presente solicitud, el colector de corriente de electrodo negativo puede adoptar una hoja de metal o un colector de corriente compuesto. Como un ejemplo de la hoja de metal, se puede usar una hoja de cobre. El colector de corriente compuesto puede comprender una capa base de material polimérico y una capa de material metálico formada en al menos una superficie de la capa base de material polimérico. Como un ejemplo, el material metálico puede seleccionarse de uno o más de cobre, aleación de cobre, níquel, aleación de níquel, titanio, aleación de titanio, plata y aleación de plata. Como un ejemplo, la capa base de material polimérico puede seleccionarse de polipropileno (PP), tereftalato de polietileno (PET), tereftalato de polibutileno (PBT), poliestireno (PS), polietileno (PE) y similares.

En la placa de electrodo negativo de la presente solicitud, la capa de película de electrodo negativo generalmente comprende un material activo negativo y un aglutinante opcional, un agente conductor opcional y otros agentes auxiliares opcionales. La capa de película de electrodo negativo generalmente se forma aplicando la suspensión de electrodo negativo en el colector de corriente del electrodo negativo, secando y prensando en frío. El recubrimiento de suspensión de electrodo negativo generalmente se forma dispersando el material activo negativo y el agente conductor opcional, el aglutinante opcional, el agente auxiliar opcional, etc. en un disolvente y agitando uniformemente. El disolvente puede ser N-metilpirrolidona (NMP) o agua desionizada, pero no se limita a éstos. Los tipos y el contenido del agente conductor y del aglutinante no se limitan específicamente y pueden seleccionarse de acuerdo con las necesidades reales. Como un ejemplo, el agente conductor puede incluir uno o más de carbono superconductor, negro de carbón (por ejemplo, negro de acetileno, negro de ketjen, etc.), puntos de carbono, nanotubos de carbono, grafeno y nanofibras de carbono. Como ejemplos, el aglutinante puede incluir uno o más de caucho de estireno-butadieno (SBR), resina insaturada soluble en agua (SR-1B), resina acrílica dispersable en agua (por ejemplo, ácido poliacrílico PAA, ácido polimetacrílico PMAA, poliacrilato de sodio PAAS), poliacrilamida (PAM), alcohol polivinílico (PVA), alginato de sodio (SA) y carboximetilquitosano (CMCS). Otros agentes auxiliares opcionales pueden incluir espesantes (por ejemplo, carboximetilcelulosa de sodio CMC-Na), materiales de termistor PTC y similares.

En algunas realizaciones, los tipos de materiales activos negativos no son particularmente limitados, y se pueden usar materiales activos negativos conocidos en la técnica para baterías secundarias. Por ejemplo, el material activo negativo puede incluir uno o más de grafito, carbono blando, carbono duro, microesferas de mesocarbono, fibras de carbono, nanotubos de carbono, materiales a base de silicio, materiales a base de estaño y titanato de litio. El material

5 a base de silicio puede incluir uno o más de silicio elemental, óxido de silicio, compuesto de silicio-carbono, compuesto de silicio-nitrógeno y materiales de aleación de silicio. El material a base de estaño puede incluir uno o más de estaño elemental, óxido de estaño y materiales de aleación de estaño. La presente solicitud no se limita a estos materiales, y también se pueden usar otros materiales conocidos convencionalmente que pueden usarse como materiales activos negativos para baterías secundarias. Estos materiales activos negativos se pueden usar en solitario o en combinación de dos o más.

[Electrolito]

10 Los electrolitos funcionan para conducir iones activos entre la placa de electrodo positivo y la placa de electrodo negativo. Esta solicitud no tiene restricciones específicas sobre el tipo de electrolitos, que se pueden seleccionar de acuerdo con los requisitos. Por ejemplo, el electrolito puede seleccionarse de al menos un electrolito sólido y un electrolito líquido, es decir, una solución electrolítica.

15 En algunas realizaciones, la solución electrolítica se usa como un electrolito. La solución electrolítica incluye sales electrolíticas y disolventes.

20 En algunas realizaciones, el tipo de sal electrolítica no está específicamente limitado y puede seleccionarse de acuerdo con las necesidades reales. Por ejemplo, la sal electrolítica puede ser una o más seleccionadas de LiPF_6 (hexafluorofosfato de litio), LiBF_4 (tetrafluoroborato de litio), LiClO_4 (perclorato de litio), LiAsF_6 (hexafluoroarsenato de litio), LiFSI (difluorosulfimida de litio), LiTFSI (bistrifluorometanosulfonimida de litio), LiTFS (trifluorometanosulfonato de litio), LiDFOB (difluorooxalato de litio), LiBOB (bisoxalato de litio), LiPO_2F_2 (difluorofosfato de litio), LiDFOP (fosfato de difluorobisoxalato de litio) y LiTFOP (fosfato de tetrafluorooxalato de litio).

25 En algunas realizaciones, el tipo de disolvente no está específicamente limitado, y puede seleccionarse de acuerdo con las necesidades reales. Por ejemplo, el disolvente orgánico puede ser uno o más seleccionados de carbonato de etileno (EC), carbonato de propileno (PC), carbonato de etilo metilo (EMC), carbonato de dietilo (DEC), carbonato de dimetilo (DMC), carbonato de dipropilo (DPC), carbonato de metilpropilo (MPC), carbonato de etilo propilo (EPC), carbonato de butileno (BC), carbonato de fluoroetileno (FEC), formiato de metilo (MF), acetato de metilo (MA), acetato de etilo (EA), acetato de propilo (PA), propionato de metilo (MP), propionato de etilo (EP), propionato de propilo (PP), butirato de metilo (MB), butirato de etilo (EB), 1,4-butirolactona (GBL), sulfolano (SF), dimetilsulfona (MSM), metil etil sulfona (EMS) y dietil sulfona (ESE).

35 En algunas realizaciones, opcionalmente, el disolvente es un disolvente no acuoso.

40 En algunas realizaciones, la solución electrolítica puede comprender opcionalmente un aditivo. Por ejemplo, los aditivos pueden incluir aditivos formadores de película de electrodo negativo, aditivos formadores de película de electrodo positivo y aditivos que pueden mejorar cierto rendimiento de la batería, tales como aditivos que mejoran el rendimiento de sobrecarga de la batería, aditivos que mejoran el rendimiento a alta temperatura de la batería y aquellos que mejoran el rendimiento a baja temperatura de la batería.

[Separador]

45 Las baterías secundarias que usan una solución electrolítica, así como algunas baterías secundarias que usan electrolitos sólidos, incluyen además un separador. El separador, que actúa como aislamiento, se dispone entre la placa de electrodo positivo y la placa de electrodo negativo. Esta solicitud no tiene restricciones especiales sobre el tipo de separador, y se puede seleccionar cualquier separador de estructura porosa ampliamente conocido con una buena estabilidad química y mecánica. En algunas realizaciones, el material del separador puede seleccionarse de uno o más de fibra de vidrio, tejido no tejido, polietileno, polipropileno y fluoruro de polivinilideno. El separador puede ser una película de capa única o una película compuesta por múltiples capas. Cuando el separador es una película compuesta por múltiples capas, los materiales de cada capa pueden ser iguales o diferentes.

55 En algunas realizaciones, la placa de electrodo positivo, la placa de electrodo negativo y el separador pueden formar un conjunto de electrodos por devanado o apilamiento.

En algunas realizaciones, la batería secundaria puede incluir un envase exterior para envasar el conjunto de electrodos y el electrolito mencionados anteriormente.

60 En algunas realizaciones, el embalaje exterior de la batería secundaria puede ser una cubierta dura, tal como una cubierta de plástico duro, una cubierta de aluminio, una cubierta de acero y similares. El embalaje exterior de la batería secundaria también puede ser una bolsa blanda, tal como una bolsa blanda tipo bolsillo. El material de la bolsa blanda puede ser de plástico, por ejemplo, puede incluir uno o más de polipropileno (PP), tereftalato de polibutileno (PBT), succinato de polibutileno (PBS) y similares.

La presente solicitud no tiene una limitación particular en cuanto a la forma de la batería secundaria. La batería secundaria puede ser cilíndrica, cuadrada o con otra forma arbitraria. La Figura 1 muestra una batería secundaria 5 con una estructura cuadrada a modo de ejemplo.

5 En algunas realizaciones, con referencia a la Fig. 2, el envase externo puede incluir una carcasa 51 y una placa 53 de cubierta. La carcasa 51 puede incluir una placa inferior y placas laterales conectadas a la placa inferior, y la placa inferior y las placas laterales encierran una cavidad receptora. La carcasa 51 tiene una abertura comunicada con la cavidad receptora, y la placa 53 de cubierta puede cubrir la abertura para cerrar la cavidad receptora. La placa de electrodo positivo, la placa de electrodo negativo y el separador pueden formar un conjunto 52 de electrodos por devanado o apilamiento. El conjunto 52 de electrodos está envasado en la cavidad receptora. La solución electrolítica se infiltra en el conjunto 52 de electrodos. La batería secundaria 5 incluye uno o más conjuntos 52 de electrodos, que se pueden ajustar de acuerdo con los requisitos.

15 En algunas realizaciones, las baterías secundarias se pueden ensamblar en un módulo de batería, el módulo de batería puede incluir una pluralidad de baterías secundarias y el número específico se puede ajustar de acuerdo con la aplicación y la capacidad del módulo de batería.

20 La Fig. 3 muestra un módulo 4 de batería como un ejemplo. Haciendo referencia a la figura 3, en el módulo 4 de batería, se puede disponer secuencialmente una pluralidad de baterías secundarias 5 en una dirección longitudinal del módulo 4 de batería. Obviamente, también se pueden disponer de cualquier otra manera. Asimismo, se puede fijar una pluralidad de baterías secundarias 5 mediante elementos de sujeción.

25 Opcionalmente, el módulo 4 de batería puede incluir además un receptáculo que tenga un espacio de recepción, y una pluralidad de baterías secundarias 5 se reciben en el espacio de recepción.

En algunas realizaciones, el módulo de batería mencionado anteriormente también se puede ensamblar en un paquete de baterías, y el número de módulos de batería incluidos en el paquete de baterías se puede ajustar de acuerdo con la aplicación y la capacidad del paquete de baterías.

30 Las Fig. 4 y 5 muestran un bloque 1 de baterías como ejemplo. Haciendo referencia a las Fig. 4 y 5, el paquete de baterías 1 puede incluir una cubierta de batería y una pluralidad de módulos 4 de batería dispuestos en la cubierta de batería. La cubierta de batería incluye un cuerpo 2 de cubierta superior y un cuerpo 3 de cubierta inferior. El cuerpo 2 de cubierta superior puede cubrir el cuerpo 3 de cubierta inferior para formar un espacio cerrado con el fin de recibir los módulos 4 de batería. En la caja de batería se puede disponer una pluralidad de módulos 4 de batería de cualquier manera.

Dispositivo eléctrico

40 Las realizaciones de la presente solicitud proporcionan además un dispositivo eléctrico que incluye al menos uno de la batería secundaria, el módulo de batería o el paquete de baterías de la presente solicitud. La batería secundaria, el módulo de batería o el paquete de baterías se pueden usar como una fuente de alimentación del dispositivo eléctrico o como unidad de almacenamiento de energía del dispositivo eléctrico. El dispositivo eléctrico puede ser, aunque no de forma limitativa, dispositivos móviles (tales como teléfonos móviles, ordenadores portátiles), vehículos eléctricos (tales como vehículos eléctricos puros, vehículos eléctricos híbridos, vehículos eléctricos híbridos enchufables, bicicletas eléctricas, patinetes eléctricos, carritos de golf eléctricos, camiones eléctricos), trenes, barcos y satélites eléctricos, sistemas de almacenamiento de energía, etc.

50 Se puede seleccionar una batería secundaria, un módulo de batería o un paquete de baterías para el dispositivo eléctrico de acuerdo con sus requisitos de uso.

La Fig. 6 es un dispositivo eléctrico como un ejemplo. El dispositivo eléctrico es un vehículo eléctrico puro, un vehículo eléctrico híbrido o un vehículo eléctrico híbrido enchufable. Para cumplir con los requisitos del dispositivo eléctrico de alta potencia y alta densidad de energía, se puede usar un paquete de baterías o un módulo de batería.

55 Como otro ejemplo, el dispositivo eléctrico puede ser un teléfono móvil, una tableta, un ordenador portátil, etc. Por lo general, se requiere que dicho dispositivo eléctrico sea delgado y liviano, y se puede utilizar una batería secundaria como fuente de energía.

Ejemplo

60 Los siguientes ejemplos pretenden describir la divulgación de la presente solicitud, y pretenden ser solo ilustrativos, y varias modificaciones y cambios en el alcance de protección de la presente divulgación serán evidentes para los expertos en la materia. Todas las partes, porcentajes y proporciones informados en los siguientes ejemplos son en peso, salvo que se indique lo contrario, y todos los reactivos utilizados en los ejemplos están disponibles en el mercado o son obtenidos sintéticamente por métodos convencionales y se usan directamente sin procesamiento adicional, y los instrumentos usados en los ejemplos están disponibles en el mercado.

Ejemplo 1

La fuente de Li (Li_2O), la fuente de Fe (Fe_2O_3), la fuente de M (Al_2O_3) se mezclaron en una relación de 5,01:0,9:0,11 (la proporción molar del elemento de Li, Fe, M); las materias primas después de la mezcla se sometieron al primer calentamiento a la primera temperatura de sinterización de aislamiento térmico de 650 °C y se sinterizaron durante 6 h y, a continuación, se sometieron al segundo calentamiento a la segunda temperatura de sinterización de aislamiento térmico de 850 °C y se sinterizaron a partir de 5 h. Después del enfriamiento y la descarga, se obtuvo un material compuesto de óxido metálico.

Ejemplos 2-32

La preparación del material compuesto de óxido metálico fue similar a la del Ejemplo 1, con la diferencia de que se ajustaron el contenido de las materias primas relevantes, la temperatura para la sinterización de aislamiento térmico y el tiempo para la sinterización de aislamiento térmico en la preparación del material compuesto de óxido metálico. Los parámetros específicos de preparación del material compuesto de óxido metálico se mostraron en la Tabla 1.

Ejemplo comparativo 1

$\text{Li}_5\text{Fe}_{0,9}\text{Al}_{0,1}\text{O}_4$ se usó directamente como el material compuesto de óxido metálico. La fuente de Li, la fuente de Fe y la fuente de Al se mezclaron en una relación de 5:0,9:0,1 (la proporción molar elemental de Li, Fe y Al), y las materias primas mezcladas se calentaron a 850 °C y se sinterizaron durante 5 horas. Después de enfriar y descargar, se obtuvo el material compuesto de óxido metálico.

Ejemplo comparativo 2

La mezcla obtenida por mezcla mecánica simple de $\text{Li}_5\text{Fe}_{0,9}\text{Al}_{0,1}\text{O}_4$ y LiCoO_2 se usó directamente como el material compuesto de óxido metálico.

Ejemplo comparativo 3

La fuente de Li (Li_2O), la fuente de Fe (Fe_2O_3), la fuente de Al (Al_2O_3) la fuente de Co (Co_2O_3) se mezclaron en una relación de 5,05:0,9:0,1:0,05 (la relación de medición molar del elemento Li, Fe, Al, Co); las materias primas después de la mezcla se sometieron al primer calentamiento a la primera temperatura de sinterización de aislamiento térmico de 650 °C y se sinterizaron durante 6 h y, a continuación, se sometieron al segundo calentamiento a la segunda temperatura de sinterización de aislamiento térmico de 850 °C y se sinterizaron a partir de 5 h. Después del enfriamiento y la descarga, se obtuvo un material compuesto de óxido metálico.

Ejemplo comparativo 4

La preparación del material compuesto de óxido metálico fue similar a la del Ejemplo 1, con la diferencia de que se ajustaron el contenido de materias primas relevantes, la temperatura de sinterización de aislamiento térmico y el tiempo de sinterización de aislamiento térmico en la preparación del material compuesto de óxido metálico, y los parámetros específicos de preparación se mostraron en la Tabla 1.

Ejemplo comparativo 5

La preparación del material compuesto de óxido metálico fue similar a la del Ejemplo 1, con la diferencia de que se ajustaron el contenido de materias primas relevantes, la temperatura de sinterización de aislamiento térmico y el tiempo de sinterización de aislamiento térmico en la preparación del material compuesto de óxido metálico, y los parámetros específicos de preparación se mostraron en la Tabla 1.

Tabla 1

N.º	M	Proporción molar del elemento Li, Fe, M	Primera temperatura de sinterización de aislamiento térmico (°C)	Primer tiempo de sinterización de aislamiento térmico (h)	Segunda temperatura de sinterización de aislamiento térmico (°C)	Segundo tiempo de sinterización de aislamiento térmico (h)
Ejemplo 1	Al	5,01:0,9:0,11	650	6	850	5
Ejemplo 2	Al	5,02:0,9:0,12	650	6	850	5
Ejemplo 3	Al	5,05:0,9:0,15	650	6	850	5

ES 2 987 206 T3

N.º	M	Proporción molar del elemento Li, Fe, M	Primera temperatura de sinterización de aislamiento térmico (°C)	Primer tiempo de sinterización de aislamiento térmico (h)	Segunda temperatura de sinterización de aislamiento térmico (°C)	Segundo tiempo de sinterización de aislamiento térmico (h)
Ejemplo 4	Al	5,08:0,9:0,18	650	6	850	5
Ejemplo 5	Al	5,14:0,9:0,24	650	6	850	5
Ejemplo 6	Al	5,05:0,6:0,45	650	4	850	5
Ejemplo 7	Al	5,05:0,8:0,25	650	5	850	5
Ejemplo 8	Al	5,05:0,85:0,2	650	5,5	850	5
Ejemplo 9	Al	5,05:0,95:0,1	650	6,5	850	5
Ejemplo 10	Al	5,05:0,9:0,15	500	6	850	5
Ejemplo 11	Al	5,05:0,9:0,15	600	6	850	5
Ejemplo 12	Al	5,05:0,9:0,15	700	6	850	5
Ejemplo 13	Al	5,05:0,9:0,15	800	6	850	5
Ejemplo 14	Al	5,05:0,9:0,15	650	6	600	5
Ejemplo 15	Al	5,05:0,9:0,15	650	6	700	5
Ejemplo 16	Al	5,05:0,9:0,15	650	6	800	5
Ejemplo 17	Al	5,05:0,9:0,15	650	6	900	5
Ejemplo 18	Al	5,05:0,9:0,15	650	6	1000	5
Ejemplo 19	Al	5,05:0,9:0,15	650	6	850	5
Ejemplo 20	Al	5,05:0,9:0,15	650	6	850	5
Ejemplo 21	Al	5,05:0,9:0,15	650	6	850	5
Ejemplo 22	Al	5,05:0,9:0,15	650	6	850	5
Ejemplo 23	Al	5,05:0,7:0,5	650	4,5	850	4
Ejemplo 24	Al	5,05:0,9:0,107	400	8	600	6
Ejemplo 25	Al	5,05:0,98:0,07	900	7,5	850	5,5
Ejemplo 26	Al	5,05:0,9:0,15	650	6	1100	5
Ejemplo 27	Mn	5,05:0,9:0,15	650	6	850	5
Ejemplo 28	Co	5,05:0,9:0,15	650	6	850	5
Ejemplo 29	Ni	5,05:0,9:0,15	650	6	850	5
Ejemplo 30	Cu	5,05:0,9:0,15	650	6	850	5
Ejemplo 31	Ga	5,05:0,9:0,15	650	6	850	5
Ejemplo 32	Al	5,05:0,9:0,39	650	5	850	4,5
Ejemplo comparativo 1	Al	5:0,9:0,1	/	/	850	5
Ejemplo comparativo 2	/	/	/	/	/	/
Ejemplo comparativo 3	Al, Co	5,05:0,9:0,1(Al):0,05(Co)	650	6	850	5

N.º	M	Proporción molar del elemento Li, Fe, M	Primera temperatura de sinterización de aislamiento térmico (°C)	Primer tiempo de sinterización de aislamiento térmico (h)	Segunda temperatura de sinterización de aislamiento térmico (°C)	Segundo tiempo de sinterización de aislamiento térmico (h)
Ejemplo comparativo 4	Al	5,05:0,5:0,55	650	6	850	5
Ejemplo comparativo 5	Sb	5,05:0,9:0,15	650	6	850	5

Ensayo de rendimiento del material compuesto de óxido metálico

5 (1) x valor del material compuesto de óxido metálico

El porcentaje de masa de $\text{Li}_5\text{Fe}_x\text{M}_{1-x}\text{O}_4$ en el material compuesto de óxido metálico se definió como a , y la masa molecular relativa de $\text{Li}_5\text{Fe}_x\text{M}_{1-x}\text{O}_4$ se denotó como M_{LFMO} . El porcentaje de masa de LiMO_2 en el material compuesto de óxido metálico se definió como b , y la masa molecular relativa de LiMO_2 se registró como M_{LMO} , y $a + b = 1$. La masa atómica relativa del elemento Li en LiMO_2 fue $M_{\text{Li}} = 6,94$, la masa atómica relativa del elemento Fe en $\text{Li}_5\text{Fe}_x\text{M}_{1-x}\text{O}_4$ fue $M_{\text{Fe}} = 55,845$, y la masa atómica relativa del elemento M se registró como M_{M} .

En el material compuesto de óxido metálico, el porcentaje de masa de todos los elementos de Li se denotó como l , el porcentaje de masa de todos los elementos de Fe se denotó como f , y el porcentaje de masa de todos los elementos M se denotó como m . l , f y m se pueden determinar mediante espectrometría de emisión atómica ICP (plasma acoplado inductivamente). La prueba se puede realizar en un espectrómetro de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente (por ejemplo, ICAP7400 de Thermo Fisher Scientific, EE.UU.). Un método de prueba de ejemplo fue el siguiente: añadir 2 g del material compuesto de óxido metálico a una solución ácida (tal como agua regia) para la digestión, en la que la digestión se puede realizar bajo agitación (como agitación mecánica o agitación por microondas, etc.), y el tiempo de digestión puede ser de 30 min; añadir la solución resultante al espectrómetro ICAP7400 para analizar cuantitativamente los elementos químicos constituyentes en el material compuesto de óxido metálico.

En el material compuesto de óxido metálico, el porcentaje de masa del elemento Li de $\text{Li}_5\text{Fe}_x\text{M}_{1-x}\text{O}_4$ se denotó como l_1 , y el porcentaje de masa del elemento Li de LiMO_2 se denotó como l_2 , $l_1 + l_2 = l$.

En el material compuesto de óxido metálico, el porcentaje de masa del elemento M de $\text{Li}_5\text{Fe}_x\text{M}_{1-x}\text{O}_4$ se denotó como m_1 , y la composición porcentual de masa del elemento M de LiMO_2 se denotó como m_2 , $m_1 + m_2 = m$.

En $\text{Li}_5\text{Fe}_x\text{M}_{1-x}\text{O}_4$, la suma de las fracciones molares del elemento Fe y del elemento M y la fracción molar del elemento Li satisficieron: $(f/M_{\text{Fe}} + m_1/M_{\text{M}}) : (l_1/M_{\text{Li}}) = 1:5$.

En LiMO_2 , la fracción molar del elemento M y la fracción molar del elemento Li satisficieron: $(m_2/M_{\text{M}}) : (l_2/M_{\text{Li}}) = 1:1$.

Se puede calcular a partir de las ecuaciones mencionadas anteriormente que: $m_2 = 5m/4 + (5M_{\text{M}} \times f) / 4M_{\text{Fe}} - l \times M_{\text{M}} / 4M_{\text{Li}}$, donde m , M_{M} , f , M_{Fe} , l , M_{Li} eran todos parámetros conocidos. Por lo tanto, el valor x del material compuesto de óxido metálico se puede calcular por $x = m_2/m$.

(2) Ensayo de proporción molar de Fe y M en la capa de transición de materiales compuestos de óxido metálico

Se usó un espectrómetro de energía X-Max (EDS) del British Oxford Instrument Group junto con el microscopio electrónico de barrido (SEM) Sigma-02-33 de Alemania ZEISS para medir la concentración de masa de Fe y M en la capa de transición del material compuesto de óxido metálico. Se seleccionaron tres sitios para el ensayo, y el valor promedio se usó como la concentración de masa de Fe y M y, a continuación, se calculó la proporción molar de Fe y M.

(3) Ensayo de capacidad de carga en gramos de materiales compuestos de óxido metálico

El material compuesto de óxido metálico, el negro de carbón (Super P) como agente conductor, el fluoruro de polivinilideno (PVDF) como aglutinante se dispersaron en N-metilpirrolidona (NMP) como un disolvente en una relación de masa de 80:10:10, se agitaron completamente y se mezclaron para obtener una mezcla de electrodo positivo. La mezcla de electrodo positivo se aplicó en una superficie de papel de aluminio como colector de corriente de electrodo positivo; después de secarse y prensarse en frío, se obtuvo una placa de electrodo positivo. El carbonato de etileno

(EC) y el carbonato de etilo metilo (EMC) se mezclaron uniformemente en una relación de masa de 30:70 para obtener un disolvente orgánico; a continuación la sal de litio LiPF_6 se disolvió en el solvente orgánico anterior y se mezcló uniformemente para obtener un electrolito, en donde la concentración de LiPF_6 fue de 1 mol/l. Una hoja de litio como contraelectrodo y la placa de electrodo positivo se ensamblaron en una celda de botón.

5 La celda de botón se cargó a 4,5 V con una corriente constante de tasa de 0,05 C, se dejó detenida durante 5 minutos y, en este momento, se registró la capacidad de carga de la celda de botón.

10 La capacidad de carga en gramos del material compuesto de óxido metálico se calculó a partir de la capacidad de carga de la celda de botón. La capacidad de carga en gramos del material compuesto de óxido metálico (mAh/g) = la capacidad de carga de la celda de botón/la masa del material compuesto de óxido metálico.

15 El resultado del ensayo del rendimiento de los Ejemplos 1-32 y los Ejemplos Comparativos 1-5 se mostró en la Tabla 2.

Tabla 2

N.º	$\text{Li}_5\text{Fe}_x\text{M}_{1-x}\text{O}_4$	LiMO_2		Capa de transición		Tamaño medio de partícula del óxido metálico compuesto Dv_{50} (μm)	Capacidad de carga en gramos del óxido metálico compuesto (mAh/g)
		Fórmula química	Porcentaje de masa (%)	Proporción molar de Fe a M	$H_{\text{máx.}}$ (μm)		
Ejemplo 1	$\text{Li}_5\text{Fe}_{0,9}\text{Al}_{0,1}\text{O}_4$	LiAlO_2	0,5	1,8	0,1	4,5	665,5
Ejemplo 2	$\text{Li}_5\text{Fe}_{0,9}\text{Al}_{0,1}\text{O}_4$	LiAlO_2	1	1,7	0,3	4,5	674,3
Ejemplo 3	$\text{Li}_5\text{Fe}_{0,9}\text{Al}_{0,1}\text{O}_4$	LiAlO_2	2	1,5	0,5	4,5	682,6
Ejemplo 4	$\text{Li}_5\text{Fe}_{0,9}\text{Al}_{0,1}\text{O}_4$	LiAlO_2	3	1,2	0,7	4,5	676,1
Ejemplo 5	$\text{Li}_5\text{Fe}_{0,9}\text{Al}_{0,1}\text{O}_4$	LiAlO_2	5	0,9	0,9	4,5	667,4
Ejemplo 6	$\text{Li}_5\text{Fe}_{0,6}\text{Al}_{0,4}\text{O}_4$	LiAlO_2	2	1,15	0,5	4,5	658,4
Ejemplo 7	$\text{Li}_5\text{Fe}_{0,6}\text{Al}_{0,3}\text{O}_4$	LiAlO_2	2	1,25	0,5	4,5	669,2
Ejemplo 8	$\text{Li}_5\text{Fe}_{0,85}\text{Al}_{0,15}\text{O}_4$	LiAlO_2	2	1,35	0,5	4,5	673,4
Ejemplo 9	$\text{Li}_5\text{Fe}_{0,95}\text{Al}_{0,05}\text{O}_4$	LiAlO_2	2	1,55	0,5	4,5	671,5
Ejemplo 10	$\text{Li}_5\text{Fe}_{0,9}\text{Al}_{0,1}\text{O}_4$	LiAlO_2	2	1,5	0,5	4,5	661,2
Ejemplo 11	$\text{Li}_5\text{Fe}_{0,9}\text{Al}_{0,1}\text{O}_4$	LiAlO_2	2	1,5	0,5	4,5	672,8
Ejemplo 12	$\text{Li}_5\text{Fe}_{0,9}\text{Al}_{0,1}\text{O}_4$	LiAlO_2	2	1,5	0,5	4,5	673,9
Ejemplo 13	$\text{Li}_5\text{Fe}_{0,9}\text{Al}_{0,1}\text{O}_4$	LiAlO_2	2	1,5	0,5	4,5	663,5
Ejemplo 14	$\text{Li}_5\text{Fe}_{0,9}\text{Al}_{0,1}\text{O}_4$	LiAlO_2	2	1,5	0,5	4,5	653,4
Ejemplo 15	$\text{Li}_5\text{Fe}_{0,9}\text{Al}_{0,1}\text{O}_4$	LiAlO_2	2	1,5	0,5	4,5	662,7
Ejemplo 16	$\text{Li}_5\text{Fe}_{0,9}\text{Al}_{0,1}\text{O}_4$	LiAlO_2	2	1,5	0,5	4,5	677,8
Ejemplo 17	$\text{Li}_5\text{Fe}_{0,9}\text{Al}_{0,1}\text{O}_4$	LiAlO_2	2	1,5	0,5	4,5	678,2
Ejemplo 18	$\text{Li}_5\text{Fe}_{0,9}\text{Al}_{0,1}\text{O}_4$	LiAlO_2	2	1,5	0,5	4,5	663,2
Ejemplo 19	$\text{Li}_5\text{Fe}_{0,9}\text{Al}_{0,1}\text{O}_4$	LiAlO_2	2	1,5	0,5	2	667,1
Ejemplo 20	$\text{Li}_5\text{Fe}_{0,9}\text{Al}_{0,1}\text{O}_4$	LiAlO_2	2	1,5	0,5	3	673,1
Ejemplo 21	$\text{Li}_5\text{Fe}_{0,9}\text{Al}_{0,1}\text{O}_4$	LiAlO_2	2	1,5	0,5	6	675,2
Ejemplo 22	$\text{Li}_5\text{Fe}_{0,9}\text{Al}_{0,1}\text{O}_4$	LiAlO_2	2	1,5	0,5	8	666,9
Ejemplo 23	$\text{Li}_5\text{Fe}_{0,7}\text{Al}_{0,3}\text{O}_4$	LiAlO_2	7	1,2	1	1	654,1
Ejemplo 24	$\text{Li}_5\text{Fe}_{0,9}\text{Al}_{0,1}\text{O}_4$	LiAlO_2	0,2	2	0,05	4,5	652,7
Ejemplo 25	$\text{Li}_5\text{Fe}_{0,98}\text{Al}_{0,02}\text{O}_4$	LiAlO_2	2	1,85	0,5	4,5	653,6
Ejemplo 26	$\text{Li}_5\text{Fe}_{0,9}\text{Al}_{0,1}\text{O}_4$	LiAlO_2	2	1,5	0,5	9	654,5
Ejemplo 27	$\text{Li}_5\text{F}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_4$	LiMnO_2	2	1,5	0,5	4,5	678,5

N.º	Li ₅ Fe _x M _{1-x} O ₄	LiMO ₂		Capa de transición		Tamaño medio de partícula del óxido metálico compuesto Dv50 (µm)	Capacidad de carga en gramos del óxido metálico compuesto (mAh/g)
		Fórmula química	Porcentaje de masa (%)	Proporción molar de Fe a M	H _{máx.} (µm)		
Ejemplo 28	Li ₅ Fe _{0,9} Co _{0,1} O ₄	LiCoO ₂	2	1,5	0,5	4,5	679,3
Ejemplo 29	Li ₅ Fe _{0,9} Ni _{0,1} O ₄	LiNiO ₂	2	1,5	0,5	4,5	678,8
Ejemplo 30	Li ₅ Fe _{0,9} Cu _{0,1} O ₄	LiCuO ₂	2	1,5	0,5	4,5	681,8
Ejemplo 31	Li ₅ Fe _{0,9} Ga _{0,1} O ₄	LiGaO ₂	2	1,5	0,5	4,5	680,4
Ejemplo 32	Li ₅ Fe _{0,9} Al _{0,1} O ₄	LiAlO ₂	10	0,6	1,3	4,5	644,7
Ejemplo comparativo 1	Li ₅ Fe _{0,9} Al _{0,1} O ₄	/	/	/	/	4,5	550,8
Ejemplo comparativo 2	Li ₅ Fe _{0,9} Al _{0,1} O ₄	LiAlO ₂	2	/	/	4,5	601,5
Ejemplo comparativo 3	Li ₅ Fe _{0,9} Al _{0,1} O ₄	LiCoO ₂	2	/	/	4,5	623,4
Ejemplo comparativo 4	Li ₅ Fe _{0,5} Al _{0,5} O ₄	LiAlO ₂	2	0,2	0,5	4,5	641,3
Ejemplo comparativo 5	Li ₅ Fe _{0,9} Sb _{0,1} O ₄	LiSbO ₂	2	0,5	0,5	4,5	610,6

- Como puede verse en los datos de la Tabla 2, el material compuesto de óxido metálico de la presente solicitud tenía una alta capacidad de carga en gramos. La Fig. 7 fue un diagrama de distribución de elementos de barrido lineal de sección transversal del núcleo central del material compuesto de óxido metálico del Ejemplo 1. Se puede ver en la Fig. 7 que los elementos Fe y M se distribuyeron uniformemente en el material del núcleo central, lo que fue más favorable para el ejercicio de la capacidad de carga en gramos del material del núcleo central. La Fig. 8 fue una imagen de microscopio electrónico de barrido (SEM) del material compuesto de óxido metálico del Ejemplo 1. Se puede ver en la Fig. 8 que cuando el elemento metálico M del material del núcleo central y el material de la capa de recubrimiento eran iguales, se puede formar una buena interfaz entre el núcleo central y la capa de recubrimiento, donde el núcleo central y la capa de recubrimiento se unieron mediante unión química para lograr una mayor fuerza de unión de la interfaz y también un mejor efecto de recubrimiento de la capa de recubrimiento en el núcleo central. La formación de una buena interfaz entre el núcleo central y la capa de recubrimiento también puede mejorar el rendimiento de transporte de litio activo en la interfaz entre el núcleo central y la capa de recubrimiento, lo que favoreció la extracción eficiente de litio activo del material del núcleo central, a fin de aprovechar al máximo las ventajas de la alta capacidad de gramos de carga del material compuesto de óxido metálico. La Fig. 9 fue la primera curva de carga-descarga del material compuesto de óxido metálico del Ejemplo 1. En la Fig. 9 se puede ver que el material compuesto de óxido metálico de la presente solicitud puede tener una capacidad de carga significativamente mejorada.
- En el Ejemplo comparativo 1, se usó directamente Li₅Fe_{0,9}Al_{0,1}O₄ como material compuesto de óxido metálico (sin recubrimiento de LiMO₂). Debido a que el Li₅Fe_{0,9}Al_{0,1}O₄ era inestable en el aire, reaccionaba fácilmente con la humedad y el dióxido de carbono en el medio ambiente, esto da como resultado una menor capacidad de gramos de carga del material compuesto de óxido metálico.
- En el Ejemplo comparativo 2, se usó como material compuesto de óxido metálico la mezcla de Li₅, Fe_{0,9}, Al_{0,1}O₄ y LiCoO₂ que se obtuvo por mezcla mecánica simple. La Fig. 10 fue una imagen de microscopio electrónico de barrido (SEM) del material compuesto de óxido metálico del Ejemplo comparativo 2. Se puede ver en la Fig. 10 que la mezcla directa de Li₅Fe_{0,9}Al_{0,1}O₄ y LiCoO₂ no formó una estructura de capa de transición, y que LiCoO₂ no recubrió bien la superficie de Li₅Fe_{0,9}Al_{0,1}O₄, que no puede evitar eficazmente la reacción de Li₅Fe_{0,9}Al_{0,1}O₄ con humedad y dióxido de carbono en el medio ambiente, por lo que la capacidad de carga en gramos del material compuesto de óxido metálico era baja.
- En el material compuesto de óxido metálico del Ejemplo comparativo 3, el material del núcleo central y el material de la capa de recubrimiento contenían diferentes elementos metálicos. La Fig. 11 fue una imagen de microscopio

electrónico de barrido (SEM) del material compuesto de óxido metálico del Ejemplo comparativo 3. Se puede ver en la Fig. 11 que la interfaz entre el núcleo central y la capa de recubrimiento era deficiente, y la capa de recubrimiento no puede funcionar bien para evitar eficazmente la reacción entre el material del núcleo central y la humedad y el dióxido de carbono en el medio ambiente, y la interfaz entre el núcleo central y la capa de recubrimiento no puede promover la extracción eficiente de litio activo del material del núcleo central. Por lo tanto, la capacidad de carga en gramos de los materiales compuestos de óxido metálico era baja.

En el material compuesto de óxido metálico del Ejemplo comparativo 4, el valor de x era demasiado pequeño, y el contenido del elemento Fe en el material del núcleo central era demasiado bajo, y la capacidad de carga en gramos del material compuesto de óxido metálico obviamente se redujo.

En el material compuesto de óxido metálico del Ejemplo comparativo 5, los radios de iones de valencia +3 de Sb y Fe diferían demasiado, y Sb no puede entrar bien en la estructura reticular de Li_5FeO_4 para reemplazar parcialmente el elemento Fe. Sb y Li_5FeO_4 no pueden formar una solución sólida, y fue difícil que el litio activo se extrajera del material del núcleo central. Por lo tanto, la capacidad de carga en gramos del material compuesto de óxido metálico era baja.

Ejemplo 33

Preparación de la placa de electrodo positivo

LiFePO_4 como un material activo positivo, negro de carbón (Super P) como agente conductor, fluoruro de polivinilideno (PVDF) como aglutinante, el material compuesto de óxido metálico preparado en el Ejemplo 1 se dispersaron en una relación de masa de 91,6:1,6:2,2:4,6 en un disolvente N-metilpirrolidona (NMP), se agitaron y se mezclaron completamente para obtener una suspensión de electrodo positivo. La mezcla de electrodo positivo se aplicó en dos superficies opuestas de papel de aluminio como colector de corriente de electrodo positivo. Después de secarse y prensarse en frío, se obtuvo una placa de electrodo positivo.

Preparación de la placa de electrodo negativo

Grafito artificial como material activo negativo, negro de carbón (Super P) como agente conductor, caucho de estireno-butadieno (SBR) como aglutinante y carboximetilcelulosa sódica (CMC-Na) como espesante en una relación de masa de 96:1,5: 1,5:1,0 se dispersaron en agua desionizada como solvente, y después de agitarse y mezclarse uniformemente, se obtuvo una mezcla de electrodo negativo. La mezcla de electrodo negativo se aplicó en dos superficies opuestas de hoja de cobre como colector de corriente de electrodo negativo. Después de secarse y prensarse en frío, se obtuvo una placa de electrodo negativo.

Preparación de electrolito

Carbonato de etileno (EC) y carbonato de etilo metilo (EMC) se mezclaron en una relación de masa de 30:70 para obtener un disolvente orgánico; a continuación, se disolvió sal de litio LiPF_6 en el disolvente orgánico mencionado anteriormente, mezclado para obtener un electrolito, donde la concentración de LiPF_6 fue de 1 mol/l.

Preparación de la batería secundaria

La placa de electrodo positivo, el separador poroso de polietileno (PE) y la placa de electrodo negativo se apilaron en orden y a continuación, se enrollaron para obtener un conjunto de electrodos. El conjunto de electrodos se envasó en un envase externo, se inyectó con el electrolito y se encapsuló para obtener una batería secundaria.

Ejemplo 34

La preparación de la batería secundaria fue similar a la del Ejemplo 33, excepto que el material activo positivo era LiCoO_2 .

Ejemplo 35

La preparación de la batería secundaria fue similar a la del Ejemplo 33, excepto que el material activo positivo fue $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,1}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_2$.

Ejemplo 36

La preparación de la batería secundaria fue similar a la del Ejemplo 33, excepto por que la relación de masa del material activo positivo LiFePO_4 , el agente conductor negro de carbón (Super P), el aglutinante fluoruro de polivinilideno (PVDF) y el material compuesto de óxido metálico preparado en el Ejemplo 1 fue de 95,24:1,6:2,2:0,96.

Ejemplo 37

La preparación de la batería secundaria fue similar a la del Ejemplo 33, excepto por que la relación de masa del material activo positivo LiFePO_4 , el agente conductor negro de carbón (Super P), el aglutinante fluoruro de polivinilideno (PVDF) y el material compuesto de óxido metálico preparado en el Ejemplo 1 fue de 93,8:1,6:2,2:2,4.

5 **Ejemplo 38**

La preparación de la batería secundaria fue similar a la del Ejemplo 33, excepto por que la relación de masa del material activo positivo LiFePO_4 , el agente conductor negro de carbón (Super P), el aglutinante fluoruro de polivinilideno (PVDF) y el material compuesto de óxido metálico preparado en el Ejemplo 1 fue de 87,4:1,6:2,2:8,8.

10

Ejemplo 39

La preparación de la batería secundaria fue similar a la del Ejemplo 33, excepto por que la relación de masa del material activo positivo LiFePO_4 , el agente conductor negro de carbón (Super P), el aglutinante fluoruro de polivinilideno (PVDF) y el material compuesto de óxido metálico preparado en el Ejemplo 1 fue de 80,2:1,6:2,2:16,0.

15

Ejemplo 40

La preparación de la batería secundaria fue similar a la del Ejemplo 33, excepto por que la relación de masa del material activo positivo LiFePO_4 , el agente conductor negro de carbón (Super P), el aglutinante fluoruro de polivinilideno (PVDF) y el material compuesto de óxido metálico preparado en el Ejemplo 1 fue de 76,96:1,6:2,2:19,24.

20

Ejemplo comparativo 6

La preparación de la batería secundaria fue similar a la del Ejemplo 33, excepto por que el material compuesto de óxido metálico no se añadió en la placa de electrodo positivo.

25

Ejemplo comparativo 7

La preparación de la batería secundaria fue similar a la del Ejemplo 34, excepto por que el material compuesto de óxido metálico no se añadió en la placa de electrodo positivo.

30

Ejemplo comparativo 8

La preparación de la batería secundaria fue similar a la del Ejemplo 35, excepto por que el material compuesto de óxido metálico no se añadió en la placa de electrodo positivo.

35

Ensayo de rendimiento de la batería secundaria

40 **(1) Ensayo de capacidad de la batería secundaria**

A 25 °C, la batería secundaria se cargó hasta el límite superior del voltaje de corte con una corriente constante de 1C y, a continuación, se cargó bajo un voltaje constante a la corriente de 0,05C, y se registró la capacidad de carga en este momento, que era la capacidad de carga del primer ciclo. La batería secundaria se descargó hasta el límite inferior de la tensión de corte a una corriente constante de 1C y, a continuación, se dejó en reposo durante 5 minutos. Se trataba de un proceso cíclico de carga-descarga. Se registró la capacidad de descarga en este momento, que fue la capacidad de descarga del primer ciclo. La batería secundaria se sometió a una prueba de carga y descarga cíclica de acuerdo con el método anterior, y la capacidad de descarga después de cada ciclo se registró hasta que la capacidad de descarga de la batería secundaria disminuyó al 80 % de la capacidad de descarga del primer ciclo, y el número de ciclos en este momento se usó como el ciclo de vida de la batería secundaria.

45

50

La capacidad de carga inicial en gramos (mAh/g) de la batería secundaria = la capacidad/masa de carga del primer ciclo del material activo positivo.

55

La capacidad de descarga inicial en gramos (mAh/g) de la batería secundaria = la capacidad de descarga del primer ciclo/la masa del material activo positivo.

En el ensayo, el intervalo de voltaje de carga-descarga de la batería secundaria del Ejemplo 33, Ejemplos 36-40 y el Ejemplo comparativo 6 fue de 2,5 V a 3,65 V, y el intervalo de voltaje de carga-descarga de la batería secundaria del Ejemplo 34 y el Ejemplo comparativo 7 fue de 3 V a 4,2 V, y el intervalo de voltaje de carga-descarga de las baterías secundarias del Ejemplo 35 y el Ejemplo comparativo 8 fue de 3 V a 4,2 V.

60

Los resultados de los ensayos de los Ejemplos 33-40 y los Ejemplos comparativos 6-8 se mostraron en la Tabla 3.

65 Tabla 3

N.º	Material activo positivo	Material compuesto de óxido metálico	Porcentaje de masa del material compuesto de óxido metálico	Capacidad de carga en gramos de la batería (mAh/g)	Capacidad de descarga en gramos de la batería (mAh/g)	Número de ciclos de batería
Ejemplo 33	LiFePO ₄	Li ₅ Fe _{0,9} Al _{0,1} O ₄	5,0%	180,4	152,8	6200
Ejemplo 34	LiCoO ₂	Li ₅ Fe _{0,9} Al _{0,1} O ₄	5,0%	191,2	172,1	1780
Ejemplo 35	LiNi _{0,3} Co _{0,1} Mn _{0,1} O ₂	Li ₅ Fe _{0,9} Al _{0,1} O ₄	5,0%	218,5	188,5	3015
Ejemplo 36	LiFePO ₄	Li ₅ Fe _{0,9} Al _{0,1} O ₄	1,0%	155,6	144,9	5220
Ejemplo 37	LiFePO ₄	Li ₅ Fe _{0,9} Al _{0,1} O ₄	2,5%	167,2	148,3	5565
Ejemplo 38	LiFePO ₄	Li ₅ Fe _{0,9} Al _{0,1} O ₄	10,0%	184,3	140,5	5410
Ejemplo 39	LiFePO ₄	Li ₅ Fe _{0,9} Al _{0,1} O ₄	20,0%	188,2	136,3	5290
Ejemplo 40	LiFePO ₄	Li ₅ Fe _{0,9} Al _{0,1} O ₄	25,0%	192,1	130,4	5210
Ejemplo comparativo 6	LiFePO ₄	/	/	150,2	144,5	5180
Ejemplo comparativo 7	LiCoO ₂	/	/	170,3	164,2	1280
Ejemplo comparativo 8	LiNi _{0,3} Co _{0,1} Mn _{0,1} O ₂	/	/	201,1	185,3	2655

Como se puede ver en los datos de la Tabla 3, cuando se aplicó el material compuesto de óxido metálico en la placa de electrodo positivo, la capacidad de carga/descarga en gramos y el ciclo de vida de la batería secundaria se pueden mejorar significativamente. Esto se debió principalmente al hecho de que el material compuesto de óxido metálico puede complementar la pérdida activa de litio durante la primera carga de la batería. Sin embargo, el porcentaje de masa del material compuesto de óxido metálico no debe ser demasiado alto, porque el núcleo central del material compuesto de óxido metálico se convirtió en un material desactivado después de la primera carga, y si el contenido era demasiado alto, la densidad de energía de la batería se reducirá hasta cierto punto.

Las descripciones mencionadas anteriormente sólo muestran implementaciones particulares de la presente solicitud y no pretenden limitar el alcance de protección de la presente solicitud. Cualquier modificación o sustitución fácilmente resuelta por un experto en la materia dentro del alcance de protección técnico descrito en la presente solicitud estará comprendida en el alcance de protección de la presente solicitud. Por lo tanto, el alcance de protección de la presente solicitud vendrá determinado por el alcance de protección de las reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

1. Un material compuesto de óxido metálico, que comprende:
 un núcleo central, en el que el material del núcleo central tiene una fórmula química de $\text{Li}_5\text{Fe}_x\text{M}_{1-x}\text{O}_4$, $0,6 \leq x < 1$; y
 una capa de recubrimiento en la superficie del núcleo central, en la que el material de la capa de recubrimiento tiene una fórmula química de LiMO_2 ;
 en donde M es uno o más elementos metálicos con una valencia de +3, y un valor absoluto de la diferencia entre el radio de iones de valencia +3 de Fe y el radio de iones de valencia +3 de M es $\leq 0,02$ nm.
2. El material compuesto de óxido metálico de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el valor absoluto de la diferencia entre el radio de iones de valencia +3 de Fe y el radio de iones de valencia +3 de M es $\leq 0,01$ nm; opcionalmente, el valor absoluto de la diferencia entre el radio de iones de valencia +3 de Fe y el radio de iones de valencia +3 de M es $\leq 0,005$ nm, en donde $0,8 \leq x < 1$; opcionalmente, $0,85 \leq x \leq 0,95$.
3. El material compuesto de óxido metálico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, en donde el M tiene un radio de iones de valencia +3 de 0,040 nm a 0,070 nm; opcionalmente, de 0,050 nm a 0,060 nm.
4. El material compuesto de óxido metálico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el material compuesto de óxido metálico comprende, además: una capa de transición, situada entre el núcleo central y la capa de recubrimiento, y una proporción molar de Fe a M en la capa de transición es menor que la proporción molar de Fe a M en el material del núcleo central $\text{Li}_5\text{Fe}_x\text{M}_{1-x}\text{O}_4$; opcionalmente, la proporción molar de Fe a M en la capa de transición es ≤ 2 ; más específicamente, la proporción molar de Fe a M en la capa de transición es $\leq 1,5$, en donde la capa de transición tiene un espesor en la parte más gruesa de $H_{\text{máx.}}$, y $H_{\text{máx.}}$ es ≤ 1 μm ; opcionalmente, $H_{\text{máx.}}$ es de 0,1 μm a 1 μm , en donde
 M se selecciona de uno o más en Al, Ni, Co, Mn, Cr, Cu, Nb, Ga, Mo, Ru, Rh e Ir;
 opcionalmente, M se selecciona de uno o más de Al, Ni, Co, Mn, Cu, Mo y Ga;
 más específicamente, M se selecciona de uno o más de Al, Ni, Co, Cu y Ga.
5. El material compuesto de óxido metálico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde, en función de la masa total del material compuesto de óxido metálico, un porcentaje de masa de LiMO_2 es del 0,5 % al 5 %; opcionalmente, del 1 % al 3, en donde el material compuesto de óxido metálico tiene un diámetro volumétrico promedio de partícula Dv_{50} de 2 μm a 8 μm ; opcionalmente, de 3 μm a 6 μm .
6. Un método para preparar un material compuesto de óxido metálico, que incluye las siguientes etapas:
 proporcionar una fuente de Li, una fuente de Fe, una fuente de M, en donde un valor absoluto de la diferencia entre el radio de iones de valencia +3 de Fe y el radio de iones de valencia +3 de M es $\leq 0,02$ nm; y, después de mezclar las materias primas anteriores, elevar la temperatura y someter la mezcla a un proceso de sinterización de aislamiento térmico durante un período de tiempo para obtener un material compuesto de óxido metálico, en donde el material compuesto de óxido metálico comprende:
 un núcleo central, en el que el material del núcleo central tiene una fórmula química de $\text{Li}_5\text{Fe}_x\text{M}_{1-x}\text{O}_4$, $0,6 \leq x < 1$; y
 una capa de recubrimiento en la superficie del núcleo central, en la que el material de la capa de recubrimiento tiene una fórmula química de LiMO_2 .
7. El método de acuerdo con la reivindicación 6, en donde la fuente de Li, la fuente de Fe y la fuente de M proporcionadas se mezclan en una relación de a:b:c (proporción molar del elemento Li, Fe, M), en la que $5 \leq a \leq 6$; opcionalmente $5,2 \leq a \leq 5,8$; más específicamente $5,4 \leq a \leq 5,6$;
 $0,6 \leq b < 1$; opcionalmente $0,8 \leq b < 1$; más específicamente $0,85 \leq b \leq 0,95$;
 $0 < c \leq 0,4$; opcionalmente $0 < c \leq 0,2$; más específicamente $0,05 \leq c \leq 0,15$.
8. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 6-7, en donde el proceso de sinterización de aislamiento térmico adopta un proceso de sinterización de aislamiento térmico de dos etapas, en el que, después de mezclar las materias primas, la mezcla se calienta primero a una primera temperatura de sinterización de aislamiento térmico y se sinteriza durante un período de tiempo y, a continuación, se calienta a una segunda temperatura de sinterización de aislamiento térmico y se sinteriza durante un período de tiempo.
9. El método de acuerdo con la reivindicación 8, en donde
 la primera temperatura de sinterización de aislamiento térmico es de 500 °C a 800 °C; opcionalmente, la primera temperatura de sinterización de aislamiento térmico es de 520 °C a 700 °C;
 la segunda temperatura de sinterización de aislamiento térmico es de 600 °C a 1000 °C; opcionalmente, la segunda temperatura de sinterización de aislamiento térmico es de 650 °C a 900 °C.
10. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 8-9, en donde
 una primera velocidad de calentamiento es de 2 °C/min a 10 °C/min; opcionalmente, la primera velocidad de calentamiento es de 4 °C/min a 8 °C/min;
 una segunda velocidad de calentamiento es de 2 °C/min a 10 °C/min; opcionalmente, la segunda velocidad de calentamiento es de 4 °C/min a 8 °C/min.

- 5 11. Una placa de electrodo positivo, que comprende el material compuesto de óxido metálico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-5 o el material compuesto de óxido metálico preparado por el método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 6-10, en donde la placa de electrodo positivo comprende, además, un material activo positivo y, en función de la masa del material activo positivo, el porcentaje de masa del material compuesto de óxido metálico es menor o igual al 20 % ($\leq 20\%$); opcionalmente, del 1 % al 20 %; más específicamente, del 1 % al 10 %.
- 10 12. Una batería secundaria (5) que comprende la placa de electrodo positivo de acuerdo con la reivindicación 11.
13. Un módulo de batería (4) que comprende la batería secundaria (5) de la reivindicación 12.
- 15 14. Un paquete de baterías (1) que comprende una de la batería secundaria (5) de la reivindicación 12, el módulo de batería (4) de la reivindicación 13.
- 15 15. Un dispositivo eléctrico que comprende al menos una de la batería secundaria (5) de la reivindicación 12, el módulo de batería (4) de la reivindicación 13 o el paquete de baterías (1) de la reivindicación 14.

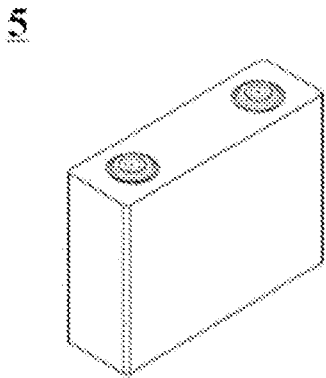


Fig. 1

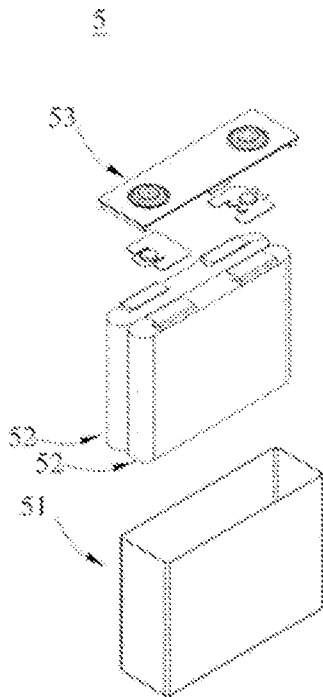


Fig. 2

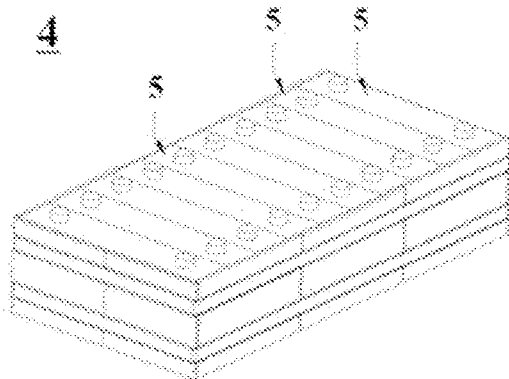


Fig. 3

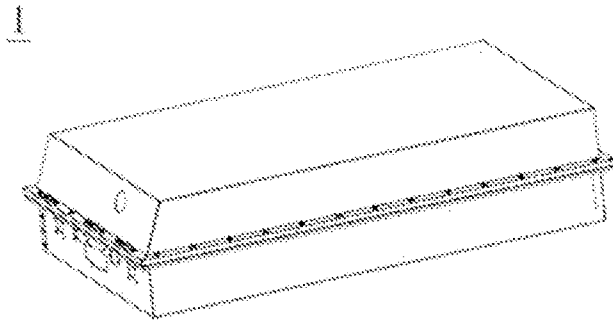


Fig. 4

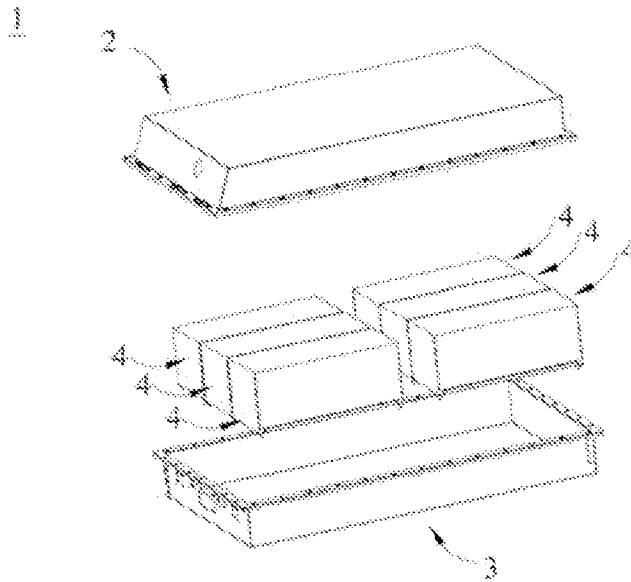


Fig. 5

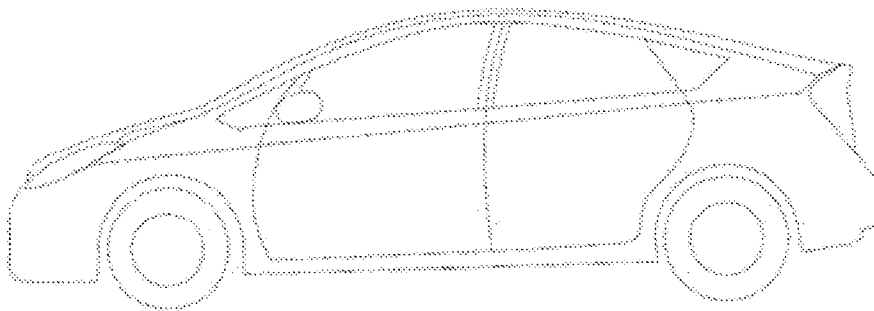


Fig. 6

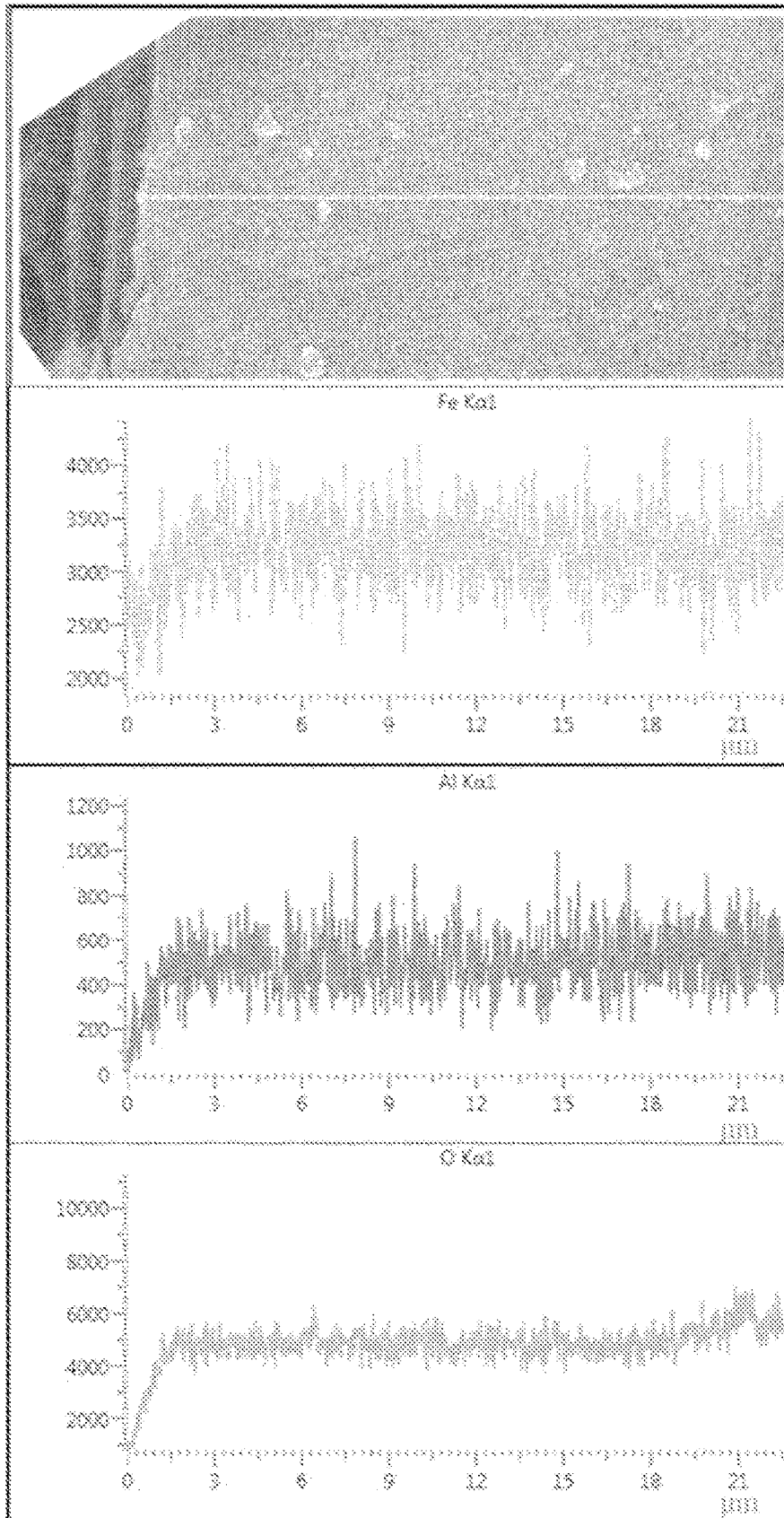


Fig. 7

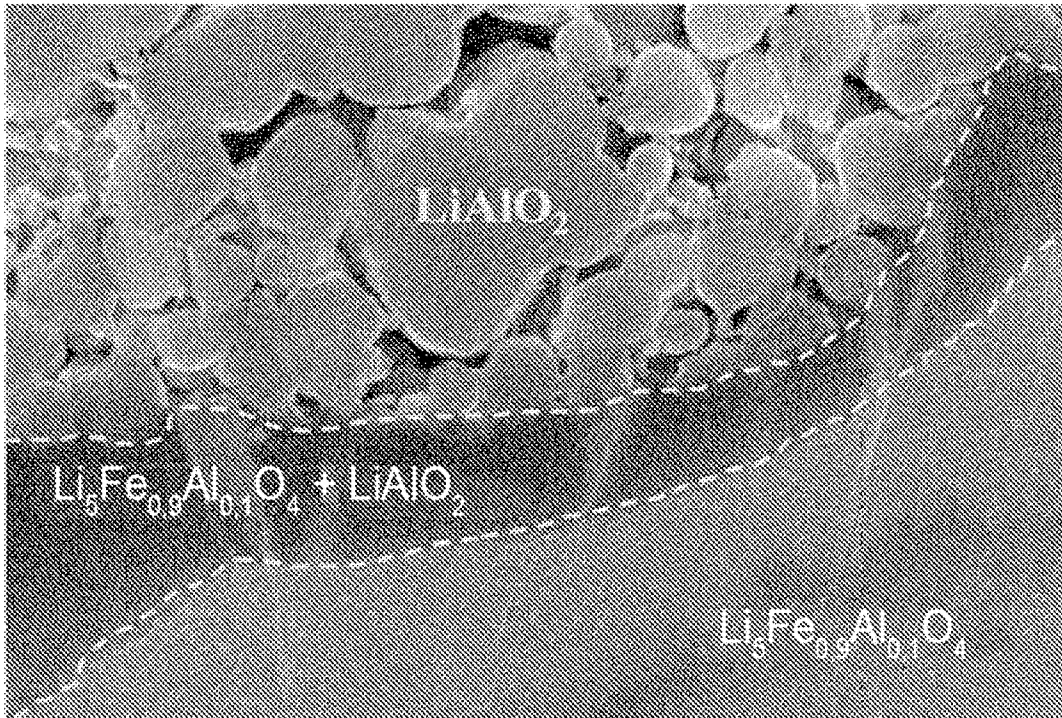


Fig. 8

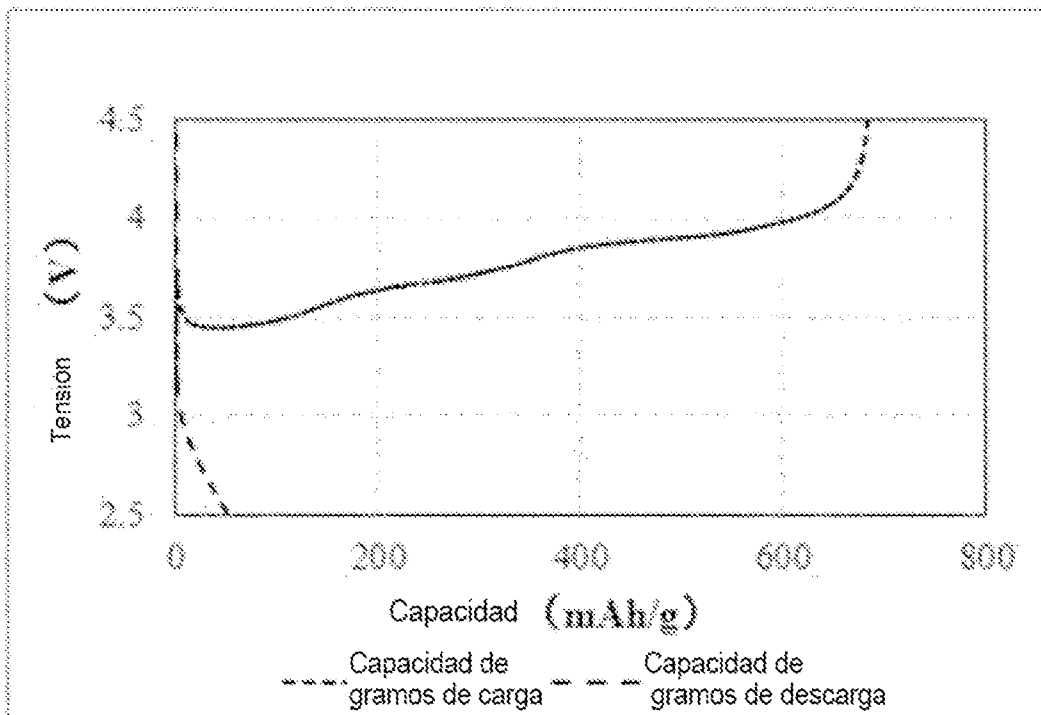


Fig. 9

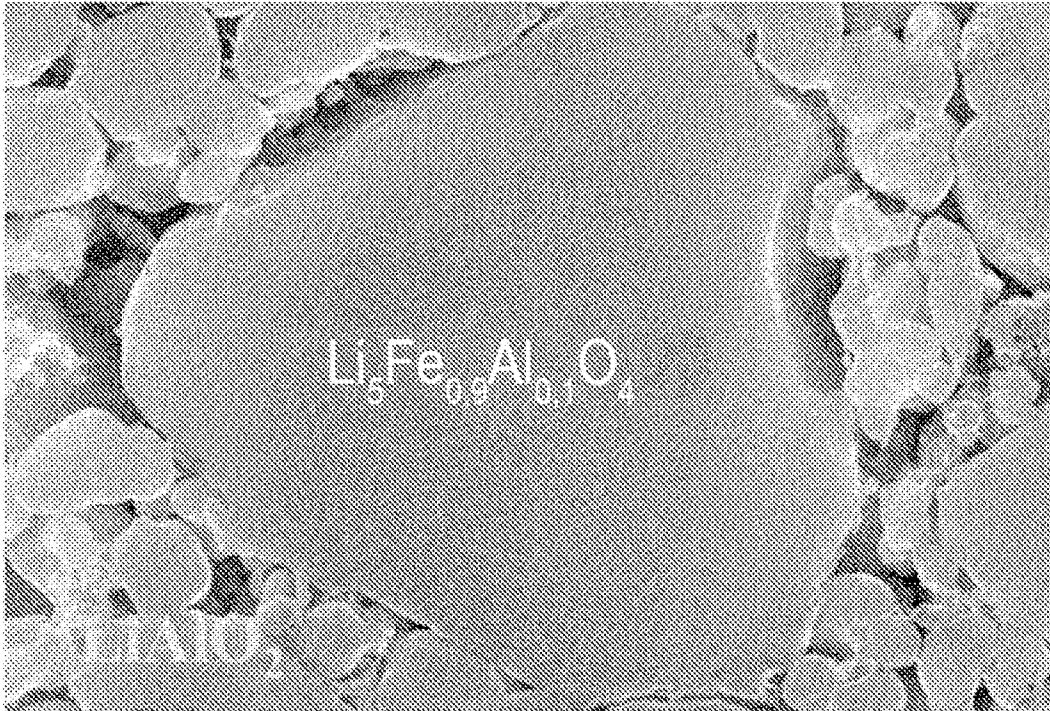


Fig. 10

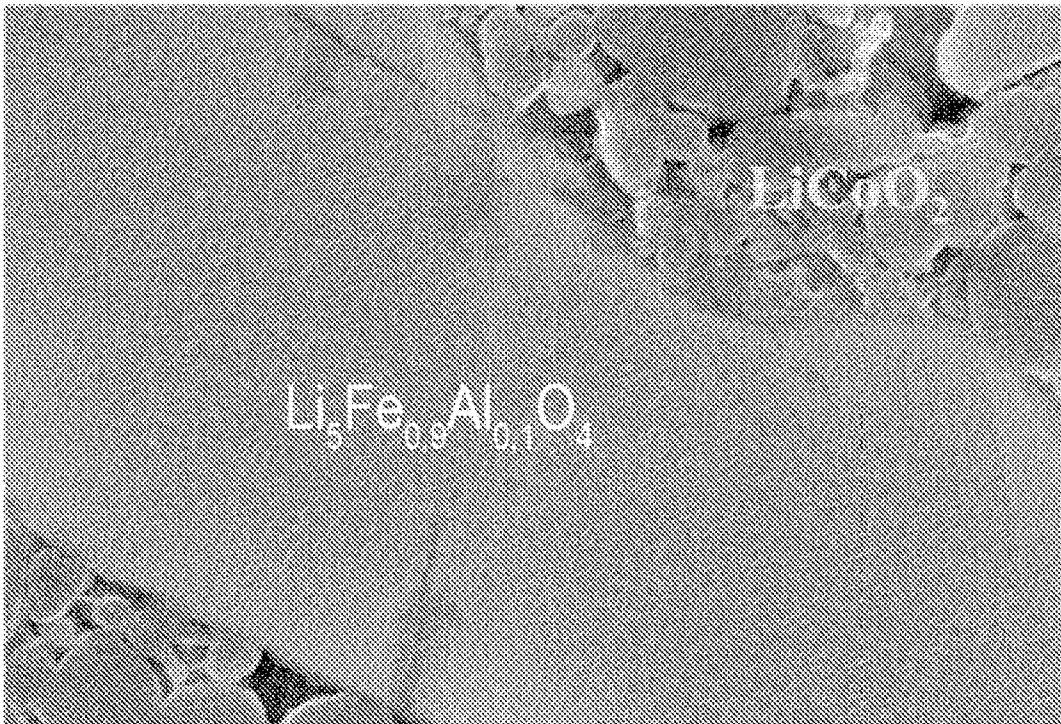


Fig. 11