

(19)

OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 956 478**

(21) Número de solicitud: 202390081

(51) Int. Cl.:

H01M 4/04 (2006.01)
H01M 4/13 (2010.01)
H01M 4/505 (2010.01)
H01M 10/04 (2006.01)
H01M 10/0525 (2010.01)
H01M 10/058 (2010.01)

(12)

SOLICITUD DE PATENTE

A2

(22) Fecha de presentación:

30.12.2021

(30) Prioridad:

29.03.2021 CN 202110335607

(43) Fecha de publicación de la solicitud:

21.12.2023

(71) Solicitantes:

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

(72) Inventor/es:

**HUANG, Dong;
 LI, Changdong;
 WANG, Qian;
 LIU, Jingjing y
 RUAN, Dingshan**

(74) Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro(54) Título: **Material catódico de níquel-manganeso sin cobalto y preparación y aplicación del mismo**

(57) Resumen:

Material catódico de níquel-manganeso sin cobalto y preparación y aplicación del mismo.

La invención se refiere al campo técnico de los materiales para baterías y desvela un material catódico de níquel-manganeso estratificado sin cobalto y un método de preparación y aplicación del mismo. La fórmula química del material catódico de níquel-manganeso estratificado sin cobalto es $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Me}_z\text{O}_2@\text{M}_b$, y Me es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en Zr, Al, W, Sr, Ti y Mg; M es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en Al_2O_3 , CeO_2 , TiO_2 , Yb_2O_3 , Nb_2O_5 , La_2O_3 , WO_3 , sol de titanio, sol de aluminio, sol de titanio-aluminio, isopropóxido de aluminio, titanato de butilo, fosfato diácido de aluminio o tungstato de litio. La presente invención logra un revestimiento poco profundo a través de la calcinación a alta temperatura seguida de un revestimiento de óxido metálico, lo que es beneficioso para evitar que el material se expanda por microfisuras causadas por la estructura del material y el cambio de tensión interna durante los ciclos de carga-descarga.

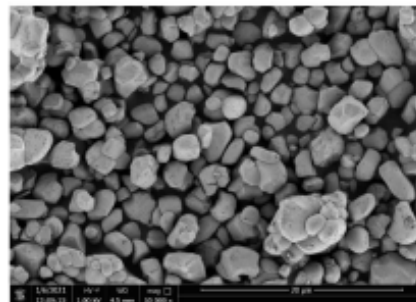


FIG 1

DESCRIPCIÓN

Material catódico de níquel-manganeso sin cobalto y preparación y aplicación del mismo

5 Campo técnico

La invención se refiere al campo técnico de los materiales para baterías, y específicamente se refiere a un material de electrodo catódico de níquel-manganeso sin cobalto y un método de preparación y aplicación del mismo.

10 Antecedentes

En la actualidad, los materiales catódicos con mayor densidad energética en el mercado son materiales catódicos ternarios de níquel-cobalto-manganeso. Sin embargo, debido a que los materiales catódicos ternarios de níquel-cobalto-manganeso contienen cobalto. El cobalto es un recurso escaso y el precio del cobalto muestra una tendencia creciente, lo que hace que el precio de los materiales catódicos relacionados con el contenido de cobalto fluctúe en gran medida. Por lo tanto, el desarrollo de materiales catódicos sin cobalto se ha convertido en una tendencia en el futuro, abordando el problema del alto coste de los materiales catódicos debido al precio del cobalto. Además, hay pocos informes disponibles para materiales catódicos estratificados de níquel-manganeso, especialmente los materiales catódicos sin cobalto con contenido medio o bajo de níquel.

Por lo tanto, existe la necesidad urgente de desarrollar un material catódico estratificado sin cobalto con un contenido de níquel relativamente bajo.

Sumario de la invención

La presente invención tiene el objeto de solucionar al menos uno de los problemas técnicos existentes en la técnica anterior mencionada anteriormente. Por este motivo, la presente invención propone un material catódico de níquel-manganeso sin cobalto y su método de preparación y aplicación. El contenido de níquel del material catódico producido es relativamente bajo, y los estados de valencia de algunos elementos en el material catódico cambian al dopar elementos metálicos de alta valencia. Puede estabilizar la estructura cristalina del material catódico ternario, permitir que los iones de litio se intercalen o se desintercalen, reducir la barrera energética, hacer que haya más vacantes de electrones disponibles en el material catódico y aumentar la capacidad del material catódico.

Para lograr el objetivo mencionado anteriormente, en la invención se adopta la siguiente solución técnica.

Un material catódico de níquel-manganeso estratificado sin cobalto, que tiene la fórmula química de $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Me}_z\text{O}_2@M_b$, y Me es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en Zr, Al, W, Sr, Ti y Mg; M es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en Al_2O_3 , CeO_2 , TiO_2 , Yb_2O_3 , Nb_2O_5 , La_2O_3 , WO_3 , sol de titanio, sol de aluminio, sol de titanio y aluminio, isopropóxido de aluminio, titanato de butilo, fosfato diácido de aluminio y tungstato de litio, en donde $0,9 \leq a \leq 1,10$, $0,50 \leq x \leq 0,70$, $0,50 \leq y \leq 0,30$, $0,001 \leq z \leq 0,009$, $0,001 \leq b \leq 0,005$.

Preferentemente, el material catódico de níquel-manganeso estratificado sin cobalto tiene un área superficial específica de $0,4\text{-}0,9 \text{ m}^2/\text{g}$ y un tamaño de partícula D50 de $3,0\text{-}5,0 \text{ }\mu\text{m}$.

Un método de preparación para el material catódico de níquel-manganeso estratificado sin cobalto comprende las siguientes etapas:

5 (1) Preparar una solución A con una sal de níquel y una sal de manganeso y, a continuación, añadir gota a gota una mezcla de hidróxido de sodio y amoníaco, agitar para realizar una reacción, lavar un producto resultante y secar para obtener un precursor de hidróxido de níquel-manganeso $Ni_xMn_y(OH)_2$;

(2) mezclar el precursor de hidróxido de níquel-manganeso $Ni_xMn_y(OH)_2$ con una fuente de litio y un dopante, realizar una primera calcinación y pulverizar para obtener un material catódico de níquel-manganeso sin cobalto
10 $Li_aNi_xMn_yMe_zO_2$;

(3) mezclar el material catódico de níquel-manganeso sin cobalto $Li_aNi_xMn_yMe_zO_2$ con un agente de revestimiento A, y realizar una segunda calcinación y tamizar para obtener un material catódico de níquel-manganeso estratificado sin cobalto revestido con óxido metálico;

15 (4) pulverizar el agente de revestimiento B sobre la superficie del material de electrodo catódico de níquel-manganeso estratificado sin cobalto revestido con óxido metálico para el revestimiento en húmedo y secar al vacío para obtener un material de electrodo catódico estratificado sin cobalto de doble revestimiento $Li_aNi_xMn_yMe_zO_2@M_b$.

20 Preferentemente, en la etapa (1), la sal de níquel es al menos una seleccionada del grupo que consiste en $NiSO_4$, $Ni(CH_3COO)_2$, $Ni(NO_3)_2$, $C_2O_4 \cdot Ni$ y $NiCl_2$.

Preferentemente, en la etapa (1), la sal de manganeso es al menos una seleccionada del grupo que consiste en $MnSO_4$, $Mn(NO_3)_2$, MnC_2O_4 y $MnCl_2$.

25 Preferentemente, en la etapa (1), la solución A se prepara para que tenga una concentración de iones de níquel y manganeso de 2,0 mol/l-3,2 mol/l.

Preferentemente, en la etapa (1), la reacción se realiza a una temperatura de 55 ± 5 °C durante 2-10 h.

30 Preferentemente, en la etapa (2), la fuente de litio es al menos una seleccionada del grupo que consiste en $LiOH \cdot H_2O$, Li_2CO_3 y CH_3COOLi .

Preferentemente, en la etapa (2), el dopante es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en ZrO_2 , Al_2O_3 , $Al(OH)_3$, WO_3 , SrO , TiO_2 , $Mg(OH)_2$ y gO_2 .

35 Preferentemente, en la etapa (2), el precursor y la sal de litio tienen una relación de contenido molar metálico $Li/M1 = 0,9-1,10$ ($M1$ es el contenido molar metálico de Ni, Co y Mn en el precursor).

40 Preferentemente, en la etapa (2), la primera calcinación se realiza a una temperatura de 450 °C-980 °C durante 5 h-27 h.

Preferentemente, en la etapa (3), el agente de revestimiento A es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en Al_2O_3 , CeO_2 , TiO_2 , Yb_2O_3 , Nb_2O_5 , La_2O_3 y WO_3 .

Preferentemente, en la etapa (3), la segunda calcinación se realiza a una temperatura de 250 °C-600 °C durante 5 h-12 h.

- 5 Preferentemente, en la etapa (4), el agente de revestimiento B es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en sol de titanio, sol de aluminio, sol de titanio y aluminio, isopropóxido de aluminio, titanato de butilo, fosfato diácido de aluminio y tungstato de litio.

- 10 Preferentemente, en la etapa (4), el material de electrodo catódico de níquel-manganeso estratificado sin cobalto de doble revestimiento es un material de electrodo catódico de níquel-manganeso estratificado sin cobalto revestido con una película superficial y un óxido metálico.

Preferentemente, en la etapa (4), el secado al vacío se realiza a una temperatura de 130 °C-180 °C.

- 15 Una batería incluye el material catódico de níquel-manganeso sin cobalto.

En comparación con la técnica anterior, los efectos beneficiosos de la presente invención son los siguientes:

- 20 1. En la presente invención, se logra un revestimiento poco profundo mediante calcinación a alta temperatura seguida del revestimiento con óxido metálico. El revestimiento poco profundo es beneficioso para evitar una expansión por microfisuras causada por la estructura del material y el cambio de tensión interna durante los ciclos de carga y descarga. El revestimiento poco profundo en la superficie del material puede evitar eficazmente que las microfisuras se expandan a la superficie del material, aumentar la vida útil del material bajo alta tensión y mejorar el rendimiento del ciclo del material. La tasa de retención de capacidad del material después de 100 ciclos alcanza el 96,5 %.

- 25 2. La presente invención adopta el método de revestimiento del agente de revestimiento sobre la superficie del material por pulverización en húmedo para formar un revestimiento de tipo pelicular denso que es diferente del revestimiento de contacto puntual obtenido por revestimiento en seco, que es más propicio a evitar que el material esté directamente en contacto con el electrolito, lo que inhibe la disolución de cationes en el material, mejora la estabilidad estructural del material y mejora el rendimiento del ciclo del material.

- 30 3. En la presente invención, se usa Mn económico para reemplazar el costoso Co o parte del níquel para reducir el coste de preparación en un 20-30 %. Se gestiona que el contenido de níquel del material sea relativamente bajo, y el manganeso de bajo coste estabiliza la estructura del material. Además, los elementos metálicos de alta valencia se dopan para cambiar el estado de valencia de algunos elementos en el material, lo que puede estabilizar la estructura cristalina del material y reducir la barrera energética de la intercalación/desintercalación de los iones de litio, de modo que haya más vacantes de electrones en el material lo que conduce a una mayor capacidad de material. Tal como en el Ejemplo 1, la primera capacidad de carga del material de electrodo catódico alcanza 208,6 mAh/g, la primera capacidad de descarga alcanza 186,9 mAh/g y la primera eficiencia de descarga alcanza el 89,6 %.

40

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 es una imagen SEM de un material catódico de níquel-manganeso estratificado sin cobalto que tiene una morfología monocristalina obtenida en la etapa (3) del Ejemplo 1;

la figura 2 es una imagen SEM de un material de electrodo catódico de níquel-manganeso estratificado sin cobalto revestido con óxido metálico en la etapa (5) del Ejemplo 1 que tiene una morfología monocristalina;

5 la figura 3 es una imagen SEM del material catódico de níquel-manganeso estratificado sin cobalto de doble revestimiento obtenido en la etapa (6) del Ejemplo 1;

la figura 4 es una imagen SEM de un material catódico de níquel-manganeso estratificado sin cobalto obtenido en la etapa (3) del Ejemplo 2 que tiene una morfología monocristalina;

10 la figura 5 es una imagen SEM de un material catódico de níquel-manganeso estratificado sin cobalto revestido con óxido metálico obtenido en la etapa (5) del Ejemplo 2 que tiene una morfología de tipo monocristalino;

15 la figura 6 es un diagrama esquemático del revestimiento del material catódico de níquel-manganeso estratificado sin cobalto revestido con el agente de revestimiento del Ejemplo 1-2;

la figura 7 muestra el gráfico comparativo de XRD del material catódico de níquel-manganeso estratificado sin cobalto revestido con película de sol de titanio y recubierto con óxido metálico que tiene una morfología monocristalina obtenido en el Ejemplo 1-2 y los materiales catódicos estratificados sin cobalto obtenidos en los Ejemplos comparativos 1-3.

Descripción detallada de ejemplos ilustrados

En lo sucesivo en el presente documento, el concepto de la presente invención y los efectos técnicos producidos por la misma se describirán de forma clara y completa con referencia a las realizaciones, para comprender completamente el propósito, las características y los efectos de la presente invención. Evidentemente, las realizaciones descritas son solo una parte de las realizaciones de la presente invención, en lugar de todas ellas. Basándose en las realizaciones de la presente invención, otras realizaciones obtenidas por los expertos en la técnica sin trabajo creativo pertenecen al ámbito de protección de la presente invención.

Ejemplo 1

El método de preparación del material catódico de níquel-manganeso estratificado sin cobalto ($\text{Li}_{1,06}\text{Ni}_{0,6}\text{Mn}_{0,3974}\text{Me}_{0,0026}\text{O}_2 @ (\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,001} \cdot (\text{TiO}_2)_{0,0015}$) de la presente realización comprende las etapas específicas de la siguiente manera:

(1) Preparar 2,5 mol/l de una solución A con NiSO_4 y MnSO_4 en una relación molar de Ni:Mn = 6:4, agitar la solución en un reactor de tanque agitado a 25 rpm/min, a continuación añadir gota a gota hidróxido de sodio y amoníaco a un caudal de 5 m³/h para realizar una reacción a una temperatura de 55 °C-60 °C durante 2 h. Una vez completada la reacción, lavar un producto resultante con agua desionizada y colocar en una centrifuga para filtrar a una velocidad centrífuga de 600 rpm/min durante 90 min, a continuación secar a 150 °C durante 4 h para obtener finalmente el precursor de hidróxido de níquel-manganeso sin cobalto $\text{Ni}_{0,6}\text{Mn}_{0,4}(\text{OH})_2$;

(2) mezclar el precursor de hidróxido de níquel-manganeso sin cobalto mencionado anteriormente $\text{Ni}_{0,6}\text{Mn}_{0,4}(\text{OH})_2$ con

carbonato de litio, WO_3 y SrO (la relación molar de litio con respecto a los metales Ni, Co y Mn en el precursor de hidróxido es de 1,06:1, el elemento W se dopa en un contenido de 2000 ppm y el elemento Sr se dopa en un contenido de 1500 ppm) con un mezclador de alta velocidad a una velocidad de mezcla de 300 rpm/min durante 10 min y a continuación a 500 rpm/min durante 30 min para obtener una mezcla;

5

(3) realizar una primera calcinación a la mezcla en un horno de cámara a una capacidad de carga de 3,5 kg/carga en atmósfera de aire. La presión de entrada de aire es de 0,15 Mpa y el aire se introduce usando método de entrada de aire inferior a un caudal de $10 \text{ m}^3/\text{h}$. La calcinación se realiza de la siguiente manera: en primer lugar, calentar la mezcla a una velocidad de calentamiento de $3 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ para elevar la temperatura a $550 \text{ }^\circ\text{C}$, a continuación a una velocidad de calentamiento de $2,5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ a una temperatura de $750 \text{ }^\circ\text{C}$ y mantener la temperatura durante 5 h, y a continuación calentar a una velocidad de calentamiento de $2 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ a una temperatura de $950 \text{ }^\circ\text{C}$ y mantener la temperatura durante 11 h, y finalmente bajar la temperatura a temperatura ambiente a una velocidad de enfriamiento de $3 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, y a continuación realizar una pulverización por chorro para obtener un material que tiene un tamaño de partícula D50 de $3,5 \text{ }\mu\text{m}$, que es el material catódico de níquel-manganeso estratificado sin cobalto con una morfología monocristalina como se muestra en la figura 1;

10

15

(4) a continuación mezclar el material de electrodo catódico de níquel-manganeso estratificado sin cobalto mencionado anteriormente con Al_2O_3 (el contenido de Al es 1000 ppm), en un mezclador de alta velocidad a una velocidad de mezcla de 200 rpm/min durante 10 min, a continuación a 250 rpm/min durante 15 min, y a continuación a 300 rpm/min durante 20 min, para obtener una mezcla;

20

(5) someter la mezcla a una segunda calcinación en un horno de cámara. El proceso de calcinación es el siguiente: en primer lugar, calentar la mezcla a una velocidad de calentamiento de $3 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ para elevar la temperatura a $600 \text{ }^\circ\text{C}$, a continuación mantener la temperatura durante 6 h, a continuación bajar la temperatura a temperatura ambiente a una velocidad de enfriamiento de $3 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, y a continuación cribar con un tamiz de malla 300 para obtener un material catódico de níquel-manganeso estratificado sin cobalto revestido con Al_2O_3 con una morfología monocristalina como se muestra en la figura 2;

25

(6) diluir sol de titanio (donde Ti es 1500 ppm) en una fase de alcohol 3 veces y pulverizar la dilución resultante sobre el material catódico de níquel-manganeso estratificado sin cobalto revestido con óxido metálico para realizar un revestimiento en húmedo, seguido de la realización de un secado al vacío a una temperatura de secado de $150 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 4 h para obtener el material catódico de níquel-manganeso estratificado sin cobalto de doble revestimiento $\text{Li}_{1,06}\text{Ni}_{0,6}\text{Mn}_{0,3974}\text{Me}_{0,0026}\text{O}_{2@}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,001}(\text{TiO}_2)_{0,0015}$ como se muestra en la figura 3.

30

35 Prueba experimental

(1) Preparación de una pieza de electrodo positivo: el material catódico de fabricación propia en la etapa (6) del ejemplo 1 anterior se usa como material activo, se usa NMP como disolvente, revistiendo una mezcla del material activo, SP y politetrafluoroetileno en una relación en masa de 90:4:6 uniformemente sobre una lámina de aluminio y la pieza del electrodo positivo se prepara por laminación, etc.

40

(2) Ensamblaje de la batería: La batería se ensambla en una caja de guantes de acero inoxidable llena de argón con litio metálico como electrodo negativo y 1 mol/l de LiPF6 como electrolito.

Prueba: Después de dejar en reposo la batería ensamblada durante 12 h, el rendimiento electroquímico de la batería se prueba usando un sistema de prueba de batería a 25 °C y una corriente de 0,1 C a una tensión de carga de (2,75~4,4) V.

5 Ejemplo 2

El método de preparación del material catódico de níquel-manganeso estratificado sin cobalto ($\text{Li}_{1,04}\text{Ni}_{0,6}\text{Mn}_{0,3969}\text{Me}_{0,0031}\text{O}_2 @ (\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2)_{0,001} \cdot (\text{Li}_2\text{WO}_4)_{0,0015}$) de la presente realización comprende las etapas específicas de la siguiente manera:

10 (1) Preparar 2,3 mol/l de una solución A con NiSO_4 y MnSO_4 en una relación molar de Ni:Mn = 6:4, agitar la solución en un reactor de tanque agitado a 30 rpm/min, a continuación añadir gota a gota hidróxido de sodio y amoníaco a un caudal de 6,3 m³/h para realizar una reacción a una temperatura de 55 °C-60 °C durante 2,5 h. Una vez completada la reacción, lavar un producto resultante con agua desionizada y colocarlo en una centrífuga para filtrar a una velocidad
15 centrífuga de 600 rpm/min durante 90 min, a continuación secar a 150 °C durante 4 h para obtener finalmente el precursor de hidróxido de níquel-manganeso sin cobalto $\text{Ni}_{0,6}\text{Mn}_{0,4}(\text{OH})_2$;

(2) mezclar el precursor de hidróxido de níquel-manganeso sin cobalto mencionado anteriormente $\text{Ni}_{0,6}\text{Mn}_{0,4}(\text{OH})_2$ con carbonato de litio, ZrO_2 , WO_3 y SrO (la relación molar de litio con respecto a los metales Ni, Co y Mn en el precursor
20 de hidróxido es de 1,04:1, el elemento Zr se dopa en un contenido de 1500 ppm, el elemento W se dopa en un contenido de 1500 ppm, y el elemento Sr se dopa en un contenido de 800 ppm) con un mezclador de alta velocidad a una velocidad de mezcla de 300 rpm/min durante 10 min, a 400 rpm/min durante 15 min y a continuación a 500 rpm/min durante 30 min para obtener una mezcla;

(3) realizar una primera calcinación a la mezcla en un horno de cámara a una capacidad de carga de 3,5 kg/carga en atmósfera de aire. La presión de entrada de aire es de 0,15 Mpa y el aire se introduce usando método de entrada de
25 aire inferior a un caudal de 8 m³/h. La calcinación se realiza de la siguiente manera: en primer lugar, calentar la mezcla a una velocidad de calentamiento de 3 °C/min para elevar la temperatura a 550°C, a continuación a una velocidad de calentamiento de 2,5 °C/min a una temperatura de 750 °C y mantener la temperatura durante 6 h, y a continuación
30 calentar a una velocidad de calentamiento de 2 °C/min a una temperatura de 945 °C y mantener la temperatura durante 11 h, y finalmente bajar la temperatura a temperatura ambiente a una velocidad de enfriamiento de 3 °C/min, y a continuación realizar una pulverización por chorro para obtener un material que tiene un tamaño de partícula D50 de 4,5 µm, que es el material catódico de níquel-manganeso estratificado sin cobalto con una morfología de tipo monocristalino como se muestra en la figura 4;

(4) a continuación mezclar el material de electrodo catódico de níquel-manganeso estratificado sin cobalto mencionado anteriormente con TiO_2 , Al_2O_3 (en donde Ti es 1000 ppm, Al es 1000 ppm) en un mezclador de alta velocidad a una
35 velocidad de mezcla de 200 rpm/min durante 10 min, a continuación a 250 rpm/min durante 15 min, y a continuación a 300 rpm/min durante 20 min, para obtener una mezcla;

(5) someter la mezcla a una segunda calcinación en un horno de cámara. El proceso de calcinación es el siguiente: en primer lugar, calentar la mezcla a una velocidad de calentamiento de 3 °C/min para elevar la temperatura a 650 °C, a continuación mantener la temperatura durante 6 h, a continuación bajar la temperatura a temperatura ambiente a una velocidad de enfriamiento de 2,5 °C/min, y a continuación cribar con un tamiz de malla 300 para obtener un
40

material catódico de níquel-manganeso estratificado sin cobalto revestido con Al_2O_3 con una morfología de tipo monocristalino como se muestra en la figura 5;

(6) diluir tungstato de litio (en donde W es 1500 ppm) en una fase de alcohol 3 veces y pulverizar la dilución resultante sobre el material catódico de níquel-manganeso estratificado sin cobalto revestido con óxido metálico para realizar un revestimiento en húmedo, seguido de la realización de un secado al vacío a una temperatura de secado de 140°C durante 4 h para obtener el material catódico de níquel-manganeso estratificado sin cobalto de doble revestimiento $\text{Li}_{1,04}\text{Ni}_{0,6}\text{Mn}_{0,3969}\text{Me}_{0,0031}\text{O}_2@(\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{TiO}_2)_{0,001}\cdot(\text{Li}_2\text{WO}_4)_{0,0015}$.

10 Prueba experimental

(1) Preparación de una pieza de electrodo positivo: el material catódico de fabricación propia en la etapa (5) del ejemplo 2 anterior se usa como material activo, se usa NMP como disolvente, revistiendo una mezcla del material activo, SP y politetrafluoroetileno en una relación en masa de 90:4:6 uniformemente sobre una lámina de aluminio y la pieza del electrodo positivo se prepara por laminación, etc.

(2) Ensamblaje de la batería: La batería se ensambla en una caja de guantes de acero inoxidable llena de argón con litio metálico como electrodo negativo y 1 mol/l de LiPF_6 como electrolito.

20 Prueba: Después de dejar en reposo la batería ensamblada durante 12 h, el rendimiento electroquímico de la batería se prueba usando un sistema de prueba de batería a 25°C y una corriente de 0,1 C a una tensión de carga de (2,75~4,4) V.

Ejemplo comparativo 1

25 El método de preparación del material catódico de níquel-manganeso estratificado sin cobalto ($\text{Li}_{1,06}\text{Ni}_{0,6}\text{Mn}_{0,3974}\text{Me}_{0,0026}\text{O}_2$) de la presente realización comprende las etapas específicas de la siguiente manera:

(1) Preparar 2,5 mol/l de una solución A con NiSO_4 y MnSO_4 en una relación molar de Ni:Mn = 6:4, agitar la solución en un reactor de tanque agitado a 25 rpm/min, a continuación añadir gota a gota hidróxido de sodio y amoníaco a un caudal de $5\text{ m}^3/\text{h}$ para realizar una reacción a una temperatura de 55°C - 60°C durante 2 h. Una vez completada la reacción, lavar un producto resultante con agua desionizada y colocarlo en una centrífuga para filtrar a una velocidad centrífuga de 600 rpm/min durante 90 min, a continuación secar a 150°C durante 4 h para obtener finalmente el precursor de hidróxido de níquel-manganeso sin cobalto $\text{Ni}_{0,6}\text{Mn}_{0,4}(\text{OH})_2$;

(2) mezclar el precursor de hidróxido de níquel-manganeso sin cobalto mencionado anteriormente $\text{Ni}_{0,6}\text{Mn}_{0,4}(\text{OH})_2$ con carbonato de litio, WO_3 y SrO (la relación molar de litio con respecto a los metales Ni, Co y Mn en el precursor de hidróxido es de 1,06:1, el elemento W se dopa en un contenido de 2000 ppm y el elemento Sr se dopa en un contenido de 1500 ppm) con un mezclador de alta velocidad a una velocidad de mezcla de 300 rpm/min durante 10 min y a continuación a 500 rpm/min durante 30 min para obtener una mezcla;

(3) realizar una primera calcinación a la mezcla en un horno de cámara a una capacidad de carga de 3,5 kg/carga en atmósfera de aire. La presión de entrada de aire es de 0,15 Mpa y el aire se introduce usando método de entrada de aire inferior a un caudal de $10\text{ m}^3/\text{h}$. La calcinación se realiza de la siguiente manera: en primer lugar, calentar la

mezcla a una velocidad de calentamiento de 3 °C/min para elevar la temperatura a 550 °C, a continuación a una velocidad de calentamiento de 2,5 °C/min a una temperatura de 750 °C y mantener la temperatura durante 5 h, y a continuación calentar a una velocidad de calentamiento de 2 °C/min a una temperatura de 950 °C y mantener la temperatura durante 11 h, y finalmente bajar la temperatura a temperatura ambiente a una velocidad de enfriamiento de 3 °C/min, y a continuación realizar una pulverización por chorro para obtener un material que tiene un tamaño de partícula D50 de 3,5 µm, que es el material catódico de níquel-manganeso estratificado sin cobalto con una morfología monocristalina como se muestra en la figura 1;

(4) someter el material catódico de níquel-manganeso estratificado sin cobalto que tiene un tamaño de partícula D50 de 3,5 µm a una segunda calcinación en un horno de cámara. El proceso de calcinación es el siguiente: en primer lugar, calentar el material a una velocidad de calentamiento de 3 °C/min para elevar la temperatura a 600 °C, a continuación mantener la temperatura durante 6 h, a continuación bajar la temperatura a temperatura ambiente a una velocidad de enfriamiento de 3 °C/min, y a continuación cribar con un tamiz de malla 300 para obtener un material catódico de níquel-manganeso estratificado sin cobalto con una morfología monocristalina $\text{Li}_{1,06}\text{Ni}_{0,6}\text{Mn}_{0,3974}\text{Me}_{0,0026}\text{O}_2$;

El método de prueba para el material preparado en el Ejemplo comparativo 1 es el mismo que las etapas de prueba (1), (2) y (3) en el Ejemplo 1.

Ejemplo comparativo 2

El método de preparación del material catódico de níquel-manganeso estratificado sin cobalto de este ejemplo comparativo tiene las siguientes etapas específicas:

El método de preparación del Ejemplo comparativo 2 es el mismo que el material catódico obtenido en las etapas (1)(2)(3)(4)(5) en el Ejemplo 1. El método de prueba del material preparado es el mismo que las etapas de prueba (1)(2)(3) en el Ejemplo 1. Igual.

Ejemplo comparativo 3

El método de preparación del material catódico de níquel-manganeso estratificado sin cobalto de la presente realización comprende las etapas específicas de la siguiente manera:

(1) Preparar 2,3 mol/l de una solución A con NiSO_4 y MnSO_4 en una relación molar de Ni:Mn = 6:4, agitar la solución en un reactor de tanque agitado a 30 rpm/min, a continuación añadir gota a gota hidróxido de sodio y amoníaco a un caudal de 6,3 m³/h para realizar una reacción a una temperatura de 55 °C-60 °C durante 2 h. Una vez completada la reacción, lavar un producto resultante con agua desionizada y colocarlo en una centrífuga para filtrar a una velocidad centrífuga de 600 rpm/min durante 90 min, a continuación secar a 150 °C durante 4 h para obtener finalmente el precursor de hidróxido de níquel-manganeso sin cobalto $\text{Ni}_{0,6}\text{Mn}_{0,4}(\text{OH})_2$;

(2) mezclar el precursor de hidróxido de níquel-manganeso sin cobalto mencionado anteriormente $\text{Ni}_{0,6}\text{Mn}_{0,4}(\text{OH})_2$ con carbonato de litio, ZrO_2 , WO_3 y SrO (la relación molar de litio con respecto a los metales Ni, Co y Mn en el precursor de hidróxido es de 1,04:1, el elemento Zr se dopa en un contenido de 1500 ppm, el elemento W se dopa en un contenido de 1500 ppm, y el elemento Sr se dopa en un contenido de 800 ppm) con un mezclador de alta velocidad a una velocidad de mezcla de 300 rpm/min durante 10 min, y 400 rpm/min durante 15 min y a continuación a

500 rpm/min durante 30 min para obtener una mezcla;

(3) realizar una primera calcinación a la mezcla en un horno de cámara a una capacidad de carga de 3,5 kg/carga en atmósfera de aire. La presión de entrada de aire es de 0,15 Mpa y el aire se introduce usando método de entrada de
 5 aire inferior a un caudal de 10 m³/h. La calcinación se realiza de la siguiente manera: en primer lugar, calentar la mezcla a una velocidad de calentamiento de 3 °C/min para elevar la temperatura a 550 °C, a continuación a una velocidad de calentamiento de 2,5 °C/min a una temperatura de 750 °C y mantener la temperatura durante 5 h, y a continuación calentar a una velocidad de calentamiento de 2 °C/min a una temperatura de 950 °C y mantener la temperatura durante 11 h, y finalmente bajar la temperatura a temperatura ambiente a una velocidad de enfriamiento
 10 de 3 °C/min, y a continuación realizar una pulverización por chorro para obtener un material que tiene un tamaño de partícula D50 de 3,5 µm, que es el material catódico de níquel-manganeso estratificado sin cobalto con una morfología monocristalina como se muestra en la figura 1;

(4) someter el material catódico de níquel-manganeso estratificado sin cobalto que tiene un tamaño de partícula D50
 15 de 3,5 µm a una segunda calcinación en un horno de cámara. El proceso de calcinación es el siguiente: en primer lugar, calentar el material a una velocidad de calentamiento de 3 °C/min para elevar la temperatura a 600 °C, a continuación mantener la temperatura durante 6 h, a continuación bajar la temperatura a temperatura ambiente a una velocidad de enfriamiento de 3 °C /min, y a continuación cribar con un tamiz de malla 300 para obtener un material catódico de níquel-manganeso estratificado sin cobalto con una morfología monocristalina $\text{Li}_{1,04}\text{Ni}_{0,6}\text{Mn}_{0,3969}\text{Me}_{0,0031}\text{O}_2$;

20

Prueba experimental

(1) Preparación de una pieza de electrodo positivo: El material de electrodo positivo de fabricación propia en la etapa
 (4) del ejemplo comparativo 3 anterior se usa como material activo, se usa NMP como disolvente y la relación en masa
 25 del material activo: SP: PTFE = 90:4:6 se mezcla. Se reviste uniformemente la lámina de aluminio y se prepara la pieza de electrodo positivo por laminación, etc.;

(2) Ensamblaje de la batería: La batería se ensambla en una caja de guantes seca de acero inoxidable llena de argón con litio metálico como electrodo negativo y 1 mol/l de LiPF₆ como electrolito.

30

Prueba: Después de dejar en reposo la batería ensamblada durante 12 horas, el rendimiento electroquímico de la batería se prueba usando un sistema de prueba de batería a 25 °C y una corriente de 0,1 C a una tensión de carga de (2,75~4,4) V.

35 Los resultados comparativos del rendimiento electroquímico de los materiales catódicos del Ejemplo 1-2 y el Ejemplo comparativo 1-3 se muestran en la Tabla 1:

Tabla 1 Resultados comparativos del rendimiento electroquímico de los materiales catódicos del Ejemplo 1-2 y el Ejemplo comparativo 1-3

	Primera capacidad específica de descarga (mAh/g) (25 °C, 0,1 C)	Primera eficiencia de carga (%) = primera capacidad de descarga/primera capacidad de carga	Capacidad específica después de 50 ciclos (mAh/g) (25 °C, 0,1 C)	Tasa de retención de capacidad de descarga después de 100 ciclos (%) (Tasa de retención de capacidad = capacidad de descarga en el ciclo 100/capacidad de descarga en el primer ciclo)
Ejemplo 1	186,9	89,6	184,3	96,5
Ejemplo 2	186,6	89,3	183,6	95,9
Ejemplo comparativo 1	177,4	86,7	172,3	94,3
Ejemplo comparativo 2	182,7	88,1	177,8	95,4
Ejemplo comparativo 3	178,5	86,8	173,0	94,6

La Tabla 1 es la comparación del rendimiento electroquímico de los materiales catódicos del Ejemplo 1-2 y el Ejemplo comparativo 1-3. La primera capacidad específica de descarga del Ejemplo 1 es de 186,9 mAh/g a 0,1 C con la tensión más alta de 4,4 V, y la eficiencia de descarga es del 89,6 %; la capacidad específica de descarga después de 50 ciclos es de 184,3 mAh/g, la tasa de retención de capacidad en el ciclo 50 es del 98,6 %, y la tasa de retención de capacidad en el ciclo 100 es del 96,5 %, lo que es significativamente mejor que el rendimiento electroquímico del material catódico de los Ejemplos comparativos. El dopaje de los metales puede estabilizar la estructura cristalina del material ternario, reducir la barrera energética para la intercalación y desintercalación de iones de litio. Y el método de revestir uniformemente el material catódico con el óxido metálico seguido del revestimiento de la superficie con una película de sol de titanio reduce el contacto entre el electrolito y el material catódico, lo que conduce a reducir las reacciones secundarias. Por lo tanto, el material catódico monocristalino dopado con el óxido metálico y que tiene un revestimiento de tipo pelicular formado por pulverización mejora la capacidad y el rendimiento del ciclo de la batería. En segundo lugar, los materiales del Ejemplo comparativo 1 exhiben una morfología monocristalina y los materiales del Ejemplo comparativo 3 tienen una morfología monocristalina, el material de tipo monocristalino es superior al material monocristalino en términos de capacidad, primera eficiencia de carga, el rendimiento eléctrico en el ciclo 50 y la tasa de retención de capacidad en el ciclo 100. Al comparar el Ejemplo 2 con el Ejemplo comparativo 3, o al comparar el Ejemplo comparativo 1 con el Ejemplo comparativo 2, el material anterior en ambos grupos exhibe una mayor primera capacidad de descarga, primera eficiencia de carga, así como la capacidad específica después de 50 ciclos y la tasa de retención de capacidad en el ciclo 100, lo que indica que las propiedades eléctricas del material catódico revestido con óxido metálico se pueden mejorar eficazmente, así como la capacidad y el rendimiento del ciclo de una batería con el material.

La figura 1 es una imagen SEM de un material catódico de níquel-manganeso estratificado sin cobalto con una

morfología monocristalina obtenida en la etapa (3) del Ejemplo 1. Se puede ver en la figura que aunque tiene una morfología monocristalina con buena dispersión monocristalina, el material también tiene partículas primarias relativamente uniformes.

- 5 La figura 2 es una imagen SEM de un material catódico de níquel-manganeso estratificado sin cobalto revestido con óxido metálico que tiene una morfología monocristalina obtenida en la etapa (5) del Ejemplo 1. Se puede ver en la figura que la superficie del material catódico de níquel-manganeso está revestida uniformemente con el agente de revestimiento.
- 10 La figura 3 es la imagen SEM del material catódico de níquel-manganeso estratificado sin cobalto revestido con sol de titanio de tipo pelicular y el óxido metálico que tiene una morfología monocristalina en la etapa (6) del Ejemplo 1. En la figura se indica que la superficie del material está revestida uniformemente con un agente de revestimiento de tipo pelicular por pulverización.
- 15 La figura 4 es una imagen SEM del material catódico de níquel-manganeso estratificado sin cobalto con una morfología de tipo monocristalino obtenido en la etapa (3) en el Ejemplo 2. En la figura se indica que el material tiene una morfología monocristalina, y su tamaño de partícula primaria es relativamente uniforme.

- 20 La figura 5 es una imagen SEM del material catódico de níquel-manganeso estratificado sin cobalto revestido con óxido metálico que tiene una morfología de tipo monocristalino obtenida en la etapa (5) del Ejemplo 2. Como se muestra en la figura, la superficie del material catódico de níquel-manganeso está revestida uniformemente con el agente de revestimiento.

- 25 La figura 6 es un diagrama esquemático de las capas de revestimiento del material catódico de níquel-manganeso estratificado sin cobalto revestido con los agentes de revestimiento del Ejemplo 1-2; el doble revestimiento de los materiales en el Ejemplo 1 y el Ejemplo 2 se muestra vividamente en la figura.

- 30 La figura 7 muestra el gráfico comparativo de XRD de los materiales obtenidos en el Ejemplo 1-2 y el Ejemplo comparativo 1-3. Se puede observar que el material preparado tiene los picos característicos de pico (003) y pico (104) pertenecientes a una estructura estratificada de tipo α -NaFeO₂, y pico (006), pico (102), pico (108) y pico (110) que se usan comúnmente para caracterizar el grado de orden de la estructura estratificada bidimensional, lo que indica que el material preparado tiene una estructura estratificada. En segundo lugar, el pico (006), el pico (102), el pico (108) y el pico (110) del material tienen todos un buen grado de división, lo que indica que el material tiene una estructura estratificada ordenada. Además, la figura muestra un valor de $I(003)/I(104)$ superior a 1,2, lo que indica que el material
- 35 tiene una estructura estratificada relativamente completa. Entre ellos, el material preparado en el Ejemplo 1 tiene la mejor estructura estratificada, en la que $I(003)/I(104)$ alcanza 1,40, y el pico (006), el pico (102), (108) y el pico (110) tienen obviamente mejor grado de división, lo que indica que el material preparado mediante el método de revestir uniformemente el material catódico con un óxido metálico y a continuación revestir la superficie del material con una película de sol de titanio exhibe una mejor estructura estratificada.

- 40 Las realizaciones de la presente invención se han descrito en detalle anteriormente con referencia a los dibujos adjuntos. Sin embargo, la presente invención no se limita a las realizaciones mencionadas anteriormente. Dentro del alcance del conocimiento que poseen los expertos en la técnica, se pueden realizar diversas modificaciones sin apartarse del propósito de la presente invención. Variedad. Además, en el caso de que no haya conflicto, las

realizaciones de la presente invención y las características de las realizaciones se pueden combinar entre sí.

REIVINDICACIONES

1. Un material catódico de níquel-manganeso estratificado sin cobalto, que tiene una fórmula química de $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Me}_z\text{O}_2@M_b$, en donde Me es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en Zr, Al, W, Sr, Ti y Mg; M es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en Al_2O_3 , CeO_2 , TiO_2 , Yb_2O_3 , Nb_2O_5 , La_2O_3 , WO_3 , sol de titanio, sol de aluminio, sol de titanio-aluminio, isopropóxido de aluminio, titanato de butilo, fosfato diácido de aluminio y tungstato de litio, en donde $0,9 \leq a \leq 1,10$, $0,50 \leq x \leq 0,70$, $0,50 \leq y \leq 0,30$, $0,001 \leq z \leq 0,009$, $0,001 \leq b \leq 0,005$.
5
2. El material catódico de níquel-manganeso estratificado sin cobalto de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el material catódico de níquel-manganeso estratificado sin cobalto tiene un área superficial específica de $0,4\text{-}0,9 \text{ m}^2/\text{g}$ y un tamaño de partícula D_{50} de $3,0\text{-}5,0 \text{ }\mu\text{m}$.
10
3. Un método de preparación del material catódico de níquel-manganeso estratificado sin cobalto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-2, que comprende las siguientes etapas:
15
 - (1) preparar una solución A con una sal de níquel y una sal de manganeso y, a continuación, añadir gota a gota una mezcla de hidróxido de sodio y amoníaco, agitar para realizar una reacción, lavar un producto resultante y secar para obtener un precursor de hidróxido de níquel-manganeso $\text{Ni}_x\text{Mn}_y(\text{OH})_2$;
 - 20 (2) mezclar el precursor de hidróxido de níquel-manganeso $\text{Ni}_x\text{Mn}_y(\text{OH})_2$ con una fuente de litio y un dopante, realizar una primera calcinación y pulverizar para obtener un material catódico de níquel-manganeso sin cobalto $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Me}_z\text{O}_2$;
 - (3) mezclar el material catódico de níquel-manganeso sin cobalto $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Me}_z\text{O}_2$ con un agente de revestimiento A, realizar una segunda calcinación y tamizar para obtener un material catódico de níquel-manganeso estratificado sin cobalto revestido con óxido metálico;
25
 - (4) pulverizar un agente de revestimiento B sobre una superficie del material catódico de níquel-manganeso estratificado sin cobalto revestido con óxido metálico para realizar el revestimiento en húmedo y el secado al vacío para obtener un material de electrodo catódico estratificado sin cobalto de doble revestimiento $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Me}_z\text{O}_2@M_b$.
30
4. El método de preparación de acuerdo con la reivindicación 3, en donde, en la etapa (1), la sal de níquel es al menos una seleccionada del grupo que consiste en NiSO_4 , $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, $\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{Ni}$ y NiCl_2 ;
35 en donde, en la etapa (1), la sal de manganeso es al menos una seleccionada del grupo que consiste en MnSO_4 , $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, MnC_2O_4 y MnCl_2 .
5. El método de preparación de acuerdo con la reivindicación 3, en donde, en la etapa (2), la fuente de litio es al menos una seleccionada del grupo que consiste en $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, Li_2CO_3 y CH_3COOLi .
40
6. El método de preparación de acuerdo con la reivindicación 3, en donde, en la etapa (2), el dopante es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en ZrO_2 , Al_2O_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, WO_3 , SrO , TiO_2 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$ y MgO_2 .
7. El método de preparación de acuerdo con la reivindicación 3, en donde, en la etapa (2), la primera calcinación se

realiza a 450 °C-980 °C durante 5 h-27 h; en donde, en la etapa (3), la segunda calcinación se realiza a 250 °C-600 °C durante 5 h-12 h.

8. El método de preparación de acuerdo con la reivindicación 3, en donde, en la etapa (3), el agente de revestimiento
5 A es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en Al_2O_3 , CeO_2 , TiO_2 , Yb_2O_3 , Nb_2O_5 , La_2O_3 y WO_3 .

9. El método de preparación de acuerdo con la reivindicación 3, en donde, en la etapa (4), el agente de revestimiento
B es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en sol de titanio, sol de aluminio, mezcla de sol de titanio-
aluminio, isopropóxido de aluminio, titanato de butilo, fosfato diácido de aluminio y tungstato de litio.

10
10. Una batería que comprende el material catódico de níquel-manganeso estratificado sin cobalto de acuerdo con
una cualquiera de las reivindicaciones 1-2.

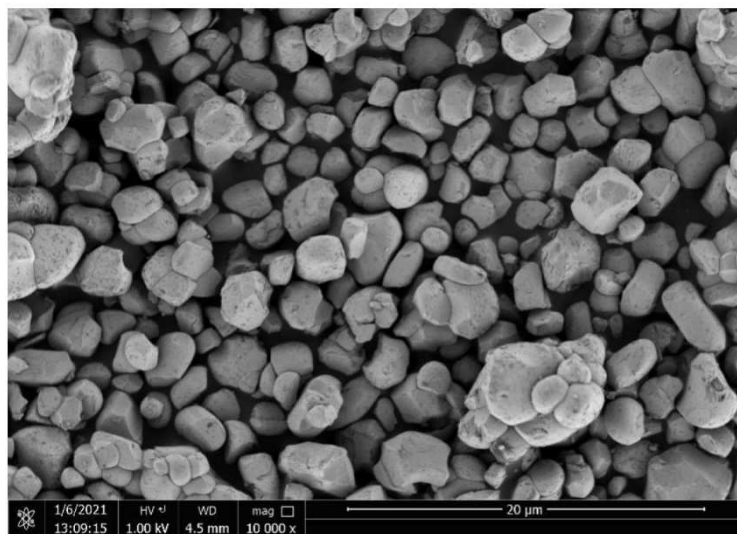


FIG.1

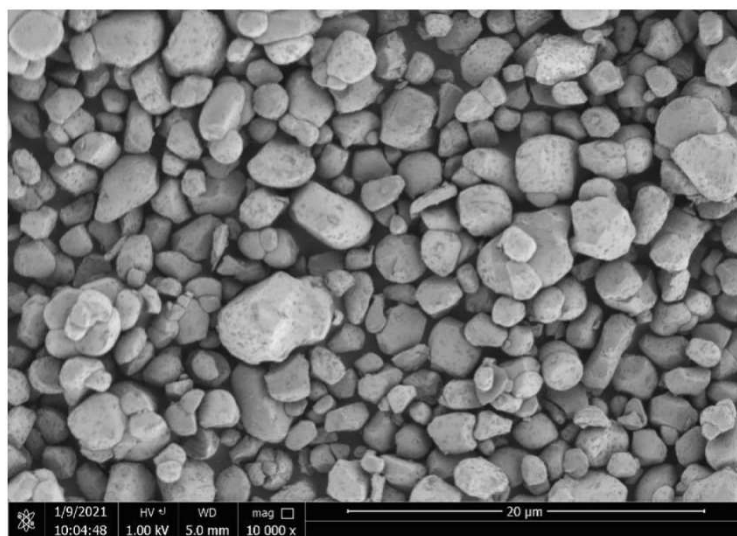


FIG.2

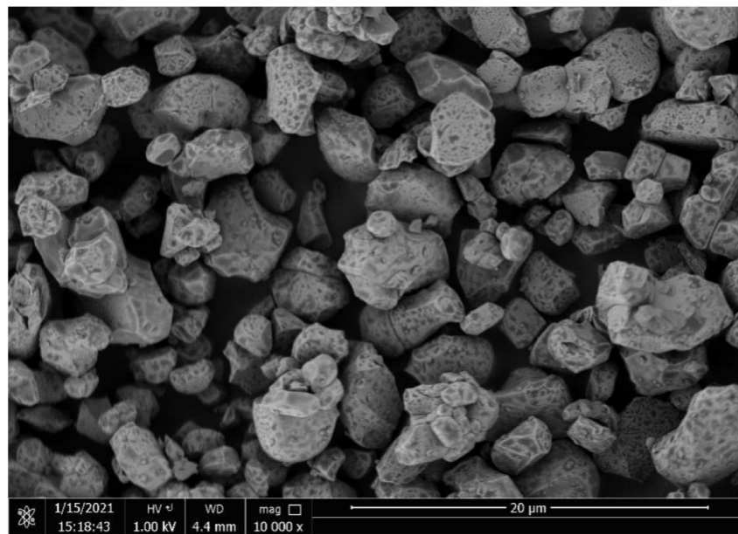


FIG.3

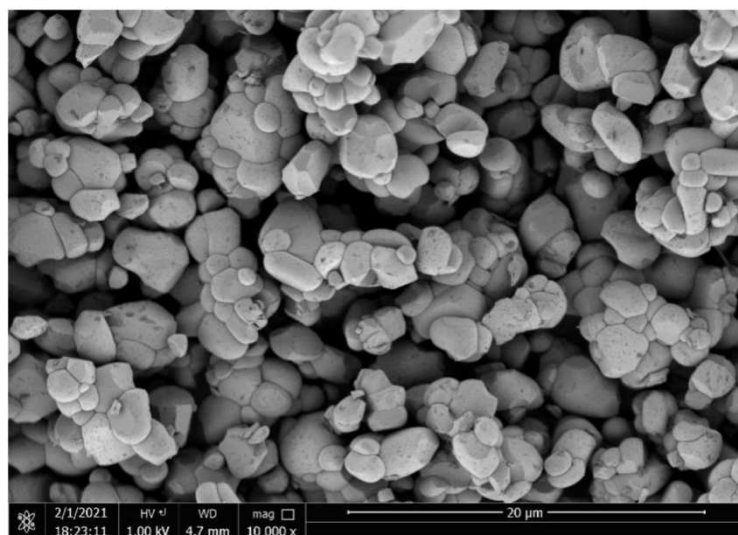


FIG.4

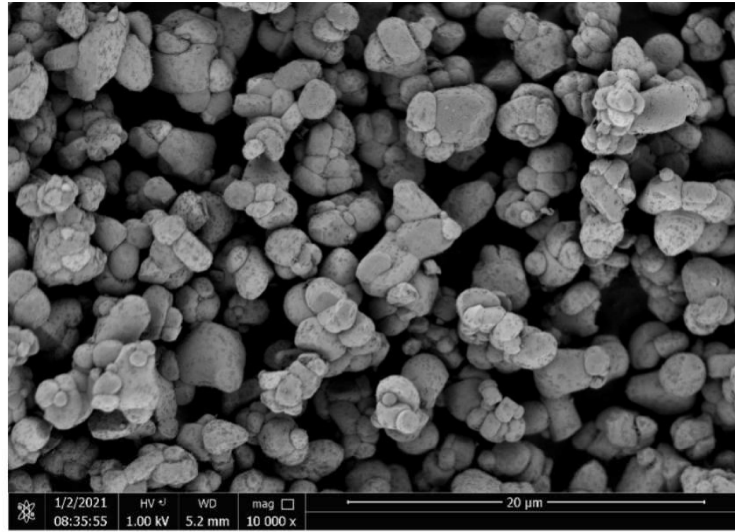


FIG.5

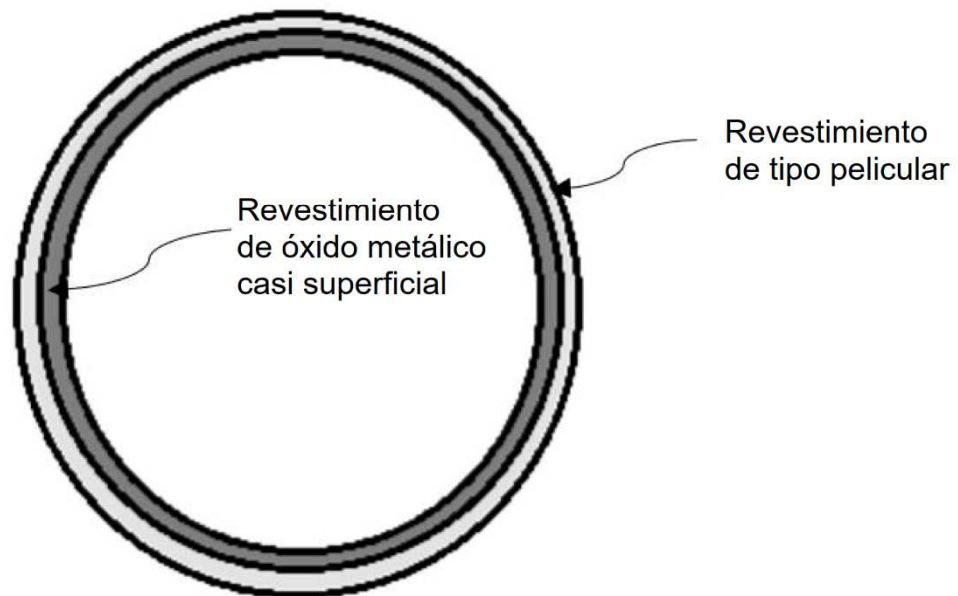


FIG.6

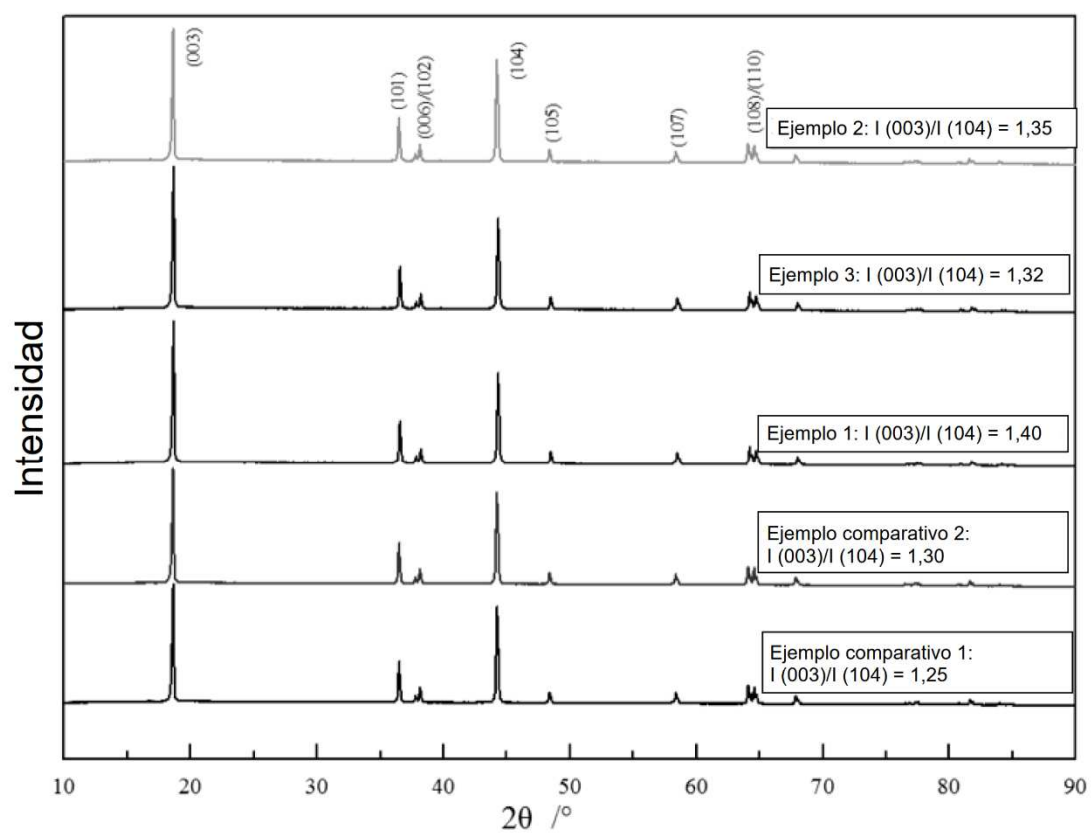


FIG.7