

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 983 063**

51 Int. Cl.:

H01M 4/52 (2010.01)

C01G 53/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.09.2018 PCT/CN2018/107934**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.04.2019 WO19062808**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.09.2018 E 18862886 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.05.2024 EP 3675254**

54 Título: **Hidróxido de níquel cobalto manganeso, método de preparación del mismo y batería de iones de litio**

30 Prioridad:

28.09.2017 CN 201710896969

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

21.10.2024

73 Titular/es:

**BYD COMPANY LIMITED (100.0%)
No. 3009, BYD Road, Pingshan
Shenzhen, Guangdong 518118, CN**

72 Inventor/es:

**YOU, JUNFEI;
CHEN, JINGHUA;
XU, CHAQING y
CAO, WENYU**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 983 063 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

Hidróxido de níquel cobalto manganeso, método de preparación del mismo y batería de iones de litio

Campo

5 La presente invención se refiere al campo de una batería de iones de litio, en particular a un hidróxido de níquel cobalto manganeso, un material catódico, un método de preparación de los mismos y una batería de iones de litio.

Antecedentes

Un método existente para preparar el hidróxido de níquel cobalto manganeso, el material catódico de níquel cobalto litio manganato y una batería de iones de litio comprende las siguientes etapas de: (1) mezclar sulfatos que comprenden respectivamente níquel cobalto manganeso juntos para disolverse en agua desionizada para formar una solución acuosa de sulfato A; (2) disolver polvo de hidróxido de sodio en el agua desionizada para formar una solución acuosa B; (3) diluir hidróxido de amonio con un porcentaje en masa de 25-28 % a una cierta concentración para obtener una solución diluida de hidróxido de amonio C; (4) gotear simultáneamente la solución acuosa A en la etapa (1), la solución acuosa B en la etapa (2) y la solución de hidróxido de amonio C en la etapa (3) en una caldera de reacción en las condiciones de protegerse con gas nitrógeno, agitarse y calentarse a 40-70 °C, y después de la reacción durante un cierto tiempo, realizar el lavado y el secado para obtener polvo precursor de hidróxido de níquel cobalto manganeso; (5) pesar y tomar, y mezclar uniformemente un compuesto fuente de litio y el material precursor de hidróxido de níquel cobalto manganeso en la etapa (4), calentar los materiales a 600-1100 °C en atmósfera de aire u oxígeno gaseoso, realizar una calcinación continua durante 8-20 h a 600-1100 °C, y después enfriar los materiales a temperatura ambiente para obtener un material de producto acabado de manganato de níquel cobalto litio y cobalto; (6) hacer que el material de manganato de níquel cobalto litio obtenido en la etapa (5) se introduzca en una batería, pero la batería de iones litio preparada a partir del hidróxido de níquel cobalto manganeso preparado y el material catódico de manganato de níquel cobalto litio tiene una pobre capacidad nominal y un pobre rendimiento de almacenamiento a alta temperatura de la batería. El documento KR 2016 0041663 A divulga un material activo de cátodo para una batería secundaria de litio que comprende un óxido de níquel cobalto manganeso. El material comprende un núcleo que contiene partículas primarias escamosas que tienen diámetros de partícula de 100 nm a 3 µm, y una capa de recubrimiento que contiene una fase de óxido de níquel en forma de partículas secundarias que tiene óxido de litio manganeso complejo.

Por lo tanto, existe una necesidad urgente del material catódico de níquel cobalto manganeso y manganato de níquel cobalto litio capaz de mejorar de manera obvia la capacidad nominal y el rendimiento de almacenamiento a alta temperatura de la batería ahora.

Compendio

La invención tiene como objetivo resolver el problema de la pobre capacidad nominal de una batería de iones de litio en la técnica anterior, y proporciona un hidróxido de níquel cobalto manganeso, un método de preparación de los mismos y una batería de iones de litio según las reivindicaciones independientes. La batería de iones de litio según la invención tiene alta densidad de energía de la batería y buena capacidad nominal de la batería.

Con el fin de lograr el objetivo anterior, la invención proporciona el hidróxido de níquel cobalto manganeso según la reivindicación 1 en un primer aspecto.

La invención proporciona un método para preparar el hidróxido de níquel cobalto manganeso según la reivindicación 6 en un segundo aspecto. El método comprende las siguientes etapas de mezclar una solución acuosa A que comprende iones níquel cobalto manganeso solubles en agua con una solución acuosa B que comprende una base fuerte e hidróxido de amonio en atmósfera inerte para tomar una reacción de precipitación compleja y luego añadir polvo de Ag para tomar una reacción de coprecipitación con corriente de impulsos

La divulgación proporciona un material catódico de manganato de níquel cobalto litio no reivindicado en un tercer aspecto. El manganato de níquel cobalto litio se prepara calcinando una fuente de litio y el hidróxido de níquel cobalto manganeso o el hidróxido de níquel cobalto manganeso preparados mediante el método mencionado anteriormente.

La divulgación proporciona un material catódico de manganato de níquel cobalto litio no reivindicado en un cuarto aspecto. El manganato de níquel cobalto litio comprende un núcleo y una capa externa que cubre el exterior del núcleo, en donde el núcleo comprende partículas escamosas, el diámetro de partícula D_{50} de las partículas escamosas en el núcleo es de 5-10 µm, y el diámetro de partícula D_{50} de las partículas en la capa externa es de 0,1-4,5 µm.

50 La divulgación proporciona un método no reivindicado para preparar un material catódico en un quinto aspecto. El método comprende la etapa de calcinar la fuente de litio y el hidróxido de níquel cobalto manganeso o el hidróxido de níquel cobalto manganeso preparado mediante el método mencionado anteriormente.

La invención proporciona una batería de iones de litio según la reivindicación 10 en un sexto aspecto.

Las partículas primarias del hidróxido de níquel cobalto manganeso preparado mediante el método existente están en distribución compacta, de modo que el material de producto acabado de manganato de níquel cobalto litio preparado posteriormente tiene poca capacidad nominal, aunque tiene alta densidad de energía. En la invención, se usa polvo de Ag como inductor conductor, y se forma una capa de partículas de hidróxido de níquel cobalto manganeso, suelta y porosa sobre las superficies compactas existentes de las partículas de hidróxido de níquel cobalto manganeso en un modo de coprecipitación por corriente de impulsos. Las partículas de hidróxido de níquel cobalto manganeso preparadas mediante este método tienen el interior compacto y el exterior suelto y poroso. A continuación, la fuente de litio y el hidróxido de níquel cobalto manganeso se calcinan y, a continuación, se enfrían a temperatura ambiente para obtener el material de producto acabado de manganato de níquel cobalto litio con el interior compacto y el exterior suelto y poroso. El área superficial específica del material de producto acabado de manganato de níquel cobalto litio es de 0,1-10 m²/g, el diámetro de partícula D₅₀ de las partículas secundarias compactas interiores (partículas escamosas de núcleo) es de 5-10 μm, y el diámetro de partícula D₅₀ de las partículas sueltas externas (partículas de la capa externa) es de 0,1-4,5 μm. La batería de iones de litio preparada a partir del material de producto acabado de manganato de níquel cobalto litio como material catódico tiene simultáneamente una excelente densidad de energía y capacidad nominal de batería.

Otros aspectos y ventajas de la presente invención se proporcionarán en la siguiente descripción, algunos de los cuales resultarán evidentes a partir de la siguiente descripción o pueden aprenderse de las prácticas de la presente invención.

Breve descripción de los dibujos

Los dibujos adjuntos se proporcionan para comprender adicionalmente la presente invención, y constituyen una parte de la solicitud. Los dibujos adjuntos, junto con la descripción detallada a continuación, se usan para explicar la presente invención, y no representan ninguna limitación en la presente invención.

La figura 1 es un patrón de SEM (microscopio electrónico de barrido) (30000 veces) de un hidróxido de níquel cobalto manganeso preparado según una realización 1 de la invención;

la figura 2 es un patrón de SEM (1000 veces) del hidróxido de níquel cobalto manganeso preparado según la realización 1 de la invención;

la figura 3 es un patrón de SEM (20000 veces) de un hidróxido de níquel cobalto manganeso preparado según una realización de contraste 1 de la invención; y

la figura 4 es un patrón de SEM (1000 veces) del hidróxido de níquel cobalto manganeso preparado según la realización de contraste 1 de la invención.

Descripción detallada

A continuación se describen en detalle realizaciones de la presente invención. Los ejemplos de las realizaciones se muestran en los dibujos adjuntos, y los mismos signos de referencia o similares en todos los dibujos adjuntos indican componentes iguales o similares o componentes que tienen funciones iguales o similares. Las realizaciones descritas a continuación con referencia a los dibujos adjuntos son a modo de ejemplo, y están destinadas a explicar la presente invención y no pueden interpretarse como una limitación a la presente invención.

En la descripción de la presente invención, debe entenderse que las relaciones de orientación o posición indicadas por los términos tales como "centro", "vertical", "horizontal", "longitud", "ancho", "grosor", "encima", "debajo", "delantero", "trasero", "izquierda", "derecha", "vertical", "horizontal", "arriba", "abajo", "dentro", "fuera", "en sentido horario", "en sentido antihorario", "axial", "radial" y "circunferencial" se basan en relaciones de orientación o posición mostradas en los dibujos adjuntos, y se usan solo para facilitar y abreviar la ilustración y descripción, en lugar de indicar o implicar que el aparato o componente mencionado debe tener una orientación particular o debe construirse y hacerse funcionar en una orientación particular. Por lo tanto, tales términos no deben interpretarse como limitantes de la presente invención.

Además, los términos "primero" y "segundo" solo se usan para describir el objetivo y no se pueden entender como que indican o implican una importancia relativa o implican una cantidad de las características técnicas indicadas. Por lo tanto, las características que definen "primero" y "segundo" pueden incluir explícita o implícitamente al menos una de las características. En las descripciones de la presente invención, a menos que se especifique explícitamente, "múltiple" significa al menos dos, por ejemplo, dos o tres.

En la presente invención, a menos que se especifique o defina explícitamente lo contrario, la primera característica que se ubica "por encima" o "por debajo" de la segunda característica puede ser la primera característica que está en contacto directo con la segunda característica, o la primera característica que está en contacto indirecto con la segunda característica a través de un intermediario. Además, la primera característica que se ubica "por encima" de la segunda característica puede ser la primera característica que se ubica directamente por encima u oblicuamente por encima de la segunda característica, o puede simplemente indicar que la primera característica se encuentra a nivel más alto que la segunda característica. La primera característica que está ubicada "por debajo" de la segunda característica

puede ser la primera característica que está ubicada directamente debajo u oblicuamente debajo de la segunda característica, o puede simplemente indicar que la primera característica se encuentra a nivel más bajo que la segunda característica.

5 Los puntos finales y cualquier valor de los intervalos divulgados en el presente documento no se limitan al intervalo o valor preciso, y estos intervalos o valores deben entenderse que incluyen valores cercanos a estos intervalos o valores. Un intervalo numérico entre los valores de punto final de cada intervalo, un intervalo numérico entre un valor de punto final y un valor de punto individual de cada intervalo, y un intervalo numérico entre valores de punto individual pueden combinarse entre sí para obtener uno o más nuevos intervalos numéricos, y tales intervalos numéricos deben considerarse divulgados específicamente en el presente documento.

10 La invención proporciona un hidróxido de níquel cobalto manganeso en un primer aspecto. El hidróxido de níquel cobalto manganeso comprende un núcleo y una capa externa que cubre el exterior del núcleo, en donde el núcleo comprende partículas escamosas, el diámetro de partícula D_{50} de las partículas escamosas en el núcleo es de 5-8 μm , y el diámetro de partícula D_{50} de las partículas en la capa externa es de 0,1-5 μm . Debe observarse que la estructura de recubrimiento del hidróxido de níquel cobalto manganeso no es una estructura que cubra completamente el núcleo por la capa externa, y es una estructura en donde las partículas pequeñas de la capa externa están unidas a las superficies de las partículas grandes escamosas del núcleo, se forman espacios sueltos entre las partículas pequeñas de la capa externa, y se forma una capa externa suelta y porosa.

15 El hidróxido de níquel cobalto manganeso de la invención tiene preferiblemente una porosidad del núcleo del 30-51 %, y una porosidad de capa externa del 52-60 %. Es decir, las partículas del hidróxido de níquel cobalto manganeso de la invención tienen un interior compacto y un exterior suelto y poroso. A continuación, se calcinan una fuente de litio y el hidróxido de níquel cobalto manganeso, y a continuación se enfrían a temperatura ambiente para obtener un material de producto acabado de manganato de níquel cobalto litio con el interior compacto y el exterior suelto y poroso.

En la invención, la porosidad del núcleo se refiere a la porosidad usando el volumen total del núcleo como referencia, y la porosidad de la capa externa se refiere a la porosidad usando el volumen total de la capa externa como referencia.

25 El hidróxido de níquel cobalto manganeso de la invención tiene preferiblemente una fórmula química de $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}(\text{OH})_2$, en donde $0 < x < 1$, $0 < y < 1$, y $0 < 1 - x - y < 1$, de modo que la capacidad nominal de la batería de iones de litio preparada a partir del material catódico de manganato de níquel cobalto litio puede mejorarse de manera obvia.

30 Para el hidróxido de níquel cobalto manganeso de la invención, preferiblemente, el diámetro de partícula D_{50} de las partículas escamosas en el núcleo es de 5-7,5 μm , y el diámetro de partícula D_{50} de las partículas en la capa externa es de 0,1-4,5 μm , de modo que la capacidad nominal de la batería de iones de litio preparada a partir del material catódico de manganato de níquel cobalto litio puede mejorarse de manera obvia.

35 El hidróxido de níquel cobalto manganeso de la invención comprende Ag, y el contenido de Ag es inferior a 20 ppm (preferiblemente inferior a 10 ppm), de modo que se puede evitar la influencia en el rendimiento posterior de la batería de iones de litio por un contenido de Ag demasiado alto. Debe observarse que la forma de existencia de Ag en el hidróxido de níquel cobalto manganeso no está especialmente limitada, y Ag puede existir en una forma de sustancia sencilla, y también puede existir en una forma de compuesto.

El hidróxido de níquel cobalto manganeso de la invención tiene preferiblemente un área superficial específica de 0,1-10 m^2/g , más preferiblemente 5-8 m^2/g , de modo que la capacidad nominal de la batería de iones de litio preparada finalmente puede ser excelente.

40 La invención proporciona un método para preparar hidróxido de níquel cobalto manganeso en un segundo aspecto. El método comprende las etapas de mezclar una solución acuosa A que comprende iones níquel cobalto manganeso solubles en agua con una solución acuosa B que comprende una base fuerte e hidróxido de amonio en atmósfera inerte para llevar a cabo una reacción de precipitación compleja y luego añadir polvo de Ag para llevar a cabo una reacción de coprecipitación por corriente de impulsos.

45 En la invención, la reacción de coprecipitación por corriente de impulsos se refiere a una reacción de coprecipitación realizada en condiciones de corriente de impulsos.

50 Según el método de la invención, un método para preparar la solución acuosa A que comprende iones de níquel cobalto manganeso solubles en agua puede comprender la etapa de disolver sales de níquel solubles en agua, sales de cobalto solubles en agua y sales de manganeso solubles en agua, en agua. En la invención, las sales de níquel solubles en agua pueden ser diversos tipos de sales de níquel solubles en agua en la técnica, tales como al menos un tipo de sales de níquel de sulfato de níquel, nitrato de níquel y cloruro de níquel, preferiblemente sulfato de níquel. Las sales de cobalto solubles en agua pueden ser diversas sales de cobalto solubles en agua en la técnica, tales como al menos un tipo de sales de cobalto de sulfato de cobalto, nitrato de cobalto y cloruro de cobalto, preferiblemente sulfato de cobalto. Las sales de manganeso solubles en agua pueden ser diversas sales de manganeso solubles en agua en la técnica, tales como al menos un tipo de sales de manganeso de sulfato de manganeso, nitrato de manganeso y cloruro de manganeso, preferiblemente sulfato de manganeso.

Según el método de la invención, preferiblemente, la relación molar del elemento Ni:Co:Mn en la solución acuosa A es $x:y:(1-x-y)$, en donde $0 < x < 1$, $0 < y < 1$, y $0 < 1-x-y < 1$, de modo que la fórmula química del hidróxido de níquel cobalto manganeso preparado es $Ni_xCo_yMn_{1-x-y}(OH)_2$ en donde $0 < x < 1$, $0 < y < 1$, $0 < 1-x-y < 1$, y la capacidad nominal de la batería de iones de litio preparada a partir del material catódico de manganato de níquel cobalto litio mejora de manera obvia.

5 Según el método de la invención, la concentración de los iones de níquel cobalto manganeso solubles en agua en la solución acuosa A es de 0,1-3 mol/l, y preferiblemente de 0,1-2 mol/l. En el presente documento, la concentración de los iones de níquel cobalto manganeso solubles en agua se refiere a la concentración total de tres tipos de elementos de níquel cobalto manganeso en la sal.

10 Según el método de la invención, la concentración de hidróxido de amonio puede ser de 0,1-1,6 mol/l, preferiblemente de 0,1-1,2 mol/l. El hidróxido de amonio con la concentración requerida de la invención puede obtenerse diluyendo hidróxido de amonio con una concentración del 25-28 %.

Según el método de la invención, la base fuerte puede ser varios tipos de base fuerte en la técnica, tales como hidróxido de sodio y/o hidróxido de potasio. En la invención, la concentración de la base fuerte en la solución acuosa B puede ser de 0,1-16 mol/l, preferiblemente de 0,1-10 mol/l.

15 La base fuerte de la invención es un agente de precipitación de la reacción de precipitación compleja, y el hidróxido de amonio es un agente complejante de la reacción de precipitación compleja. Por lo tanto, el consumo de la base fuerte y el hidróxido de amonio en la invención solo necesita permitir la precipitación compleja completa de los iones níquel, iones cobalto e iones manganeso en la solución acuosa A para formar hidróxido de níquel cobalto manganeso, y concretamente, el consumo de la base fuerte y el hidróxido de amonio solo necesita ser excesivo en relación con las sales solubles en agua de níquel cobalto manganeso.

20 El método de la invención comprende preferiblemente la etapa de preparar una solución de sulfato de níquel cobalto manganeso (solución acuosa A) a partir de $CoSO_4 \cdot 7H_2O$, $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ y $MnSO_4 \cdot H_2O$, en donde para permitir que los iones cobalto, níquel y manganeso en la solución formen el hidróxido de níquel cobalto manganeso, con respecto a 40 L de solución de sulfato de níquel cobalto manganeso con la concentración de 0,1-2 mol/l, el consumo del hidróxido de amonio con la concentración de 0,1-1,2 molL⁻¹ es de 0,1-40 L, y el consumo de la solución acuosa de NaOH (solución acuosa B) con la concentración de 0,1-10 mol⁻¹ es 0,1-40 L.

25 Para preparar más uniformemente el hidróxido de níquel cobalto manganeso, el método de la invención comprende preferiblemente la etapa de gotear simultáneamente la solución acuosa A, el hidróxido de amonio y la solución acuosa B en un recipiente de reacción en condiciones de agitación, en donde la velocidad de goteo puede ser de 0,2-2 L/h, y la velocidad de agitación puede ser de 4-10 ms⁻¹.

30 Según el método de la invención, las condiciones de la reacción de precipitación compleja pueden ser diversas condiciones de reacción de precipitación compleja en la técnica, por ejemplo, las condiciones pueden comprender que la temperatura sea de 40-70 °C, preferiblemente de 40-60 °C, y que el tiempo sea de 0,1-80 h, preferiblemente de 0,1-60 h (más preferiblemente de 0,1-20 h), de modo que se pueda controlar la distribución del diámetro de partícula total del hidróxido de níquel cobalto manganeso.

35 Según el método de la invención, un modo para llevar a cabo la reacción de coprecipitación por corriente de impulsos comprende las etapas de insertar un electrodo metálico en el recipiente de reacción, formar un tanque electrolítico entre el electrodo metálico y el recipiente de reacción metálico, a continuación añadir polvo de Ag en el recipiente de reacción, y a continuación introducir una fuente de alimentación de impulsos, en donde el electrodo metálico puede ser al menos un tipo de electrodo de un electrodo de Pt, un electrodo de Au y un electrodo de Ag, preferiblemente el electrodo de Pt, y el recipiente de reacción puede ser diversos recipientes de reacción convencionales en la técnica.

40 Según el método de la invención, preferiblemente, las condiciones de la reacción de coprecipitación por corriente de impulsos comprenden que la relación de impulsos sea 1:(1-10), más preferiblemente 1:(1-5), y que el tiempo de reacción sea 0,1-40 h, más preferiblemente 0,1-30 h, de modo que la porosidad, la distribución del diámetro de partícula y similares del núcleo y la capa externa del hidróxido de níquel cobalto manganeso preparado puedan controlarse adicionalmente, y la capacidad nominal de la batería de iones de litio preparada a partir del material catódico de manganato de níquel cobalto litio se pueda mejorar de manera obvia. En la invención, se puede utilizar una fuente de alimentación de impulsos de 0-32 V para proporcionar la relación de impulsos preferible.

45 Según el método de la invención, con relación a 1566 g del elemento Ni, el consumo de polvo de Ag es preferiblemente de 0,36-1 g, más preferiblemente de 0,36-0,6 g, la porosidad, la distribución del diámetro de partícula y similares del núcleo y la capa externa del hidróxido de níquel cobalto manganeso preparado pueden controlarse adicionalmente, y la capacidad nominal de la batería de iones de litio preparada a partir del material catódico de manganato de níquel cobalto litio se puede mejorar de manera obvia.

50 El método de la invención también puede comprender las etapas de lavar y secar la suspensión obtenida a través de la reacción de coprecipitación por corriente de impulsos y obtener el hidróxido de níquel cobalto manganeso, en donde los tiempos de lavado pueden ser de 3-7 veces, y la temperatura de secado puede ser de 100-120 °C.

En la invención, la atmósfera inerte puede proporcionarse mediante gas nitrógeno y/o gas inerte, en donde el gas inerte puede ser He, Ne, Ar, Kr o Xe.

5 La divulgación analiza un material catódico de manganato de níquel cobalto litio en un tercer aspecto. El manganato de níquel cobalto litio se prepara calcinando la fuente de litio y el hidróxido de níquel cobalto manganeso o el hidróxido de níquel cobalto manganeso preparados mediante el método mencionado anteriormente.

10 La divulgación analiza además un material catódico de manganato de níquel cobalto litio en un cuarto aspecto. El manganato de níquel cobalto litio en el material catódico de manganato de níquel cobalto litio comprende un núcleo y una capa externa que cubre el exterior del núcleo interno. El núcleo comprende partículas escamosas, el diámetro de partícula D_{50} de las partículas escamosas en el núcleo es de 5-10 μm , y el diámetro de partícula D_{50} de las partículas en la capa externa es de 0,1-4,5 μm , de modo que se mejora la capacidad nominal de la batería de iones de litio preparada a partir del material catódico de manganato de níquel cobalto litio.

Según el material catódico de manganato de níquel cobalto litio de la divulgación, preferiblemente, la porosidad del núcleo es del 8-15 %, y la porosidad de la capa externa es del 20-40 %. A saber, el manganato de níquel cobalto litio de la divulgación tiene el interior compacto y el exterior suelto y poroso.

15 Según el material catódico de manganato de níquel cobalto litio de la divulgación, preferiblemente, el diámetro de partícula D_{50} de las partículas escamosas en el núcleo es de 7-10 μm , y el diámetro de partícula D_{50} de las partículas en la capa externa es de 0,9-2,5 μm , de modo que la capacidad nominal de la batería de iones de litio preparada a partir del material catódico de manganato de níquel cobalto litio se mejora de manera obvia.

20 Según el material catódico de manganato de níquel cobalto litio de la divulgación, preferiblemente, la fórmula química del manganato de níquel cobalto litio es $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$, en donde $0 < x < 1$, $0 < y < 1$, y $0 < 1-x-y < 1$, de modo que la capacidad nominal de la batería de iones de litio preparada a partir del material catódico de manganato de níquel cobalto litio mejora de manera obvia.

25 Según el material catódico de manganato de níquel cobalto litio de la divulgación, preferiblemente, el contenido de Ag en el material catódico es inferior a 20 ppm (preferiblemente inferior a 10 ppm), de modo que se puede evitar la influencia en el rendimiento de la batería de iones de litio posterior por un contenido de Ag demasiado alto.

El material catódico de manganato de níquel cobalto litio de la divulgación tiene un área superficial específica que es preferiblemente de 0,1-10 m^2/g , más preferiblemente 0,5-1,5 m^2/g , de modo que la capacidad nominal de la batería de iones de litio preparada finalmente puede ser excelente.

30 La divulgación analiza un método para preparar el material catódico en un quinto aspecto. El método comprende la etapa de calcinar la fuente de litio con el hidróxido de níquel cobalto manganeso o el hidróxido de níquel cobalto manganeso preparado mediante el método mencionado anteriormente.

El método de la divulgación puede comprender además las etapas de mezclar uniformemente la fuente de litio con el hidróxido de níquel cobalto manganeso preparado y luego realizar la calcinación.

35 Según el método de la divulgación, la fuente de litio puede ser varios compuestos que contienen litio capaces de usarse para la batería de iones de litio en la técnica, y por ejemplo, puede ser carbonato de litio y/o hidróxido de litio.

Según el método de la divulgación, preferiblemente, la relación molar del elemento Li al hidróxido de níquel cobalto manganeso es (1,0-1,1):1, más preferiblemente (1,0-1,08):1, de modo que la fórmula química del manganato de níquel cobalto litio preparado es $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$, en donde $0 < x < 1$, $0 < y < 1$ y $0 < 1-x-y < 1$.

40 Según el método de la divulgación, las condiciones de calcinación pueden ser diversas condiciones de calcinación en la técnica y, por ejemplo, pueden incluir que la temperatura sea de 600-1100 °C, preferiblemente de 750-950 °C, y el tiempo sea de 8-20 h, preferiblemente de 10-15 h. En la divulgación, el entorno de oxidación de calcinación puede proporcionarse mediante aire y/u oxígeno gaseoso, y por ejemplo, puede realizarse introduciendo aire y/u oxígeno gaseoso en el horno de mufla.

La invención proporciona una batería de iones de litio según la reivindicación 10 en un sexto aspecto.

45 El método de preparación de la batería de iones de litio de la invención puede ser varios métodos de preparación convencionales de la batería de iones de litio en la técnica y, por ejemplo, puede comprender las etapas de: i. tapar dos capas de níquel espumado en una carcasa de ánodo, y poner la carcasa de ánodo y una carcasa de cátodo en un horno de cocción para cocerlas durante 30-40 min; ii. transferir una placa de cátodo (incluyendo el material catódico preparado) y la carcasa de cátodo y la carcasa de ánodo extraídas del horno de cocción en una caja de guantes, e iniciar el conjunto desde un ánodo; iii. poner la carcasa de ánodo sobre papel de filtro, extraer una placa de litio, poner la placa de litio sobre el níquel espumado en la carcasa de ánodo, y sujetar de manera plana la placa de litio mediante una abrazadera; iv. colocar la carcasa de cátodo sobre el papel de filtro, colocar la placa de cátodo prensada, colocar la placa de cátodo en la posición central correcta de la carcasa de cátodo, asegurar una ligera toma y una ligera puesta durante la colocación para evitar que el material caiga de la placa de cátodo, e infundir una cantidad adecuada de

electrolito, v. añadir una capa de papel de diafragma de $\Phi 16$, en donde durante la adición del papel de diafragma, un extremo del papel de diafragma se empapa en primer lugar con el electrolito, y luego el otro extremo se baja lentamente de modo que el papel de diafragma se empapa completamente con el electrolito sin burbujas en el centro; vi. infundir una cantidad adecuada de electrolito, cubrir la carcasa de cátodo, y después de la puesta plana, ejercer una presión ligera para presionar la carcasa de cátodo y envolver la carcasa de cátodo en la carcasa de cátodo; y vii. sacar la batería, sellar la abertura de una manera que se mantenga la presión constante y la presión estática de cada batería en la mayor medida, y limpiar el electrolito en la superficie de la batería después del sellado de la abertura.

La densidad de energía de la batería de iones de litio de la invención es tan alta como 1,5-2,5 Wh/cm³ y la capacidad nominal 5 C/0,2 C es tan alta como 90-99 %.

10 La invención se ilustrará en detalle a continuación mediante realizaciones.

El SEM es un microscopio electrónico de barrido S4800 producido por Hitachi (compañía japonesa), y tiene una tensión de prueba de 5 kV.

Un método de preparación de la batería de iones de litio comprende las etapas de: i. tapar dos capas de níquel espumado en la carcasa del ánodo, y poner la carcasa del ánodo y la carcasa del cátodo en el horno de cocción para cocerlas durante 30 min; ii. transferir la placa del cátodo (incluyendo el material del cátodo preparado) y extraer la carcasa del cátodo y la carcasa del ánodo del horno de cocción en la caja de guantes, e iniciar el conjunto desde el ánodo; iii. poner la carcasa del ánodo sobre el papel de filtro, extraer la placa de litio, poner la placa de litio sobre el níquel espumado en la carcasa del ánodo, y sujetar de manera plana la placa de litio mediante la abrazadera; iv. poner la carcasa del cátodo sobre el papel de filtro, poner la placa del cátodo prensada, poner la placa del cátodo en la posición central correcta de la carcasa del cátodo, asegurar una ligera toma y una ligera puesta durante la colocación para evitar que el material caiga de la placa del cátodo, e infundir una cantidad adecuada de electrolito; v. añadir una capa de papel de diafragma de $\Phi 16$, en donde durante la adición del papel de diafragma, un extremo del papel de diafragma se empapa en primer lugar con el electrolito, y luego el otro extremo se baja lentamente de modo que el papel de diafragma se empapa completamente con el electrolito sin burbujas en el medio; vi. infundir una cantidad adecuada de electrolito, cubrir la carcasa de ánodo, y después de la puesta plana, ejercer ligeramente presión para presionar la carcasa de ánodo y para envolver la carcasa de ánodo en la carcasa de cátodo; y vii. extraer la batería, sellar la abertura de una manera que se mantenga la presión constante y la presión estática de cada batería en la mayor medida, y limpiar el electrolito en la superficie de la batería después del sellado de la abertura.

La invención se ilustrará adicionalmente a continuación a través de realizaciones, pero no se limita a las mismas.

30 Realización 1

La realización se usa para ilustrar el hidróxido de níquel cobalto manganeso, el material catódico, el método de preparación de los mismos y la batería de iones de litio de la invención.

(1) Se disuelven 7,495 kg de CoSO₄·7H₂O, 7,009 kg de NiSO₄·6H₂O y 4,507 kg de MnSO₄·H₂O en agua desionizada para preparar en 40 L de solución de sulfato de níquel cobalto manganeso de 2,0 mol⁻¹; se disuelven 6,4 kg de NaOH en el agua desionizada para preparar en 40 L de solución de hidróxido de sodio de 4,0 mol⁻¹; 1,632 kg de hidróxido de amonio con un porcentaje en masa del 25 % se disuelve en el agua desionizada para preparar en 40 L de solución de hidróxido de amonio de 0,6 molL⁻¹; se inicia una paleta de agitación a la velocidad de 5 ms⁻¹; a continuación, la solución de sulfato de níquel cobalto manganeso, la solución de hidróxido de sodio y la solución de hidróxido de amonio se gotean simultáneamente en un recipiente de reacción (a la velocidad de goteo de 0,2 L/h) en atmósfera de gas nitrógeno para tomar una reacción de precipitación compleja; la reacción se realiza continuamente durante 40 h; a continuación, se inserta un electrodo de Pt en el recipiente de reacción para formar un tanque electrolítico con acero inoxidable del recipiente de reacción; se añaden 0,3 g de polvo de Ag al recipiente de reacción; se enciende un suministro de energía de impulsos de 32 V; la relación de impulsos es 1:1; la reacción de coprecipitación por corriente de impulsos se realiza continuamente durante 30 h; la suspensión preparada se lava 5 veces; el secado se realiza a 100 °C; y se obtiene polvo de hidróxido de níquel cobalto manganeso A1 con un núcleo y una capa exterior que cubre el exterior del núcleo. La fórmula química del polvo de hidróxido de níquel cobalto manganeso A1 es Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}(OH)₂. La figura 1 es un patrón de SEM (30000 veces) del polvo de hidróxido de níquel cobalto manganeso A1. La figura 2 es un patrón de SEM (1000 veces) del polvo de hidróxido de níquel cobalto manganeso A1.

(2) Se pesan y se toman 0,37 kg de carbonato de litio y 0,915 kg de polvo de hidróxido de níquel cobalto manganeso preparados en la etapa (1), y se mezclan uniformemente mediante una máquina mezcladora de materiales de alta velocidad según una relación molar de la fuente de litio (medida por el elemento Li) y el polvo de hidróxido de níquel cobalto manganeso que es 1:1. El aire se introduce en un horno de mufla para calentar el material a 950 °C. Se realiza sinterización a temperatura constante durante 12 h, luego el material se enfría a temperatura ambiente, se obtiene un material de producto terminado de manganato de níquel cobalto litio B1 con un núcleo y una capa exterior que cubre el exterior del núcleo, y la fórmula química es LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂.

(3) El material de producto acabado de manganato de níquel cobalto litio B1 preparado en la etapa (2) se usa para preparar una batería de iones de litio C1.

Realización 2

La realización se usa para ilustrar el hidróxido de níquel cobalto manganeso, el material catódico, el método de preparación de los mismos y la batería de iones de litio de la invención.

5 (1) Se disuelven 7,495 kg de $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 7,009 kg de $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y 4,507 kg de $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en agua desionizada para prepararse en 40 L de solución de sulfato de níquel cobalto manganeso de $2,0 \text{ mol}^{-1}$; se disuelven 16 kg de NaOH en agua desionizada para prepararse en 40 L de solución de hidróxido de sodio de 10 molL^{-1} ; se disuelven 3,264 kg de hidróxido de amonio con un porcentaje en masa del 25 % en el agua desionizada para prepararse en 40 L de solución de hidróxido de amonio de $1,2 \text{ mol}^{-1}$; la paleta agitadora se pone en marcha a la velocidad de 4 ms^{-1} ; a continuación, la solución de sulfato de níquel cobalto manganeso, la solución de hidróxido de sodio y la solución de hidróxido de amonio se gotean simultáneamente en un recipiente de reacción (a la velocidad de goteo de 2 L/h) en atmósfera de gas nitrógeno para tomar una reacción de precipitación compleja; la reacción se realiza continuamente durante 40 h; a continuación, se inserta un electrodo de Pt en el recipiente de reacción para formar un tanque electrolítico con acero inoxidable del recipiente de reacción; se añaden 0,5 g de polvo de Ag al recipiente de reacción; se enciende un suministro de energía de impulsos de 32 V; la relación de impulsos es 1:3; la reacción de coprecipitación por corriente de impulsos se realiza continuamente durante 5 h; la suspensión preparada se lava 5 veces; el secado se realiza a $110 \text{ }^\circ\text{C}$; y se obtiene polvo de hidróxido de níquel cobalto manganeso A2 con un núcleo y una capa exterior que cubre el exterior del núcleo. La fórmula química del polvo de hidróxido de níquel cobalto manganeso A2 es $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}(\text{OH})_2$.

20 (2) Se pesan y toman 0,37 kg de carbonato de litio y 0,915 kg de polvo de hidróxido de níquel cobalto manganeso preparados en la etapa (1), y se mezclan uniformemente mediante una máquina mezcladora de materiales de alta velocidad según una relación molar de la fuente de litio (medida por el elemento Li) y el polvo de hidróxido de níquel cobalto manganeso que es 1:1. El aire se introduce en el horno de mufla para calentar el material a $750 \text{ }^\circ\text{C}$. Se realiza sinterización a temperatura constante durante 20 h, luego el material se enfría a temperatura ambiente, se obtiene un material de producto terminado de manganato de níquel cobalto litio B2 con un núcleo y una capa exterior que cubre el exterior del núcleo, y la fórmula química es $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$.

(3) El material de producto acabado de manganato de níquel cobalto litio B2 preparado en la etapa (2) se usa para preparar una batería de iones de litio C2.

Realización 3

30 La realización se usa para ilustrar el hidróxido de níquel cobalto manganeso, el material catódico, el método de preparación de los mismos y la batería de iones de litio de la invención.

35 (1) Se disuelven 7,495 kg de $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 7,009 kg de $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y 4,507 kg de $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en agua desionizada para prepararse en 40 L de solución de sulfato de níquel cobalto manganeso de $2,0 \text{ mol}^{-1}$; se disuelven 6,4 kg de NaOH en agua desionizada para prepararse en 40 L de solución de hidróxido de sodio de $4,0 \text{ mol}^{-1}$; se disuelven 1,632 kg de hidróxido de amonio con un porcentaje en masa del 25 % en el agua desionizada para prepararse en 40 L de solución de hidróxido de amonio de $0,6 \text{ molL}^{-1}$; la paleta agitadora se pone en marcha a la velocidad de 3 ms^{-1} ; a continuación, la solución de sulfato de níquel cobalto manganeso, la solución de hidróxido de sodio y la solución de hidróxido de amonio se gotean simultáneamente en un recipiente de reacción (a la velocidad de goteo de 1 L/h) en atmósfera de gas nitrógeno para llevar a cabo una reacción de precipitación compleja; la reacción se realiza continuamente durante 40 h; a continuación, se inserta un electrodo de Pt en el recipiente de reacción para formar un tanque electrolítico con acero inoxidable del recipiente de reacción; se añaden 0,6 g de polvo de Ag al recipiente de reacción; se enciende un suministro de energía de impulsos de 32 V; la relación de impulsos es 1:5; la reacción de coprecipitación por corriente de impulsos se realiza continuamente durante 1 h; la suspensión preparada se lava 5 veces; el secado se realiza a $120 \text{ }^\circ\text{C}$; y se obtiene polvo de hidróxido de níquel cobalto manganeso A3 con un núcleo y una capa exterior que cubre el exterior del núcleo. La fórmula química del polvo de hidróxido de níquel cobalto manganeso A3 es $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}(\text{OH})_2$.

50 (2) Se pesan y se toman 0,37 kg de carbonato de litio y 0,915 kg de polvo de hidróxido de níquel cobalto manganeso preparado en la etapa (1), y se mezclan uniformemente mediante una máquina mezcladora de materiales de alta velocidad según una relación molar de la fuente de litio (medida por el elemento Li) y el polvo de hidróxido de níquel cobalto manganeso que es 1:1. El aire se introduce en el horno de mufla para calentar el material a $800 \text{ }^\circ\text{C}$. Se realiza una sinterización a temperatura constante durante 20 h, luego el material se enfría a temperatura ambiente, se obtiene un material de producto terminado de manganato de níquel cobalto litio B3 con un núcleo y una capa exterior que cubre el exterior del núcleo, y la fórmula química es $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$.

(3) El material de producto acabado de manganato de níquel cobalto litio B3 preparado en la etapa (2) se usa para preparar una batería de iones de litio C3.

55 Realización 4

La realización se usa para ilustrar el hidróxido de níquel cobalto manganeso, el material catódico, el método de preparación de los mismos y la batería de iones de litio de la invención.

5 (1) Se disuelven 7,495 kg de $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 7,009 kg de $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y 4,507 kg de $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en agua desionizada para prepararse en 40 L de solución de sulfato de níquel cobalto manganeso de $2,0 \text{ mol}^{-1}$; se disuelven 8,98 kg de KOH en el agua desionizada para prepararse en 40 L de solución de hidróxido de potasio de $4,0 \text{ mol}^{-1}$; se disuelven 1,632 kg de hidróxido de amonio con un porcentaje en masa del 25 % en el agua desionizada para prepararse en 40 L de solución de hidróxido de amonio de $0,6 \text{ molL}^{-1}$; la paleta agitadora se pone en marcha a la velocidad de 3 ms^{-1} ; a continuación, la solución de sulfato de níquel cobalto manganeso, la solución de hidróxido de potasio y la solución de hidróxido de amonio se gotean simultáneamente en un recipiente de reacción (a la velocidad de goteo de $0,2 \text{ L/h}$) en atmósfera de gas nitrógeno para tomar una reacción de precipitación compleja; la reacción se realiza continuamente durante 40 h; a continuación, se inserta un electrodo de Pt en el recipiente de reacción para formar un tanque electrolítico con acero inoxidable del recipiente de reacción; se añaden 0,3 g de polvo de Ag en el recipiente de reacción; se enciende un suministro de energía de impulsos de 32 V; la relación de impulsos es 1:1; la reacción de coprecipitación por corriente de impulsos se realiza continuamente durante 15 h; la suspensión preparada se lava 5 veces; el secado se realiza a $100 \text{ }^\circ\text{C}$; y se obtiene polvo de hidróxido de níquel cobalto manganeso A4 con un núcleo y una capa exterior que cubre el exterior del núcleo. La fórmula química del polvo de hidróxido de níquel cobalto manganeso A4 es $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}(\text{OH})_2$.

20 (2) Se pesan y recogen 0,026 kg de carbonato de litio y 0,915 kg de polvo de hidróxido de níquel cobalto manganeso preparado en la etapa (1), y se mezclan uniformemente mediante una máquina mezcladora de materiales de alta velocidad según una relación molar de la fuente de litio (medida por el elemento Li) y el polvo de hidróxido de níquel cobalto manganeso que es 1,08:1. El aire se introduce en el horno de mufla para calentar el material a $950 \text{ }^\circ\text{C}$. Se realiza sinterización a temperatura constante durante 12 h, luego el material se enfría a temperatura ambiente, se obtiene un material de producto terminado de manganato de níquel cobalto litio B4 con un núcleo y una capa exterior que cubre el exterior del núcleo, y la fórmula química es $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$.

(3) El material de producto acabado de manganato de níquel cobalto litio B4 preparado en la etapa (2) se usa para preparar una batería de iones de litio C4.

25 Realización 5

La realización se usa para ilustrar el hidróxido de níquel cobalto manganeso, el material catódico, el método de preparación de los mismos y la batería de iones de litio de la invención.

30 Se preparan un hidróxido de níquel cobalto manganeso A5, un material catódico B5 y una batería de iones de litio C5 mediante el método según la realización 1. La diferencia es que con respecto a 1566,0 g del elemento Ni, el consumo de polvo de Ag es 1,0 g.

Realización 6

La realización se usa para ilustrar el hidróxido de níquel cobalto manganeso, el material catódico, el método de preparación de los mismos y la batería de iones de litio de la invención.

35 Se preparan un hidróxido de níquel cobalto manganeso A6, un material catódico B6 y una batería de iones de litio C6 mediante el método según la realización 1. La diferencia es que con respecto a 1566,0 g del elemento Ni, el consumo de polvo de Ag es de 0,8 g.

Realización 7

La realización se usa para ilustrar el hidróxido de níquel cobalto manganeso, el material catódico, el método de preparación de los mismos y la batería de iones de litio de la invención.

40 Se preparan un hidróxido de níquel cobalto manganeso A7, un material catódico B7 y una batería de iones de litio C7 mediante el método según la realización 1. La diferencia es que la relación de impulsos de la reacción de coprecipitación por corriente de impulsos es 6:1, y el tiempo de reacción es 10 h.

Realización 8

45 La realización se usa para ilustrar el hidróxido de níquel cobalto manganeso, el material catódico, el método de preparación de los mismos y la batería de iones de litio de la invención.

Se preparan un hidróxido de níquel cobalto manganeso A8, un material catódico B8 y una batería de iones de litio C8 mediante el método según la realización 1. La diferencia es que la relación de impulsos de la reacción de coprecipitación por corriente de impulsos es 1:20, y el tiempo de reacción es 10 h.

Realización 9

50 La realización se usa para ilustrar el hidróxido de níquel cobalto manganeso, el material catódico, el método de preparación de los mismos y la batería de iones de litio de la invención.

Se preparan un hidróxido de níquel cobalto manganeso A9, un material catódico B9 y una batería de iones de litio C9 mediante el método según la realización 1. La diferencia es que la temperatura de la reacción de precipitación compleja es de 90 °C, y el tiempo es de 40 h.

Realización de contraste 1

- 5 Se preparan un hidróxido de níquel cobalto manganeso D1, un material catódico DS1 y una batería de iones de litio DSS1 mediante el método según la realización 1. La diferencia es que el hidróxido de níquel cobalto manganeso obtenido a través de la reacción de precipitación compleja se lava y se seca directamente, no se realiza la reacción de coprecipitación por corriente de impulsos, la figura 3 es un patrón de SEM (20000 veces) de polvo de hidróxido de níquel cobalto manganeso D1, y la figura 4 es un patrón de SEM (1000 veces) del polvo de hidróxido de níquel cobalto manganeso D1.

Realización de prueba

- 15 1. El polvo de hidróxido de níquel cobalto manganeso A1-A9 y D1 y los materiales catódicos de manganato de níquel cobalto litio B1-B9 y DS1 se observan mediante SEM para obtener el patrón de SEM. A continuación, mediante el programa informático SEM, se obtienen la distribución del diámetro de partícula de las partículas escamosas en el núcleo del polvo de hidróxido de níquel cobalto manganeso y la distribución del diámetro de partícula de las partículas en la capa externa (método de prueba: el polvo se somete a molienda iónica mediante un instrumento de molienda iónica para obtener una sección transversal del polvo. A continuación, se utiliza SEM para observar la sección transversal del polvo para obtener el patrón de SEM de sección transversal, se mide el patrón SEM de sección transversal, el valor promedio del diámetro de una región de partículas escamosas del núcleo, es decir, D_{50} de las partículas escamosas del núcleo se cuentan y miden, y el valor promedio del grosor de una región de partículas de la capa externa, es decir, D_{50} de las partículas de la capa externa se cuentan y miden). Los resultados específicos se muestran en la tabla 1.

- 25 2. Se miden las porosidades del núcleo y la capa externa del polvo de hidróxido de níquel cobalto manganeso A1-A9 y D1 y los materiales catódicos de manganato de níquel cobalto litio B1-B9 y DS1 (método de prueba: el polvo se somete a una conexión a tierra iónica mediante el instrumento de molienda iónica para obtener la sección transversal del polvo. A continuación, se usa SEM para observar la sección transversal del polvo para obtener el patrón de SEM de sección transversal, se mide el patrón de SEM de sección transversal, se cuenta y mide la relación del área porosa de la región de partículas escamosas del núcleo/el área total del núcleo, es decir, se cuenta y mide la porosidad del núcleo, y se cuenta y mide la relación del área porosa de la región de partículas de la capa exterior/el área total de la capa exterior, es decir, la porosidad de la capa exterior). Los resultados específicos se muestran en la tabla 1.

- 30 3. El contenido de Ag del polvo de hidróxido de níquel cobalto manganeso A1-A9 y D1 y los materiales catódicos de manganato de níquel cobalto litio B1-B9 y DS1 se mide mediante un espectrómetro de plasma acoplado inductivamente, y los resultados medidos se muestran en la tabla 1.

- 35 4. El área superficial específica del polvo de hidróxido de níquel cobalto manganeso A1-A9 y D1 y los materiales catódicos de manganato de níquel cobalto litio B1-B9 y DS1 se mide usando un instrumento de prueba de área superficial específica, y los resultados medidos se muestran en la tabla 1.

5. La densidad de energía de batería de las baterías de iones de litio C1-C9 y DSS1 se calcula según la siguiente fórmula 1, la capacidad de velocidad 5 C/0,2 C de las baterías de iones de litio C1-C9 y DSS1 se calcula según la siguiente fórmula 2, y los resultados medidos se muestran en la tabla 2.

- 40 Fórmula 1: densidad de energía de la batería = UIt/g *densidad de compactación de polvo (en donde U es la tensión promedio de carga de material, I es corriente de carga y descarga, t es el tiempo de carga y descarga, y la unidad de la densidad de compactación de polvo es g/cm^3), y la unidad de la densidad de energía de la batería es Wh/cm^3 .

Fórmula 2: capacidad nominal de batería $5C/0,2C=5$ *capacidad nominal de material/ $0,2$ *capacidad nominal de material (en donde la capacidad nominal de material se refiere a la capacidad teórica del material per se).

Tabla 1

Número de serie	Hidróxido de níquel cobalto manganeso					Manganato de níquel cobalto litio						
	Diámetro de partícula D ₅₀ de las partículas escamosas del núcleo (µm)	Porosidad del núcleo (%)	Diámetro de partícula D ₅₀ de las partículas de la capa externa (µm)	Porosidad de la capa externa (%)	Área de superficie específica (m ² /g)	Contenido de Ag (ppm)	Diámetro de partícula D ₅₀ de las partículas de la capa externa (µm)	Porosidad del núcleo (%)	Diámetro de partícula D ₅₀ de las partículas de la capa externa (µm)	Porosidad de la capa externa (%)	Área de superficie específica (m ² /g)	Contenido de Ag (ppm)
Realización 1	7,1	35	0,5	58	6,5	2,5	8,0	10	1,4	28	0,8	2,4
Realización 2	7,0	34	0,5	52	6,3	5,1	7,7	8	1,4	22	0,6	4,7
Realización 3	7,2	36	0,9	57	6,6	7,7	8,1	11	1,8	29	0,9	7,2
Realización 4	7,0	35	1,4	53	6,5	2,6	8,2	10	2,4	23	0,7	2,5
Realización 5	7,1	38	0,6	55	6,5	8,5	8,0	12	1,6	26	0,8	8,5
Realización 6	7,1	40	0,6	55	6,5	8	8,0	14	1,5	26	0,8	8
Realización 7	7,1	36	1,26	54	5,3	2,5	8,0	12	2,21	20	0,5	2,4
Realización 8	7,1	38	0,1	54	7,5	2,5	8,0	15	0,9	35	1,3	2,4
Realización 9	9	51	0,5	55	6,5	2,5	10,1	13	1,4	26	0,8	2,4
Realización de contraste 1	4,8	25	-	-	5,0	0	8,0	10	-	-	0,4	0

Tabla 2

Número de serie	Densidad de energía de la batería (Wh/cm ³)	Capacidad nominal de batería 5 C/0,2 C (%)
Realización 1	2,40	98,3
Realización 2	2,41	98,5
Realización 3	2,39	98,7
Realización 4	2,37	98,6
Realización 5	2,03	97,7
Realización 6	2,23	97,9
Realización 7	2,32	90,6
Realización 8	2,01	97,5
Realización 9	1,83	98,6
Realización de contraste 1	1,42	81,2

A través de los resultados de la tabla 1, se observa que el hidróxido de níquel cobalto manganeso preparado mediante el método de la invención tiene un núcleo y una capa externa que cubre el exterior del núcleo. El núcleo son partículas escamosas, la porosidad del núcleo es del 30-51 %, el diámetro de partícula D₅₀ de las partículas escamosas en el núcleo es de 5-8 µm, la porosidad de la capa externa es del 52-60 %, el diámetro de partícula D₅₀ de las partículas en la capa externa es de 0,1-5 µm, y el área superficial específica es de 5,0-8,0 m²/g. El manganato de níquel cobalto litio preparado también tiene un núcleo y una capa externa que cubre el exterior del núcleo, el núcleo son partículas escamosas, la porosidad del núcleo es del 8-15 %, el diámetro de partícula D₅₀ de las partículas escamosas en el núcleo es de 7-10 µm, la porosidad de la capa externa es de 20-40 %, el diámetro de partícula D₅₀ de las partículas en la capa externa es de 0,9-2,5 µm, y el área superficial específica es de 0,5-1,5 m²/g. Por lo tanto, la densidad de energía de la batería de iones de litio preparada a partir del manganato de níquel cobalto litio de la invención es tan alta como 1,5-2,5 Wh/cm³ y la capacidad nominal 5 C/0,2 C es tan alta como el 90-99 %. Específicamente, se forma una capa de partículas de hidróxido de níquel cobalto manganeso sueltas y porosas sobre la superficie de las partículas compactas originales de hidróxido de níquel cobalto manganeso en un modo de precipitación por corriente de impulsos. Las partículas interiores del hidróxido de níquel cobalto manganeso preparado mediante el método son compactas, el exterior es suelto y poroso, la densidad de colada es alta y el grado de cristalinidad es alto. Además, el material de producto acabado de manganato de níquel cobalto litio preparado a partir del hidróxido de níquel cobalto manganeso también tiene una estructura con una alta compactación en el interior y un exterior suelto y poroso, y tiene un excelente grado de cristalinidad y conductividad. La batería preparada a partir del material de producto acabado de manganato de níquel cobalto litio preparado tiene alta densidad de energía y buena capacidad nominal.

Las realizaciones preferidas de la presente invención se han descrito en detalle anteriormente, pero la presente invención no se limita a los detalles específicos en las realizaciones anteriores.

Cabe señalar además que las características técnicas específicas descritas en las realizaciones específicas anteriores pueden combinarse de cualquier manera adecuada sin contradicción. Para evitar repeticiones innecesarias, no se describen adicionalmente diversas combinaciones posibles en la presente invención.

Además, las diversas realizaciones de la presente invención pueden combinarse sin apartarse de la idea de la presente invención, y tales combinaciones también estarán dentro del alcance de la presente invención.

En las descripciones de esta memoria descriptiva, las descripciones que usan términos de referencia "una realización", "algunas realizaciones", "un ejemplo", "un ejemplo específico" o "algunos ejemplos" significan que características, estructuras, materiales o rasgos específicos descritos con referencia a la realización o ejemplo se incluyen en al menos una realización o ejemplo de la presente invención. En esta memoria descriptiva, las descripciones esquemáticas de los términos anteriores no se dirigen necesariamente a una misma realización o ejemplo. Además, las características, estructuras, materiales o rasgos específicos descritos pueden combinarse de manera adecuada en una o más realizaciones o ejemplos. Además, en un caso que no sea mutuamente contradictorio, un experto en la técnica puede combinar o agrupar diferentes realizaciones o ejemplos que se describen en esta memoria descriptiva y características de las diferentes realizaciones o ejemplos

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un hidróxido de níquel cobalto manganeso, que comprende un núcleo y una capa externa que cubre el exterior del núcleo, en donde el núcleo comprende partículas escamosas, el diámetro de partícula D_{50} de las partículas escamosas en el núcleo es de 5-8 μm , y el diámetro de partícula D_{50} de las partículas en la capa externa es de 0,1-5 μm , en donde los diámetros de partícula D_{50} se observan mediante SEM, en donde el hidróxido de níquel cobalto manganeso comprende Ag, en donde el contenido de Ag es inferior a 20 ppm.
2. El hidróxido de níquel cobalto manganeso según la reivindicación 1, en donde la fórmula química del hidróxido de níquel cobalto manganeso es $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}(\text{OH})_2$ en donde $0 < x < 1$, $0 < y < 1$ y $0 < 1 - x - y < 1$.
- 10 3. El hidróxido de níquel cobalto manganeso según la reivindicación 1 o 2, en donde la porosidad del núcleo es del 30-51 %, y la porosidad de la capa externa es del 52-60 %.
4. El hidróxido de níquel cobalto manganeso según cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en donde el diámetro de partícula D_{50} de las partículas escamosas en el núcleo es de 5-7,5 μm , y el diámetro de partícula D_{50} de las partículas en la capa externa es de 0,1-4,5 μm .
- 15 5. El hidróxido de níquel cobalto manganeso según cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en donde el área superficial específica del hidróxido de níquel cobalto manganeso es de 0,1-10 m^2/g ; preferiblemente en donde el área superficial específica del hidróxido de níquel cobalto manganeso es 5-8 m^2/g .
- 20 6. Un método para preparar el hidróxido de níquel cobalto manganeso según la reivindicación 1, que comprende las etapas de mezclar una solución acuosa A que comprende iones de níquel cobalto manganeso solubles en agua, una solución acuosa B que comprende una base fuerte e hidróxido de amonio en atmósfera inerte para hacer una reacción de precipitación compleja, y luego añadir polvo de Ag en la misma para hacer una reacción de coprecipitación por corriente de impulsos.
- 25 7. El método según la reivindicación 6, en donde el método para preparar la solución acuosa A que comprende los iones de níquel cobalto manganeso solubles en agua comprende la etapa de disolver sales de níquel solubles en agua, sales de cobalto solubles en agua y sales de manganeso solubles en agua, en agua; preferiblemente en donde las sales de níquel solubles en agua son al menos un tipo de sales de níquel de sulfato de níquel, nitrato de níquel y cloruro de níquel; preferiblemente en donde las sales de cobalto solubles en agua son al menos un tipo de sales de cobalto de sulfato de cobalto, nitrato de cobalto y cloruro de cobalto; preferiblemente en donde las sales de manganeso solubles en agua son al menos un tipo de sales de manganeso de sulfato de manganeso, nitrato de manganeso y cloruro de manganeso.
- 30 8. El método según cualquiera de las reivindicaciones 6 o 7, en donde la relación molar de Ni:Co:Mn en la solución acuosa A es $x:y:(1-x-y)$, $0 < x < 1$, $0 < y < 1$, $0 < 1-x-y < 1$, y la concentración total de los iones de níquel cobalto manganeso solubles en agua en la solución acuosa A es 0,1-3 mol/L; preferiblemente en donde la concentración del hidróxido de amonio es 0,1-1,6 mol/L; preferiblemente en donde la base fuerte es hidróxido de sodio y/o hidróxido de potasio; preferiblemente en donde la concentración de la base fuerte en la solución acuosa B es 0,1-16 mol/L.
- 35 9. El método según cualquiera de las reivindicaciones 6-8, en donde con respecto a 1566 g del elemento Ni, el consumo del polvo de Ag es de 0,36-1 g; preferiblemente en donde con respecto a 1566 g del elemento Ni, el consumo del polvo de Ag es de 0,36-0,6 g.
- 40 10. Una batería de iones de litio, que comprende un material catódico de manganato de níquel cobalto litio, en donde el manganato de níquel cobalto litio en el material catódico de manganato de níquel cobalto litio comprende un núcleo y una capa externa que cubre el exterior del núcleo, el núcleo comprende partículas escamosas, el diámetro de partícula D_{50} de las partículas escamosas en el núcleo es de 5-10 μm , y el diámetro de partícula D_{50} de las partículas en la capa externa es de 0,1-4,5 μm ; en donde los diámetros de partícula D_{50} se observan mediante SEM, en donde el material catódico de manganato de níquel cobalto litio comprende Ag, en donde el contenido de Ag en el material catódico de manganato de níquel cobalto litio es inferior a 20 ppm.
- 45 11. La batería de iones de litio según la reivindicación 10, en donde la porosidad del núcleo es del 8-15 %, y la porosidad de la capa externa es del 20-40 %, preferiblemente en donde el diámetro de partícula D_{50} de las partículas escamosas en el núcleo es de 7-10 μm , y el diámetro de partícula D_{50} de las partículas en la capa externa es de 0,9-2,5 μm .
- 50 12. La batería de iones de litio según cualquiera de las reivindicaciones 10-11, en donde el área superficial específica del material catódico es de 0,1-10 m^2/g .
13. La batería de iones de litio según cualquiera de las reivindicaciones 10-12, en donde la fórmula química del manganato de níquel cobalto litio es $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$, en donde $0 < x < 1$, $0 < y < 1$ y $0 < 1 - x - y < 1$.

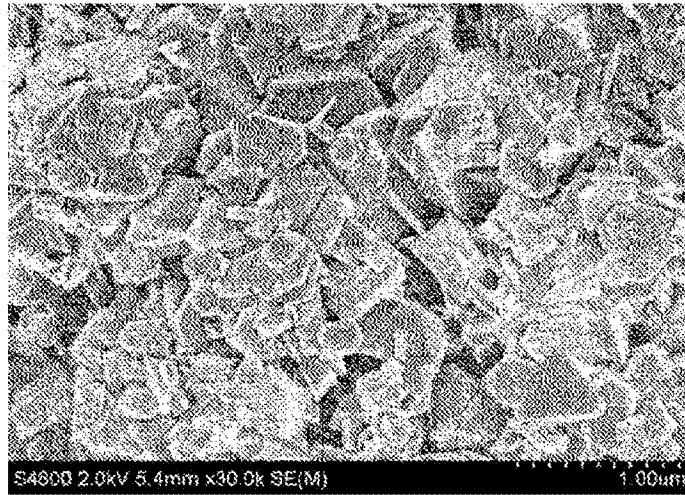


FIG. 1

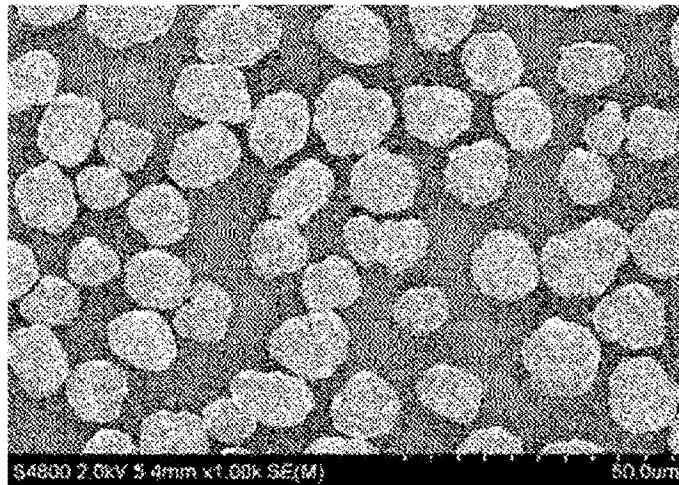


FIG. 2

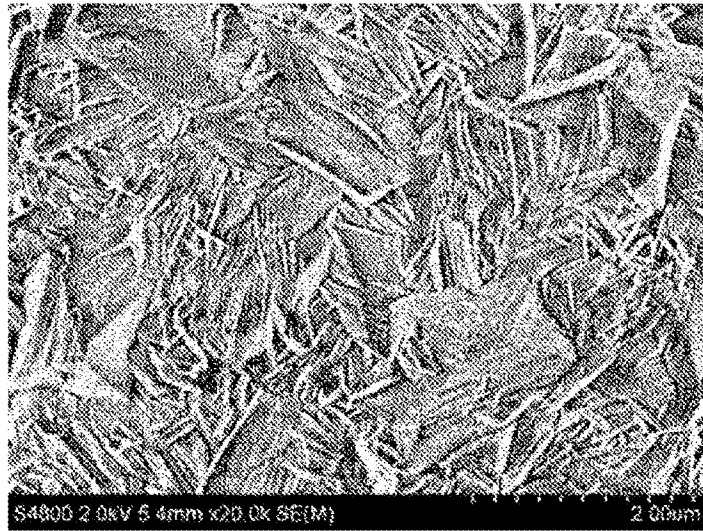


FIG. 3

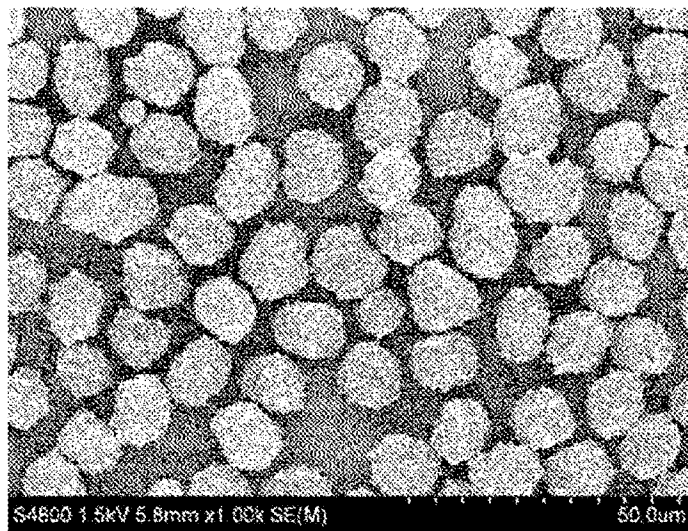


FIG. 4