

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 954 791**

21 Número de solicitud: 202390063

51 Int. Cl.:

H01M 4/525 (2010.01)

C01G 53/00 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A2

22 Fecha de presentación:

29.12.2021

30 Prioridad:

28.01.2021 CN 2021101208280

43 Fecha de publicación de la solicitud:

24.11.2023

71 Solicitantes:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

54 Título: **PRECURSOR DE MATERIAL DE CÁTODO Y MÉTODO DE PREPARACIÓN Y APLICACIÓN DEL MISMO**

57 Resumen:

La invención se refiere al campo de materiales de baterías y desvela un precursor de material de cátodo y un método de preparación y aplicación del mismo. La fórmula química del precursor de material de cátodo es $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z(\text{OH})_2$, en donde $0,2 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 0,5$, $0 \leq z \leq 0,6$ y $0,8 \leq x + y + z \leq 1$. El precursor de material de cátodo tiene la forma de una pila de laminillas y tiene un factor K de ampliación del tamaño de partícula, donde $K \leq 0,85$. En la invención, el proceso de preparación del precursor se controla y ajusta eficazmente mediante el método de cristalización controlada combinado con un modelo teórico de nucleación y crecimiento de Lamer. El precursor preparado tiene características morfológicas de distribución de tamaño de partícula concentrada y una proporción elevada de familia de planos cristalinos activos {010}, y tiene una capacidad de retención de hasta el 91,33 % a una tasa de 20 C.

ES 2 954 791 A2

DESCRIPCIÓN

Precursor de material de cátodo y método de preparación y aplicación del mismo

5 Campo técnico

La invención se refiere al campo de materiales de baterías y, en particular, a un precursor de material de cátodo y a un método de preparación y aplicación del mismo.

10 Antecedentes

Las baterías tradicionales de níquel-hidruro de metal y las baterías de plomo-ácido han realizado eficazmente la transformación de energía química en energía eléctrica y han hecho una contribución significativa al desarrollo y progreso de diversas industrias. Sin embargo, junto con esto, inevitablemente surgen problemas ambientales graves.

- 15 En vista de esto, Europa presentó en 2007 las normas ROHS que prohíben la introducción de sustancias metálicas, tales como mercurio, plomo, cadmio y similares, en Europa para suprimir la contaminación ambiental provocada por el níquel, cadmio y similares. En el "Decimotercer Plan Quinquenal" para el Desarrollo de Industrias Emergentes Estratégicas Nacionales emitido por China en 2016, se señala claramente que China continuará promoviendo la construcción de ahorro de energía, protección del medio ambiente y sistemas industriales de reciclaje de recursos. En
- 20 la fase actual, es imperativo reemplazar totalmente las baterías químicas tradicionales con baterías de iones de litio ecológicas y respetuosas con el medio ambiente con una densidad de energía elevada, una vida útil larga y sin efecto de memoria. Es necesario reemplazar los vehículos de combustible tradicional por vehículos eléctricos híbridos (VEH) y vehículos eléctricos híbridos enchufables (VEHE). Esto requiere que las baterías de iones de litio tengan la capacidad de proporcionar suficiente potencia de salida para el funcionamiento de los vehículos, especialmente para arrancar.
- 25 Los mismos requisitos para las características de potencia elevada de salida de los sistemas de potencia se imponen a las herramientas eléctricas con arranque y parada de velocidad elevada, armas subacuáticas y equipo armamentístico de energía dirigida, etc. A diferencia de los materiales de cátodo de tipo de energía, los materiales de cátodo de tipo de potencia elevada requieren que los materiales de cátodo tengan una potencia de salida superior durante la carga y descarga de tasa elevada y que sean adecuados para carga y descarga de tasa elevada.

- 30 En la técnica anterior se describe un método de preparación de un material de cátodo de potencia elevada con una estructura hueca, en donde la estructura hueca se realiza retirando esferas de carbono como núcleo de un precursor en un proceso de sinterización a temperatura elevada. Evidentemente, la diferencia en los diámetros de las esferas de carbono conducirá a una diferencia en la estructura hueca de los materiales sinterizados finales, lo que conducirá
- 35 a una diferencia en el rendimiento de potencia de los materiales. Además, las esferas de carbono se convertirán en CO₂ gaseoso durante el proceso de sinterización, y la liberación concentrada del CO₂ gaseoso y el vapor de agua generados por la deshidratación del precursor durante el proceso de sinterización producirá una tensión fuerte, lo que conduce al riesgo de agrietamiento de partículas de esfera secundaria. Hasta ahora, también se describe un método de dos etapas para preparar un material de cátodo para baterías de iones de litio con potencia elevada y ciclo largo.
- 40 La clave es preparar en primer lugar el precursor de óxidos de níquel, cobalto y manganeso de potencia elevada mediante el uso de MOF (compuestos de armazón orgánico de metal, por sus siglas en inglés) modificados como plantillas, y después el precursor se somete a sinterización, trituración, lavado, secado, recubrimiento y segunda sinterización con una fuente de litio para obtener el producto final. El material de cátodo preparado mediante este método es excelente en rendimiento, mientras que el proceso de preparación es complejo. Además, se usan

hidrocarburos de benceno y compuestos orgánicos de alquilo de cadena larga de carbono como emulsionantes en el proceso de preparación del material de MOF, lo que fácilmente provoca contaminación ambiental. Otro material de cátodo de potencia elevada con una estructura de microesferas huecas y un método de preparación del mismo también se desvelan en la técnica anterior. A diferencia de otros métodos, durante la síntesis del precursor $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z(\text{OH})_2$ mediante el método de coprecipitación en este método de preparación, el precursor compuesto por partículas finas en la parte central y partículas ligeramente más grandes en la capa de carcasa exterior se prepara cambiando la concentración de iones amonio en el agente complejante en la fase de nucleación y crecimiento del precursor, y después las partículas en la parte central se encogen hacia la capa de carcasa exterior durante la sinterización a temperatura elevada con una sal de litio y un aditivo, de manera que se obtiene el material de cátodo con una estructura hueca.

No es difícil encontrar que los materiales de potencia elevada mencionados anteriormente tienen todas las características estructurales de superficie suelta y porosa e interior hueco. La estructura de la superficie suelta permite que el electrolito penetre en el interior hueco a través del espacio entre las partículas, aumentando de este modo el área de contacto entre los materiales activos y el electrolito. La estructura del interior hueco puede disminuir eficazmente la distancia de difusión de los iones de litio y reducir la impedancia. La superficie suelta y porosa y el interior hueco se complementan entre sí para proporcionar al material de cátodo un buen rendimiento de potencia.

En la actualidad, en el proceso de preparación de un material de cátodo de potencia elevada, debido a la diferencia en la estructura interna y la estructura externa de un precursor, se produce fácilmente el colapso durante el proceso de sinterización. Debido a que este material de cátodo tiene una estructura hueca, su densidad batida y densidad de compactación son bajas, y la resistencia de las partículas no es elevada, de manera que el material de cátodo se rompe fácilmente cuando se lamina una pieza polar, lo que destruirá la estructura original del material de cátodo y afectará al rendimiento eléctrico del material de cátodo. Al mismo tiempo, el material de cátodo tiene una gran superficie específica, lo que es beneficioso para aumentar la potencia de salida, sin embargo, el área de contacto entre el material de cátodo y el electrolito aumenta y aumentan las reacciones secundarias, dando como resultado una capacidad de retención baja.

Por lo tanto, existe una necesidad urgente de desarrollar un precursor de material de cátodo y un material de cátodo para baterías de iones de litio con potencia elevada y capacidad de retención elevada.

Sumario

La invención pretende solucionar al menos uno de los problemas técnicos mencionados anteriormente existentes en la técnica anterior. Para este fin, la invención proporciona un precursor de material de cátodo y un método de preparación y aplicación del mismo. En la invención, el proceso de preparación del precursor se controla y ajusta eficazmente mediante el método de cristalización controlada combinado con el modelo teórico de nucleación y crecimiento de Lamer. El precursor preparado tiene características morfológicas de distribución de tamaño de partícula concentrada y proporción elevada de familia de planos cristalinos activos $\{010\}$. Cuanto mayor sea la proporción de familia de planos cristalinos activos, se proporcionan más canales para la desintercalación de iones de litio y mayor es la capacidad de carga y descarga del material de cátodo a tasas elevadas, realizando de este modo la función de carga rápida de las baterías de iones de litio. Por lo tanto, el material de cátodo para baterías de iones de litio tiene ventajas de potencia elevada y retención de capacidad elevada.

En la invención se proporciona un precursor de material de cátodo. El precursor de material de cátodo tiene una fórmula química de $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z(\text{OH})_2$, donde $0,2 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 0,5$, $0 \leq z \leq 0,6$ y $0,8 \leq x + y + z \leq 1$; el precursor de material de cátodo tiene la forma de una pila de laminillas y tiene un factor K de ampliación del tamaño de partícula, donde $K \leq 0,85$.

5

Preferentemente, $K = (D_{v90} - D_{v10}) / D_{v50}$.

Preferentemente, el precursor de material de cátodo tiene del 40 % al 80 % de planos cristalinos activos que pertenecen a la familia de planos cristalinos {010}, y la familia de planos cristalinos {010} en el precursor de material

10 de cátodo incluye planos cristalinos activos (010), $(0\bar{1}0)$, (100), (110), $(\bar{1}\bar{1}0)$ y $(\bar{1}00)$.

Un método de preparación de un precursor de material de cátodo comprende las etapas de:

Preparar una solución de sal metálica de níquel, cobalto y manganeso; añadir a la misma un agente complejante y
15 después un agente precipitante para realizar la reacción de nucleación; ajustar las concentraciones de la solución de sal metálica de níquel, cobalto y manganeso y el agente complejante para realizar la reacción de crecimiento; y realizar el filtrado, envejecimiento y secado para obtener el precursor de material de cátodo.

Preferentemente, el agente complejante es agua amoniacal y el agente precipitante es al menos uno seleccionado de
20 un grupo que consiste en hidróxido de sodio y carbonato de sodio.

Preferentemente, la solución de sal metálica de níquel, cobalto y manganeso es al menos una seleccionada de un grupo que consiste en soluciones de sulfatos, nitratos, oxalatos y clorhidratos de níquel, cobalto y manganeso.

25 Preferentemente, la solución de sal metálica de níquel, cobalto y manganeso en la reacción de nucleación tiene una concentración en un intervalo de 0,5 a 2 mol/l, y la solución de sal metálica de níquel, cobalto y manganeso en la reacción de crecimiento tiene una concentración en un intervalo de 1,5 a 3 mol/l.

Preferentemente, el agente complejante en la reacción de nucleación tiene una concentración en el intervalo de 0,5 a
30 2,5 g/l y el agente complejante en la reacción de crecimiento tiene una concentración en el intervalo de 2 a 5 g/l.

Preferentemente, la reacción de nucleación se realiza durante 24 a 50 horas y la reacción de crecimiento se realiza durante 60 a 100 horas.

35 Preferentemente, la reacción de nucleación se realiza a una temperatura en un intervalo de 40 °C a 70 °C, con una tasa de agitación en un intervalo de 100 a 800 r/min.

En la invención también se proporciona un material de cátodo para baterías de iones de litio, que se prepara a partir de materias primas que comprenden el precursor de material de cátodo mencionado anteriormente.

40

Preferentemente, el material de cátodo para baterías de iones de litio tiene una fórmula química de $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{M}_b\text{O}_2$, donde $0,9 \leq a \leq 1,4$, $0,2 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 0,5$, $0 \leq z \leq 0,6$, $0 \leq b \leq 0,1$, $0,8 \leq x + y + z \leq 1$, $1 \leq a / (x+y+z) \leq 1,5$; y M es al menos uno seleccionado de un grupo que consiste en los elementos B, Al, Mg, Ti, Fe, Zn, Ga, Ge, Sr, Y, Zr, Nb, Mo,

Sn, Sb, La, Ce, W y Ta.

Preferentemente, el material de cátodo para baterías de iones de litio tiene un buen rendimiento de descarga de tasa elevada y la capacidad de descarga a una tasa de 20 C es superior al 90 % de la capacidad de descarga a 0,1 C.

5

Un método de preparación de un material de cátodo para baterías de iones de litio comprende las etapas de:

Mezclar un precursor de material de cátodo, una fuente de litio y un aditivo para obtener una mezcla, someter la mezcla a una primera sinterización y pulverización, y después a una segunda sinterización y enfriamiento, para obtener el material de cátodo para baterías de iones de litio.

10

Preferentemente, la fuente de litio es al menos una seleccionada de un grupo que consiste en carbonato de litio e hidróxido de litio.

15 Preferentemente, el aditivo es al menos uno seleccionado de un grupo que consiste en óxidos de B, Al, Mg, Ti, Fe, Zn, Ga, Ge, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Sn, Sb, La, Ce, W y Ta.

Preferentemente, una relación molar entre metales en el precursor y litio en la fuente de litio es de 1: (0,9 ~ 1,4).

20 Preferentemente, basándose en el peso del precursor, el aditivo se añade en una cantidad de 1000 ~ 6000 ppm.

Preferentemente, la primera sinterización se realiza a una temperatura de 700 °C ~ 950 °C durante 20 ~ 28 horas; y la segunda sinterización se realiza a una temperatura de 300 °C ~ 600 °C durante 3 ~ 8 horas.

25 En la invención también se proporciona una batería que comprende el material de cátodo mencionado anteriormente para baterías de iones de litio.

Los materiales de cátodo de tipo potencia para baterías de iones de litio requieren que los iones de litio aún tengan una velocidad de difusión y migración relativamente elevada durante la carga y descarga de tasa elevada, por lo que es particularmente importante garantizar que los iones de litio puedan difundir y migrar a lo largo de canales ideales.

30

Los materiales de cátodo comunes, tales como NCM, NCA y LiCoO₂, están todos en estructura en capas con grupo espacial R-3m, en el que los iones de litio sólo pueden difundir a lo largo de un plano bidimensional. Cuando la dirección de difusión y migración de los iones de litio es coherente con la dirección normal de la superficie de la partícula, el plano cristalino correspondiente a la superficie de partícula se denomina plano cristalino activo para la difusión de iones de litio. Cuando mayor es la proporción de planos cristalinos activos en las partículas primarias, más eficaces son los canales de difusión de iones de litio y mejor es el rendimiento de potencia del material de cátodo, lo que se ha confirmado por un gran número de bibliografía científica y tecnológica. Además, en el material de cátodo en capas con grupo espacial R-3m, la dirección de difusión y migración de los iones de litio es paralela al plano cristalino (003), mientras que la familia de planos cristalinos {010} en el hidróxido de níquel, cobalto y manganeso que está

35

orientado perpendicularmente al plano cristalino (001) pertenece a los planos cristalinos activos que conducen a la difusión de iones de litio. Considerando la herencia de la morfología del precursor durante el proceso de sinterización, no es difícil inferir que cuanto mayor es la proporción de planos cristalinos activos en el precursor, más eficaces son los canales para la difusión de iones de litio en un producto sinterizado a temperatura elevada. Puede observarse que la clave para obtener un material de cátodo con un buen rendimiento de potencia elevada reside en la preparación de

40

un precursor con una proporción elevada de planos cristalinos activos.

La invención tiene los siguientes efectos beneficiosos con respecto a la técnica anterior.

- 5 1. En la invención, se adopta el método de cristalización controlada, combinado con el modelo teórico de nucleación-crecimiento de Lamer, y se ajustan las concentraciones de iones de metales de transición y el agente complejante durante la reacción de coprecipitación, de manera que el número de nucleación de los núcleos cristalinos precursores y la proporción de la familia de planos cristalinos {010} puedan controlarse ajustando el tiempo para alcanzar la concentración sobresaturada crítica C_s ; por este motivo, el crecimiento de los núcleos cristalinos se controla ajustando
10 los tiempos de reacción para alcanzar la concentración sobresaturada crítica C_s y para alcanzar la concentración de nucleación mínima C_{min} , de manera que se obtiene el precursor con una proporción elevada de familia de planos cristalinos {010}, de hasta el 80 %, y una distribución de tamaño de partícula concentrada.

2. Debido a la herencia de la morfología del precursor durante el proceso de sinterización, el precursor con una
15 proporción elevada de familia de planos cristalinos {010} activos aún mantiene en gran medida sus características morfológicas después de la sinterización a temperatura elevada, lo que proporciona más canales para la difusión y migración de Li^+ , de manera que el precursor posee una característica de potencia elevada y la capacidad de retención puede alcanzar el 91,33 % incluso a una tasa de 20 C.

20 Breve descripción de los dibujos

La FIG. 1 es un diagrama estructural esquemático de un precursor con una proporción elevada de {010} familia de planos cristalinos activos preparado en el Ejemplo 1 de la invención; y

- 25 las FIG. 2(a) y 2(b), respectivamente, muestran imágenes de MEB de un precursor y un material de cátodo de potencia elevada preparados en el Ejemplo 1 de la invención.

Descripción detallada

- 30 Con el fin de que las soluciones técnicas de la invención sean más claramente comprendidas por los expertos en la materia, se enumeran los siguientes ejemplos para su descripción. Cabe señalar que los siguientes ejemplos no limitan el alcance de la protección reivindicada por la invención.

- A menos que se especifique otra cosa, las materias primas, reactivos o dispositivos utilizados en los siguientes
35 ejemplos pueden adquirirse en el mercado o pueden obtenerse mediante métodos conocidos existentes.

Ejemplo 1

- Un precursor de material de cátodo en este ejemplo tiene una fórmula química de $Ni_{0.5}Co_{0.3}Mn_{0.2}(OH)_2$, obviamente
40 está en forma de una pila de laminillas y tiene un factor K de ampliación del tamaño de partícula, donde $K = 0,75$.

Un método de preparación del precursor de material de cátodo en este ejemplo comprende las siguientes etapas de:

De acuerdo con la relación molar de Ni : Co : Mn de 5 : 3 : 2, disolver sulfato de níquel, sulfato de cobalto y sulfato de

manganeso en agua desionizada para obtener una solución de sal metálica con una concentración de 0,5 mol/l, ajustar una concentración de agua amoniacal como agente complejante a 0,5 g/l y añadir la solución de sal metálica, agua amoniacal y NaOH en un recipiente de reacción con una bomba peristáltica; realizar una primera reacción durante 48 horas con una temperatura de reacción controlada a 70 °C y una velocidad de agitación de 200 r/min; ajustar la concentración de la solución de sal metálica a 2 mol/l y la concentración de agua amoniacal a 2 g/l, después realizar una segunda reacción durante 72 horas; y someter la solución de reacción resultante a una separación sólido-líquido, envejecer, lavar, secar y tamizar, para obtener el precursor $\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,3}\text{Mn}_{0,2}(\text{OH})_2$, con un factor K de ampliación del tamaño de partícula = 0,75 y la micromorfología que se muestra en la FIG. 2(a).

- 10 Un material de cátodo para baterías de iones de litio en este ejemplo se prepara a partir de materias primas que comprenden el precursor de material de cátodo mencionado anteriormente, y tiene una fórmula química de $\text{Li}_{1,15}\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,3}\text{Mn}_{0,2}(\text{ZrAl})_{0,03}\text{O}_2$.

- 15 Un método de preparación del material de cátodo para baterías de iones de litio en este ejemplo comprende las siguientes etapas de:

- Mezclar minuciosamente el precursor de material de cátodo mencionado anteriormente y el carbonato de litio en una relación molar de 1 : 1,15, siendo el elemento dopante M 1500 ppm de Zr y 1500 ppm de Al (estando Zr y Al dopados en forma de óxidos de Zr y Al), para obtener una mezcla; y someter la mezcla a una primera sinterización durante 72 horas a 810 °C en una atmósfera de aire, pulverizar y recubrir, y después a una segunda sinterización durante 6 horas a 450 °C en una atmósfera de aire y enfriar, para obtener el material de cátodo para baterías de iones de litio, $\text{Li}_{1,15}\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,3}\text{Mn}_{0,2}(\text{ZrAl})_{0,03}\text{O}_2$, con la micromorfología que se muestra en la FIG. 2(b).

- La FIG. 1 es un diagrama estructural esquemático del precursor con una proporción elevada de {010} familia de planos cristalinos activos preparado en el Ejemplo 1 de la invención. La izquierda muestra una proporción menor de planos cristalinos activos y la suma del área de planos cristalinos activos (010), $(\bar{0}\bar{1}0)$, (100), (110), $(\bar{1}\bar{1}0)$ y $(\bar{1}00)$ representa menos área superficial del cuboide. La derecha muestra una proporción mayor de planos cristalinos activos y la suma del área de los planos cristalinos activos (010), $(\bar{0}\bar{1}0)$, (100), (110), $(\bar{1}\bar{1}0)$ y $(\bar{1}00)$ representa más área superficial del cuboide, lo que indica que pueden proporcionarse más canales de difusión para iones de litio.

- Las FIG. 2(a) y 2(b), respectivamente, muestran imágenes de MEB del precursor y el material de cátodo de potencia elevada preparados en el Ejemplo 1 de la invención. Puede observarse en la FIG. 2(a) que el precursor preparado tiene características morfológicas de distribución de tamaño de partícula concentrada y una proporción elevada de familia de planos cristalinos activos {010}. Puede observarse en la FIG. 2(b) que el material de cátodo preparado para baterías de iones de litio todavía mantiene en gran medida las características morfológicas del precursor después de la sinterización a temperatura elevada, proporcionando de este modo más canales para la difusión y migración de Li^+ y ejerciendo una característica de potencia elevada.

- Cuanto mayor es la capacidad de retención de descarga de un material de cátodo a tasas elevadas, mejor será el rendimiento de potencia del material de cátodo. Por lo tanto, el material de cátodo $\text{Li}_{1,15}\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,3}\text{Mn}_{0,2}(\text{ZrAl})_{0,03}\text{O}_2$ preparado en el Ejemplo 1 se produce en una media célula y se somete a ensayos de carga y descarga a diferentes tasas para caracterizar su rendimiento de tasa. La retención de capacidad (con respecto a la de 1C) del material de cátodo de tipo de potencia elevada preparado $\text{Li}_{1,15}\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,3}\text{Mn}_{0,2}(\text{ZrAl})_{0,03}\text{O}_2$ a diferentes tasas se muestra en la Tabla

1 a continuación.

Tabla 1

Tasa	2C/1C	5C/1C	10C/1C	20C/1C
Retención de capacidad (%)	98,21	95,84	92,37	88,19

- 5 Puede observarse en la Tabla 1 que la capacidad de retención del material de cátodo para baterías de iones de litio del Ejemplo 1 puede ser de hasta el 88,19 % incluso a 20 C, lo que indica que el material de cátodo para baterías de iones de litio posee una característica de potencia elevada.

Ejemplo 2

10

Un precursor de material de cátodo en este ejemplo tiene una fórmula química de $\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,5}(\text{OH})_2$, obviamente está en forma de una pila de laminillas y tiene un factor de ampliación del tamaño de partícula de 0,72, donde $0,72 = (D_{v90} - D_{v10}) / D_{v50}$.

- 15 Un método de preparación del precursor de material de cátodo en este ejemplo comprende las siguientes etapas de:

De acuerdo con la relación molar de Ni : Co de 5 : 5, disolver acetato de níquel y acetato de cobalto en agua desionizada para obtener una solución de sal metálica con una concentración de 1 mol/l, ajustar una concentración de agua amoniacal como agente complejante a 0,8 g/l y añadir la solución de sal metálica, agua amoniacal y NaOH en un recipiente de reacción con una bomba peristáltica; realizar una primera reacción durante 30 horas con una temperatura de reacción controlada a 60 °C y una velocidad de agitación de 400 r/min; ajustar la concentración de la solución de sal metálica a 1,5 mol/l y la concentración de agua amoniacal a 2,5 g/l, después realizar una segunda reacción durante 60 horas; y someter la solución de reacción resultante a una separación sólido-líquido, envejecer, lavar, secar y tamizar, para obtener el precursor $\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,5}(\text{OH})_2$ con un factor K de ampliación del tamaño de partícula = 0,72.

25

Un material de cátodo para baterías de iones de litio en este ejemplo se prepara a partir de materias primas que comprenden el precursor de material de cátodo mencionado anteriormente, y tiene una fórmula química de $\text{Li}_{1,25}\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,5}(\text{BSr})_{0,016}\text{O}_2$.

30

Un método de preparación del material de cátodo para baterías de iones de litio en este ejemplo comprende las siguientes etapas de:

Mezclar minuciosamente el precursor de material de cátodo mencionado anteriormente y el carbonato de litio en una relación molar de 1 : 1,25, siendo el elemento dopante M 600 ppm de B y 1000 ppm de Sr (estando B y Sr dopados en forma de óxidos de B y Sr), para obtener una mezcla; y someter la mezcla a una primera sinterización durante 18 horas a 790 °C en una atmósfera de aire, pulverizar y recubrir, y después a una segunda sinterización durante 5 horas a 550 °C en una atmósfera de aire y enfriar, para obtener el material de cátodo para baterías de iones de litio, $\text{Li}_{1,25}\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,5}(\text{BSr})_{0,016}\text{O}_2$.

35

El material de cátodo de tipo de potencia elevada $\text{Li}_{1,25}\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,5}(\text{BSr})_{0,016}\text{O}_2$ preparado en el Ejemplo 2 se produce en una media célula y se somete a ensayos de carga y descarga a diferentes tasas para caracterizar su rendimiento de tasa. La retención de capacidad (con respecto a la de 1C) del material de cátodo de tipo de potencia elevada preparado

5 $\text{Li}_{1,25}\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,5}(\text{BSr})_{0,016}\text{O}_2$ a diferentes tasas se muestra en la Tabla 2 a continuación.

Tabla 2

Tasa	2C/1C	5C/1C	10C/1C	20C/1C
Retención de capacidad (%)	98,76	97,88	94,93	91,33

Puede observarse en la Tabla 2 que la capacidad de retención del material de cátodo para baterías de iones de litio del Ejemplo 2 puede ser de hasta el 91,33 % incluso a 20 C, lo que indica que el material de cátodo para baterías de iones de litio posee una característica de potencia elevada.

Ejemplo 3

15 Un precursor de material de cátodo en este ejemplo tiene una fórmula química de $\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}(\text{OH})_2$, obviamente está en forma de una pila de laminillas y tiene un factor de ampliación del tamaño de partícula de 0,73, donde $0,73 = (D_{v90} - D_{v10}) / D_{v50}$.

Un método de preparación del precursor de material de cátodo en este ejemplo comprende las siguientes etapas de:

20 De acuerdo con la relación molar de Ni : Mn de 2 : 6, disolver acetato de níquel y acetato de manganeso en agua desionizada para obtener una solución de sal metálica con una concentración de 0,5 mol/l, ajustar una concentración de agua amoniacal como agente complejante a 2,5 g/l y añadir la solución de sal metálica, agua amoniacal y NaOH en un recipiente de reacción con una bomba peristáltica; realizar una primera reacción durante 48 horas con una

25 temperatura de reacción controlada a 40 °C y una velocidad de agitación de 100 r/min; ajustar la concentración de la solución de sal metálica a 3 mol/L y la concentración de agua amoniacal a 5 g/l, después realizar una segunda reacción durante 100 horas; y someter la solución de reacción resultante a una separación sólido-líquido, envejecer, lavar, secar y tamizar, para obtener el precursor $\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}(\text{OH})_2$ con un factor K de ampliación del tamaño de partícula = 0,73.

30 Un material de cátodo para baterías de iones de litio en este ejemplo se prepara a partir de materias primas que comprenden el precursor de material de cátodo mencionado anteriormente, y tiene una fórmula química de $\text{Li}_{1,4}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}(\text{WTa})_{0,03}\text{O}_2$.

Un método de preparación del material de cátodo para baterías de iones de litio en este ejemplo comprende las

35 siguientes etapas de:

Mezclar minuciosamente el precursor de material de cátodo mencionado anteriormente y el carbonato de litio en una relación molar de 1 : 1,4, siendo el elemento dopante M 2000 ppm de W y 1000 ppm de Ta (estando W y Ta dopados en forma de óxidos de W y Ta), para obtener una mezcla; y someter la mezcla a una primera sinterización durante 20

40 horas a 950 °C en una atmósfera de aire, pulverizar y recubrir, y después a una segunda sinterización durante 5 horas

a 450 °C en una atmósfera de aire y enfriar, para obtener el material de cátodo para baterías de iones de litio, $\text{Li}_{1,4}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}(\text{WTa})_{0,03}\text{O}_2$.

El material de cátodo $\text{Li}_{1,4}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}(\text{WTa})_{0,03}\text{O}_2$ preparado en el Ejemplo 3 se produce en una media célula y se somete a ensayos de carga y descarga a diferentes tasas para caracterizar su rendimiento de tasa. La retención de capacidad (con respecto a la de 1C) del material de cátodo de tipo de potencia elevada preparado $\text{Li}_{1,4}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}(\text{WTa})_{0,03}\text{O}_2$ a diferentes tasas se muestra en la Tabla 3 a continuación.

Tabla 3

Tasa	2C/1C	5C/1C	10C/1C	20C/1C
Retención de capacidad (%)	95,72	92,57	90,43	87,59

Puede observarse en la Tabla 3 que la capacidad de retención del material de cátodo para baterías de iones de litio del Ejemplo 3 puede ser de hasta el 87,59 % incluso a 20 C, lo que indica que el material de cátodo para baterías de iones de litio posee una característica de potencia elevada.

Ejemplo 4

Un precursor de material de cátodo en este ejemplo tiene una fórmula química de $\text{Ni}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}(\text{OH})_2$, obviamente está en forma de una pila de laminillas y tiene un factor de ampliación del tamaño de partícula de 0,68, donde $0,68 = (D_{v90} - D_{v10}) / D_{v50}$.

Un método de preparación del precursor de material de cátodo en este ejemplo comprende las siguientes etapas de:

De acuerdo con la relación molar de Ni : Mn de 8 : 2, disolver acetato de níquel y acetato de manganeso en agua desionizada para obtener una solución de sal metálica con una concentración de 2 mol/L, ajustar una concentración de agua amoniacal como agente complejante a 0,5 g/l y añadir la solución de sal metálica, agua amoniacal y NaOH en un recipiente de reacción con una bomba peristáltica; realizar una primera reacción durante 40 horas con una temperatura de reacción controlada a 55 °C y una velocidad de agitación de 300 r/min; ajustar la concentración de la solución de sal metálica a 2,5 mol/L y la concentración de agua amoniacal a 4 g/l, después realizar una segunda reacción durante 80 horas; y someter la solución de reacción resultante a una separación sólido-líquido, envejecer, lavar, secar y tamizar, para obtener el precursor $\text{Ni}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}(\text{OH})_2$ con un factor K de ampliación del tamaño de partícula = 0,68.

Un material de cátodo para baterías de iones de litio en este ejemplo se prepara a partir de materias primas que comprenden el precursor de material de cátodo mencionado anteriormente, y tiene una fórmula química de $\text{Li}_{1,15}\text{Ni}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}(\text{Mo})_{0,03}\text{O}_2$.

Un método de preparación del material de cátodo para baterías de iones de litio en este ejemplo comprende las siguientes etapas de:

Mezclar minuciosamente el precursor de material de cátodo mencionado anteriormente y el carbonato de litio en una relación molar de 1 : 1,15, siendo el elemento dopante M 3000 ppm de Mo (estando el Mo dopado en forma de óxido de Mo), para obtener una mezcla; y someter la mezcla a una primera sinterización durante 30 horas a 750 °C en una atmósfera de aire, pulverizar y recubrir, y después a una segunda sinterización durante 8 horas a 300 °C en una atmósfera de aire y enfriar, para obtener el material de cátodo para baterías de iones de litio, $\text{Li}_{1,15}\text{Ni}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}(\text{Mo})_{0,03}\text{O}_2$.

El material de cátodo $\text{Li}_{1,15}\text{Ni}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}(\text{Mo})_{0,03}\text{O}_2$ preparado en el Ejemplo 4 se produce en una media célula y se somete a ensayos de carga y descarga a diferentes tasas para caracterizar su rendimiento de tasa. La retención de capacidad (con respecto a la de 1C) del material de cátodo de tipo de potencia elevada preparado $\text{Li}_{1,15}\text{Ni}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}(\text{Mo})_{0,03}\text{O}_2$ a diferentes tasas se muestra en la Tabla 4 a continuación.

Tabla 4

Tasa	2C/1C	5C/1C	10C/1C	20C/1C
Retención de capacidad (%)	97,90	96,83	93,53	90,19

Puede observarse en la Tabla 4 que la capacidad de retención del material de cátodo para baterías de iones de litio del Ejemplo 4 puede ser de hasta el 90,91 % incluso a 20 C, lo que indica que el material de cátodo para baterías de iones de litio posee una característica de potencia elevada.

Ejemplo comparativo 1

El precursor del Ejemplo comparativo 1 se prepara a través de un método de coprecipitación convencional, y el precursor preparado no tiene una proporción elevada de familia de planos cristalinos activos {010}.

Un método de preparación de un material de cátodo para baterías de iones de litio usando el precursor comprende las siguientes etapas de:

(1) De acuerdo con la relación molar de Ni: Co : Mn de 5 : 3 : 2, disolver sulfato de níquel, sulfato de cobalto y sulfato de manganeso en agua desionizada para obtener una solución de sal metálica con una concentración de 2 mol/l, ajustar una concentración de agua amoniacal como agente complejante a 2 g/l y añadir la solución de sal metálica, agua amoniacal y NaOH en un recipiente de reacción con una bomba peristáltica; realizar la reacción durante 120 horas con una temperatura de reacción controlada a 70 °C y una velocidad de agitación de 200 r/min; y someter la solución de reacción resultante a una separación sólido-líquido, envejecer, lavar, secar y tamizar, para obtener el precursor $\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,3}\text{Mn}_{0,2}(\text{OH})_2$, con un factor K de ampliación del tamaño de partícula = 0,87; y

(2) Mezclar minuciosamente el precursor mencionado anteriormente y el carbonato de litio en una relación molar de 1 : 1,15, siendo el elemento dopante M 1500 ppm de Zr y 1500 ppm de Al (estando Zr y Al dopados en forma de óxidos de Zr y Al), para obtener una mezcla; y someter la mezcla a una primera sinterización durante 27 horas a 810 °C en una atmósfera de aire, pulverizar y recubrir, y después a una segunda sinterización durante 6 horas a 450 °C en una atmósfera de aire y enfriar, para obtener el material de cátodo codopado con Zr y Al para baterías de iones de litio, $\text{Li}_{1,15}\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,3}\text{Mn}_{0,2}(\text{ZrAl})_{0,03}\text{O}_2$.

El material de cátodo $\text{Li}_{1,15}\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,3}\text{Mn}_{0,2}(\text{ZrAl})_{0,03}\text{O}_2$ preparado en el Ejemplo Comparativo 1 se produce en una media célula y se somete a ensayos de carga y descarga a diferentes tasas para caracterizar su rendimiento de tasa. La retención de capacidad (con respecto a la de 1C) del material de cátodo preparado $\text{Li}_{1,15}\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,3}\text{Mn}_{0,2}(\text{ZrAl})_{0,03}\text{O}_2$ a diferentes tasas se muestra en la Tabla 5 a continuación.

Tabla 5

Tasa	2C/1C	5C/1C	10C/1C	20C/1C
Retención de capacidad (%)	86,37	82,44	76,49	67,23

Puede observarse en la Tabla 5 que la capacidad de retención del material de cátodo para baterías de iones de litio del Ejemplo Comparativo 1 es sólo del 67,23 % a 20 C, lo que indica que el material de cátodo para baterías de iones de litio no posee una característica de potencia elevada.

Ejemplo comparativo 2

Un precursor de material de cátodo en este ejemplo comparativo tiene una fórmula química de $\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,5}(\text{OH})_2$, obviamente está en forma de una pila de laminillas y tiene un factor de ampliación del tamaño de partícula de 0,90, donde $0,90 = (D_{v90} - D_{v10}) / D_{v50}$.

Un método de preparación del precursor de material de cátodo en este ejemplo comparativo comprende las siguientes etapas de:

De acuerdo con la relación molar de Ni : Co de 5 : 5, disolver acetato de níquel y acetato de cobalto en agua desionizada para obtener una solución de sal metálica con una concentración de 1 mol/l, ajustar una concentración de agua amoniacal como agente complejante a 0,8 g/l y añadir la solución de sal metálica, agua amoniacal y NaOH en un recipiente de reacción con una bomba peristáltica; realizar la reacción durante 120 horas con una temperatura de reacción controlada a 60 °C y una velocidad de agitación de 400 r/min; y someter la solución de reacción resultante a una separación sólido-líquido, envejecer, lavar, secar y tamizar, para obtener el precursor $\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,5}(\text{OH})_2$ con un factor K de ampliación del tamaño de partícula = 0,90.

Un material de cátodo para baterías de iones de litio en este ejemplo comparativo se prepara a partir de materias primas que comprenden el precursor de material de cátodo mencionado anteriormente, y tiene una fórmula química de $\text{Li}_{1,25}\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,5}(\text{BSr})_{0,016}\text{O}_2$.

Un método de preparación del material de cátodo para baterías de iones de litio en este ejemplo comparativo comprende las siguientes etapas de:

Mezclar minuciosamente el precursor mencionado anteriormente y el carbonato de litio en una relación molar de 1 : 1, siendo el elemento dopante M 600 ppm de B y 1000 ppm de Sr (estando B y Sr dopados en forma de óxidos de B y Sr), para obtener una mezcla; y someter la mezcla a una primera sinterización durante 18 horas a 790 °C en una

atmósfera de aire, pulverizar y recubrir, y después a una segunda sinterización durante 5 horas a 550 °C en una atmósfera de aire y enfriar, para obtener el material de cátodo para baterías de iones de litio, $\text{Li}_{1,25}\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,5}(\text{BSr})_{0,016}\text{O}_2$.

- 5 El material de cátodo de tipo de potencia elevada $\text{Li}_{1,25}\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,5}(\text{BSr})_{0,016}\text{O}_2$ preparado en el Ejemplo Comparativo 2 se produce en una media célula y se somete a ensayos de carga y descarga a diferentes tasas para caracterizar su rendimiento de tasa. La retención de capacidad (con respecto a la de 1C) del material de cátodo de tipo de potencia elevada preparado $\text{Li}_{1,25}\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,5}(\text{BSr})_{0,016}\text{O}_2$ a diferentes tasas se muestra en la Tabla 6 a continuación.

Tabla 6

Tasa	2C/1C	5C/1C	10C/1C	20C/1C
Retención de capacidad (%)	94,29	91,36	88,49	83,20

10

Puede observarse en la Tabla 6 que la capacidad de retención del material de cátodo para baterías de iones de litio del Ejemplo Comparativo 2 puede ser de hasta el 83,20 % incluso a 20 C, lo que indica que el material de cátodo para baterías de iones de litio posee una característica de potencia elevada.

REIVINDICACIONES

1. Un precursor de material de cátodo, en donde el precursor de material de cátodo tiene una fórmula química de $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z(\text{OH})_2$, donde $0,2 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 0,5$, $0 \leq z \leq 0,6$ y $0,8 \leq x + y + z \leq 1$; el precursor de material de cátodo
5 tiene la forma de una pila de laminillas, y tiene un factor K de ampliación del tamaño de partícula, donde $K \leq 0,85$.
2. El precursor de material de cátodo de la reivindicación 1, en donde el precursor de material de cátodo tiene del 40 % al 80 % de la familia de planos cristalinos {010}, y la familia de planos cristalinos {010} en el precursor de material de
10 cátodo incluye planos cristalinos activos (010), ($0\bar{1}0$), (100), (110), ($\bar{1}\bar{1}0$) y ($\bar{1}00$).
3. Un método de preparación de un precursor de material de cátodo de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, en donde el método de preparación comprende las etapas de:

preparar una solución de sal metálica de níquel, cobalto y manganeso; añadir a la misma un agente complejante y
15 después un agente precipitante para realizar la reacción de nucleación; ajustar las concentraciones de la solución de sal metálica de níquel, cobalto y manganeso y el agente complejante para realizar la reacción de crecimiento; y realizar el filtrado, envejecimiento y secado para obtener el precursor de material de cátodo.
4. El método de preparación de la reivindicación 3, en donde el agente complejante es una sustancia básica que
20 contiene nitrógeno y la sustancia básica que contiene nitrógeno es agua amoniacal; el agente precipitante es al menos uno seleccionado de un grupo que consiste en hidróxido de sodio y carbonato de sodio; y la solución de sal metálica de níquel, cobalto y manganeso es al menos una seleccionado de un grupo que consiste en soluciones de sulfatos, nitratos, oxalatos y clorhidratos de níquel, cobalto y manganeso.
5. El método de preparación de la reivindicación 3, en donde la solución de sal metálica de níquel, cobalto y manganeso
25 en la reacción de nucleación tiene una concentración en un intervalo de 0,5 a 2 mol/l, la solución de sal metálica de níquel, cobalto y manganeso en la reacción de crecimiento tiene una concentración en un intervalo de 1,5 a 3 mol/l; el agente complejante en la reacción de nucleación tiene una concentración en un intervalo de 0,5 a 2,5 g/l, el agente complejante en la reacción de crecimiento tiene una concentración en un intervalo de 2 a 5 g/l; y la reacción de
30 nucleación se realiza durante 24 a 50 horas, y la reacción de crecimiento se realiza durante 60 a 100 horas.
6. Un material de cátodo para baterías de iones de litio, en donde el material de cátodo para baterías de iones de litio se prepara a partir de materias primas que comprenden un precursor de material de cátodo de una cualquiera de las
35 reivindicaciones 1 a 2.
7. El material de cátodo para baterías de iones de litio de la reivindicación 6, en donde el material de cátodo para baterías de iones de litio tiene una fórmula química de $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{M}_b\text{O}_2$, donde $0,9 \leq a \leq 1,4$, $0,2 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 0,5$, $0 \leq z \leq 0,6$, $0 \leq b \leq 0,1$, $0,8 \leq x + y + z \leq 1$, $1 \leq a / (x+y+z) \leq 1,5$; y M es al menos uno seleccionado de un grupo que consiste en los elementos B, Al, Mg, Ti, Fe, Zn, Ga, Ge, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Sn, Sb, La, Ce, W y Ta.
40
8. Un método de preparación de un material de cátodo para baterías de iones de litio de una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 7, en donde el método de preparación comprende las etapas de:

mezclar un precursor de material de cátodo, una fuente de litio y un aditivo para obtener una mezcla, someter la mezcla

a una primera sinterización y pulverización, y después a una segunda sinterización y enfriamiento, para obtener el material de cátodo para baterías de iones de litio.

5 9. El método de preparación de la reivindicación 8, en donde la fuente de litio es al menos una seleccionada de un grupo que consiste en carbonato de litio e hidróxido de litio; y el aditivo es al menos uno seleccionado de un grupo que consiste en óxidos de B, Al, Mg, Ti, Fe, Zn, Ga, Ge, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Sn, Sb, La, Ce, W y Ta.

10 10. Una batería, en donde la batería comprende un material de cátodo para baterías de iones de litio de la reivindicación 6 o 7.

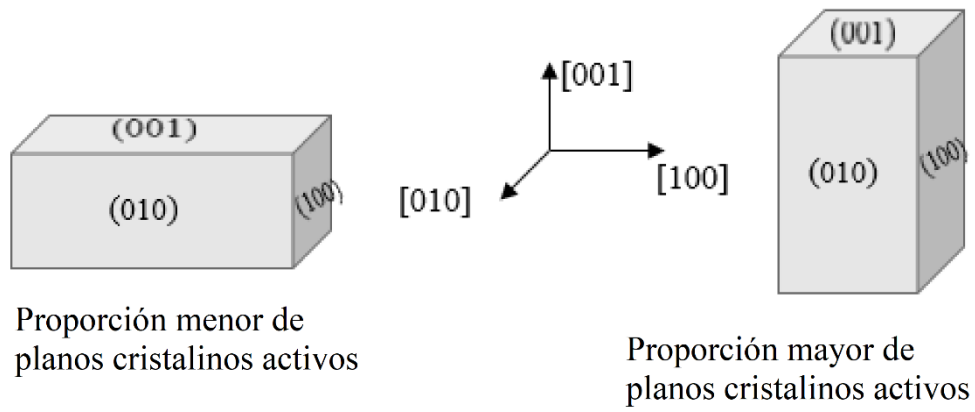


FIG. 1

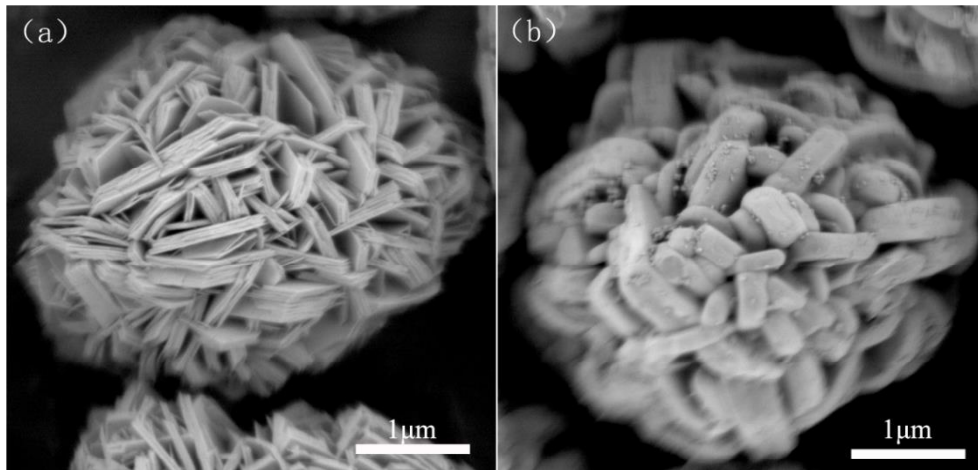


FIG. 2(a)

FIG. 2(b)