

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 978 176**

21 Número de solicitud: 202390096

51 Int. Cl.:

C01G 53/04 (2006.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

H01M 4/1391 (2010.01)

H01M 4/505 (2010.01)

H01M 4/525 (2010.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

29.12.2021

30 Prioridad:

01.04.2021 CN 202110354586

43 Fecha de publicación de la solicitud:

06.09.2024

71 Solicitantes:

**GUANGDONG BRUNP RECYCLING
TECHNOLOGY CO., LTD. (33.3%)**

**No. 6 Zhixin Avenue, Leping Town, Sanshui
528137 District Foshan, Guangdong CN;**

**HUNAN BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY CO.,
LTD. (33.3%) y**

**HUNAN BRUNP VEHICLES RECYCLING CO.,
LTD. (33.3%)**

72 Inventor/es:

LI, Weiquan;

LI, Changdong;

LIU, Genghao;

RUAN, Dingshan y

LIN, Hongjia

74 Agente/Representante:

BERCIAL ARIAS, Cristina

54 Título: **MÉTODO DE PREPARACIÓN DE PRECURSOR TERNARIO RICO EN NI Y USO DEL MISMO**

57 Resumen:

La presente descripción describe un método de preparación de un precursor ternario rico en Ni y su uso. El método de preparación incluye las siguientes etapas: en condiciones específicas, alimentar un licor alcalino y una disolución de sal metálica simultáneamente para una reacción de precipitación para obtener partículas con D50 de 7,0 μm a 15,0 μm ; alimentar continuamente un cristal de siembra, y después de ajustar D10 de las partículas a 2,0 μm hasta 7,0 μm , detener la alimentación del cristal de siembra; alimentar continuamente el licor alcalino y la disolución de sal metálica, y recoger un material de rebose; y cuando el tamaño de partícula crezca hasta D50 de 7,0 μm a 15,0 μm una vez más, repetir la operación anterior de añadir un cristal de siembra, y recoger continuamente un material de rebose; y lavar, secar, y tamizar los materiales recogidos para obtener el precursor ternario rico en Ni. En la presente descripción, se usa un cristal de siembra para ajustar el tamaño de partícula, de modo que el tamaño de partícula se mantiene en una distribución amplia adecuada y se mejora la densidad aparente del precursor; y se adopta un procedimiento de producción continuo por lotes de alimentación de cristal de siembra por lotes y descarga continua para garantizar un entorno de crecimiento altamente constante para las partículas en un procedimiento de producción y reducir los defectos dentro de los granos de cristal causados por las fluctuaciones ambientales.

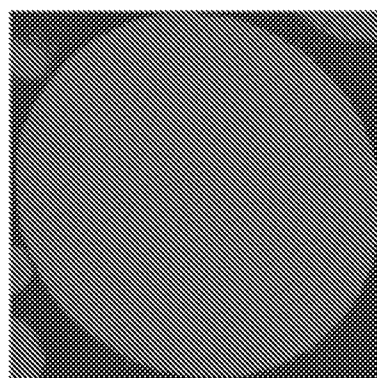


Fig. 1

ES 2 978 176 A1

DESCRIPCIÓN

MÉTODO DE PREPARACIÓN DE PRECURSOR TERNARIO RICO EN NI Y USO DEL MISMO CAMPO TÉCNICO

La presente descripción pertenece al campo técnico de los materiales de cátodo de baterías de ion de litio (LIB), y se refiere específicamente a un método de preparación de un precursor ternario rico en Ni y uso del mismo.

5 ANTECEDENTES

En los últimos años, con la popularización de los vehículos eléctricos de nuevas energías, existen requisitos cada vez más altos para una autonomía de conducción de vehículos eléctricos. La clave para aumentar la autonomía de conducción es aumentar la densidad de energía de una batería eléctrica portada por un automóvil. En el momento en que no hay un avance significativo para el sistema de batería, el aumento de la capacidad de la batería por unidad de volumen es el foco de la investigación actual y la dirección del desarrollo. En base a esto, existen requisitos cada vez mayores de una densidad compactada (DC) de un material activo de cátodo de batería, y una DC del material de cátodo está directamente relacionada con una DC de un precursor. Por lo tanto, el precursor debe tener una alta DC, y las partículas en el precursor deben tener una alta resistencia estructural cuando necesitan soportar una alta presión, evitando así que las partículas se aplasten y pierdan actividad. Además, los materiales de cátodo ricos en Ni son más propensos a romperse y degradarse durante los procedimientos de laminado y ciclo en comparación con los materiales tradicionales. Los estudios han demostrado que la fractura de partículas de material debida a reacciones físicas y químicas también está relacionada con la resistencia física de un precursor, y por lo tanto la mejora del comportamiento físico antifisuración del precursor también puede ayudar a mejorar el problema de fractura de tales materiales.

Anteriormente, una DC de un precursor no atraía mucha atención en la industria, y tampoco se usaba como índice de calidad para el suministro del producto. En la actualidad, con el fin de cumplir con el objetivo de alta capacidad, se imponen requisitos cada vez más altos a la DC y al comportamiento antifisuración de un precursor rico en Ni mientras se usa un material ternario rico en Ni. Los productos producidos por métodos tradicionales ya no pueden cumplir con los requisitos de los precursores ricos en Ni en este aspecto.

Una única partícula de precursor ternario puede considerarse como una partícula policristalina esférica secundaria formada por el apilamiento de múltiples granos de cristal primario. Una superficie de contacto directo entre los granos de cristal primario forma un límite de grano, y un área sin contacto forma un poro. Cuando se aplica una presión creciente a una partícula de precursor, la tensión aumenta después de comprimir la partícula, y la tensión se concentra continuamente en un defecto de red en un grano de cristal; cuando se alcanza un límite de tensión, se forma una dislocación; y cuando la presión se aplica continuamente, la dislocación se desliza en el grano de cristal, lo que hace que la dislocación se propague y crezca para formar una banda deslizante. Un límite de grano es uno de los mayores obstáculos para el movimiento de una dislocación, y por lo tanto una banda deslizante de un grano de cristal no puede viajar a través de un límite de grano hasta un grano de cristal adyacente. Para transferir una dislocación a un grano de cristal adyacente, se debe iniciar una fuente de dislocación en un grano de cristal adyacente para generar una nueva banda deslizante. La propagación de una banda deslizante entre los granos de cristal hace eventualmente que la partícula policristalina se rompa. Se puede observar que aumentar el número de límites de grano es un medio importante para mejorar el comportamiento antifisuración de un material. Además, los poros adecuados dentro de las partículas del material proporcionarán un espacio de amortiguamiento dado para que las partículas experimenten una deformación elástica bajo una presión. Sin embargo, cuando la presión sigue aumentando y supera un límite de fluencia, el material sufre una deformación plástica hasta que se produce una dislocación, que también provocará la ruptura de las partículas. Se puede observar que una porosidad adecuada puede proporcionar un efecto amortiguador dado cuando una partícula está bajo una presión, pero no cuanto más mejor. Por un lado, a medida que aumentan los poros, disminuirá el peso de una partícula, lo que reducirá directamente la DC de un material. Por otro lado, el volumen interno de una partícula es limitado, y cuando los poros aumentan, el número de límites de grano disminuirá en consecuencia, lo que hace que sea más probable que la partícula se rompa.

Para múltiples partículas policristalinas secundarias, la distribución del tamaño de partículas de las mismas no es tan concentrada como sea posible, debido a que es difícil que las partículas uniformes formen una forma densamente apilable, y las partículas tendrán poros grandes. Por un lado, se incrementará un volumen macroscópico de un polvo, lo que no favorece la mejora de una DC. Por otro lado, después de comprimir un polvo, hay pocos puntos de contacto entre las partículas, lo que da fácilmente como resultado una concentración de tensiones y no conduce a la mejora de la resistencia a la compresión de las partículas.

SUMARIO

La presente descripción pretende resolver al menos uno de los problemas técnicos existentes en la técnica anterior. En vista de esto, la presente descripción proporciona un método de preparación de un precursor ternario rico en Ni y su uso, que puede satisfacer los requisitos de un precursor rico en Ni para una DC y también aumenta el comportamiento antifisuración de las partículas de precursor.

Según un aspecto de la presente descripción, se proporciona un método de preparación de un precursor ternario rico en Ni, que incluye las siguientes etapas:

- S1: preparar una sal de níquel, una sal de cobalto, y una sal de manganeso en una disolución de sal metálica;
- S2: en una atmósfera inerte, calentar y alimentar agua amoniaca, alimentar un licor alcalino para ajustar un pH, y alimentar el licor alcalino y la disolución de sal metálica simultáneamente para una reacción de precipitación para obtener partículas con D50 de 7,0 µm a 15,0 µm;
- 5 S3: alimentar continuamente un cristal de siembra, y después ajustar D10 de las partículas a 2,0 µm hasta 7,0 µm, detener la alimentación del cristal de siembra; alimentar continuamente el licor alcalino y la disolución de sal metálica, y recoger un material de rebose; y cuando el tamaño de partícula crece hasta D50 de 7,0 µm a 15,0 µm una vez más, repetir la operación anterior de añadir un cristal de siembra, y recoger continuamente un material de rebose;
- S4: lavar, secar, y tamizar los materiales recogidos para obtener el precursor ternario rico en Ni.
- 10 En algunas implementaciones preferidas de la presente descripción, en S2, las partículas obtenidas pueden tener un tamaño de partícula D50 de 8,0 µm a 12,0 µm; en S3, el cristal de siembra se puede alimentar para ajustar D10 de las partículas a 2,0 µm hasta 5,0 µm; y en S3, cuando el tamaño de partícula crece hasta D50 de 8,0 µm a 12,0 µm una vez más, se puede repetir la operación anterior de añadir un cristal de siembra.
- 15 En algunas implementaciones de la presente descripción, el método de preparación puede incluir además un procedimiento de preparación del cristal de siembra: añadir agua a un reactor de cristal de siembra, introducir un gas inerte, y comenzar a agitar y calentar; alimentar agua amoniaca, alimentar un licor alcalino para ajustar el pH, y alimentar el licor alcalino y la disolución de sal metálica simultáneamente para una reacción de precipitación; y continuar la alimentación, y después de que el tamaño de partícula crezca a 2 µm hasta 7 µm, y preferiblemente 2 µm a 5 µm, detener la alimentación para obtener el cristal de siembra, durante lo cual se filtra un sobrenadante en el reactor de cristal de siembra para mantener un nivel de líquido constante, un material se concentra continuamente, y las partículas continúan creciendo.
- 20 En algunas implementaciones de la presente descripción, durante el procedimiento de preparación del cristal de siembra, la agitación se puede llevar a cabo a una velocidad de 150 rpm a 300 rpm; el calentamiento se puede llevar a cabo a 50°C hasta 80°C; el agua amoniaca en el reactor de cristal de siembra puede tener una concentración de 0 g/l a 10 g/l; y el pH puede ajustarse a 11,0 hasta 13,0.
- 25 En algunas implementaciones de la presente descripción, en S2, después de ajustar el pH, se puede añadir primero el cristal de siembra, y después se pueden alimentar simultáneamente el licor alcalino y la disolución de sal metálica para una reacción de precipitación; y el cristal de siembra puede tener un tamaño de partícula de 2 µm a 7 µm. El precursor se puede preparar mediante el crecimiento de cristales de siembra.
- 30 En algunas implementaciones de la presente descripción, en S1, el precursor ternario rico en Ni puede tener una fórmula estructural general de $Ni_xCo_yMn_{1-x-y}(OH)_2$, en la que $0,6 < x < 1$, $0 < y < 0,4$, y $x + y < 1$.
- En algunas implementaciones de la presente descripción, en S4, el precursor ternario rico en Ni puede tener un tamaño de partícula D10 de 2,0 µm a 7,0 µm, un tamaño de partícula D50 de 7,0 µm a 15,0 µm, y un tamaño de partícula D90 de 12,0 µm a 20,0 µm.
- 35 En algunas implementaciones preferidas de la presente descripción, el precursor ternario rico en Ni puede tener un tamaño de partícula D10 de 2,0 µm a 5,0 µm, un tamaño de partícula D50 de 8,0 µm a 12,0 µm, y un tamaño de partícula D90 de 18,0 µm a 20,0 µm.
- En algunas implementaciones de la presente descripción, en S2, la agitación continua se puede llevar a cabo durante todo el procedimiento de la reacción de precipitación a una velocidad de 150 rpm a 250 rpm.
- 40 En algunas implementaciones de la presente descripción, en S2, la agitación se puede llevar a cabo a una velocidad de 150 rpm a 250 rpm.
- En algunas implementaciones de la presente descripción, en S2, el calentamiento se puede llevar a cabo a 50°C hasta 80°C.
- 45 En algunas implementaciones de la presente descripción, en S2, el agua amoniaca puede tener una concentración de 0 g/l a 10 g/l.
- En algunas implementaciones de la presente descripción, en S2, el pH puede ajustarse a 11,0 hasta 13,0.
- La presente descripción también proporciona el uso del método de preparación descrito anteriormente en la preparación de las LIB.
- Según una implementación preferida de la presente descripción, la presente descripción tiene al menos los siguientes efectos beneficiosos:
- 50 1. La presente descripción adopta un cristal de siembra para ajustar el tamaño de partícula, de modo que el tamaño de

partícula se mantenga en una distribución amplia adecuada, lo que mejora la densidad aparente de un precursor y mejora el comportamiento antifisuración. Además, un cristal de siembra con un tamaño de partícula uniforme también evita la generación de un micropolvo debido al ajuste del tamaño de partícula en el procedimiento de producción continuo tradicional.

- 5 2. La presente descripción adopta un procedimiento de producción continuo por lotes de alimentación de cristal de siembra por lotes y descarga continua para garantizar un entorno de crecimiento altamente constante para las partículas en un procedimiento de producción, y reducir los defectos dentro de los granos de cristal causados por las fluctuaciones ambientales.
- 10 3. La presente descripción usa un intervalo de pH mayor que el convencional para refinar los granos de cristal primario de un precursor, lo que aumenta el número de límites de grano y mejora el comportamiento antifisuración de las partículas de precursor.
- 15 4. La presente descripción adopta una agitación de alta velocidad para producir menos poros dentro de las partículas, y aumentar la densidad de las partículas. Además, la agitación a alta velocidad mejora la esfericidad de las partículas, y una alta esfericidad también ayuda a aumentar el área de contacto entre las partículas bajo presión y reducir la concentración de tensión.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

La presente descripción se describe adicionalmente a continuación con referencia a los dibujos y ejemplos que se acompañan.

La FIG. 1 es un diagrama de flujo del procedimiento según la presente descripción;

- 20 la FIG. 2 es un gráfico que ilustra la DC de los precursores en los Ejemplos 1 y 2 y los Ejemplos 1 y 2 Comparativos;

la FIG. 3 es una imagen de microscopía electrónica de barrido (SEM) del precursor en el Ejemplo 1; y

la FIG. 4 es una imagen de SEM de una sección transversal del precursor en el Ejemplo 1.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

- 25 Los conceptos y efectos técnicos de la presente descripción se describen clara y completamente a continuación junto con ejemplos, para permitir que los objetivos, características y efectos de la presente descripción se comprendan completamente. Aparentemente, los ejemplos descritos son simplemente unos pocos de todos los ejemplos de la presente descripción. Todos los otros ejemplos obtenidos por los expertos en la técnica basados en los ejemplos de la presente descripción sin esfuerzos creativos deben caer dentro del alcance de protección de la presente descripción.

Ejemplo 1

- 30 En este ejemplo, se preparó un precursor ternario rico en Ni, y el procedimiento de preparación específico fue como sigue:

S1: Según una relación molar de metal de 0,82:0,12:0,06, se prepararon sulfato de níquel, sulfato de cobalto, y sulfato de manganeso en una disolución de sal metálica 1,6 mol/l para uso posterior.

- 35 S2: Preparación de un cristal de siembra: se añadió agua pura a un reactor de cristal de siembra, se introdujo nitrógeno, y se comenzó a agitar y calentar a una velocidad de 220 rpm y una temperatura de 65°C; se alimentó agua amoniacal para permitir una concentración de amoníaco de 7,0 g/l en el reactor, se alimentó un licor alcalino para ajustar el pH a 11,6, y el licor alcalino y la disolución de sal metálica se alimentaron simultáneamente para una reacción de precipitación, en el que un entorno en el reactor se mantuvo constante durante la alimentación, y se filtró un sobrenadante en el reactor a través de un dispositivo de filtración microporoso para hacer que el nivel de líquido en el reactor fuera muy constante; la alimentación continuó hasta que el tamaño de partícula creció hasta 3,0 µm para obtener el cristal de siembra, en el que se concentró continuamente un material en el reactor y las partículas crecieron continuamente; y el cristal de siembra de precursor preparado se añadió a un tanque de cristal de siembra para uso posterior.
- 40

- 45 S3: Crecimiento del precursor (añadiendo un cristal de siembra para el crecimiento): se añadió agua pura a un reactor a un volumen de dos tercios del volumen del reactor, se introdujo nitrógeno, y se comenzó a agitar y calentar a una velocidad de 180 rpm y una temperatura de 65°C; se alimentó agua amoniacal para hacer que la concentración de amoníaco en el reactor alcanzara 6,0 g/l, y después se alimentó el licor alcalino para ajustar el pH en el reactor a 11,5; el cristal de siembra se alimentó al reactor a un volumen de un tercio del volumen del reactor, y después se alimentaron simultáneamente el licor alcalino y la disolución de sal metálica, en el que la reacción de precipitación de iones metálicos en el cristal de siembra hizo que crecieran las partículas de cristal de siembra; la alimentación continuó, durante la cual se mantuvieron constantes el pH en el reactor, la concentración de amoníaco, la velocidad de agitación, y la temperatura en el reactor; y después de llenar el reactor, el material fluyó a través de un puerto de rebose, en el que el material de rebose se descartó como un producto no apto, y las partículas en el reactor continuaron creciendo.
- 50

S4: ajuste del tamaño de partícula y recogida de material: cuando las partículas en el reactor crecieron hasta un tamaño de partícula D50 de 10,5 μm , se inició la alimentación del cristal de siembra; después de que el tamaño de partícula del material en el reactor disminuyó hasta D10 de 4,0, se detuvo la alimentación del cristal de siembra; debido a que se alimentaron continuamente el licor alcalino y la disolución de sal metálica, el cristal de siembra y las partículas previas continuaron creciendo, y los materiales de rebose se recogieron en un tanque de envejecimiento; cuando el tamaño de partícula D50 de las partículas en el reactor creció hasta 10,5 μm una vez más, el cristal de siembra se alimentó una vez más para reducir el tamaño de partícula; la operación anterior se repitió constantemente, y los materiales de rebose se recogieron, lavaron, secaron, y tamizaron continuamente para obtener el producto de precursor ternario rico en Ni final $\text{Ni}_{0,82}\text{Co}_{0,12}\text{Mn}_{0,06}(\text{OH})_2$. El tamaño de partícula de las partículas en el reactor se mantuvo en un equilibrio dinámico a través de la alimentación de cristal de siembra por lotes, y el tamaño de partícula siempre se mantuvo dentro de un intervalo diana. El tamaño de partícula D50 se mantuvo a alrededor de 10,0 μm en este ejemplo.

Ejemplo 2

En este ejemplo, se preparó un precursor ternario rico en Ni, y el procedimiento de preparación específico fue como sigue:

S1: Según una relación molar de metal de 0,90:0,07:0,03, se prepararon sulfato de níquel, sulfato de cobalto, y sulfato de manganeso en una disolución de sal metálica 1,8 mol/l para uso posterior.

S2: Preparación de un cristal de siembra: se añadió agua pura a un reactor de cristal de siembra, se introdujo nitrógeno, y se comenzó a agitar y calentar a una velocidad de 240 rpm y una temperatura de 70°C; se alimentó agua amoniacal para permitir una concentración de amoníaco de 5,0 g/l en el reactor, se alimentó un licor alcalino para ajustar el pH a 12,0, y el licor alcalino y la disolución de sal metálica se alimentaron simultáneamente para una reacción de precipitación, en el que un entorno en el reactor se mantuvo constante durante la alimentación, y se filtró un sobrenadante en el reactor a través de un dispositivo de filtración microporoso para hacer que el nivel de líquido en el reactor fuera muy constante; la alimentación continuó hasta que el tamaño de partícula creció hasta 4,0 μm para obtener el cristal de siembra, en el que se concentró continuamente un material en el reactor y las partículas crecieron continuamente; y el cristal de siembra de precursor preparado se añadió a un tanque de cristal de siembra para uso posterior.

S3: Crecimiento del precursor (crecimiento directo): se añadió agua pura a un reactor a un volumen de dos tercios del volumen del reactor, se introdujo nitrógeno, y se comenzó a agitar y calentar a una velocidad de 220 rpm y una temperatura de 70°C; se alimentó agua amoniacal para hacer que la concentración de amoníaco en el reactor alcanzara 5,0 g/l, y después se alimentó el licor alcalino para ajustar el pH en el reactor a 12,2; después se alimentaron simultáneamente el licor alcalino y la disolución de sal metálica para una reacción de precipitación; la alimentación continuó, durante la cual se mantuvieron constantes el pH en el reactor, la concentración de amoníaco, la velocidad de agitación, y la temperatura en el reactor; y después de llenar el reactor, el material fluyó a través de un puerto de rebose, en el que el material de rebose se descartó como un producto no apto, y las partículas en el reactor continuaron creciendo.

S4: ajuste del tamaño de partícula y recogida de material: cuando las partículas en el reactor crecieron hasta un tamaño de partícula D50 de 10,0 μm , se inició la alimentación del cristal de siembra; después de que el tamaño de partícula del material en el reactor disminuyó hasta D10 de 4,0, se detuvo la alimentación del cristal de siembra; debido a que se alimentaron continuamente el licor alcalino y la disolución de sal metálica, el cristal de siembra y las partículas previas continuaron creciendo, y los materiales de rebose se recogieron en un tanque de envejecimiento; cuando el tamaño de partícula D50 de las partículas en el reactor creció hasta 10,0 μm una vez más, el cristal de siembra se alimentó una vez más para reducir el tamaño de partícula; la operación anterior se repitió constantemente, y los materiales de rebose se recogieron, lavaron, secaron, y tamizaron continuamente para obtener el producto de precursor ternario rico en Ni final $\text{Ni}_{0,90}\text{Co}_{0,07}\text{Mn}_{0,03}(\text{OH})_2$. El tamaño de partícula de las partículas en el reactor se mantuvo en un equilibrio dinámico a través de la alimentación de cristal de siembra por lotes, y el tamaño de partícula siempre se mantuvo dentro de un intervalo diana. El tamaño de partícula D50 se mantuvo a alrededor de 9,8 μm en este ejemplo.

Ejemplo 1 Comparativo

En este ejemplo comparativo, se preparó un precursor ternario rico en Ni, que era diferente del Ejemplo 2 en que no se añadió cristal de siembra para ajustar el tamaño de partícula. Un procedimiento de preparación específico fue como sigue:

S1: Según una relación molar de metal de 0,90:0,07:0,03, se prepararon sulfato de níquel, sulfato de cobalto, y sulfato de manganeso en una disolución de sal metálica 1,8 mol/l para uso posterior.

S2: Se añadió agua pura a un reactor a un volumen de dos tercios del volumen del reactor, se introdujo nitrógeno, y la agitación y el calentamiento se iniciaron a una velocidad de 220 rpm y una temperatura de 70°C; se alimentó agua amoniacal para hacer que la concentración de amoníaco en el reactor alcanzará 5,0 g/l, y después se alimentó el licor alcalino para ajustar el pH en el reactor a 12,2; después se alimentaron simultáneamente el licor alcalino y la disolución de sal metálica para una reacción de precipitación; la alimentación continuó, durante la cual se mantuvieron constantes el pH en el reactor, la concentración de amoníaco, la velocidad de agitación, y la temperatura en el reactor; y después de llenar el reactor, el material fluyó a través de un puerto de rebose, en el que el material de rebose se descartó como un

producto no apto, y las partículas en el reactor continuaron creciendo.

S3: Cuando el tamaño de partícula de las partículas en el reactor creció a D50 de 10,0 μm , se aumentó el pH o la velocidad de agitación para producir pequeñas partículas del material en el reactor para reducir el tamaño de partícula, que controló D50 a alrededor de 10,0 μm ; y el material dentro del reactor rebosó en un tanque de envejecimiento, y después se lavó, se secó, y se tamizó para obtener el producto de precursor ternario rico en Ni final $\text{Ni}_{0,90}\text{Co}_{0,07}\text{Mn}_{0,03}(\text{OH})_2$.

Ejemplo 2 Comparativo

Este ejemplo comparativo fue el precursor comercial 811 producido por Guangdong Brunp recycling Technology Co., Ltd.

Ejemplo de ensayo

En este ejemplo de ensayo, se ensayaron el tamaño de partícula, la densidad batida (DB), y la DC para los precursores de los Ejemplos 1 y 2 y los Ejemplos 1 y 2 Comparativos, y los resultados se muestran en la Tabla 1 a continuación.

Tabla 1

Muestra	D10 (μm)	D50 (μm)	D90 (μm)	DB (g/cm^3)	DC (g/cm^3)
Ejemplo 1	4,35	10,05	18,57	2,12	3,46
Ejemplo 2	4,23	9,86	19,02	2,15	3,49
Ejemplo 1 Comparativo	6,33	10,10	16,52	1,98	3,12
Ejemplo 2 comparativo	5,85	10,28	16,02	2,07	3,18

Según los datos en la Tabla 1, el tamaño medio de partícula D50 de los Ejemplos 1 y 2 y los Ejemplos 1 y 2 Comparativos es alrededor de 10 μm ; el D10 de cada uno de los Ejemplos 1 y 2 es menor que el de los Ejemplos 1 a 2 Comparativos, y el D90 es mayor que el de los Ejemplos 1 a 2 Comparativos; y las distribuciones de tamaño de partícula de los ejemplos son más amplias que las de los ejemplos comparativos. Tanto la DB como la DC del ejemplo son significativamente mayores que las del ejemplo comparativo, lo que indica que la distribución del tamaño de partícula y la resistencia de la partícula del precursor del ejemplo de la presente descripción pueden mejorar significativamente la DB y la DC de las partículas.

La FIG. 1 es un diagrama de flujo del procedimiento de la presente descripción, en el que se prepara un cristal de siembra de precursor en un reactor de cristal de siembra y después se añade a un tanque de cristal de siembra para uso posterior; el cristal de siembra de precursor se usa principalmente para ajustar el tamaño de partícula de un precursor en un reactor; el precursor crece en el reactor y el tamaño de partícula del mismo se ajusta a través del cristal de siembra; y una vez que se alcanza el tamaño de partícula diana, se recoge un material de rebose en un tanque de envejecimiento, después se filtra, se lava, se seca, y se tamiza para obtener el producto de precursor final.

La FIG. 2 es un gráfico que ilustra la DC de los precursores en los Ejemplos 1 y 2 y los ejemplos comparativos. Para verificar el comportamiento antifisuración de los materiales, los precursores fueron sometidos a un ensayo de fisuración a presión en una máquina de medida de DC, con un límite elástico máximo establecido en 380 MPa. Se puede observar en la FIG. 2 que, bajo la misma presión, los precursores obtenidos en los Ejemplos 1 y 2 tienen una DC mayor que la muestra de precursor convencional, lo que indica que las partículas de precursor de los Ejemplos 1 y 2 tienen una mayor densidad aparente y una mejor resistencia a la presión. Los puntos de transición de compactación de los Ejemplos 1 y 2 están en 18,04 MPa y 16,08 MPa, que son mucho más altos que el punto de transición de compactación del ejemplo comparativo (13,20 MPa), lo que indica que el comportamiento antifisuración por presión de los Ejemplos 1 y 2 es mucho mayor que el del precursor del ejemplo comparativo.

La FIG. 3 es una imagen de SEM del precursor del Ejemplo 1, y puede observarse de la figura que las partículas de precursor son partículas esféricas regulares, y los cristales laminares están distribuidos uniforme y densamente en la superficie de las partículas.

La FIG. 4 es una imagen de SEM de una sección transversal del precursor en el Ejemplo 1, y puede observarse de la figura que el interior de la partícula está compuesto de finos granos de cristal primario, con muchos límites de grano distribuidos uniformemente y poros apropiados. Esta estructura interna con muchos límites de grano y poros apropiados, y la amplia distribución de tamaño de partícula, es la razón principal del destacado comportamiento antifisuración.

Los ejemplos de la presente descripción se describen en detalle con referencia a los dibujos adjuntos, pero la presente descripción no se limita a los ejemplos anteriores. Dentro del alcance del conocimiento que poseen aquellos de pericia normal en el campo técnico, también se pueden realizar diversos cambios sin apartarse del propósito de la presente descripción. Además, los ejemplos en la presente descripción o las características en los ejemplos pueden combinarse

entre sí en una situación sin conflictos.

REIVINDICACIONES

1. Un método de preparación de un precursor ternario rico en Ni, que comprende las siguientes etapas:
S1: preparar una sal de níquel, una sal de cobalto, y una sal de manganeso en una disolución de sal metálica;
S2: en una atmósfera inerte, calentar y alimentar agua amoniacal, alimentar un licor alcalino para ajustar un pH, y alimentar el licor alcalino y la disolución de sal metálica simultáneamente para una reacción de precipitación para obtener partículas con D50 de 7,0 µm a 15,0 µm;
S3: alimentar continuamente un cristal de siembra, y después ajustar D10 de las partículas a 2,0 µm hasta 7,0 µm, detener la alimentación del cristal de siembra; alimentar continuamente el licor alcalino y la disolución de sal metálica, y recoger un material de rebose; y cuando el tamaño de partícula crece hasta D50 de 7,0 µm a 15,0 µm una vez más, repetir la operación anterior de añadir un cristal de siembra, y recoger continuamente un material de rebose;
S4: lavar, secar, y tamizar los materiales recogidos para obtener el precursor ternario rico en Ni.
2. El método de preparación según la reivindicación 1, que comprende además un procedimiento de preparación del cristal de siembra: añadir agua a un reactor de cristal de siembra, introducir un gas inerte, y comenzar a agitar y calentar; alimentar agua amoniacal, alimentar un licor alcalino para ajustar el pH, y alimentar el licor alcalino y la disolución de sal metálica simultáneamente para una reacción de precipitación; y continuar la alimentación, y después de que el tamaño de partícula crezca a 2 µm hasta 7 µm, detener la alimentación para obtener el cristal de siembra, durante lo cual se filtra un sobrenadante en el reactor de cristal de siembra para mantener un nivel de líquido constante, un material se concentra continuamente, y las partículas continúan creciendo.
3. El método de preparación según la reivindicación 1, en el que, en S2, después de ajustar el pH, primero se añade el cristal de siembra, y después se alimentan simultáneamente el licor alcalino y la disolución de sal metálica para una reacción de precipitación; y el cristal de siembra tiene un tamaño de partícula de 2,0 µm a 7,0 µm.
4. El método de preparación según la reivindicación 1, en el que, en S4, el precursor ternario rico en Ni tiene una fórmula estructural general de $Ni_xCo_yMn_{1-x-y}(OH)_2$, en la que $0,6 < x < 1$, $0 < y < 0,4$, y $x + y < 1$.
5. El método de preparación según la reivindicación 1, en el que, en S4, el precursor ternario rico en Ni tiene un tamaño de partícula D10 de 2,0 µm a 7,0 µm, un tamaño de partícula D50 de 7,0 µm a 15,0 µm, y un tamaño de partícula D90 de 12,0 µm a 20,0 µm.
6. El método de preparación según la reivindicación 1, en el que, en S2, se lleva a cabo una agitación continua durante todo el procedimiento de la reacción de precipitación a una velocidad de 150 rpm a 250 rpm.
7. El método de preparación según la reivindicación 1, en el que, en S2, el calentamiento se lleva a cabo a 50°C hasta 80°C.
8. El método de preparación según la reivindicación 1, en el que, en S2, el agua amoniacal tiene una concentración de 0 g/l a 10 g/l.
9. El método de preparación según la reivindicación 1, en el que, en S2, el pH se ajusta a 11,0 hasta 13,0.
10. Uso del método de preparación según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 en la preparación de baterías de ion de litio (LIB).

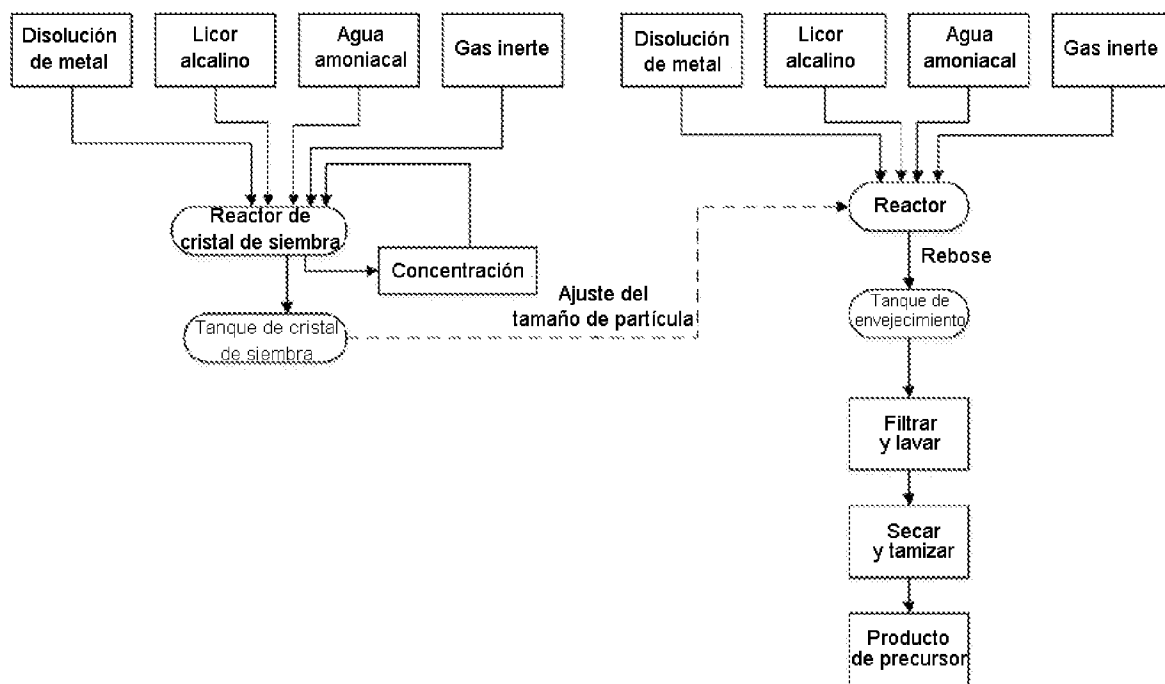


FIG. 1

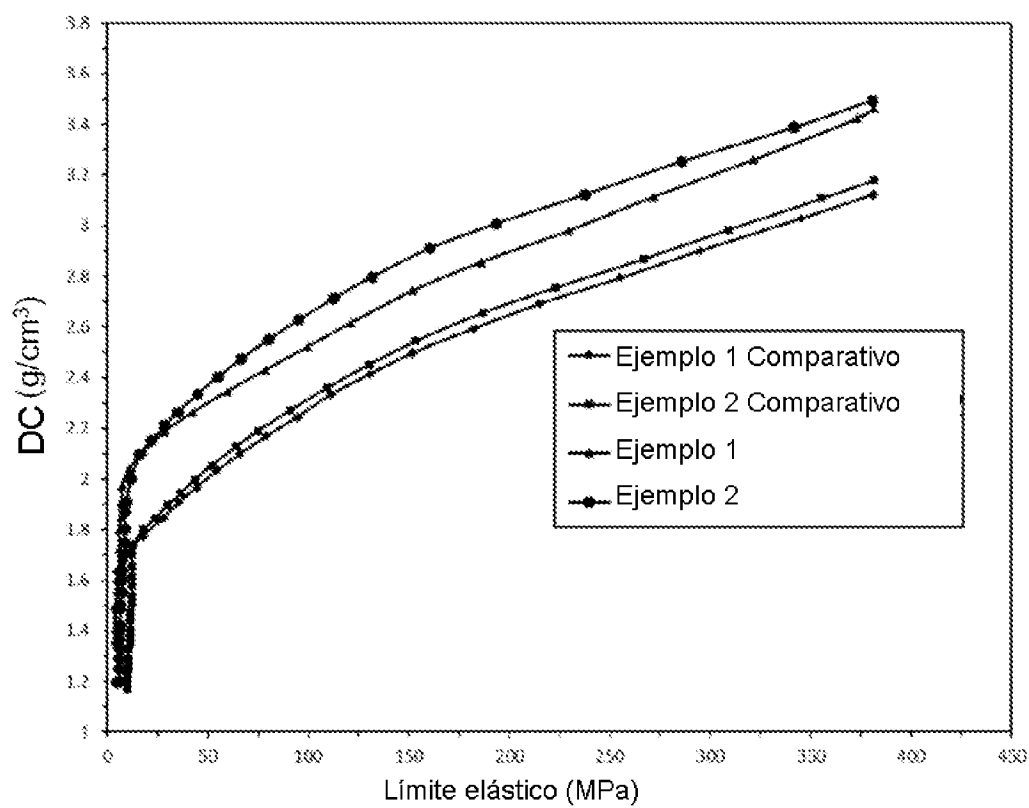


FIG. 2

2/2

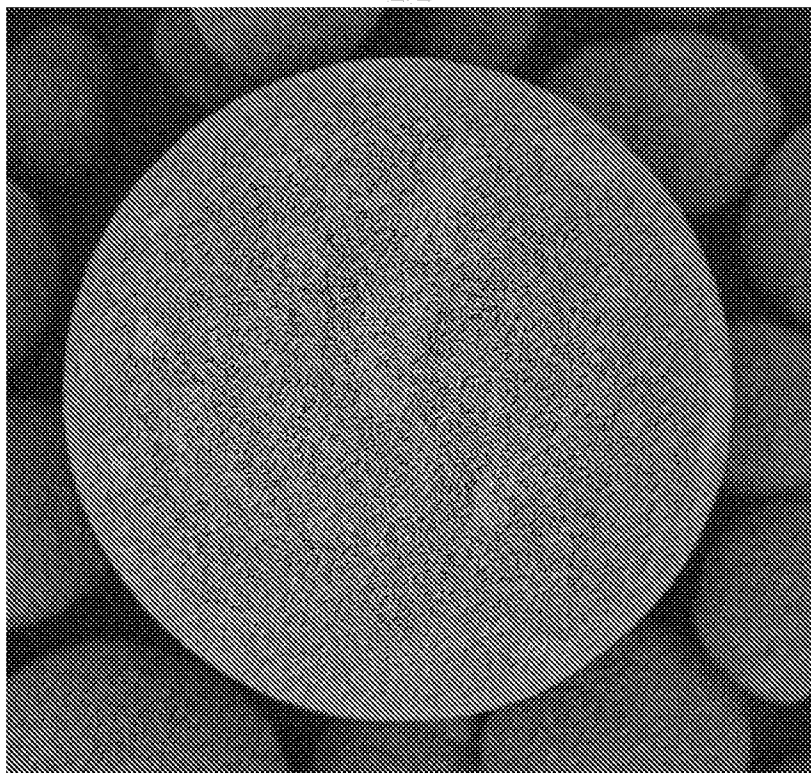


FIG. 3

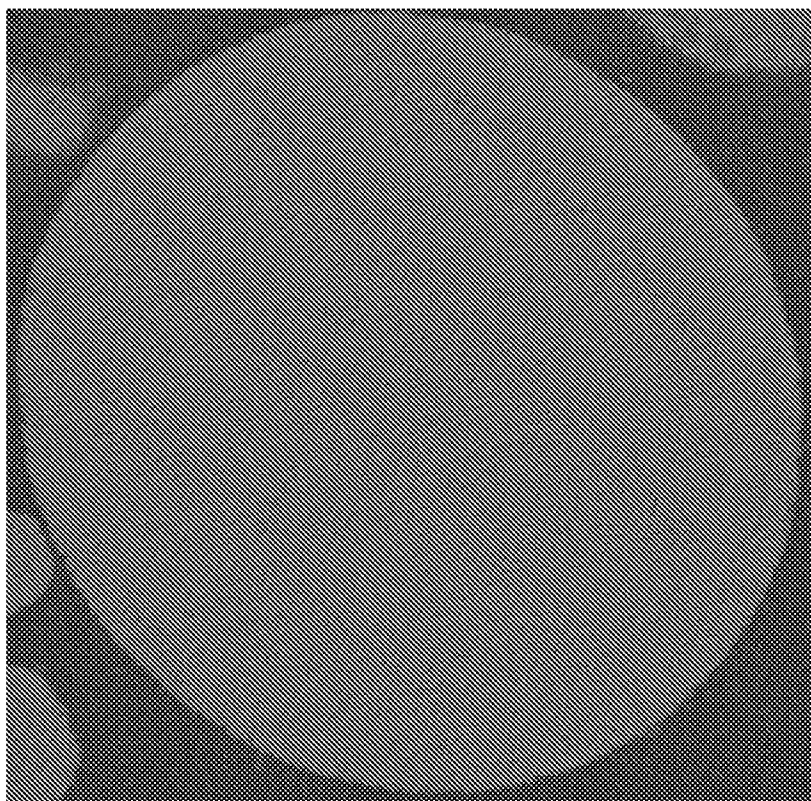


FIG. 4



21 N.º solicitud: 202390096
22 Fecha de presentación de la solicitud: 29.12.2021
32 Fecha de prioridad: 01-04-2021

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

51 Int. cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	56 Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	CN 109422297 A (HUNAN SHANSHAN ENERGY TECH CO LTD) 05/03/2019, párrafos [0004 - 0017]; [0034] and [0038];	1-10
A	CN 108807968 A (CHINA ENFI ENG CORP) 13/11/2018, párrafos [0012 - 0025];	1-10
A	CN 109311698 A (XIAMEN XIAWU NEW ENERGY MAT CO LTD) 05/02/2019, párrafos [0004 - 0020];	1-10
A	CN 112086616 A (SICHUAN ENGINEERING TECHNICAL COLLEGE) 15/12/2020, párrafos [0045 - 0062];	1-10
A	CN 108807976 A (CHINA ENFI ENG CORP) 13/11/2018, párrafos [0010 - 0023];	1-10

Categoría de los documentos citados X: de particular relevancia Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría A: refleja el estado de la técnica	O: referido a divulgación no escrita P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud
--	--

El presente informe ha sido realizado ☒ para todas las reivindicaciones ☐ para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe 25.03.2024	Examinador A. Catalá Llorente	Página 1/2
---	---	----------------------

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C01G53/04 (2006.01)
H01M10/0525 (2010.01)
H01M4/1391 (2010.01)
H01M4/505 (2010.01)
H01M4/525 (2010.01)

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

C01G, H01M

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

INVENES, EPODOC, INTERNET