

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 968 773**

21 Número de solicitud: 202390105

51 Int. Cl.:

C01G 53/04 (2006.01)

H01M 4/505 (2010.01)

H01M 4/525 (2010.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A2

22 Fecha de presentación:

27.05.2022

30 Prioridad:

17.08.2021 CN 202110944650

43 Fecha de publicación de la solicitud:

13.05.2024

71 Solicitantes:

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

**No. 6 Zhixin Avenue, Leping Town, Sanshui
District Foshan**

528137 Guangdong CN;

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

HUNAN BRUNP EV RECYCLING CO., LTD. (33.3%)

72 Inventor/es:

LIU, Genghao;

LI, Changdong;

LI, Yongguang;

LI, Weiquan;

RUAN, Dingshan y

CAI, Yong

74 Agente/Representante:

BERCIAL ARIAS, Cristina

54 Título: **MÉTODO DE PREPARACIÓN DE PRECURSOR TERNARIO**

57 Resumen:

La presente descripción describe un método de preparación de un precursor ternario, que incluye las siguientes etapas: S1: mezclar una primera disolución de sal metálica con una sal de níquel soluble, una sal de cobalto soluble, y una sal de manganeso soluble, agua amoniacal, y una disolución de hidróxido de sodio, ajustar el pH, y calentar y agitar una mezcla resultante para permitir una reacción; y envejecer y filtrar una suspensión resultante para obtener un cristal de siembra precursor; S2: añadir el cristal de siembra precursor a una disolución ácida diluida, y agitar y filtrar la mezcla resultante para obtener un cristal de siembra acidificado; y S3: mezclar una segunda disolución de sal metálica con una sal de níquel soluble, una sal de cobalto soluble, y una sal de manganeso soluble, una disolución de hidróxido de sodio, y el cristal de siembra acidificado, ajustar el pH, y calentar y agitar la mezcla resultante para permitir una reacción; y envejecer, filtrar, y secar una suspensión resultante para obtener el precursor ternario. En la presente descripción, el cristal de siembra precursor se añade a la disolución ácida diluida, y la mezcla resultante se agita, de modo que se disuelve un micropolvo amorfo en la superficie del cristal de siembra, la estructura del cristal es más completa, y las partículas primarias también se adelgazan en condiciones de lixiviación ácida, lo que crea condiciones favorables para el crecimiento continuo de una placa de cristal en la superficie del cristal de siembra durante el procedimiento posterior sin amoníaco.

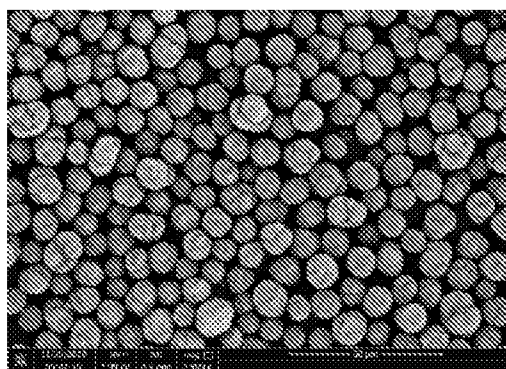


FIG. 4

ES 2 968 773 A2

DESCRIPCIÓN

Método de preparación de precursor ternario

CAMPO TÉCNICO

5 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.

ANTECEDENTES

10 Con alta densidad de energía y rendimiento cíclico, las LIB ternarias se han convertido en las baterías preferidas para vehículos eléctricos con un gran kilometraje de resistencia. Los precursores ternarios son uno de los materiales básicos para preparar LIB ternarias, y de este modo el rendimiento de los precursores ternarios desempeña un papel importante en la capacidad y estabilidad de la batería. En los últimos años, con el fin de hacer frente al rápido desarrollo de los vehículos eléctricos, muchos fabricantes de precursores ternarios en China comienzan a establecer nuevas fábricas y a mejorar la capacidad de producción, lo que
15 conduce a requisitos de rendimiento cada vez más altos y requisitos de costes cada vez más bajos en los precursores ternarios. Además, las baterías de fosfato de hierro y litio (LFP) tienen un excelente rendimiento de seguridad, lo que causa un impacto sustancial en el mercado de materiales ternarios e impulsa constantemente los avances en las LIB ternarias.

20 Actualmente, los precursores ternarios se producen básicamente por el método de coprecipitación, en el que se usa NaOH como agente precipitante y agua amoniacal como agente complejante. Es decir, los materiales se bombean continuamente a un reactor, y la velocidad de agitación, la temperatura de reacción, el valor de pH, la concentración de amoníaco, y el contenido de sólidos se controlan cada uno dentro de un intervalo específico, de modo que se obtiene un precursor ternario a través de la nucleación continua y crecimiento
25 cristalino gradual hasta un tamaño de partícula especificado. La presencia de agua amoniacal permite que el níquel, el cobalto y el manganeso con diferentes productos de solubilidad se complejen con el amoníaco y precipiten homogéneamente, obteniendo así partículas precursoras de crecimiento lento, composición uniforme, partículas primarias gruesas, alta esfericidad, y alta densidad compactada. Sin embargo, el uso de agua amoniacal da como
30 resultado inevitablemente una gran cantidad de aguas residuales con nitrógeno amoniacal, lo que aumenta el coste del tratamiento de aguas residuales y el coste de producción de un precursor. Además, el agua amoniacal es fácil de volatilizar, lo que causa daños al medio ambiente y a la salud humana. En vista de esto, es necesario estudiar los procedimientos de producción de precursores bajos en amoníaco y sin amoníaco. En la técnica relacionada, un
35 método para preparar un material de cátodo ternario de LIB de alto rendimiento a una concentración de amoníaco baja (que es igual o menor que 0,1 mol/l), que no resuelve fundamentalmente el problema de las aguas residuales de nitrógeno amoniacal y aumenta el coste de producción debido a la introducción de una sal de amonio como materia prima. En la técnica relacionada, se describe un método para preparar un precursor de un material de
40 cátodo de LIB de múltiples elementos de níquel-cobalto-manganeso, que no usa agua amoniacal como agente complejante. Sin embargo, las partículas precursoras preparadas son aglomerados de múltiples partículas, que no solo tienen una gran cantidad de interfaces, sino que también tienen una baja esfericidad general.

45 Como una reacción comienza sin agua amoniacal como agente complejante, el níquel, el cobalto y el manganeso precipitan rápidamente, de modo que las partículas tienen composiciones inconsistentes y las partículas iniciales tienen una alta energía superficial, lo que da como resultado una fácil aglomeración para formar esferas aglomeradas deformadas con múltiples interfaces y dificulta la formación de partículas esféricas completas después de un crecimiento posterior. Por lo tanto, es de gran valor estudiar un método que use agua

5 amoniacal para preparar un cristal de siembra y que después permita que el cristal de siembra crezca en ausencia de amoníaco, lo que no sólo puede reducir el coste del tratamiento de aguas residuales, sino también producir un precursor con alta esfericidad y alta área de superficie específica (ASE). Sin embargo, este método también tiene algunas dificultades. Por ejemplo, debido a que un cristal de siembra preparado en presencia de agua amoniacal tiene partículas primarias gruesas y las partículas primarias que crecen en ausencia de amoníaco son delgadas, una etapa de cristal de siembra y una etapa de crecimiento no pueden estar bien conectadas, y se produce fácilmente la renucleación para formar partículas aglomeradas deformadas, de modo que el cristal de siembra esférico añadido originalmente no desempeña un papel inherente de guía del crecimiento.

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.

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

S1: mezclar una primera disolución de sal metálica que contiene una sal de níquel soluble, una sal de cobalto soluble y una sal de manganeso soluble con agua amoniacal y una disolución de hidróxido de sodio, ajustar el pH, llevar a cabo una reacción con calentamiento y agitación para obtener una suspensión; envejecer y filtrar la suspensión para obtener un cristal de siembra precursor;

S2: añadir el cristal de siembra precursor a una disolución ácida diluida, agitar y filtrar la mezcla resultante para obtener un cristal de siembra acidificado; y

25 S3: mezclar una segunda disolución de sal metálica que contiene una sal de níquel soluble, una sal de cobalto soluble y una sal de manganeso soluble con una disolución de hidróxido de sodio y el cristal de siembra acidificado, ajustar el pH, y llevar a cabo una reacción bajo calentamiento y agitación; y envejecer, filtrar y secar una suspensión resultante para obtener el precursor ternario.

En algunas realizaciones de la presente invención, en S1, el pH es 10 a 13.

30 En algunas realizaciones de la presente invención, en S1, el calentamiento se lleva a cabo a 40°C hasta 80°C.

En algunas realizaciones de la presente invención, en S1, las partículas en la suspensión tienen un tamaño de partícula D50 de 1,5-4 µm.

35 En algunas realizaciones de la presente invención, en S2, la disolución ácida diluida es una o más seleccionadas del grupo que consiste en ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido nítrico, y ácido perclórico; y preferiblemente, la disolución ácida diluida tiene una concentración de 0,1-1 mol/l.

En algunas realizaciones de la presente invención, en S2, la agitación se lleva a cabo durante 0,5-2 h.

40 En algunas realizaciones de la presente invención, en S3, el calentamiento se lleva a cabo a 40-80°C.

En algunas realizaciones de la presente invención, en S3, el pH es 9,0 a 12,0.

En algunas realizaciones de la presente invención, en S3, las partículas en la suspensión tienen un tamaño de partícula D50 de 3-12 µm.

En algunas realizaciones de la presente invención, la primera disolución de sal metálica y la segunda disolución de sal metálica pueden ser iguales o diferentes. Cuando las dos disoluciones de sal metálica son iguales, el precursor obtenido tiene una composición uniforme, y cuando las dos disoluciones de sal metálica son diferentes, el precursor obtenido es un material con un gradiente de concentración.

En algunas implementaciones de la presente descripción, S3 puede incluir específicamente: añadir el cristal de siembra acidificado y agua al reactor, y comenzar a agitar y calentar; introducir un gas inerte, y añadir la disolución de hidróxido de sodio al reactor para ajustar el pH; y bombear simultáneamente la disolución de hidróxido de sodio y la segunda disolución de sal metálica para permitir una reacción, durante la cual se ajusta constantemente el pH de la reacción para controlar la nucleación y el crecimiento de las partículas precursoras, se filtra un sobrenadante en el reactor para mantener un nivel de líquido altamente estable, y las partículas crecen continuamente hasta un tamaño de partícula diana.

Según una implementación preferida de la presente descripción, la presente descripción tiene al menos los siguientes efectos beneficiosos:

1. En la presente descripción, el agua amoniacal se usa como agente complejante en la etapa de preparación del cristal de siembra, de modo que los iones metálicos pueden precipitarse lenta y uniformemente, el fenómeno de aglomeración de múltiples partículas en partículas secundarias deformadas en ausencia de amoníaco no se produce fácilmente, y el cristal de siembra obtenido tiene alta esfericidad y excelente dispersabilidad. La etapa de preparación del cristal de siembra tarda muy poco tiempo en todo el procedimiento de reacción, pero la cantidad del cristal de siembra obtenida es suficiente para mantener múltiples experimentos.

2. En la presente descripción, el cristal de siembra precursor se añade a la disolución ácida diluida, y la mezcla resultante se agita, de modo que se disuelve un micropolvo amorfo en la superficie del cristal de siembra, la estructura del cristal es más completa, y las partículas primarias también se adelgazan en condiciones de lixiviación ácida, lo que crea condiciones favorables para el crecimiento continuo de una placa de cristal en la superficie del cristal de siembra durante el procedimiento posterior sin amoníaco.

3. En la presente descripción, no se usa agua amoniacal durante la etapa de crecimiento posterior, y las partículas aún pueden continuar creciendo a lo largo de la morfología del cristal de siembra y retener una esfericidad relativamente alta, lo que conduce a aguas residuales que no contienen amoníaco y reduce de este modo el coste de tratamiento de aguas residuales.

4. El precursor ternario preparado por la presente descripción tiene partículas primarias delgadas y ASE grande, lo que ayuda a mejorar la actividad de reacción, el área de contacto con otros materiales, y la uniformidad de un material de cátodo, dando así una alta capacidad de producción.

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 una imagen de microscopía electrónica de barrido (SEM) del producto precursor obtenido en el Ejemplo 1 de la presente descripción a un aumento de 50.000;

la FIG. 2 es una imagen de SEM del producto precursor obtenido en el Ejemplo 1 de la presente descripción a un aumento de 1.000;

la FIG. 3 es una imagen de SEM del producto precursor obtenido en el Ejemplo 1 Comparativo de la presente descripción a un aumento de 50.000; y

la FIG. 4 es una imagen de SEM del producto precursor obtenido en el Ejemplo 1 Comparativo de la presente descripción a un aumento de 1.000.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

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 demás ejemplos obtenidos por los expertos en la técnica en base a los ejemplos de la presente descripción sin esfuerzos creativos deben estar dentro del alcance de protección de la presente descripción.

Ejemplo 1

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

(1) Se disolvieron sulfato de níquel, sulfato de cobalto y sulfato de manganeso en agua pura en una relación de 83:12:5 para preparar una disolución de sal metálica mixta A, y después la disolución de sal metálica mixta A, agua amoniacal, y una disolución de hidróxido de sodio se añadieron simultáneamente a un reactor para la precipitación; la mezcla resultante se agitó para permitir una reacción a un pH de 12,0 y a una temperatura de 60°C; después de que un tamaño de partícula D50 alcanzara 4 µm, el precipitado resultante se envejeció, se filtró, y se lavó para obtener un cristal de siembra precursor con alta esfericidad; el cristal de siembra precursor se filtró y se añadió a una disolución diluida de ácido clorhídrico 1 mol/l, y la mezcla resultante se agitó durante 1 h; y se filtró y se lavó un cristal de siembra acidificado.

(2) Se disolvieron sulfato de níquel, sulfato de cobalto y sulfato de manganeso en agua pura en una relación de 83:12:5 para preparar una disolución de sal metálica mixta B; se añadieron a un reactor un cristal de siembra acidificado y una cantidad adecuada de agua pura, la mezcla resultante se agitó y calentó (manteniendo a 65°C), y se introdujo continuamente nitrógeno en el reactor para evitar la oxidación; y se añadió al reactor una pequeña cantidad de una disolución de hidróxido de sodio para ajustar el pH en el reactor a 10,0, y después la disolución de hidróxido de sodio y la disolución de sal metálica mixta B se bombearon simultáneamente al reactor para la coprecipitación, en el que el pH de la reacción se ajustó constantemente para controlar la nucleación y el crecimiento de las partículas precursoras, se filtró un sobrenadante en el reactor a través de un dispositivo de filtración microporoso para mantener estable el nivel de líquido en el reactor, se incrementó continuamente el contenido de sólidos en el material en el reactor, y las partículas crecieron continuamente hasta un tamaño de partícula D50 de 10 µm.

(3) Recolección de material: un material que cumplió con los requisitos preparados en la etapa (2) se recolectó en un tanque de envejecimiento, y después se filtró, se lavó, se secó, y se tamizó para obtener un producto precursor.

La FIG. 1 y la FIG. 2 son imágenes de SEM del producto precursor obtenido en el Ejemplo 1 a aumentos de 50.000 y 1.000, respectivamente. La FIG. 1 muestra la morfología de la superficie de una sola partícula. Dado que no hay amoníaco en la última etapa de la reacción, las partículas primarias crecen en pequeños copos sin micropolvo amorfo entre los copos, y las partículas secundarias tienen una gran esfericidad y no muestran límites evidentes en la superficie, lo que indica una estructura cristalina completa. La FIG. 2 muestra la morfología general de un gran número de partículas, casi todas las cuales son partículas esféricas bien desarrolladas. La FIG. 1 y la FIG. 2 muestran que el cristal de siembra acidificado desempeña un excelente papel de guía del crecimiento.

Ejemplo 2

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

5 (1) Se disolvieron nitrato de níquel, nitrato de cobalto y nitrato de manganeso en agua pura en una relación de 92:04:04 para preparar una disolución de sal metálica mixta A, y después la disolución de sal metálica mixta A, agua amoniacal, y una disolución de hidróxido de sodio se añadieron simultáneamente a un reactor para la precipitación; la mezcla resultante se agitó para permitir una reacción a un pH de 11,5 y a una temperatura de 60°C; después de que un tamaño de partícula D50 alcanzara 4 µm, el precipitado resultante se envejeció, se filtró, y se lavó para obtener un cristal de siembra precursor con alta esfericidad; el cristal de siembra precursor se filtró y se añadió a una disolución diluida de ácido sulfúrico 0,8 mol/l, y la mezcla resultante se agitó durante 1 h; y se filtró y se lavó un cristal de siembra acidificado.

15 (2) Se disolvieron nitrato de níquel, nitrato de cobalto y nitrato de manganeso en agua pura en una relación de 82:12:6 para preparar una disolución de sal metálica mixta B; se añadieron a un reactor un cristal de siembra acidificado y una cantidad adecuada de agua pura, la mezcla resultante se agitó y calentó (manteniendo a 65°C), y se introdujo continuamente nitrógeno en el reactor para evitar la oxidación; y se añadió al reactor una pequeña cantidad de una disolución de hidróxido de sodio para ajustar el pH en el reactor a 10,2, y después la disolución de hidróxido de sodio y la disolución de sal metálica mixta B se bombearon simultáneamente al reactor para la coprecipitación, en el que el pH de la reacción se ajustó constantemente para controlar la nucleación y el crecimiento de las partículas precursoras, se filtró un sobrenadante en el reactor a través de un dispositivo de filtración microporoso para mantener estable el nivel de líquido en el reactor, se incrementó continuamente el contenido de sólidos en el material en el reactor, y las partículas crecieron continuamente hasta un tamaño de partícula D50 de 10 µm.

(3) Recolección de material: un material que cumplió con los requisitos preparados en la etapa (2) se recolectó en un tanque de envejecimiento, y después se filtró, se lavó, se secó, y se tamizó para obtener un producto precursor.

Ejemplo 3

30 En este ejemplo, se preparó un precursor ternario, y un procedimiento de preparación específico fue como sigue:

35 (1) Se disolvieron sulfato de níquel, sulfato de cobalto y sulfato de manganeso en agua pura en una relación de 8:1:1 para preparar una disolución de sal metálica mixta A, y después la disolución de sal metálica mixta A, agua amoniacal, y una disolución de hidróxido de sodio se añadieron simultáneamente a un reactor para la precipitación; la mezcla resultante se agitó para permitir una reacción a un pH de 11,8 y a una temperatura de 65°C; después de que un tamaño de partícula D50 alcanzara 2 µm, el precipitado resultante se envejeció, se filtró, y se lavó para obtener un cristal de siembra precursor con alta esfericidad; el cristal de siembra precursor se filtró y se añadió a una disolución diluida de ácido nítrico 0,5 mol/l, y la mezcla resultante se agitó durante 1 h; y se filtró y se lavó un cristal de siembra acidificado.

45 (2) Se disolvieron sulfato de níquel, sulfato de cobalto y sulfato de manganeso en agua pura en una relación de 6:2:2 para preparar una disolución de sal metálica mixta B; se añadieron a un reactor un cristal de siembra acidificado y una cantidad adecuada de agua pura, la mezcla resultante se agitó y calentó (manteniendo a 65°C), y se introdujo continuamente nitrógeno en el reactor para evitar la oxidación; y se añadió al reactor una pequeña cantidad de una disolución de hidróxido de sodio para ajustar el pH en el reactor a 10,0, y después la disolución de hidróxido de sodio y la disolución de sal metálica mixta B se bombearon simultáneamente al reactor para la coprecipitación, en el que el pH de la reacción se ajustó constantemente para

controlar la nucleación y el crecimiento de las partículas precursoras, se filtró un sobrenadante en el reactor a través de un dispositivo de filtración microporoso para mantener estable el nivel de líquido en el reactor, se incrementó continuamente el contenido de sólidos en el material en el reactor, y las partículas crecieron continuamente hasta un tamaño de partícula D50 de 5 µm.

- 5 (3) Recolección de material: un material que cumplió con los requisitos preparados en la etapa (2) se recolectó en un tanque de envejecimiento, y después se filtró, se lavó, se secó, y se tamizó para obtener un producto precursor.

Ejemplo 4

10 (1) Se disolvieron acetato de níquel, acetato de cobalto y acetato de manganeso en agua pura en una relación de 65:15:20 para preparar una disolución de sal metálica mixta A, y después la disolución de sal metálica mixta A, agua amoniacal, y una disolución de hidróxido de sodio se añadieron simultáneamente a un reactor para la precipitación; la mezcla resultante se agitó para permitir una reacción a un pH de 12,0 y a una temperatura de 60°C; después de que un tamaño de partícula D50 alcanzara 1,5 µm, el precipitado resultante se envejeció, se filtró, y se lavó para obtener un cristal de siembra precursor con alta esfericidad; el cristal de siembra precursor se filtró y se añadió a una disolución diluida de ácido clorhídrico 0,4 mol/l, y la mezcla resultante se agitó durante 1 h; y se filtró y se lavó un cristal de siembra acidificado.

20 (2) Se disolvieron acetato de níquel, acetato de cobalto y acetato de manganeso en agua pura en una relación de 55:12:33 para preparar una disolución de sal metálica mixta B; se añadieron a un reactor un cristal de siembra acidificado y una cantidad adecuada de agua pura, la mezcla resultante se agitó y calentó (manteniendo a 55°C), y se introdujo continuamente nitrógeno en el reactor para evitar la oxidación; y se añadió al reactor una pequeña cantidad de una disolución de hidróxido de sodio para ajustar el pH en el reactor a 10,4, y después la disolución de hidróxido de sodio y la disolución de sal metálica mixta B se bombearon simultáneamente al reactor para la coprecipitación, en el que el pH de la reacción se ajustó constantemente para controlar la nucleación y el crecimiento de las partículas precursoras, se filtró un sobrenadante en el reactor a través de un dispositivo de filtración microporoso para mantener estable el nivel de líquido en el reactor, se incrementó continuamente el contenido de sólidos en el material en el reactor, y las partículas crecieron continuamente hasta un tamaño de partícula D50 de 3 µm.

- 30 (3) Recolección de material: un material que cumplió con los requisitos preparados en la etapa (2) se recolectó en un tanque de envejecimiento, y después se filtró, se lavó, se secó, y se tamizó para obtener un producto precursor.

Ejemplo 5

35 (1) Se disolvieron sulfato de níquel, sulfato de cobalto y sulfato de manganeso en agua pura en una relación de 5:2:3 para preparar una disolución de sal metálica mixta A, y después la disolución de sal metálica mixta A, agua amoniacal, y una disolución de hidróxido de sodio se añadieron simultáneamente a un reactor para la precipitación; la mezcla resultante se agitó para permitir una reacción a un pH de 11,0 y a una temperatura de 70°C; después de que un tamaño de partícula D50 alcanzara 1,5 µm, el precipitado resultante se envejeció, se filtró, y se lavó para obtener un cristal de siembra precursor con alta esfericidad; el cristal de siembra precursor se filtró y se añadió a una disolución diluida de ácido sulfúrico 0,3 mol/l, y la mezcla resultante se agitó durante 1 h; y se filtró y se lavó un cristal de siembra acidificado.

45 (2) Se disolvieron sulfato de níquel, sulfato de cobalto y sulfato de manganeso en agua pura en una relación de 3:3:3 para preparar una disolución de sal metálica mixta B; se añadieron a un reactor un cristal de siembra acidificado y una cantidad adecuada de agua pura, la mezcla resultante se agitó y calentó (manteniendo a 65°C), y se introdujo continuamente nitrógeno en el reactor para evitar la oxidación; y se añadió al reactor una pequeña cantidad de una disolución de hidróxido de sodio para ajustar el pH en el reactor a 9,8, y después la disolución

de hidróxido de sodio y la disolución de sal metálica mixta B se bombearon simultáneamente al reactor para la coprecipitación, en el que el pH de la reacción se ajustó constantemente para controlar la nucleación y el crecimiento de las partículas precursoras, se filtró un sobrenadante en el reactor a través de un dispositivo de filtración microporoso para mantener estable el nivel de líquido en el reactor, se incrementó continuamente el contenido de sólidos en el material en el reactor, y las partículas crecieron continuamente hasta un tamaño de partícula D50 de 4 μm .

(3) Recolección de material: un material que cumplió con los requisitos preparados en la etapa (2) se recolectó en un tanque de envejecimiento, y después se filtró, se lavó, se secó, y se tamizó para obtener un producto precursor.

10 Ejemplo 1 Comparativo

En este ejemplo comparativo, se preparó un precursor ternario. Un procedimiento de preparación fue diferente del Ejemplo 1 por cuanto el cristal de siembra obtenido en la etapa (1) se filtró directamente y se lavó sin tratamiento de acidificación.

La FIG. 3 y la FIG. 4 son imágenes de SEM del producto precursor obtenido en el Ejemplo 1 Comparativo a aumentos de 50.000 y 1.000, respectivamente. La FIG. 1 muestra la morfología de la superficie de una sola partícula. Dado que no hay amoníaco en la última etapa de la reacción, las partículas primarias crecen en pequeños copos con una gran cantidad de micropolvo amorfo entre los copos, y las partículas secundarias tienen poca esfericidad y muestran un límite obvio en la superficie, lo que indica diferentes orientaciones cristalinas y una estructura cristalina incompleta. La FIG. 4 muestra la morfología general de un gran número de partículas, y puede verse que la mayoría de las partículas son partículas secundarias aglomeradas deformadas con un gran número de límites. Muestra que el cristal de siembra no acidificado no desempeña un excelente papel de guía del crecimiento, y aparecen nuevos núcleos de cristal en el procedimiento de reacción sin amoníaco posterior, algunos de los cuales se aglomeran voluntariamente en cristales de siembra deformados y después continúan creciendo, y algunos de los cuales se adhieren a una superficie del cristal de siembra original, reduciendo así la esfericidad y la cristalinidad de las partículas y dando finalmente como resultado una baja esfericidad de las partículas finales.

Ejemplo de ensayo

30 La Tabla 1 muestra los datos de rendimiento de los productos precursores obtenidos en los ejemplos y el ejemplo comparativo.

Tabla 1

Muestra	D10 (μm)	D50 (μm)	D90 (μm)	BET (m^2/g)	DC (g/cm^3)	Capacidad de descarga específica inicial a 1 C (mAh/g)
Ejemplo 1	4,90	9,99	16,70	21,2	1,36	189
Ejemplo 2	5,74	9,72	15,04	16,3	1,42	202
Ejemplo 3	3,20	5,06	8,12	29,7	1,25	177
Ejemplo 4	1,79	3,03	5,08	42,3	1,04	164
Ejemplo 5	2,46	4,04	6,59	33,5	1,07	158
Ejemplo 1 Comparativo	5,36	9,92	15,93	24,1	1,34	183

Puede verse en la Tabla 1 que en el Ejemplo 1 Comparativo, como no se lleva a cabo ningún tratamiento de acidificación, la capacidad de descarga específica inicial a 1 C es 6 mAh/g menor que la del Ejemplo 1.

5 Los ejemplos de la presente descripción se describen en detalle con referencia a los dibujos que se acompañan, pero la presente descripción no se limita a los ejemplos anteriores. Dentro del alcance del conocimiento que poseen los expertos en el campo técnico, también se pueden realizar diversos cambios sin apartarse del fin de la presente descripción. Además, los ejemplos de la presente descripción o las características en los ejemplos pueden combinarse entre sí en una situación sin conflictos.

10

REIVINDICACIONES

1. Un método de preparación de un precursor ternario, que comprende las siguientes etapas:

5 S1: mezclar una primera disolución de sal metálica que contiene una sal de níquel soluble, una sal de cobalto soluble y una sal de manganeso soluble con agua amoniacal y una disolución de hidróxido de sodio, ajustar el pH, y llevar a cabo una reacción con calentamiento y agitación para obtener una suspensión; envejecer y filtrar la suspensión para obtener un cristal de siembra precursor;

S2: añadir el cristal de siembra precursor a una disolución ácida diluida, y agitar y filtrar la mezcla resultante para obtener un cristal de siembra acidificado; y

10 S3: mezclar una segunda disolución de sal metálica que contiene una sal de níquel soluble, una sal de cobalto soluble y una sal de manganeso soluble con una disolución de hidróxido de sodio y el cristal de siembra acidificado, ajustar el pH, y llevar a cabo una reacción bajo calentamiento y agitación; envejecer, filtrar y secar una suspensión resultante para obtener el precursor ternario.

15 2. El método de preparación según la reivindicación 1, en el que, en S1, el pH es 10-13.

3. El método de preparación según la reivindicación 1, en el que, en S1, el calentamiento se lleva a cabo a 40-80°C.

4. El método de preparación según la reivindicación 1, en el que, en S1, las partículas en la suspensión tienen un tamaño de partícula D50 de 1,5-4 µm.

20 5. El método de preparación según la reivindicación 1, en el que, en S2, la disolución ácida diluida es una o más seleccionadas del grupo que consiste en ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido nítrico, y ácido perclórico; y preferiblemente, la disolución ácida diluida tiene una concentración de 0,1-1 mol/l.

25 6. El método de preparación según la reivindicación 1, en el que, en S2, la agitación se lleva a cabo durante 0,5-2 h.

7. El método de preparación según la reivindicación 1, en el que, en S3, el calentamiento se lleva a cabo a 40-80°C.

8. El método de preparación según la reivindicación 1, en el que, en S3, el pH es 9,0-12,0.

30 9. El método de preparación según la reivindicación 1, en el que, en S3, las partículas en la suspensión tienen un tamaño de partícula D50 de 3-12 µm.

35 10. El método de preparación según la reivindicación 1, en el que S3 comprende específicamente: añadir el cristal de siembra acidificado y agua a un reactor, y comenzar a agitar y calentar; introducir un gas inerte, y añadir la disolución de hidróxido de sodio al reactor para ajustar el pH; y bombear simultáneamente la disolución de hidróxido de sodio y la segunda disolución de sal metálica para llevar a cabo la reacción; durante la reacción, ajustar el pH constantemente para controlar la nucleación y crecimiento de partículas del precursor ternario, filtrar un sobrenadante en el reactor para mantener un nivel de líquido altamente estable; las partículas crecen continuamente hasta alcanzar un tamaño de partícula diana.

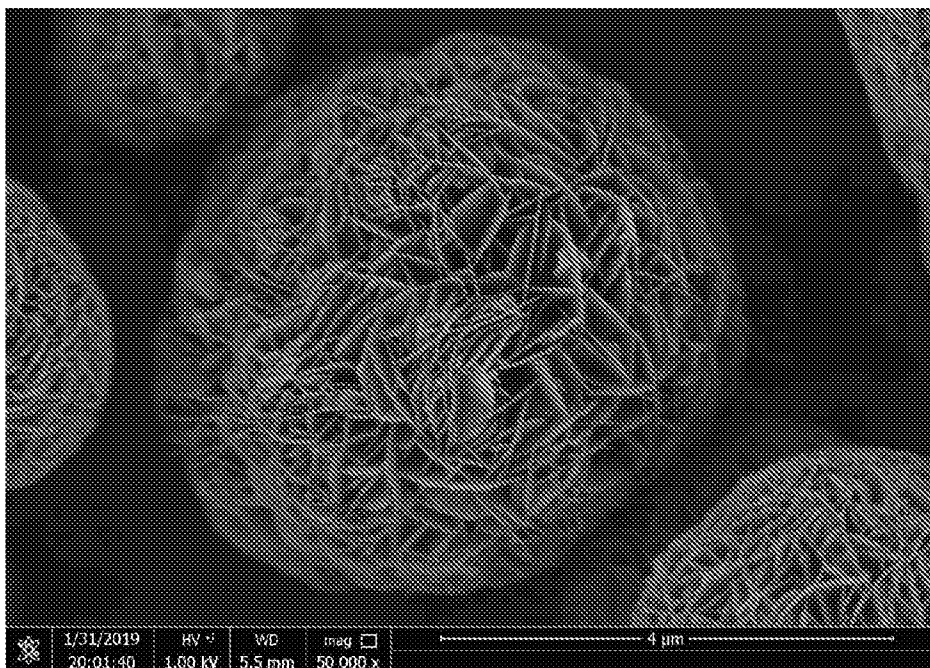


FIG. 1

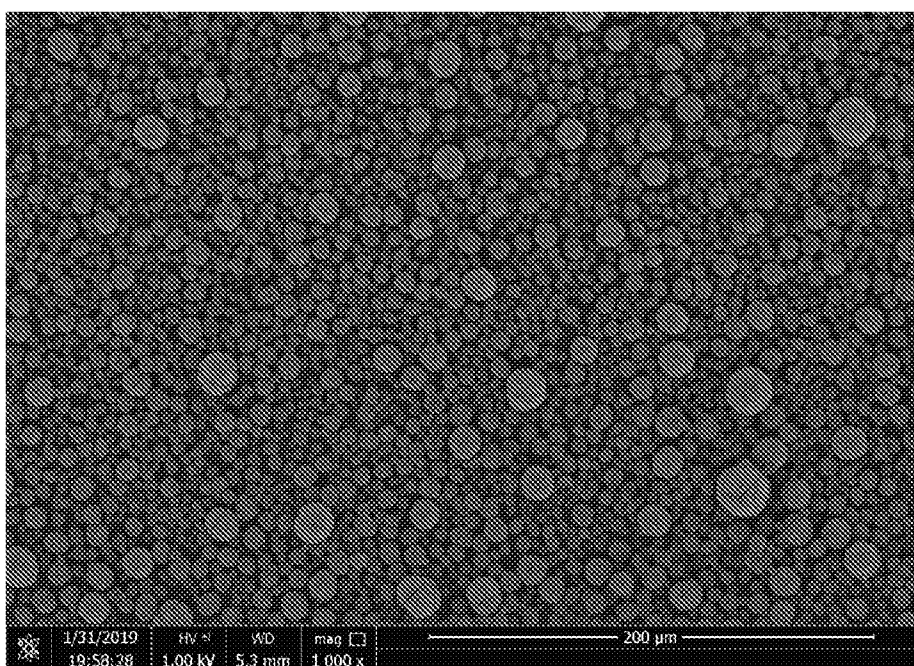


FIG. 2

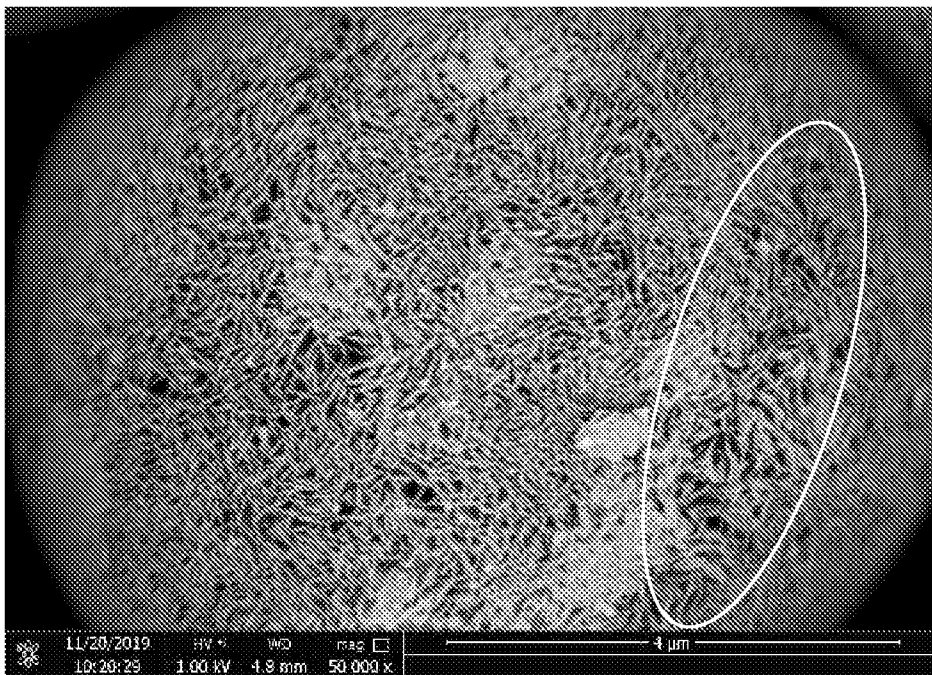


FIG. 3

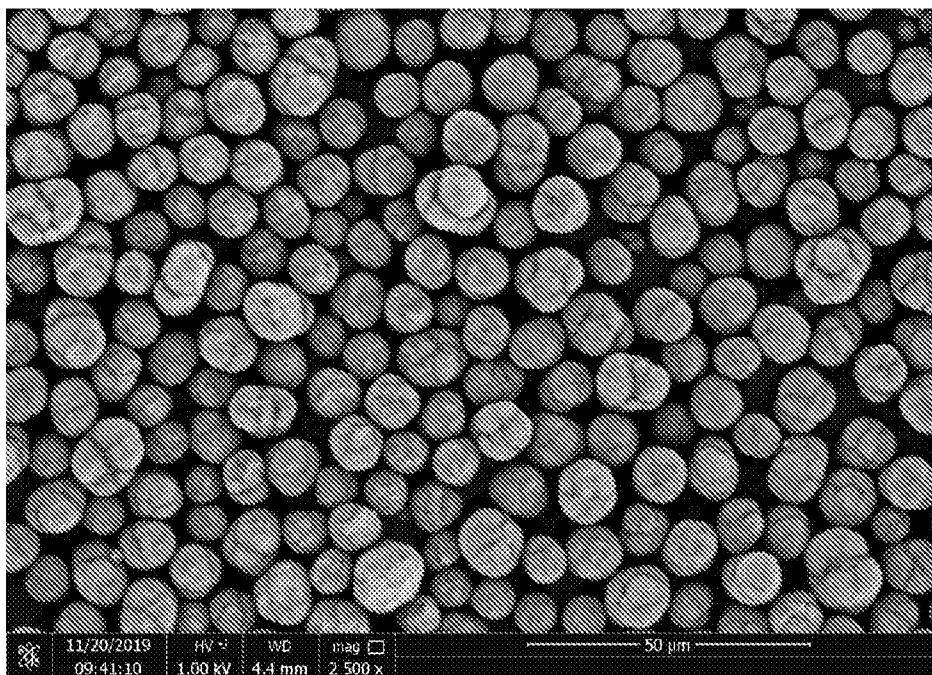


FIG. 4