

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 002 196**

21 Número de solicitud: 202390205

51 Int. Cl.:

C01G 53/04 (2015.01)

C01G 53/42 (2015.01)

C01G 53/50 (2015.01)

C01G 53/82 (2015.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

H01M 4/131 (2010.01)

H01M 4/1391 (2010.01)

H01M 4/505 (2010.01)

H01M 4/525 (2010.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A2

22 Fecha de presentación:

08.02.2023

30 Prioridad:

25.04.2022 CN 202210438085

43 Fecha de publicación de la solicitud:

06.03.2025

71 Solicitantes:

GUANGDONG BRUNP RECYCLING

TECHNOLOGY CO., LTD. (33.33%)

Block 2, 7 And 9, No.6, Zhixin Avenue, Leping

Town, Sanshui District

528137 Foshan, Guangdong CN;

HUNAN BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY CO.,

LTD. (33.33%) y

HUNAN BRUNP EV RECYCLING CO., LTD. (33.33%)

72 Inventor/es:

YU, Haijun;

XIE, Yinghao;

LI, Aixia;

ZHANG, Xuemei y

LI, Changdong

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

54 Título: **Precursor de material de electrodo positivo NCA que tiene estructura de núcleo-carcasa, método para preparar el mismo, y uso del mismo**

57 Resumen:

En la presente invención se divulga un precursor de material de electrodo positivo NCA que tiene una estructura de núcleo-corteza, un método para preparar el mismo, y el uso del mismo. El precursor es una partícula esférica o esferoidal y consiste en una capa externa y un núcleo interno. La capa exterior tiene una fórmula general química de $\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Al}_c(\text{OH})_{2+c}$, donde $a+b+c=1$, $0,45 \leq a \leq 0,55$, $0,15 \leq b \leq 0,25$, y $0,25 \leq c \leq 0,35$; el núcleo interno tiene una fórmula general química de $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Al}_z(\text{CO}_3)_{1-z}(\text{OH})_{3z}$, donde $x+y+z = 1$, $0,85 \leq x \leq 0,98$, $0 < y \leq 0,15$, y $0 < z \leq 0,15$. El núcleo interior tiene una estructura porosa. El núcleo interno en el precursor de la presente invención tiene un alto contenido de níquel y una estructura porosa, que puede amortiguar eficazmente el cambio de volumen causado por la carga y descarga subsecuentes del material del electrodo positivo NCA. La corteza exterior es un material de bajo níquel, que alivia el cambio de volumen causado por el alto contenido de níquel.

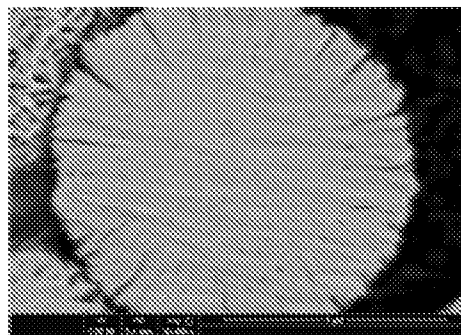


FIGURA 1

ES 3 002 196 A2

DESCRIPCIÓN

Precursor de material de electrodo positivo NCA que tiene estructura de núcleo-carcasa, método para preparar el mismo, y uso del mismo

5

Campo de la invención

La presente divulgación pertenece al campo técnico de los materiales de cátodo para las baterías de iones de litio (LIB) y, en particular, se refiere a un precursor de material de cátodo de níquel-cobalto-aluminio (NCA) con una estructura de núcleo-corteza y un método de preparación y uso del mismo.

10

Antecedentes de la invención

15 Las LIB son ampliamente utilizadas debido a sus ventajas tales como rendimiento del ciclo prominente, alta capacidad, precio bajo, uso conveniente, seguridad, y respetuoso con el medio ambiente. Con la creciente demanda del mercado de baterías de alto rendimiento (como alta densidad de energía) y la continua popularización de vehículos eléctricos, la demanda del mercado de materiales de cátodo de baterías ha presentado una tendencia de crecimiento rápido. Los materiales de cátodo ternario son los materiales más potenciales y prometedores entre los materiales actuales del cátodo producidos en masa debido a sus características tales como alta densidad de energía, costo relativamente bajo, y excelente rendimiento del ciclo. Entre los materiales de cátodo ternario, los materiales ternarios NCA no solo tienen una alta capacidad específica reversible y un bajo costo de material, sino que también exhiben una mayor estabilidad estructural y seguridad debido al dopaje de aluminio (AL), que mejora la estabilidad del ciclo de los materiales. Los materiales NCA son también uno de los materiales ternarios más populares actualmente estudiados.

20

25

Aunque algunos índices de rendimiento de los materiales actuales NCA son excelentes, los materiales son difíciles de preparar y exhiben las deficiencias de los materiales ternarios de alto níquel, como el rendimiento de ciclo deficiente, que son causados por el desordenamiento del litio-níquel, el alto contenido de álcalis residuales de la superficie y flatulencia.

30

El dopaje de Al puede estabilizar una estructura en capas de un material para mejorar la vida de ciclo y la estabilidad térmica del material. Una estructura en capas de un material en capas NCA es relativamente estable en comparación con otros materiales, pero aún sufrirá cambios

35

- y pérdida de capacidad durante un proceso de carga y descarga debido a la reducción del espaciamiento entre capas O-Ni-O durante la transición de fase. En particular, muchos materiales NCA preparados actualmente tienen una alta densidad de grifo y una estructura interna compacta, y son propensos a cambios de volumen desiguales durante un proceso de
- 5 carga-descarga, lo que resulta en una pérdida irreversible de capacidad de los materiales. Una tecnología de síntesis de un precursor de un material de cátodo NCA determina 60 % a 70 % del rendimiento del material de cátodo NCA, y por lo tanto la mejora de materiales precursores para materiales ternarios NCA es un problema urgente a resolver en la técnica.
- 10 En la actualidad, un precursor de aluminato de litio de níquel-cobalto se prepara principalmente mediante un método de co-precipitación en un solo paso o en varios pasos con una sal de aluminio inorgánica y una sal de níquel-cobalto inorgánica como fuentes de metal y un álcali inorgánico (hidróxido de sodio o hidróxido de amonio) como agente precipitante. Por ejemplo, la patente china CN106992285A divulga un método de preparación
- 15 de un precursor ternario de NCA, donde se permite que un lingote de aluminio reaccione con un exceso de hidróxido de sodio para preparar una solución de metaaluminato de sodio, y luego la solución de metaaluminato de sodio, una solución acuosa de sal de níquel-cobalto, un agente complejante, y un agente precipitante se agregan a un reactor para permitir una reacción para obtener un hidróxido de NCA. Sin embargo, todavía hay problemas como es el
- 20 caso de una estructura interna compacta y gran pérdida de capacidad irreversible.

Breve descripción de la invención

- La presente divulgación tiene por objetivo resolver al menos uno de los problemas técnicos
- 25 existentes en la técnica anterior. En vista de ello, la presente divulgación proporciona un precursor de material de cátodo NCA con una estructura de núcleo-corteza y un método de preparación y uso del mismo. El material precursor preparado por el método de preparación tiene una obvia estructura de núcleo-corteza suelta con un alto contenido de níquel en el núcleo, que puede amortiguar un cambio de volumen durante un proceso de carga-descarga
- 30 de un material de cátodo.

- De acuerdo con un aspecto de la presente divulgación, se proporciona un precursor de material de cátodo NCA con una estructura de núcleo-corteza, donde el precursor del material de cátodo NCA es una partícula esférica o esferoidal y está compuesto de una corteza y un
- 35 núcleo; la corteza tiene una fórmula química de $\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Al}_c(\text{OH})_{2+c}$, donde $a+b+c = 1$, $0,45 \leq a \leq 0,55$, $0,15 \leq b \leq 0,25$, y $0,25 \leq c \leq 0,35$; el núcleo tiene una fórmula química de

$\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Al}_z(\text{CO}_3)_{1-z}(\text{OH})_{3z}$, donde $x+y+z = 1$, $0,85 \leq x \leq 0,98$, $0 < y \leq 0,15$, y $0 < z \leq 0,15$; y el núcleo tiene una estructura porosa, con una porosidad de 15 % a 45 %.

En algunas realizaciones de la presente divulgación, el precursor del material de cátodo NCA puede tener un tamaño de partícula D50 de 5,0 μm a 15,0 μm , y D50 del núcleo puede ser de 2,0 μm a 5,0 μm .

La presente divulgación también proporciona un método de preparación del precursor del material de cátodo NCA con una estructura de núcleo-corteza descrita anteriormente, que incluye los siguientes pasos:

S1: añadir una sal de bario soluble a una primera solución mezclada de níquel-cobalto-aluminio para obtener una solución de metal mezclado, mezclar la solución de metal mezclado con urea, y permitir una reacción hidrotermal, donde el níquel, cobalto y aluminio en la primera solución mezclada de níquel-cobalto-aluminio están en una relación molar de $x:y:z$;

S2: después de que se complete la reacción hidrotermal en S1, introducir dióxido de carbono en un sistema de reacción resultante para permitir una reacción adicional bajo una presión de 3,0 MPa a 5,0 MPa, y después de que se complete la reacción adicional, conducir la separación sólido-líquido (SLS) para obtener el núcleo; y

S3: añadir el núcleo a una solución base, alimentando simultáneamente una segunda solución mezclada de níquel-cobalto-aluminio, una solución de hidróxido de sodio e hidróxido de amonio para permitir una reacción, y cuando un tamaño de partícula de un material de reacción de la reacción alcanza un valor objetivo, realizar SLS para obtener el precursor del material de cátodo NCA, donde la solución base es una solución mezclada de hidróxido de sodio e hidróxido de amonio, y níquel, cobalto, y aluminio en la segunda solución mezclada de níquel-cobalto-aluminio están en una relación molar de $a:b:c$.

En algunas realizaciones de la presente divulgación, en S1, una concentración total de iones metálicos en la primera solución mixta de níquel-cobalto-aluminio puede ser de 0,1 mol/L a 1,0 mol/L.

En algunas realizaciones de la presente divulgación, en S1, una relación molar de bario a un total de níquel, cobalto y aluminio en la solución de metal mezclado puede ser (5-15):100.

En algunas realizaciones de la presente divulgación, en S1, después de agregar la urea, una concentración de la urea en una solución resultante puede ser de 2,0 mol/L a 5,0 mol/L.

5 En algunas realizaciones de la presente divulgación, en S1, la reacción hidrotermal puede realizarse a 100 °C a 180 °C durante 1 h a 4 h.

En algunas realizaciones de la presente divulgación, las reacciones en S1 y S2 pueden ser conducidas en un reactor de alta presión. En S1, la solución de metal mezclado se puede agregar al reactor de alta presión en una cantidad de 3/5 a 4/5 de un volumen del reactor de
10 alta presión, y luego la urea se puede agregar al reactor de alta presión.

En algunas realizaciones de la presente divulgación, en S2, la reacción adicional se puede llevar a cabo a 60 °C a 80 °C durante 24 h a 48 h.

15 En algunas realizaciones de la presente divulgación, en S3, una concentración total de iones metálicos en la segunda solución mezclada de níquel-cobalto-aluminio puede ser de 1,0 mol/L a 2,0 mol/L.

En algunas realizaciones de la presente divulgación, en S3, la solución de hidróxido de sodio alimentada simultáneamente puede tener una concentración de 4,0 mol/L a 10,0 mol/L.
20

En algunas realizaciones de la presente divulgación, en S3, el hidróxido de amonio alimentado simultáneamente puede tener una concentración de 6,0 mol/L a 12,0 mol/L, y el hidróxido de amonio puede servir como un agente complejante.
25

En algunas realizaciones de la presente divulgación, en S3, la solución base puede tener un pH de 10,8 a 11,5 y una concentración de amoníaco de 2,0 g/L a 5,0 g/L.

En algunas realizaciones de la presente divulgación, en S3, la reacción puede realizarse a
30 una temperatura de 45 °C a 65 °C, un pH de 10,8 a 11,5, y una concentración de amoníaco de 2,0 g/L a 5,0 g/L.

La presente divulgación también proporciona el uso del precursor del material de cátodo NCA con una estructura de núcleo-corteza descrita anteriormente en un LIB.

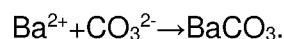
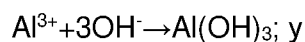
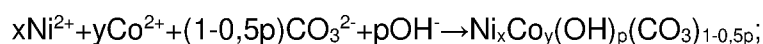
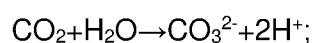
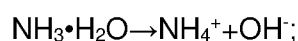
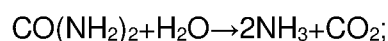
35 Según una realización preferida de la presente divulgación, la presente divulgación tiene al

menos los siguientes efectos beneficiosos:

1. En la presente divulgación, un precipitado mezclado de níquel-cobalto-aluminio-bario se prepara primero mediante una primera reacción hidrotermal, luego se elimina el bario a través de una segunda reacción hidrotermal para obtener un núcleo de precipitado de níquel-cobalto-aluminio, y finalmente se forma una corteza en el núcleo a través de la co-precipitación para obtener el precursor del material del cátodo NCA con una estructura de núcleo-corteza. En el precursor, el núcleo tiene un alto contenido de níquel y es poroso, lo que puede amortiguar eficazmente un cambio de volumen causado por la carga y descarga subsecuentes de un material de cátodo NCA; y la corteza es un material de bajo níquel, lo que alivia un cambio de volumen causado por un alto contenido de níquel.

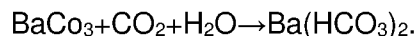
2. Durante el proceso de reacción hidrotermal para sintetizar el núcleo, se forma una estructura porosa del material del núcleo de acuerdo con el principio de que el carbonato de bario primero se precipita y luego se disuelve; y durante la reacción, debido a la adición de dióxido de carbono, el níquel y el cobalto existen en forma de carbonato. El principio de reacción es el siguiente:

La primera reacción hidrotermal es la siguiente:



La reacción hidrotermal a alta presión después de introducir dióxido de carbono es la siguiente:





Breve descripción de los dibujos

5

La presente divulgación se describe más adelante con referencia a los dibujos y ejemplos que la acompañan.

La FIGURA 1 es una imagen de microscopía electrónica de barrido (SEM) del material precursor de NCA preparada en el ejemplo 1 de la presente divulgación.

10

Descripción detallada de la invención

Los conceptos y efectos técnicos de la presente divulgación se describen de manera clara y completa a continuación junto con ejemplos, a fin de que los objetivos, las características y los efectos de la presente divulgación puedan entenderse plenamente. Aparentemente, los ejemplos descritos son meramente algunos y no todos los ejemplos de la presente divulgación. Todos los otros ejemplos obtenidos por aquellos expertos en la técnica en función de los ejemplos de la presente divulgación y sin realizar esfuerzos creativos caerán dentro del alcance de protección de la presente divulgación.

15

20

Ejemplo 1

En este ejemplo se preparó un precursor de material de cátodo NCA con una estructura de núcleo-corteza y un proceso de preparación específico fue el siguiente:

25

Paso 1. De acuerdo con una relación molar requerida de níquel, cobalto y aluminio, a saber, 0,95:0,02:0,03, se pesaron nitrato de níquel, nitrato de cobalto y nitrato de aluminio para preparar una solución de sal mezclada en la que la concentración total de iones metálicos fue de 0,1 mol/L.

30

Paso 2. Se añadió nitrato de bario a la solución de sal mezclada en una cantidad que permite una concentración de iones de bario de 0,01 mol/l.

Paso 3. La solución de sal mezclada se añadió a un reactor de alta presión en una cantidad de 3/5 de un volumen del reactor de alta presión.

35

Paso 4. Se añadió urea al reactor de alta presión en una cantidad que permite una concentración de urea de 4,0 mol/L.

5 Paso 5. El reactor de alta presión se calentó a 140 °C y se mantuvo a la temperatura durante 2 h.

Paso 6. Después de completar una reacción en el paso 5, se introdujo dióxido de carbono en el reactor de alta presión, y se llevó a cabo una reacción adicional durante 36 h a 70 ° C y 4,0
10 MPa.

Paso 7. Después de que se completó la reacción adicional, un sistema de reacción resultante se enfrió a temperatura ambiente, luego se liberó la presión, el sistema de reacción se sometió a SLS, y un producto sólido resultante se lavó con agua pura y se tomó como un núcleo para
15 su uso posterior.

Paso 8. De acuerdo con una relación molar requerida de níquel, cobalto y aluminio, a saber, 0,55:0,2:0,25, se pesaron nitrato de níquel, nitrato de cobalto y nitrato de aluminio para preparar una solución mezclada de níquel-cobalto-aluminio en la que una concentración total
20 de iones metálicos fue de 1,5 mol/l.

Paso 9. Se preparó una solución de hidróxido de sodio con una concentración de 8,0 mol/L.

Paso 10. Se preparó hidróxido de amonio con una concentración de 9,0 mol/L como agente
25 complejante.

Paso 11. Una solución base (la solución base era una solución mezclada de hidróxido de sodio e hidróxido de amonio, y tenía un pH de 11,2 y una concentración de amoníaco de 4,0 g/L) se añadió a un reactor hasta que se sumergió una pala de agitación en un fondo, luego se agregó
30 el núcleo preparado en el paso 7, y se inició la agitación.

Paso 12. La solución mezclada de níquel-cobalto-aluminio preparada en el paso 8, la solución de hidróxido de sodio preparada en el paso 9 y el hidróxido de amonio preparado en el paso 10 fueron introducidos simultáneamente en el reactor para permitir una reacción a una
35 temperatura de 55 °C, un pH de 11,2, y una concentración de amoníaco de 4,0 g/L.

Paso 13. Cuando se detectó que D50 de un material en el reactor alcanzó 6,5 μm , la alimentación se detuvo.

5 Paso 14. El sistema en el reactor fue sometido a SLS, y un producto sólido resultante fue lavado con agua pura.

Paso 15. El producto sólido lavado se secó, tamizó y desmagnetizó para obtener el precursor del material de cátodo NCA con una estructura de núcleo-corteza.

10 La apariencia de partícula del precursor fue probada por SEM, como se muestra en la FIG. 1; el tamaño de partícula D50 fue probado por un analizador láser de tamaño de partícula; y la porosidad de la superficie fue probada para el núcleo por el método matlab. Los resultados de las pruebas fueron los siguientes:

15 El precursor era una partícula esférica o esferoidal, con un D50 de 6,5 μm ; la partícula precursora estaba compuesta por una corteza y un núcleo; la corteza tenía una fórmula química de $\text{Ni}_{0,55}\text{Co}_{0,2}\text{Al}_{0,25}(\text{OH})_{2,25}$; el núcleo tenía una fórmula química de $\text{Ni}_{0,95}\text{Co}_{0,02}\text{Al}_{0,03}(\text{CO}_3)_{0,97}(\text{OH})_{0,09}$; y el núcleo estaba suelto y poroso, y tenía una porosidad del 23,6 % y un D50 de 4,0 μm .

20

Ejemplo 2

En este ejemplo se preparó un precursor de material de cátodo NCA con una estructura de núcleo-corteza y un proceso de preparación específico fue el siguiente:

25

Paso 1. De acuerdo con una relación molar requerida de níquel, cobalto y aluminio, a saber, 0,85:0,05:0,1, se pesaron cloruro de níquel, cloruro de cobalto y cloruro de aluminio para preparar una solución de sal mezclada en la que una concentración total de iones metálicos fue de 0,3 mol/L.

30

Paso 2. Se añadió cloruro de bario a la solución de sal mezclada en una cantidad que permite una concentración de iones de bario de 0,045 mol/L.

Paso 3. La solución de sal mezclada se añadió a un reactor de alta presión en una cantidad de 3/5 de un volumen del reactor de alta presión.

35

Paso 4. Se añadió urea al reactor de alta presión en una cantidad que permite una concentración de urea de 2,0 mol/L.

5 Paso 5. El reactor de alta presión se calentó a 100 °C y se mantuvo a la temperatura durante 3 h.

10 Paso 6. Después de completar una reacción en el paso 5, se introdujo dióxido de carbono en el reactor de alta presión, y se llevó a cabo una reacción adicional durante 48 h a 80 ° C y 5,0 MPa.

15 Paso 7. Después de que se completó la reacción adicional, un sistema de reacción resultante se enfrió a temperatura ambiente, luego se liberó la presión, el sistema de reacción se sometió a SLS, y un producto sólido resultante se lavó con agua pura y se tomó como un núcleo para su uso posterior.

20 Paso 8. De acuerdo con una relación molar requerida de níquel, cobalto y aluminio, a saber, 0,45:0,2:0,35, se pesaron cloruro de níquel, cloruro de cobalto y cloruro de aluminio para preparar una solución mezclada de níquel-cobalto-aluminio en la que una concentración total de iones metálicos fue de 2,0 mol/L.

Paso 9. Se preparó una solución de hidróxido de sodio con una concentración de 10,0 mol/L.

25 Paso 10. Se preparó hidróxido de amonio con una concentración de 12,0 mol/L como agente complejante.

30 Paso 11. Una solución base (la solución base era una solución mezclada de hidróxido de sodio e hidróxido de amonio, y tenía un pH de 11,5 y una concentración de amoníaco de 5,0 g/L) se añadió a un reactor hasta que se sumergió una pala de agitación en un fondo, luego se agregó el núcleo preparado en el paso 7, y se inició la agitación.

35 Paso 12. La solución mezclada de níquel-cobalto-aluminio preparada en el paso 8, la solución de hidróxido de sodio preparada en el paso 9 y el hidróxido de amonio preparado en el paso 10 fueron introducidos simultáneamente en el reactor para permitir una reacción a una temperatura de 65 °C, un pH de 11,5, y una concentración de amoníaco de 5,0 g/L.

Paso 13. Cuando se detectó que D50 de un material en el reactor alcanzó 6,0 µm, la

alimentación se detuvo.

Paso 14. El sistema en el reactor fue sometido a SLS, y un producto sólido resultante fue lavado con agua pura.

5

Paso 15. El producto sólido lavado se secó, tamizó y desmagnetizó para obtener el precursor del material de cátodo NCA con una estructura de núcleo-corteza.

La apariencia de partícula del precursor fue probada por SEM; el tamaño de partícula D50 fue probado por un analizador láser de tamaño de partícula; y la porosidad superficial fue probada para el núcleo por el método matlab. Los resultados de las pruebas fueron los siguientes:

El precursor era una partícula esférica o esferoidal, con un D50 de 6,0 μm ; la partícula precursora estaba compuesta por una corteza y un núcleo; la corteza tenía una fórmula química de $\text{Ni}_{0,45}\text{Co}_{0,2}\text{Al}_{0,35}(\text{OH})_{2,35}$; el núcleo tenía una fórmula química de $\text{Ni}_{0,85}\text{Co}_{0,05}\text{Al}_{0,1}(\text{CO}_3)_{0,9}(\text{OH})_{0,3}$; y el núcleo estaba suelto y poroso, y tenía una porosidad del 37 % y un D50 de 4,5 μm .

20 Ejemplo 3

En este ejemplo se preparó un precursor de material de cátodo NCA con una estructura de núcleo-corteza y un proceso de preparación específico fue el siguiente:

Paso 1. De acuerdo con una relación molar requerida de níquel, cobalto y aluminio, a saber, 0,9:0,05:0,05, se pesaron sales solubles de nitrato de níquel, nitrato de cobalto y nitrato de aluminio para preparar una solución de sal mezclada en la que una concentración total de iones metálicos fue de 1,0 mol/L.

Paso 2. Se añadió nitrato de bario a la solución de sal mezclada en una cantidad que permite una concentración de iones de bario de 0,05 mol/L.

Paso 3. La solución de sal mezclada se añadió a un reactor de alta presión en una cantidad de 4/5 de un volumen del reactor de alta presión.

Paso 4. Se añadió urea al reactor de alta presión en una cantidad que permite una concentración de urea de 5,0 mol/L.

Paso 5. El reactor de alta presión se calentó a 180 °C y se mantuvo a la temperatura durante 1 h.

5 Paso 6. Después de completar una reacción en el paso 5, se introdujo dióxido de carbono en el reactor de alta presión, y se llevó a cabo una reacción adicional durante 24 horas a 60 °C y 3,0 MPa.

10 Paso 7. Después de que se completó la reacción adicional, un sistema de reacción resultante se enfrió a temperatura ambiente, luego se liberó la presión, el sistema de reacción se sometió a SLS, y un producto sólido resultante se lavó con agua pura y se tomó como un núcleo para su uso posterior.

15 Paso 8. De acuerdo con una relación molar requerida de níquel, cobalto y aluminio, a saber, 0,5:0,2:0,3, se pesaron nitrato de níquel, nitrato de cobalto y nitrato de aluminio para preparar una solución mezclada de níquel-cobalto-aluminio en la que una concentración total de iones metálicos fue de 1,0 mol/L.

Paso 9. Se preparó una solución de hidróxido de sodio con una concentración de 4,0 mol/L.

20 Paso 10. Se preparó hidróxido de amonio con una concentración de 6,0 mol/L como agente complejante.

25 Paso 11. Una solución base (la solución base era una solución mezclada de hidróxido de sodio e hidróxido de amonio, y tenía un pH de 10,8 y una concentración de amoníaco de 2,0 g/L) se añadió a un reactor hasta que se sumergió una pala de agitación en un fondo, luego se agregó el núcleo preparado en el paso 7, y se inició la agitación.

30 Paso 12. La solución mezclada de níquel-cobalto-aluminio preparada en el paso 8, la solución de hidróxido de sodio preparada en el paso 9 y el hidróxido de amonio preparado en el paso 10 fueron introducidos simultáneamente en el reactor para permitir una reacción a una temperatura de 45 °C, un pH de 10,8, y una concentración de amoníaco de 2,0 g/L.

35 Paso 13. Cuando se detectó que D50 de un material en el reactor alcanzó 10,5 µm, la alimentación se detuvo.

Paso 14. El sistema en el reactor fue sometido a SLS, y un producto sólido resultante fue

lavado con agua pura.

Paso 15. El producto sólido lavado se secó, tamizó y desmagnetizó para obtener el precursor del material de cátodo NCA con una estructura de núcleo-corteza.

5

La apariencia de partícula del precursor fue probada por SEM; el tamaño de partícula D50 fue probado por un analizador láser de tamaño de partícula; y la porosidad superficial fue probada para el núcleo por el método matlab. Los resultados de las pruebas fueron los siguientes:

10 El precursor era una partícula esférica o esferoidal, con un D50 de 10,5 μm ; la partícula precursora estaba compuesta por una corteza y un núcleo; la corteza tenía una fórmula química de $\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,2}\text{Al}_{0,3}(\text{OH})_{2,3}$; el núcleo tenía una fórmula química de $\text{Ni}_{0,9}\text{Co}_{0,05}\text{Al}_{0,05}(\text{CO}_3)_{0,95}(\text{OH})_{0,15}$; y el núcleo estaba suelto y poroso, y tenía una porosidad del 15 % y un D50 de 2,5 μm .

15

Ejemplo comparativo 1

En este ejemplo comparativo se preparó un precursor de material de cátodo NCA con una estructura de núcleo-corteza, que era diferente del ejemplo 1 en que no se añadió nitrato de bario. Un proceso de preparación específico fue el siguiente:

20

Paso 1. De acuerdo con una relación molar requerida de níquel, cobalto y aluminio, a saber, 0,95:0,02:0,03, se pesaron nitrato de níquel, nitrato de cobalto y nitrato de aluminio para preparar una solución de sal mezclada en la que la concentración total de iones metálicos fue de 0,1 mol/L.

25

Paso 2. La solución de sal mezclada se añadió a un reactor de alta presión en una cantidad de 3/5 de un volumen del reactor de alta presión.

30 Paso 3. Se añadió urea al reactor de alta presión en una cantidad que permite una concentración de urea de 4,0 mol/L.

Paso 4. El reactor de alta presión se calentó a 140 °C y se mantuvo a la temperatura durante 2 h.

35

Paso 5. Después de completar una reacción en el paso 4, se introdujo dióxido de carbono en

el reactor de alta presión, y se llevó a cabo una reacción adicional durante 36 h a 70 ° C y 4,0 MPa.

5 Paso 6. Después de que se completó la reacción adicional, un sistema de reacción resultante se enfrió a temperatura ambiente, luego se liberó la presión, el sistema de reacción se sometió a SLS, y un producto sólido resultante se lavó con agua pura y se tomó como un núcleo para su uso posterior.

10 Paso 7. De acuerdo con una relación molar requerida de níquel, cobalto y aluminio, a saber, 0,55:0,2:0,25, se pesaron nitrato de níquel, nitrato de cobalto y nitrato de aluminio para preparar una solución mezclada de níquel-cobalto-aluminio en la que una concentración total de iones metálicos fue de 1,5 mol/L.

15 Paso 8. Se preparó una solución de hidróxido de sodio con una concentración de 8,0 mol/L.

Paso 9. Se preparó hidróxido de amonio con una concentración de 9,0 mol/L como agente complejante.

20 Paso 10. Una solución base (la solución base era una solución mezclada de hidróxido de sodio e hidróxido de amonio, y tenía un pH de 11,2 y una concentración de amoníaco de 4,0 g/L) se añadió a un reactor hasta que se sumergió una pala de agitación en un fondo, luego se agregó el núcleo preparado en el paso 6, y se inició la agitación.

25 Paso 11. La solución mezclada de níquel-cobalto-aluminio preparada en el paso 7, la solución de hidróxido de sodio preparada en el paso 8 y el hidróxido de amonio preparada en el paso 9 fueron introducidos simultáneamente en el reactor para permitir una reacción a una temperatura de 55 °C, un pH de 11,2, y una concentración de amoníaco de 4,0 g/L.

30 Paso 12. Cuando se detectó que D50 de un material en el reactor alcanzó 6,5 µm, la alimentación se detuvo.

Paso 13. El sistema en el reactor fue sometido a SLS, y un producto sólido resultante fue lavado con agua pura.

35 Paso 14. El producto sólido lavado se secó, tamizó y desmagnetizó para obtener el precursor del material de cátodo NCA con una estructura de núcleo-corteza.

La apariencia de partícula del precursor fue probada por SEM; el tamaño de partícula D50 fue probado por un analizador láser de tamaño de partícula; y la porosidad superficial fue probada para el núcleo por el método matlab. Los resultados de las pruebas fueron los siguientes:

5

El precursor era una partícula esférica o esferoidal, con un D50 de 6,5 μm ; la partícula precursora estaba compuesta por una corteza y un núcleo; la corteza tenía una fórmula química de $\text{Ni}_{0,55}\text{Co}_{0,2}\text{Al}_{0,25}(\text{OH})_{2,25}$; el núcleo tenía una fórmula química de $\text{Ni}_{0,95}\text{Co}_{0,02}\text{Al}_{0,03}(\text{CO}_3)_{0,97}(\text{OH})_{0,09}$; y el núcleo tenía una porosidad del 3,7 % y un D50 de 4,0 μm .

10

Ejemplo comparativo 2

En este ejemplo comparativo se preparó un precursor de material de cátodo NCA con una estructura de núcleo-corteza, que era diferente del ejemplo 2 en que no se añadió cloruro de bario. Un proceso de preparación específico fue el siguiente:

15

Paso 1. De acuerdo con una relación molar requerida de níquel, cobalto y aluminio, a saber, 0,85:0,05:0,1, se pesaron cloruro de níquel, cloruro de cobalto y cloruro de aluminio para preparar una solución de sal mezclada en la que una concentración total de iones metálicos fue de 0,3 mol/L.

20

Paso 2. La solución de sal mezclada se añadió a un reactor de alta presión en una cantidad de 3/5 de un volumen del reactor de alta presión.

25

Paso 3. Se añadió urea al reactor de alta presión en una cantidad que permite una concentración de urea de 2,0 mol/L.

Paso 4. El reactor de alta presión se calentó a 100 °C y se mantuvo a la temperatura durante 3 h.

30

Paso 5. Después de completar una reacción en el paso 4, se introdujo dióxido de carbono en el reactor de alta presión, y se llevó a cabo una reacción adicional durante 48 h a 80 ° C y 5,0 MPa.

35

Paso 6. Después de que se completó la reacción adicional, se enfrió un sistema de reacción

a temperatura ambiente, luego se liberó la presión, el sistema de reacción se sometió a SLS, y un producto sólido resultante se lavó con agua pura y se tomó como un núcleo para su uso posterior.

5 Paso 7. De acuerdo con una relación molar requerida de níquel, cobalto y aluminio, a saber, 0,45:0,2:0,35, se pesaron cloruro de níquel, el cloruro de cobalto y cloruro de aluminio para preparar una solución mezclada de níquel-cobalto-aluminio en la que una concentración total de iones metálicos fue de 2,0 mol/L.

10 Paso 8. Se preparó una solución de hidróxido de sodio con una concentración de 10,0 mol/L.

Paso 9. Se preparó hidróxido de amonio con una concentración de 12,0 mol/L como agente complejante.

15 Paso 10. Una solución base (la solución base era una solución mezclada de hidróxido de sodio e hidróxido de amonio, y tenía un pH de 11,5 y una concentración de amoníaco de 5,0 g/L) se añadió a un reactor hasta que se sumergió una pala de agitación en un fondo, luego se agregó el núcleo preparado en el paso 6, y se inició la agitación.

20 Paso 11. La solución mezclada de níquel-cobalto-aluminio preparada en el paso 7, la solución de hidróxido de sodio preparada en el paso 8 y el hidróxido de amonio preparado en el paso 9 fueron introducidos simultáneamente en el reactor para permitir una reacción a una temperatura de 65 °C, un pH de 11,5, y una concentración de amoníaco de 5,0 g/L.

25 Paso 12. Cuando se detectó que D50 de un material en el reactor alcanzó 6,0 μm , la alimentación se detuvo.

Paso 13. El sistema en el reactor fue sometido a SLS, y un producto sólido resultante fue lavado con agua pura.

30

Paso 14. El producto sólido lavado se secó, tamizó y desmagnetizó para obtener el precursor del material de cátodo NCA con una estructura de núcleo-corteza.

La apariencia de partícula del precursor fue probada por SEM; el tamaño de partícula D50 fue probado por un analizador láser de tamaño de partícula; y la porosidad superficial fue probada para el núcleo por el método matlab. Los resultados de las pruebas fueron los siguientes:

35

El precursor era una partícula esférica o esferoidal, con un D50 de 6,0 μm ; la partícula precursora estaba compuesta por una corteza y un núcleo; la corteza tenía una fórmula química de $\text{Ni}_{0,45}\text{Co}_{0,2}\text{Al}_{0,35}(\text{OH})_{2,35}$; el núcleo tenía una fórmula química de $\text{Ni}_{0,85}\text{Co}_{0,05}\text{Al}_{0,1}(\text{CO}_3)_{0,9}(\text{OH})_{0,3}$; y el núcleo tenía una porosidad del 1,3 % y un D50 de 4,5 μm .

Ejemplo comparativo 3

En este ejemplo comparativo se preparó un precursor de material de cátodo NCA con una estructura de núcleo-corteza, que era diferente del ejemplo 3 en que no se añadió nitrato de bario. Un proceso de preparación específico fue el siguiente:

Paso 1. De acuerdo con una relación molar requerida de níquel, cobalto y aluminio, a saber, 0,9:0,05:0,05, se pesaron sales solubles de nitrato de níquel, nitrato de cobalto y nitrato de aluminio para preparar una solución de sal mezclada en la que una concentración total de iones metálicos fue de 1,0 mol/L.

Paso 2. La solución de sal mezclada se añadió a un reactor de alta presión en una cantidad de 4/5 de un volumen del reactor de alta presión.

Paso 3. Se añadió urea al reactor de alta presión en una cantidad que permite una concentración de urea de 5,0 mol/L.

Paso 4. El reactor de alta presión se calentó a 180 °C y se mantuvo a la temperatura durante 1 h.

Paso 5. Después de completar una reacción en el paso 4, se introdujo dióxido de carbono en el reactor de alta presión, y se llevó a cabo una reacción adicional durante 24 horas a 60 °C y 3,0 MPa.

Paso 6. Después de que se completó la reacción adicional, un sistema de reacción resultante se enfrió a temperatura ambiente, luego se liberó la presión, el sistema de reacción se sometió a SLS, y un producto sólido resultante se lavó con agua pura y se tomó como un núcleo para su uso posterior.

Paso 7. De acuerdo con una relación molar requerida de níquel, cobalto y aluminio, a saber,

0,5:0,2:0,3, se pesaron nitrato de níquel, nitrato de cobalto y nitrato de aluminio para preparar una solución mezclada de níquel-cobalto-aluminio en la que una concentración total de iones metálicos fue de 1,0 mol/L.

5 Paso 8. Se preparó una solución de hidróxido de sodio con una concentración de 4,0 mol/L.

Paso 9. Se preparó hidróxido de amonio con una concentración de 6,0 mol/L como agente complejante.

10 Paso 10. Una solución base (la solución base era una solución mezclada de hidróxido de sodio e hidróxido de amonio, y tenía un pH de 10,8 y una concentración de amoníaco de 2,0 g/L) se añadió a un reactor hasta que se sumergió una pala de agitación en un fondo, luego se agregó el núcleo preparado en el paso 6, y se inició la agitación.

15 Paso 11. La solución mezclada de níquel-cobalto-aluminio preparada en el paso 7, la solución de hidróxido de sodio preparada en el paso 8 y el hidróxido de amonio preparada en el paso 9 fueron introducidos simultáneamente en el reactor para permitir una reacción a una temperatura de 45 °C, un pH de 10,8, y una concentración de amoníaco de 2,0 g/L.

20 Paso 12. Cuando se detectó que D50 de un material en el reactor alcanzó 10,5 µm, la alimentación se detuvo.

Paso 13. El sistema en el reactor fue sometido a SLS, y un producto sólido resultante fue lavado con agua pura.

25

Paso 14. El producto sólido lavado se secó, tamizó y desmagnetizó para obtener el precursor del material de cátodo NCA con una estructura de núcleo-corteza.

La apariencia de partícula del precursor fue probada por SEM; el tamaño de partícula D50 fue probado por un analizador láser de tamaño de partícula; y la porosidad superficial fue probada para el núcleo por el método matlab. Los resultados de las pruebas fueron los siguientes:

30

El precursor era una partícula esférica o esferoidal, con un D50 de 10,5 µm; la partícula precursora estaba compuesta por una corteza y un núcleo; la corteza tenía una fórmula química de $\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,2}\text{Al}_{0,3}(\text{OH})_{2,3}$; el núcleo tenía una fórmula química de $\text{Ni}_{0,9}\text{Co}_{0,05}\text{Al}_{0,05}(\text{CO}_3)_{0,95}(\text{OH})_{0,15}$; y el núcleo tenía una porosidad del 2,2 % y un D50 de 2,5 µm.

35

Ejemplo de prueba

Los precursores obtenidos en los Ejemplos 1 a 3 y los Ejemplos comparativos 1 a 3 se mezclaron a fondo con hidróxido de litio según una relación molar de litio a un total de níquel, cobalto y aluminio siendo 1,08:1, y luego se calcinó una mezcla resultante a 800 °C durante 12 h en una atmósfera de oxígeno para obtener un material de cátodo correspondiente.

El material de cátodo obtenido arriba fue utilizado para montar una batería con botón, y la batería fue sometida a una prueba de funcionamiento electroquímico. Específicamente, con N-metilpirrolidona (NMP) como disolvente, un material activo catódico, negro de acetileno y fluoruro de polivinilideno (PVDF) se mezclaron a fondo en una relación de masa de 8:1:1, recubierto en una lámina de aluminio, secado por soplado a 80 °C durante 8 h, y luego secado al vacío a 120 °C durante 12 h; y luego se ensambló una batería en una guantera protegida con argón, con una lámina de litio como electrodo negativo, una membrana de polipropileno (PP) como separador y 1 M LiPF₆-EC/DMC (1:1, v/v) como electrolito. La prueba de rendimiento electroquímico se realizó con un voltaje de corte de carga/descarga de 2.7 V a 4,3 V. Se probó el rendimiento de ciclo a una densidad de corriente de 0,1 C, y los resultados de las pruebas se mostraron en la Tabla 1.

Tabla 1

	Capacidad de descarga a 0,1 C, mAh/g	Capacidad de descarga específica después de 100 ciclos, mAh/g	Retención de ciclo
Ejemplo 1	226,2	214,1	94,7 %
Ejemplo comparativo 1	228,3	199,7	87,5 %
Ejemplo 2	208,0	198,6	95,5 %
Ejemplo comparativo 2	211,6	187,2	88,5 %
Ejemplo 3	219,2	208,7	95,2 %
Ejemplo comparativo 3	220,4	193,8	87,9 %

De la Tabla 1 se desprende que la capacidad de descarga inicial de los ejemplos comparativos es comparable a la capacidad de descarga inicial de los ejemplos, pero la capacidad específica de los ejemplos comparativos es significativamente menor que la capacidad

específica de los ejemplos después de 100 ciclos, lo que indica que el rendimiento de ciclo de los ejemplos comparativos es deficiente. Esto se debe a que los núcleos de los ejemplos comparativos están hechos de materiales de alto contenido de níquel y tienen estructuras internas demasiado compactas, lo que aumenta el cambio de volumen causado por la carga y la descarga, lo que afecta el rendimiento del ciclo.

Los ejemplos de la presente divulgación se describen en detalle con referencia a los dibujos que la acompañan, pero la presente divulgación no se limita a los ejemplos anteriores. Dentro del ámbito del conocimiento que poseen aquellos expertos en la técnica, también se pueden realizar diversos cambios sin apartarse del propósito de la presente divulgación. Además, los ejemplos de la presente divulgación y las características de los ejemplos pueden combinarse entre sí en una situación no conflictiva.

REIVINDICACIONES

1. Un precursor de material de cátodo de níquel-cobalto-aluminio (NCA) con una estructura de núcleo-corteza, donde el precursor del material de cátodo NCA es una partícula esférica o esferoidal y está compuesto de una corteza y un núcleo; la corteza tiene una fórmula química de $\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Al}_c(\text{OH})_{2+c}$, donde $a+b+c = 1$, $0,45 \leq a \leq 0,55$, $0,15 \leq b \leq 0,25$, y $0,25 \leq c \leq 0,35$; el núcleo tiene una fórmula química de $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Al}_z(\text{CO}_3)_{1-z}(\text{OH})_{3z}$, donde $x+y+z = 1$, $0,85 \leq x \leq 0,98$, $0 < y \leq 0,15$, y $0 < z \leq 0,15$; y el núcleo tiene una estructura porosa, con una porosidad de 15 % a 45 %.
2. El precursor de material de cátodo NCA con una estructura de núcleo-corteza de acuerdo con la reivindicación 1, donde el precursor de material de cátodo NCA tiene un tamaño de partícula D50 de 5,0 μm a 15,0 μm , y D50 del núcleo es de 2,0 μm a 5,0 μm .
3. Un método de preparación del precursor de material de cátodo NCA con una estructura de núcleo-corteza de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, donde comprende los siguientes pasos:
 - S1: añadir una sal de bario soluble a una primera solución mezclada de níquel-cobalto-aluminio para obtener una solución de metal mezclado, mezclar la solución de metal mezclado con urea, y permitir una reacción hidrotermal, en la que el níquel, cobalto y aluminio en la primera solución mezclada de níquel-cobalto-aluminio están en una relación molar de $x:y:z$;
 - S2: después de que se complete la reacción hidrotermal en S1, introducir dióxido de carbono en un sistema de reacción resultante para permitir una reacción adicional bajo una presión de 3,0 MPa a 5,0 MPa, y después de que se complete la reacción adicional, conducir la separación sólido-líquido (SLS) para obtener el núcleo; y
 - S3: añadir el núcleo a una solución base, alimentando simultáneamente una segunda solución mezclada de níquel-cobalto-aluminio, una solución de hidróxido de sodio e hidróxido de amonio para permitir una reacción, y cuando un tamaño de partícula de un material de reacción de la reacción alcanza un valor objetivo, realizar SLS para obtener el precursor del material de cátodo NCA, en donde la solución base es una solución mezclada de hidróxido de sodio e hidróxido de amonio, y níquel, cobalto, y el aluminio en la segunda solución mezclada de níquel-cobalto-aluminio están en una relación molar de $a:b:c$.
4. El método de preparación de acuerdo con la reivindicación 3, donde en S1, una concentración total de iones metálicos en la primera solución mezclada de níquel-cobalto-aluminio es de 0,1 mol/L a 1,0 mol/L.

5. El método de preparación de acuerdo con la reivindicación 3, donde en S1, una relación molar de bario a un total de níquel, cobalto y aluminio en la solución de metal mezclado es (5-15):100.
- 5 6. El método de preparación de acuerdo con la reivindicación 3, donde en S1, después de que se agregue la urea, una concentración de la urea en una solución resultante es de 2,0 mol/L a 5,0 mol/L.
7. El método de preparación de acuerdo con la reivindicación 3, donde en S1, la reacción
10 hidrotermal se lleva a cabo a 100 °C a 180 °C durante 1 h a 4 h.
8. El método de preparación de acuerdo con la reivindicación 3, donde en S2, la reacción adicional se lleva a cabo a 60 °C a 80 °C durante 24 h a 48 h.
- 15 9. El método de preparación de acuerdo con la reivindicación 3, donde en S3, una concentración total de iones metálicos en la segunda solución mezclada de níquel-cobalto-aluminio es de 1,0 mol/L a 2,0 mol/L.
10. Uso del precursor de material de cátodo NCA con una estructura de núcleo-corteza de
20 acuerdo con la reivindicación 1 o 2 en una batería de iones de litio.

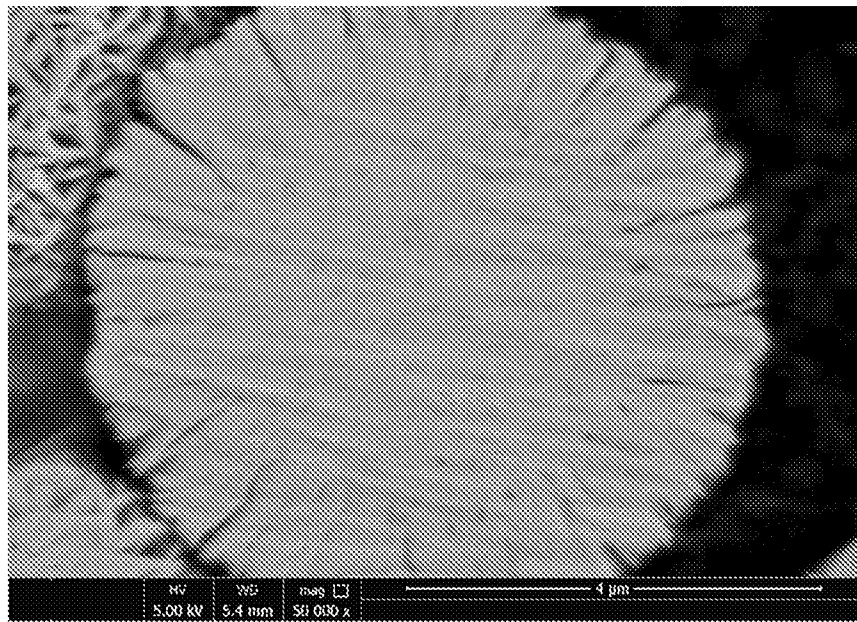


FIGURA 1