

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 968 774**

21 Número de solicitud: 202390104

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:

12.05.2022

30 Prioridad:

18.08.2021 CN 202110948895

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:

LI, Weiquan;

LI, Changdong;

RUAN, Dingshan;

CAI, Yong;

LIU, Genghao y

LIN, Hongjia

74 Agente/Representante:

BERCIAL ARIAS, Cristina

54 Título: **PRECURSOR A BASE DE NÍQUEL ESTRUCTURADO RADIALMENTE Y UN MÉTODO
DE PREPARACIÓN DEL MISMO**

57 Resumen:

La presente invención describe un precursor a base de níquel estructurado radialmente y un método de preparación del mismo. Una forma general del precursor es una esfera secundaria formada por aglomeración de granos de cristal primario; y la esfera secundaria tiene un núcleo de red suelta y porosa en el interior y granos de cristal primario en forma de tiras uniformes y regulares en el exterior, y los granos de cristal primario en forma de tiras crecen hacia afuera perpendicularmente a una superficie del núcleo y están dispuestos radialmente y muy próximos. La estructura precursora de la presente invención es más adecuada para materiales de cátodo de batería de alta potencia. Es más probable que la estructura suelta interna forme un vacío en el centro durante un procedimiento de preparación de un material de cátodo, lo que ayuda a expandir un área de contacto entre un material activo y un electrolito. La combinación de la estructura hueca y los granos de cristal estructurados radialmente acorta la ruta de transmisión de los iones de Li en el material, y puede aliviar la tensión de deformación causada por la expansión y contracción volumétricas de las partículas en una macroestructura, lo que conduce a mejorar el rendimiento de ciclo de un material de batería.

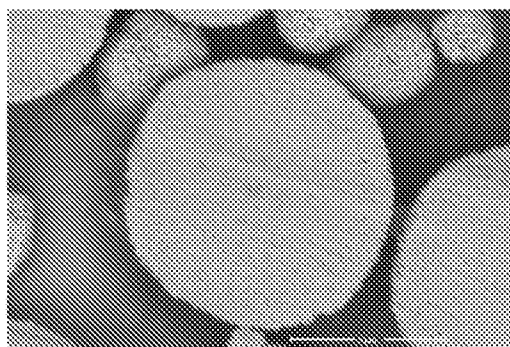


FIG. 5

ES 2 968 774 A2

DESCRIPCIÓN**PRECURSOR A BASE DE NÍQUEL ESTRUCTURADO RADIALMENTE Y UN MÉTODO DE PREPARACIÓN DEL MISMO****CAMPO TÉCNICO**

La presente invención se refiere al campo técnico de los precursores de materiales de cátodo, y específicamente se refiere a un precursor a base de níquel estructurado radialmente y a un método de preparación del mismo.

ANTECEDENTES

En los últimos años, la industria global de vehículos eléctricos (VE) de nuevas energías se ha desarrollado rápidamente. El volumen de ventas de los VE de nuevas energías generalizados globales alcanzó 1,5 millones en 2015, será alrededor de 5 millones hacia el 2020, y se espera que alcance 6 millones y 8 millones en 2021 y 2022, respectivamente, lo que lleva a una mayor demanda de baterías eléctricas. Las baterías de ion de litio (LIB) se usan ampliamente en los sistemas de energía de vehículos de nuevas energías debido a su pequeño tamaño, alta densidad de energía, y excelente rendimiento de ciclo. Con el desarrollo de la tecnología de baterías, los VE puros tienen autonomías de conducción cada vez mayores, pero todavía hay diversos grados de preocupación por la autonomía debido al tiempo de carga prolongado. En la actualidad, el desarrollo de vehículos eléctricos híbridos (VEH) o vehículos eléctricos híbridos enchufables (VEHE) y la tecnología de carga rápida es una solución importante al problema de la preocupación por la autonomía de los VE. En un sistema híbrido, una batería no funciona de forma continua, sino que se carga y descarga rápidamente en condiciones de trabajo específicas para proporcionar entrada y salida de alta potencia, lo que presenta requisitos avanzados en el rendimiento de potencia, el rendimiento de ciclo y el rendimiento de seguridad de las LIB.

Para cumplir con los requisitos, un material de cátodo en LIB debe tener un área de contacto grande con un electrolito para lograr la transmisión de interfaz eficiente de iones y electrones, también se requiere una estructura de amortiguación específica en el interior para hacer frente a la expansión y contracción volumétricas de un material durante un proceso de carga y descarga, y una forma de cristal de un material debe tener una disposición radial regular para lograr la ruta de transmisión más corta y óptima de los iones de litio. Un material de cátodo a base de níquel puede cumplir con los requisitos anteriores en una situación dada. Generalmente, primero se prepara un precursor con las características anteriores, después el precursor se mezcla con una sal de litio, y la mezcla resultante se somete a sinterización a alta temperatura para obtener un material de cátodo con las características estructurales anteriores a través de la herencia morfológica.

La técnica relacionada describe un precursor de núcleo-corteza de níquel-cobalto-manganeso y un método de preparación del mismo, y un material de cátodo. El precursor se prepara por etapas mediante un procedimiento por lotes. En una etapa de nucleación, bajo agitación rápida, los núcleos cristalinos con una textura compacta se preparan en una atmósfera inerte, un pH bajo, y una concentración elevada de amoníaco; y en una segunda etapa, bajo agitación lenta, una corteza suelta se prepara en una atmósfera oxidante, un pH elevado, y una concentración baja de amoníaco, para obtener partículas precursoras que son compactas por dentro y sueltas por fuera y tienen partículas primarias estructuradas radialmente. Un material de cátodo obtenido a partir del precursor también hereda las características morfológicas del precursor, que también es compacto por dentro y suelto por fuera. Esta estructura no es propicia para hacer frente a la expansión y contracción volumétricas del material de cátodo durante un proceso de carga y descarga.

SUMARIO DE LA INVENCION

La presente invención pretende solucionar al menos uno de los problemas técnicos existentes en la técnica anterior. En vista de esto, la presente invención proporciona un precursor a base de níquel estructurado radialmente y un método de preparación del mismo.

Según un aspecto de la presente invención, se proporciona un precursor a base de níquel estructurado radialmente, en el que la forma general del precursor es una esfera secundaria formada por la agregación de granos de cristal primario; la esfera secundaria tiene un núcleo con estructura en forma de red suelta y porosa en el interior, y tiene granos de cristal primario en forma de tiras uniformes y regulares en el exterior, y los granos de cristal primario en forma de tiras crecen hacia afuera perpendicularmente a una superficie del núcleo y están dispuestos radialmente y muy próximos; y el precursor tiene una fórmula química $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{M}_{(1-x-y-z)}(\text{OH})_2$, en la que $0,5 \leq x < 1$, $0 \leq y \leq 0,5$, $0 \leq z \leq 0,5$, y M es un elemento dopante.

En algunas implementaciones de la presente invención, el precursor tiene un tamaño de partícula promedio de 3-10 μm .

En algunas implementaciones de la presente invención, el diámetro del núcleo del precursor representa más de 1/2 del diámetro de una partícula precursora completa.

En algunas implementaciones de la presente invención, M es uno o más seleccionados del grupo que consiste en Al, Mg, W, Zr, y Ti.

La presente invención también proporciona un método de preparación del precursor a base de níquel estructurado radialmente, que comprende las siguientes etapas:

(1) añadir una disolución metálica, un licor alcalino, y agua amoniacal a un primer reactor, y calentar y agitar para permitir una reacción para preparar un cristal de siembra; durante la reacción controlar el pH dentro de un intervalo de 9 a 12, y controlar una concentración de amoníaco en el sistema de reacción a 0-5 g/l, y alimentar continuamente la disolución metálica, el licor alcalino, y el agua amoniacal para obtener un cristal de siembra que tiene un tamaño de partícula de un valor diana; y

(2) añadir el cristal de siembra, la disolución metálica, el licor alcalino, y el agua amoniacal a un segundo reactor, y calentar y agitar para permitir una reacción, durante la reacción controlar el pH entre 9 y 12, controlar una concentración de amoníaco en el sistema de reacción a 5-10 g/l, y alimentar continuamente la disolución metálica, el licor alcalino, y el agua amoniacal para obtener un producto que tiene un tamaño de partícula de un valor diana; y recolectar, lavar, deshidratar, y secar el producto para obtener el precursor a base de níquel estructurado radialmente;

en el que la disolución metálica comprende una sal de níquel y una o dos seleccionadas del grupo que consiste en una sal de cobalto y una sal de manganeso.

En algunas implementaciones de la presente invención, los metales totales en la disolución metálica pueden tener una concentración molar de 1,0-2,5 mol/l.

En algunas implementaciones de la presente invención, la disolución metálica comprende una sal metálica dopada, y la sal metálica dopada es una o más seleccionadas del grupo que consiste en sulfato de aluminio, nitrato de aluminio, aluminato de sodio, sulfato de magnesio, nitrato de magnesio, cloruro de magnesio, volframato de sodio, trióxido de volframio, sulfato de zirconio, nitrato de zirconio, cloruro de titanio, ácido titánico, y tetracloruro de titanio.

En algunas implementaciones de la presente invención, en la etapa (1), la sal de níquel es una o más seleccionadas del grupo que consiste en sulfato de níquel, nitrato de níquel, y cloruro de níquel.

En algunas implementaciones de la presente invención, en la etapa (1), la sal de cobalto es una o más seleccionadas del grupo que consiste en sulfato de cobalto, nitrato de cobalto, y cloruro de cobalto.

En algunas implementaciones de la presente invención, en la etapa (1), la sal de manganeso es una o más seleccionadas del grupo que consiste en sulfato de manganeso, cloruro de manganeso, y nitrato de manganeso.

En algunas implementaciones de la presente invención, en la etapa (2), cuando el tamaño de partícula alcanza el valor diana del cristal de siembra, se aumenta el pH para formar un nuevo núcleo de cristal, de modo que el tamaño de las partículas en el reactor siempre se puede mantener alrededor del valor diana del cristal de siembra. Además, se recoge un cristal de siembra cualificado y se seca mediante centrifugación para obtener un cristal de siembra seco, y el cristal de siembra seco puede sellarse y almacenarse. El método para ajustar el pH para formar un nuevo núcleo de cristal puede realizar la producción continua de un cristal de siembra, y garantizar una estructura interna uniforme, un control simple, y un procedimiento estable. Un cristal de siembra seco se puede almacenar y alimentar fácilmente, lo que puede ahorrar la inversión en equipos y simplificar un procedimiento de producción, y es más adecuado para la producción en masa a gran escala.

En algunas implementaciones de la presente invención, en la etapa (2), cuando el tamaño de partícula alcanza el valor diana del precursor, el cristal de siembra se alimenta mientras rebosa para mantener un contenido de sólidos en el reactor relativamente estable, de modo que un tamaño de partícula del precursor en el reactor siempre se puede mantener alrededor del valor diana. El método para alimentar un cristal de siembra seco mientras rebosa hace que el contenido total de sólidos en el reactor no cambie, la distribución del tamaño de partícula en el reactor no cambie, y el entorno de síntesis sea muy estable, lo que puede garantizar que los granos de cristal primario crezcan radialmente y próximos a la superficie del cristal de siembra, y también puede realizar la producción continua y garantizar una estructura interna uniforme, un control simple, y un procedimiento estable.

En algunas implementaciones de la presente invención, en las etapas (1) y/o (2), el calentamiento se lleva a cabo a 50-80°C.

En algunas implementaciones de la presente invención, en la etapa (2), el licor alcalino añadido tiene una fracción másica de 15% a 35%. Además, el licor alcalino es una disolución de hidróxido de sodio.

En algunas implementaciones de la presente invención, en la etapa (2), el agua amoniacal añadida tiene una fracción másica de 10% a 30%.

En algunas implementaciones de la presente invención, el tamaño de partícula diana del cristal de siembra no es menor que $\frac{1}{2}$ del tamaño de partícula diana del precursor.

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

1. El precursor a base de níquel estructurado radialmente de la presente invención tiene una estructura de red suelta interna y una estructura radial externa, y es más adecuado para materiales de cátodo de batería de alta potencia. Es más probable que la estructura suelta interna forme un vacío en el centro durante un procedimiento de preparación de un material de cátodo, lo que ayuda a expandir un área de contacto entre un material activo y un electrolito. La combinación de la estructura hueca y los granos de cristal estructurados radialmente acorta la ruta de transmisión de los iones de Li en el material, y puede aliviar la tensión de deformación causada por la expansión y contracción volumétricas de las partículas en una macroestructura, lo que conduce a mejorar el rendimiento de ciclo de un material de batería.

2. Las partículas precursoras pueden formar una estructura radial regular en un entorno muy estable con una sobresaturación adecuada, y se convertirán en una estructura de red desordenada y suelta en un entorno inestable (la sobresaturación fluctúa hacia arriba y hacia abajo). En la etapa de preparación del cristal de siembra de la presente invención, se lleva a cabo una complejación con bajo contenido de amoníaco, durante la cual el pH fluctúa hacia arriba y hacia abajo, y el entorno de crecimiento inestable conduce a la formación de un núcleo de red; y en la etapa de crecimiento del cristal de siembra, la complejación con alto contenido de amoníaco se lleva a cabo a un pH estable, de modo que los granos de cristal pueden crecer de manera estable y regular, lo que da como resultado una estructura de núcleo-corteza con una red suelta interna y una estructura radial uniforme externa.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

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

- 5 La FIG. 1 es un diagrama estructural esquemático del precursor del Ejemplo 1 de la presente invención;
- la FIG. 2 es una imagen de microscopía electrónica de barrido (SEM) del precursor del Ejemplo 1 de la presente invención;
- 10 la FIG. 3 es una imagen de SEM de una sección transversal del precursor del Ejemplo 1 de la presente invención;
- la FIG. 4 es una imagen de SEM del precursor del Ejemplo 1 Comparativo de la presente invención; y
- 15 la FIG. 5 es una imagen de SEM de una sección transversal del precursor del Ejemplo 1 Comparativo de la presente invención.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE EJEMPLOS ILUSTRADOS

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

Los valores relevantes del tamaño de partícula del cristal de siembra y el tamaño de partícula del precursor mencionados en los ejemplos se refieren todos a un tamaño de partícula promedio.

30 **Ejemplo 1**

En este ejemplo, se preparó un precursor a base de níquel estructurado radialmente, y el procedimiento de preparación específico fue como sigue:

- 35 (1) Preparación de disoluciones de alimentación: se mezclaron sulfato de níquel, sulfato de cobalto, y sulfato de manganeso en una relación molar de metales de Ni:Co:Mn = 0,8:0,1:0,1, y se añadieron con agua pura para preparar una disolución metálica con una concentración de 2,0 mol/l; se preparó una disolución de hidróxido de sodio con una concentración de 30% para obtener un licor alcalino; y se preparó agua amoniacal con una concentración de 20%.
- 40 (2) Preparación de un cristal de siembra: se añadió agua pura a un reactor de cristal de siembra, se inició el calentamiento y la agitación, y cuando la temperatura alcanzó 65°C, la disolución metálica, el licor alcalino, y el agua amoniacal se alimentaron simultáneamente para preparar el cristal de siembra, en el que la temperatura en el reactor se mantuvo sin cambios mediante un sistema de control de temperatura; se ajustó el caudal del licor alcalino para hacer que el pH en
- 45 el reactor fluctúe dentro de un intervalo de 10 a 12, y se ajustó el caudal del agua amoniacal para controlar la concentración de amoníaco en el reactor a alrededor de 1,0 g/l; el tamaño de partícula en el reactor continuó creciendo, y cuando el tamaño de partícula alcanzó 4,0 µm, se aumentó el pH para producir partículas pequeñas para reducir el tamaño de partícula; este procedimiento de ajuste se repitió para estabilizar el tamaño de partícula del cristal de siembra a
- 50 alrededor de 4,0 µm; y una suspensión de cristales de siembra cualificada obtenida se centrifugó en una centrífuga para la deshidratación, y después se selló y almacenó en un barril.

(3) Producción continua: se alimentó una cantidad específica del cristal de siembra a un reactor de crecimiento, se añadió agua, se iniciaron el calentamiento y la agitación, y cuando la temperatura alcanzó 65°C, la disolución metálica, el licor alcalino, y el agua amoniacal se

alimentaron simultáneamente en una atmósfera de nitrógeno protectora para preparar el precursor a base de níquel estructurado radialmente, en el que la temperatura en el reactor permaneció sin cambios mediante un sistema de control de temperatura; se ajustó el caudal del licor alcalino para estabilizar el pH en el reactor a alrededor de 10,8, y se ajustó el caudal del agua amoniacal para controlar la concentración de amoníaco en el reactor a alrededor de 3,0 g/l; el tamaño de partícula en el reactor continuó creciendo, y cuando el tamaño de partícula alcanzó 7,0 μm , se alimentó un cristal de siembra seco mientras rebosaba para reducir el tamaño de partícula y mantener sin cambios el contenido total de sólidos en el reactor; el procedimiento de ajuste del tamaño de partícula se repitió para mantener un tamaño de partícula de precursor a alrededor de 7,0 μm , consiguiendo así una producción continua; y se recolectó, se lavó, se deshidrató, y se secó un producto cualificado para obtener el precursor a base de níquel estructurado radialmente $\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,1}\text{Mn}_{0,1}(\text{OH})_2$ con un tamaño de partícula promedio de 7,0 μm .

Ejemplo 2

En este ejemplo, se preparó un precursor a base de níquel estructurado radialmente, y el procedimiento de preparación específico fue como sigue:

(1) Preparación de disoluciones de alimentación: se mezclaron sulfato de níquel, sulfato de cobalto, sulfato de manganeso, y sulfato de aluminio en una relación molar de metales de $\text{Ni}:\text{Co}:\text{Mn}:\text{Al} = 0,82:0,12:0,05:0,01$, y se añadieron con agua pura para preparar una disolución metálica con una concentración de 1,9 mol/l; se preparó una disolución de hidróxido de sodio con una concentración de 30% para obtener un licor alcalino; y se preparó agua amoniacal con una concentración de 20%.

(2) Preparación de un cristal de siembra: se añadió agua pura a un reactor de cristal de siembra, se inició el calentamiento y la agitación, y cuando la temperatura alcanzó 60°C, la disolución metálica, el licor alcalino, y el agua amoniacal se alimentaron simultáneamente para preparar el cristal de siembra, en el que la temperatura en el reactor se mantuvo sin cambios mediante un sistema de control de temperatura; se ajustó el caudal del licor alcalino para hacer que el pH en el reactor fluctúe dentro de un intervalo de 10 a 12, y se ajustó el caudal del agua amoniacal para controlar la concentración de amoníaco en el reactor a alrededor de 4,0 g/l; el tamaño de partícula en el reactor continuó creciendo, y cuando el tamaño de partícula alcanzó 4,0 μm , se aumentó el pH para producir partículas pequeñas para reducir el tamaño de partícula; este procedimiento de ajuste se repitió para estabilizar el tamaño de partícula del cristal de siembra a alrededor de 4,0 μm ; y una suspensión de cristales de siembra cualificada obtenida se centrifugó en una centrífuga para la deshidratación, y después se selló y almacenó en un barril.

(3) Producción continua: se alimentó una cantidad específica del cristal de siembra a un reactor de crecimiento, se añadió agua, se iniciaron el calentamiento y la agitación, y cuando la temperatura alcanzó 60°C, la disolución metálica, el licor alcalino, y el agua amoniacal se alimentaron simultáneamente en una atmósfera de nitrógeno protectora para preparar el precursor a base de níquel estructurado radialmente, en el que la temperatura en el reactor permaneció sin cambios mediante un sistema de control de temperatura; se ajustó el caudal del licor alcalino para estabilizar el pH en el reactor a alrededor de 10,5, y se ajustó el caudal del agua amoniacal para controlar la concentración de amoníaco en el reactor a alrededor de 7,0 g/l; el tamaño de partícula en el reactor continuó creciendo, y cuando el tamaño de partícula alcanzó 8,0 μm , se alimentó un cristal de siembra seco mientras rebosaba para reducir el tamaño de partícula y mantener sin cambios el contenido total de sólidos en el reactor; el procedimiento de ajuste del tamaño de partícula se repitió para mantener un tamaño de partícula de precursor a alrededor de 8,0 μm , consiguiendo así una producción continua; y se recolectó, se lavó, se deshidrató, y se secó un producto cualificado para obtener el precursor a base de níquel estructurado radialmente $\text{Ni}_{0,82}\text{Co}_{0,12}\text{Mn}_{0,05}\text{Al}_{0,01}(\text{OH})_2$ con un tamaño de partícula promedio de 8,0 μm .

Ejemplo 3

En este ejemplo, se preparó un precursor a base de níquel estructurado radialmente, y el

procedimiento de preparación específico fue como sigue:

(1) Preparación de disoluciones de alimentación: se mezclaron sulfato de níquel, sulfato de cobalto, y sulfato de magnesio en una relación molar de metales de Ni:Co:Mg = 0,9:0,08:0,02, y se añadieron con agua pura para preparar una disolución metálica con una concentración de 2,0 mol/l; se preparó una disolución de hidróxido de sodio con una concentración de 30% para obtener un licor alcalino; y se preparó agua amoniacal con una concentración de 20%.

(2) Preparación de un cristal de siembra: se añadió agua pura a un reactor de cristal de siembra, se inició el calentamiento y la agitación, y cuando la temperatura alcanzó 70°C, la disolución metálica, el licor alcalino, y el agua amoniacal se alimentaron simultáneamente para preparar el cristal de siembra, en el que la temperatura en el reactor se mantuvo sin cambios mediante un sistema de control de temperatura; se ajustó el caudal del licor alcalino para hacer que el pH en el reactor fluctúe dentro de un intervalo de 10 a 12, y se ajustó el caudal del agua amoniacal para controlar la concentración de amoníaco en el reactor a alrededor de 2,0 g/l; el tamaño de partícula en el reactor continuó creciendo, y cuando el tamaño de partícula alcanzó 3,5 µm, se aumentó el pH para producir partículas pequeñas para reducir el tamaño de partícula; este procedimiento de ajuste se repitió para estabilizar el tamaño de partícula del cristal de siembra a alrededor de 3,5 µm; y una suspensión de cristales de siembra cualificada obtenida se centrifugó en una centrífuga para la deshidratación, y después se selló y almacenó en un barril.

(3) Producción continua: se alimentó una cantidad específica del cristal de siembra a un reactor de crecimiento, se añadió agua, se iniciaron el calentamiento y la agitación, y cuando la temperatura alcanzó 70°C, la disolución metálica, el licor alcalino, y el agua amoniacal se alimentaron simultáneamente en una atmósfera de nitrógeno protectora para preparar el precursor a base de níquel estructurado radialmente, en el que la temperatura en el reactor permaneció sin cambios mediante un sistema de control de temperatura; se ajustó el caudal del licor alcalino para estabilizar el pH en el reactor a alrededor de 10,4, y se ajustó el caudal del agua amoniacal para controlar la concentración de amoníaco en el reactor a alrededor de 8,0 g/l; el tamaño de partícula en el reactor continuó creciendo, y cuando el tamaño de partícula alcanzó 7,0 µm, se alimentó un cristal de siembra seco mientras rebosaba para reducir el tamaño de partícula y mantener sin cambios el contenido total de sólidos en el reactor; el procedimiento de ajuste del tamaño de partícula se repitió para mantener un tamaño de partícula de precursor a alrededor de 7,0 µm, consiguiendo así una producción continua; y se recolectó, se lavó, se deshidrató, y se secó un producto cualificado para obtener el precursor a base de níquel estructurado radialmente $\text{Ni}_{0,9}\text{Co}_{0,08}\text{Mg}_{0,02}(\text{OH})_2$ con un tamaño de partícula promedio de 7,0 µm.

Ejemplo 1 Comparativo

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

(1) Preparación de disoluciones de alimentación: se mezclaron sulfato de níquel, sulfato de cobalto, sulfato de manganeso, y sulfato de aluminio en una relación molar de metales de Ni:Co:Mn:Al = 0,82:0,12:0,05:0,01, y se añadieron con agua pura para preparar una disolución metálica con una concentración de 1,9 mol/l; se preparó una disolución de hidróxido de sodio con una concentración de 30% para obtener un licor alcalino; y se preparó agua amoniacal con una concentración de 20%.

(2) Se añadió agua pura a un reactor, se inició el calentamiento y la agitación, y cuando la temperatura alcanzó 65°C, la disolución metálica, el licor alcalino, y el agua amoniacal se alimentaron simultáneamente para preparar el precursor, en el que la temperatura en el reactor se mantuvo sin cambios mediante un sistema de control de temperatura; se ajustó el caudal del licor alcalino para controlar el pH en el reactor a alrededor de 10,8, y se ajustó el caudal del agua amoniacal para controlar la concentración de amoníaco en el reactor a alrededor de 3,0 g/l; el tamaño de partícula en el reactor continuó creciendo, y cuando el tamaño de partícula alcanzó 8,0 µm, se aumentó el pH para producir partículas pequeñas para reducir el tamaño de partícula; este procedimiento de ajuste se repitió para estabilizar el tamaño de partícula del producto a

alrededor de 8,0 μm ; y un producto cualificado se recolectó, se lavó, se deshidrató, y se secó para obtener el precursor 1 de este ejemplo comparativo.

Ejemplo 2 Comparativo

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

(1) Se mezclaron sulfato de níquel, sulfato de cobalto, y sulfato de manganeso en una relación molar de metales de Ni:Co:Mn = 0,8:0,1:0,1, y se añadieron con agua pura para preparar una disolución metálica con una concentración de 2,0 mol/l; se preparó una disolución de hidróxido de sodio con una concentración de 30% para obtener un licor alcalino; y se preparó agua amoniacal con una concentración de 20%.

(2) Se añadió agua a un reactor de crecimiento, se inició el calentamiento y la agitación, y cuando la temperatura alcanzó 60°C, la disolución metálica, el licor alcalino, y el agua amoniacal se alimentaron simultáneamente en una atmósfera de nitrógeno protectora para preparar el precursor, en el que la temperatura en el reactor se mantuvo sin cambios mediante un sistema de control de temperatura; se ajustó el caudal del licor alcalino para estabilizar el pH en el reactor a alrededor de 10,9, y se ajustó el caudal del agua amoniacal para controlar la concentración de amoníaco en el reactor a alrededor de 6,0 g/l; el tamaño de partícula en el reactor continuó creciendo, y cuando el tamaño de partícula alcanzó 8,0 μm , se aumentó el pH para producir partículas pequeñas para reducir el tamaño de partícula; este procedimiento de ajuste se repitió para estabilizar el tamaño de partícula del producto a alrededor de 8,0 μm ; y un producto cualificado se recolectó, se lavó, se deshidrató, y se secó para obtener el precursor 2 de este ejemplo comparativo.

Ejemplo 3 Comparativo

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

(1) Se mezclaron sulfato de níquel, sulfato de cobalto, y sulfato de magnesio en una relación molar de metales de Ni:Co:Mg = 0,9:0,08:0,02, y se añadieron con agua pura para preparar una disolución metálica con una concentración de 2,0 mol/l; se preparó una disolución de hidróxido de sodio con una concentración de 30% para obtener un licor alcalino; y se preparó agua amoniacal con una concentración de 20%.

(2) Se añadió agua a un reactor de crecimiento, se inició el calentamiento y la agitación, y cuando la temperatura alcanzó 70°C, la disolución metálica, el licor alcalino, y el agua amoniacal se alimentaron simultáneamente en una atmósfera de nitrógeno protectora para preparar el precursor, en el que la temperatura en el reactor se mantuvo sin cambios mediante un sistema de control de temperatura; se ajustó el caudal del licor alcalino para estabilizar el pH en el reactor a alrededor de 10,5, y se ajustó el caudal del agua amoniacal para controlar la concentración de amoníaco en el reactor a alrededor de 3,0 g/l; el tamaño de partícula en el reactor continuó creciendo, y cuando el tamaño de partícula alcanzó 7,0 μm , se aumentó el pH para producir partículas pequeñas para reducir el tamaño de partícula; este procedimiento de ajuste se repitió para estabilizar el tamaño de partícula del producto a alrededor de 7,0 μm ; y un producto cualificado se recolectó, se lavó, se deshidrató, y se secó para obtener el precursor 3 de este ejemplo comparativo.

La FIG. 2 y la FIG. 4 son imágenes de SEM de los precursores del Ejemplo 1 y el Ejemplo 1 Comparativo, respectivamente, y se puede observar a partir de las imágenes de SEM que los precursores del Ejemplo 1 y el Ejemplo 1 Comparativo son ambas partículas esféricas. La FIG. 3 y la FIG. 5 son imágenes de SEM de las secciones transversales de los precursores del Ejemplo 1 y el Ejemplo 1 Comparativo, respectivamente, y se puede observar a partir de las secciones transversales que existe una diferencia significativa entre las estructuras de los dos. Las partículas en la FIG. 3 presentan una estructura de núcleo-corteza obvia, en la que se forma un núcleo de red suelta y porosa en el interior, que tiene un diámetro que representa más de $\frac{1}{2}$ del

diámetro de una esfera entera; y en el exterior se forman granos de cristal primario en forma de tiras gruesos, uniformes y regulares, que crecen hacia afuera perpendicularmente a una superficie del núcleo de cristal y están dispuestos radialmente y muy próximos. La FIG. 5 muestra granos de cristal primario filamentosos desordenados sin características radiales obvias.

- 5 Los ejemplos de la presente invención se describen en detalle con referencia a los dibujos que se acompañan, pero la presente invención 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 invención.
- 10 Además, los ejemplos en la presente invención o las características en los ejemplos pueden combinarse entre sí en una situación sin conflictos.

REIVINDICACIONES

1. Un precursor a base de níquel estructurado radialmente, en el que la forma general del precursor es una esfera secundaria formada por la agregación de granos de cristal primario; la esfera secundaria tiene un núcleo de red suelta y porosa en el interior, y tiene granos de cristal primario uniformes y regulares en forma de tiras en el exterior, y los granos de cristal primario en forma de tiras crecen hacia afuera perpendicularmente a una superficie del núcleo y están dispuestos radialmente y próximos; y el precursor tiene una fórmula química de $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{M}_{(1-x-y-z)}(\text{OH})_2$, en la que $0,5 \leq x < 1$, $0 \leq y \leq 0,5$, $0 \leq z \leq 0,5$, y M es un elemento dopante.
2. El precursor a base de níquel estructurado radialmente según la reivindicación 1, en el que el precursor tiene un tamaño de partícula promedio de 3 -10 μm .
3. El precursor a base de níquel radial según la reivindicación 1, en el que el diámetro del núcleo del precursor representa más de $\frac{1}{2}$ del diámetro de una partícula precursora completa.
4. El precursor a base de níquel estructurado radialmente según la reivindicación 1, en el que M es uno o más del grupo que consiste en Al, Mg, W, Zr, y Ti.
5. Un método de preparación del precursor a base de níquel estructurado radialmente según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que comprende las siguientes etapas:
 - (1) añadir una disolución metálica, un licor alcalino, y agua amoniacal a un primer reactor, y calentar y agitar para permitir una reacción para preparar un cristal de siembra; durante la reacción controlar el pH dentro de un intervalo de 9 a 12, y controlar la concentración de amoníaco en el a 0-5 g/l, y alimentar continuamente la disolución metálica, el licor alcalino, y el agua amoniacal hasta que el tamaño de partícula alcanza un valor diana del cristal de siembra; y
 - (2) añadir el cristal de siembra, la disolución metálica, el licor alcalino, y el agua amoniacal a un segundo reactor, y calentar y agitar para permitir una reacción, durante la reacción controlar el pH entre 9 y 12, controlar una concentración de amoníaco en el sistema de reacción a 5-10 g/l, y alimentar continuamente la disolución metálica, el licor alcalino, y el agua amoniacal hasta que el tamaño de partícula alcanza un valor diana del precursor para obtener un producto; y recolectar, lavar, deshidratar, y secar el producto para obtener el precursor a base de níquel estructurado radialmente;
- en el que la disolución metálica comprende una sal de níquel y una o dos seleccionadas del grupo que consiste en una sal de cobalto y una sal de manganeso.
6. El método de preparación según la reivindicación 5, en el que los metales totales en la disolución metálica tienen una concentración molar de 1,0-2,5 mol/l.
7. El método de preparación según la reivindicación 5, en el que la disolución metálica comprende además una sal metálica dopada, y la sal metálica dopada es una o más seleccionadas del grupo que consiste en sulfato de aluminio, nitrato de aluminio, aluminato de sodio, sulfato de magnesio, nitrato de magnesio, cloruro de magnesio, volframato de sodio, trióxido de volframio, sulfato de zirconio, nitrato de zirconio, cloruro de titanio, ácido titánico, y tetracloruro de titanio.
8. El método de preparación según la reivindicación 5, en el que, en la etapa (1), cuando el tamaño de partícula alcanza el valor diana del cristal de siembra, se aumenta el pH para hacer crecer un nuevo núcleo de cristal, de modo que el tamaño de partícula del cristal de siembra en el reactor siempre se puede mantener alrededor del valor diana.
9. El método de preparación según la reivindicación 5, en el que, en la etapa (2), cuando el tamaño de partícula alcanza el valor diana del precursor, el cristal de siembra se alimenta mientras rebosa para mantener un contenido de sólidos en el reactor relativamente estable, de modo que el tamaño de partícula del precursor en el reactor se puede mantener siempre

alrededor del valor diana.

10. El método de preparación según la reivindicación 5, en el que, en las etapas (1) y/o (2), el calentamiento se lleva a cabo a 50-80°C.

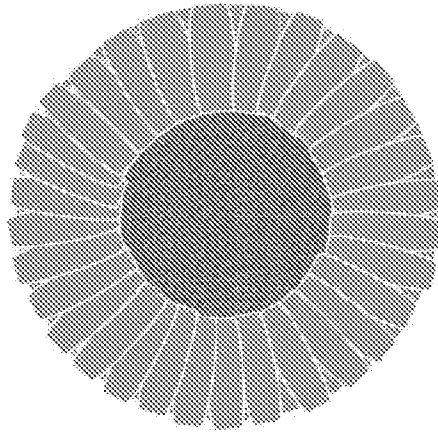


FIG. 1

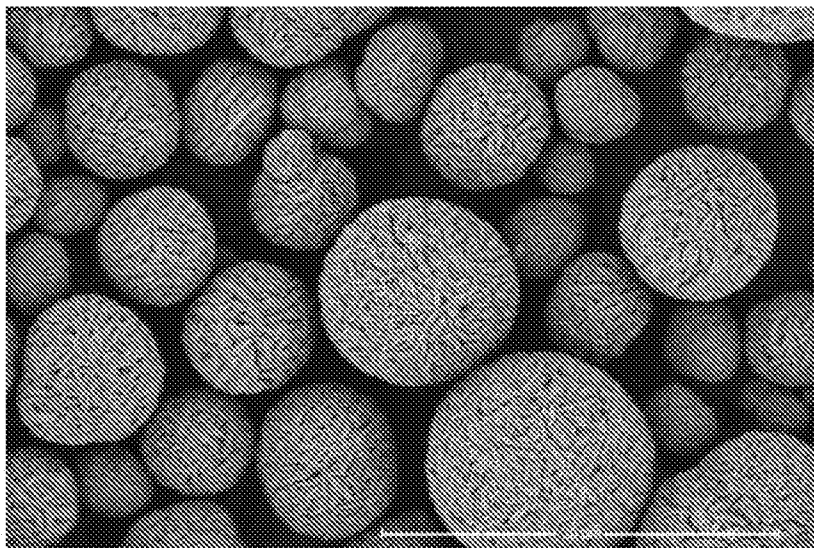


FIG. 2

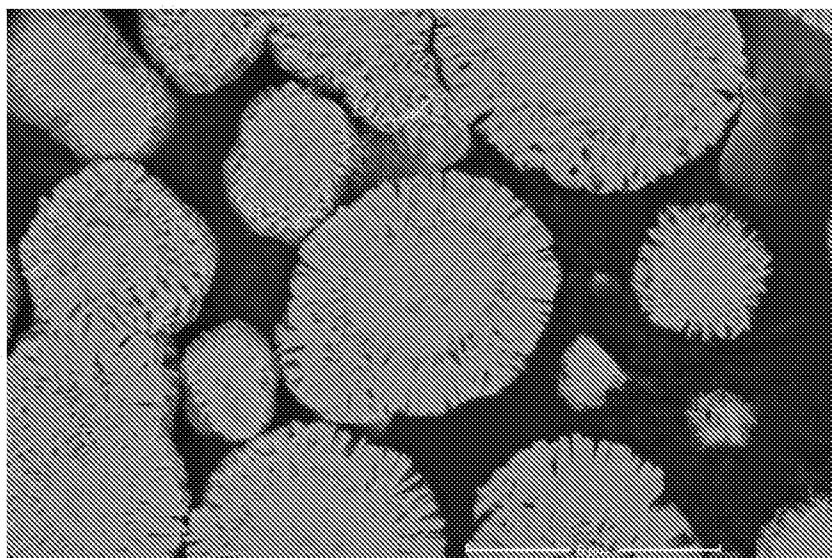


FIG. 3

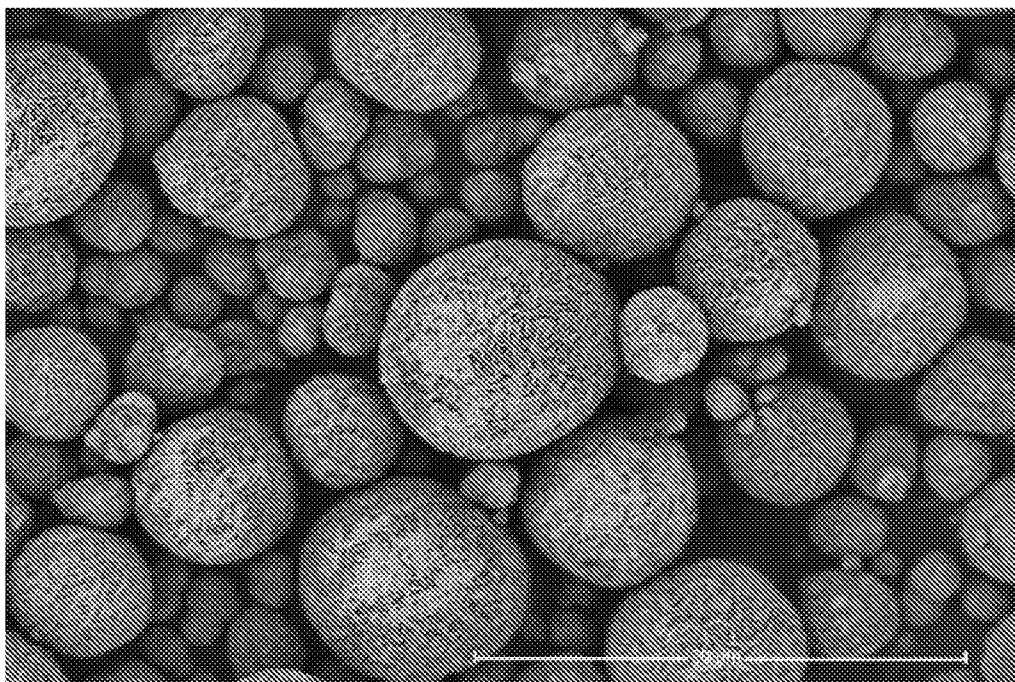


FIG. 4

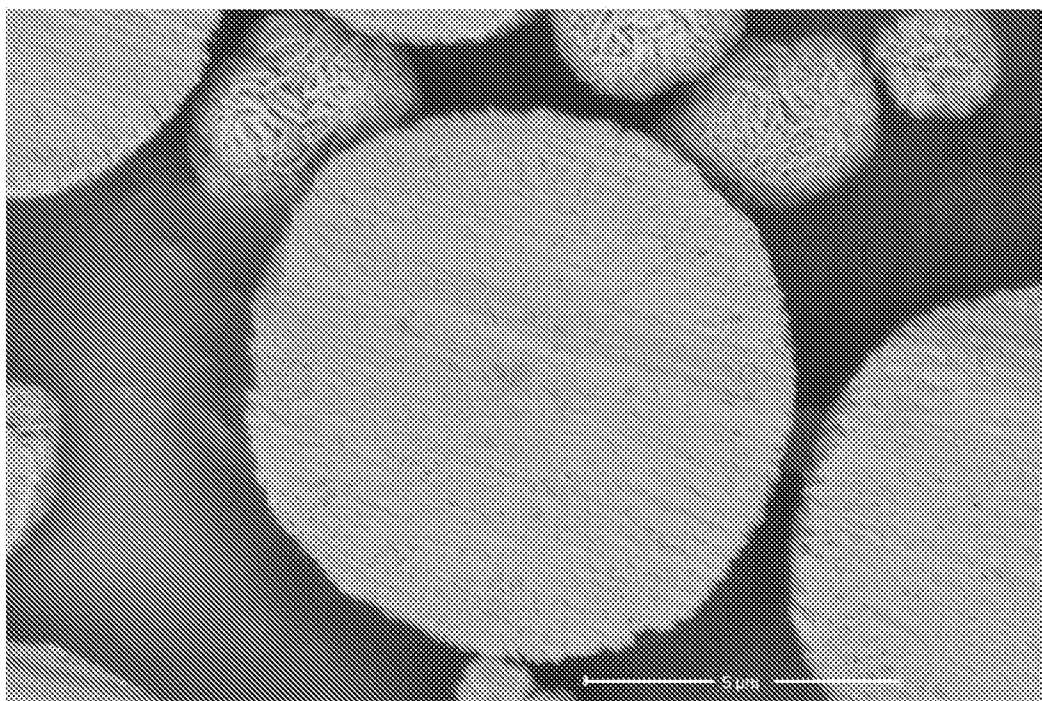


FIG. 5