

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 989 242**

21 Número de solicitud: 202390251

51 Int. Cl.:

C01G 53/00 (2006.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

H01M 4/505 (2010.01)

H01M 4/525 (2010.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A2

22 Fecha de presentación:

30.11.2022

30 Prioridad:

24.01.2022 CN 202210077149

43 Fecha de publicación de la solicitud:

25.11.2024

71 Solicitantes:

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

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

528137 Foshan, Guangdong CN;

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

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

72 Inventor/es:

YU, Haijun;

XIE, Yinghao;

LI, Aixia;

ZHANG, Xuemei y

LI, Changdong

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

54 Título: **Método de preparación de un precursor de material de electrodo positivo que tiene un canal grande, y aplicación del mismo**

57 Resumen:

La presente solicitud proporciona un método de preparación para un precursor de material de electrodo positivo que tiene un canal grande, y una aplicación del mismo. El método comprende: mezclar una solución acuosa de hexanitrocobalto sódico, una solución de sal mixta de níquel y manganeso, una solución de ácido oxálico y amoníaco acuoso para reaccionar; calcinar un material sólido; y sumergir el material calcinado en agua para obtener un precursor de material de electrodo positivo que tenga un canal grande. Según la presente solicitud, el níquel-cobalto-manganeso y el sodio-amonio se co-precipitan y sinterizan, y después se elimina el sodio-amonio; y puesto que el radio de los iones de sodio es mayor que el radio de los iones de litio, se deja un gran canal de iones en una estructura precursora de níquel-cobalto-manganeso, facilitando así la desintercalación de los iones de litio de un material de electrodo positivo sinterizado químicamente, ampliando un canal de difusión de iones de litio, y mejorando notablemente la capacidad de velocidad y el rendimiento de ciclo del material.

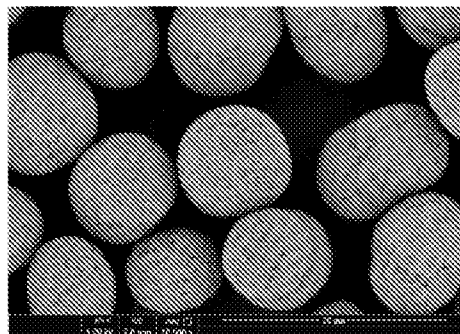


FIGURA 1

ES 2 989 242 A2

DESCRIPCIÓN

Método de preparación de un precursor de material de electrodo positivo que tiene un canal grande, y aplicación del mismo

5

Campo Técnico

La presente divulgación pertenece al campo técnico de los materiales para cátodos de baterías de iones de litio (LIB) y, en particular, se refiere a un método de preparación de un precursor de material para cátodos LIB con un canal de gran tamaño.

10

Antecedentes

Las LIB son ampliamente utilizadas en campos como productos electrónicos portátiles, vehículos eléctricos y sistemas de almacenamiento de energía debido a sus ventajas tales como alta densidad de energía, baja autodescarga, ningún efecto de memoria, larga vida de ciclo y pequeña contaminación ambiental. 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 ternarios para cátodos son los más potenciales y prometedores entre los actuales materiales para cátodos producidos en serie debido a sus características, como su alta densidad energética, su coste relativamente bajo y su excelente rendimiento en ciclos.

15

20

La intercalación y desintercalación continuas de iones de Li en una batería exige que el material del cátodo tenga una gran estabilidad física y química. Estabilidad física: Se requiere que un material catódico y un material anódico muestren estabilidad estructural durante un proceso de conducción eléctrica y un proceso de carga-descarga, es decir, que cada uno de esos materiales tenga un canal iónico para garantizar la migración suave de los iones de Li, y también que tengan la capacidad de evitar el colapso de los agujeros durante la desintercalación de los iones de Li, especialmente cuando una batería genera calor para obtener una temperatura elevada tras una carga y descarga continuas. Estabilidad química: Cuando cambia la temperatura o la humedad de una pila, cada componente del material del electrodo sigue manteniendo una forma preferente sin afectar a la intercalación, la desintercalación y el transporte de los iones de Li. Por lo tanto, es de gran importancia preparar un material para cátodos de baterías de litio con una alta estabilidad física y química.

25

30

35

En la actualidad, existen muchos métodos para mejorar el rendimiento cíclico de las LIB ternarias, por ejemplo, un material de cátodo de LIB ternaria (NCM) se mejora mediante dopaje y recubrimiento para ralentizar el deterioro de una estructura cristalina del material de cátodo durante un proceso cíclico. Aunque dopar y recubrir adecuadamente un material de cátodo puede reducir el contacto entre un material activo de cátodo y un electrolito para evitar la disolución del material de cátodo y puede inhibir la descomposición del electrolito a un potencial eléctrico elevado, no se puede modificar un canal iónico del material de cátodo. Además, la mayoría de los materiales utilizados para el recubrimiento no tienen la capacidad de alojar iones de litio, y un recubrimiento excesivo reducirá la capacidad específica de un material catódico.

En la técnica relacionada se divulga un método de preparación de un material de cátodo LIB en donde se mezclan LiV_3O_8 y $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ para su mejora. Los materiales catódicos LiV_3O_8 y $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ se mezclan en una proporción de masa de 3:7 en un mezclador de cono tridimensional (3D), se presinterizan a 480°C a 500°C durante 2 h, se sinterizan a 650°C a 675°C durante 4 h, se sinterizan a 800°C a 825°C durante 6 h, se mantienen a esa temperatura durante 8 h, se enfrían de forma natural con un horno y se trituran para obtener finalmente un material mezclado (LiV_3O_8 y $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$). Se mezcla un material catódico ternario con LiV_3O_8 para mejorarlo y obtener un material catódico con una alta densidad compactada, que puede mejorar eficazmente el rendimiento de la capacidad según los resultados de las pruebas. Sin embargo, la simple mezcla física destruye una estructura matricial del material ternario del cátodo y no se genera ningún enlace químico entre los componentes mezclados, lo que no favorece la construcción de un canal de iones de litio.

Además, el rendimiento de un material catódico ternario LIB depende en un 60% del rendimiento de un precursor del mismo, y hay pocos estudios sobre la síntesis del precursor para mejorar el rendimiento del material catódico.

Breve Descripción de la Invención

A continuación, se resumen los temas descritos en detalle en la presente divulgación. El presente resumen no pretende limitar el ámbito de protección de las reivindicaciones.

La presente divulgación proporciona un método de preparación de un precursor de material de cátodo con un canal grande y su uso. Un precursor preparado por el método tiene un canal

iónico grande, lo que favorece la mejora del rendimiento de un material catódico sinterizado posteriormente.

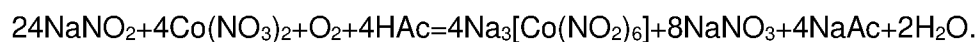
Según un aspecto de la presente divulgación, se proporciona un método de preparación de un precursor de material de cátodo con un canal grande, que incluye los siguientes pasos:

S1: mezclar una solución acuosa de hexanitrocobalto sódico, una solución de sal mixta de níquel-manganeso, una solución de ácido oxálico y agua amoniacal para permitir una reacción a una temperatura controlada, un pH controlado y una concentración de amoníaco controlada; y cuando un tamaño de partícula de un producto de reacción alcance un valor objetivo, someter el material de reacción a una separación sólido-líquido (SLS) para obtener un material sólido;

S2: someter el material sólido a calcinación para obtener un material calcinado; y

S3: remojar el material calcinado en agua y separar una fase sólida para obtener el precursor de material catódico con un canal grande.

En algunas realizaciones de la presente divulgación, en S1, la solución acuosa de hexanitrocobalto de sodio puede prepararse como sigue: disolviendo una sal de cobalto soluble y nitrito de sodio en agua, y añadiendo un oxidante y ácido acético para obtener la solución acuosa de hexanitrocobalto de sodio. Además, la sal de cobalto soluble puede ser al menos una del grupo formado por un nitrato, un cloruro y un sulfato. Una ecuación de reacción para preparar hexanitrocobalto de sodio con la sal de cobalto y el nitrito de sodio es la siguiente (se adoptan como oxidante, por ejemplo, el peróxido de hidrógeno y el oxígeno):



En algunas realizaciones de la presente divulgación, en S1, una proporción molar de iones de cobalto en la sal de cobalto soluble con respecto a los iones de sodio en el nitrito de sodio puede ser de 1:(6-8). Además, una relación molar entre el ácido acético y los iones de cobalto en la sal de cobalto soluble puede ser de (1-1,5):1; y una concentración molar de cobalto en la solución acuosa de hexanitrocobalto de sodio puede ser de 0,01 mol/L a 0,2 mol/L.

En algunas realizaciones de la presente divulgación, en S1, el oxidante puede ser al menos uno del grupo que consiste en peróxido de hidrógeno, oxígeno y aire.

5 En algunas realizaciones de la presente divulgación, en S1, una concentración molar total de iones metálicos en la solución salina mixta de níquel-manganeso puede ser de 0,01 mol/L a 2,0 mol/L.

10 En algunas realizaciones de la presente divulgación, en S1, la solución salina mixta de níquel y manganeso puede prepararse disolviendo sales solubles de níquel y manganeso en agua; y las sales solubles de níquel y manganeso pueden ser al menos una del grupo formado por un nitrato, un cloruro y un sulfato.

15 En algunas realizaciones de la presente divulgación, en S1, el ácido oxálico puede tener una concentración de 0,01 mol/L a 0,5 mol/L; y el agua amoniacal puede tener una concentración de 1,0 mol/L a 6,0 mol/L.

20 En algunas realizaciones de la presente divulgación, en S1, la reacción puede llevarse a cabo a una temperatura de 45°C a 65°C, un pH de 8,1 a 8,3, y una concentración de amoníaco de 2,0 g/L a 5,0 g/L. La proporción molar de elementos metálicos en el precursor se controla controlando los caudales de adición de la solución acuosa de hexanitrocobalto sódico y de la solución salina mixta de níquel y manganeso.

25 En algunas realizaciones de la presente divulgación, en S1, el tamaño de partícula puede alcanzar un D50 de 2,0 µm a 15,0 µm.

En algunas realizaciones de la presente divulgación, en S2, la calcinación puede llevarse a cabo entre 200°C y 250°C. Además, la calcinación puede realizarse durante 1 h a 4 h. La calcinación puede realizarse en una atmósfera de aire u oxígeno.

30 En algunas realizaciones de la presente divulgación, en S3, una relación entre un volumen del agua y una masa del material calcinado puede ser de 5.000 a 8.000 L/t.

En algunas modalidades de la presente divulgación, en S3, el remojo puede realizarse de 1 h a 2 h.

35 La presente divulgación también proporciona el uso del método de preparación descrito

anteriormente en la preparación de una LIB.

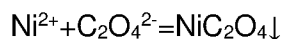
Según una modalidad preferida de la presente divulgación, la presente divulgación tiene al menos los siguientes efectos beneficiosos:

5

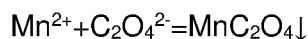
1. En la presente divulgación, para preparar un material de cátodo LIB con un canal grande y mejorar la capacidad de desintercalación de iones de litio del material durante un proceso de carga-descarga, se prepara un precursor ternario con un canal grande en un proceso frontal. El níquel, el cobalto y el manganeso se someten a coprecipitación con sodio y amonio y, a continuación, el sodio y el amonio se eliminan mediante sinterización. Dado que los iones de sodio tienen un radio mayor que los de litio, al eliminar el sodio y el amonio queda un gran canal iónico en un esqueleto precursor de níquel-cobalto-manganeso, que facilita la desintercalación de los iones de litio en un material catódico sinterizado químicamente. Las ecuaciones de reacción para la coprecipitación de níquel, cobalto y manganeso con sodio y amonio son las siguientes:

10

15



20



Mediante la coprecipitación, se forma una aleación eutéctica, la aleación eutéctica se sinteriza aún más de forma que un grupo amonio, un grupo nitro y un grupo oxalato de la misma se descomponen en gases para obtener un material calcinado de óxidos de níquel, cobalto, manganeso y sodio, y el material calcinado se remoja en agua pura para eliminar el sodio, se seca, se tamiza y se desmagnetiza para obtener el precursor de material de cátodo LIB con un canal grande.

25

30

2. Se reduce el nivel de desorden Li/Ni ampliando un canal de difusión de iones de litio para obtener una estructura cristalina estable, lo que inhibe eficazmente la aparición de una transición de fase perjudicial y mejora significativamente el rendimiento de la tasa y el rendimiento del ciclo de un material catódico.

35

Otros aspectos pueden comprenderse tras la lectura y comprensión de los dibujos y la descripción detallada.

Breve descripción de los dibujos

Los dibujos pretenden proporcionar una mayor comprensión de la solución técnica aquí
5 expuesta y forman parte de la Especificación, junto con las realizaciones de la presente divulgación, para explicar la solución técnica aquí expuesta y no constituyen una limitación de la solución técnica de la presente divulgación. La presente divulgación se describe más adelante con referencia a los dibujos y ejemplos que la acompañan, en donde

10 La FIGURA 1 es una imagen de microscopía electrónica de barrido (SEM) del precursor de material de cátodo LIB con un canal grande preparado en el Ejemplo 1 de la presente divulgación.

Descripción detallada

15 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 simplemente algunos en lugar de todos los ejemplos de la presente
20 divulgación. Todos los demás ejemplos obtenidos por personas expertas en la técnica basados en los ejemplos de la presente divulgación sin esfuerzos creativos deberían estar comprendidos en el ámbito de protección de la presente divulgación.

Ejemplo 1

25 En este ejemplo, se preparó un precursor de material de cátodo LIB con un canal grande mediante el siguiente proceso específico:

paso 1: el nitrato de cobalto y el nitrito de sodio se mezclaron en una proporción molar de 1:6
30 y se disolvieron en agua pura, y después se añadieron peróxido de hidrógeno y ácido acético (una masa molar del ácido acético era igual a una masa molar de iones de cobalto) para preparar una solución acuosa de hexanitrocobalto de sodio con una concentración molar de cobalto de 0,01 mol/L;

35 paso 2: se adoptaron como materias primas nitrato de níquel y nitrato de manganeso en una proporción molar de 8:1 para preparar una solución salina mixta de níquel y manganeso en la

que la concentración molar total de iones metálicos era de 0,09 mol/L;

paso 3: se preparó una solución de ácido oxálico con una concentración de 0,01 mol/L como agente precipitante, y agua amoniacal con una concentración de 1,0 mol/L como agente
5 complejante;

paso 4: se añadió agua pura a un reactor hasta sumergir una paleta agitadora situada en el fondo del reactor y se inició la agitación;

10 paso 5: la solución acuosa de hexanitrocobalto de sodio preparada en el paso 1, la solución salina mixta de níquel-manganeso preparada en el paso 2, y la solución de ácido oxálico y agua amoniacal preparadas en el paso 3 se introdujeron simultáneamente en el reactor para permitir una reacción, donde la reacción en el reactor se llevó a cabo a una temperatura de 45°C, un pH de 8,1 a 8,3, y una concentración de amoníaco de 2,0 g/L; una relación de caudal
15 de la solución acuosa de hexanitrocobalto sódico a la solución salina mixta de níquel y manganeso se controló a 1:1; y una relación molar de ácido oxálico en la solución de ácido oxálico a iones metálicos totales de níquel y manganeso fue de 1:1;

paso 6: cuando se detectó que el tamaño de partícula D50 de un material en el reactor
20 alcanzaba los 10,5 µm, se detuvo la alimentación;

paso 7: el material del reactor se sometió a SLS para obtener un material sólido;

paso 8: el material sólido se calcinó en una atmósfera de oxígeno a 200°C durante 2 h para
25 obtener un material calcinado;

paso 9: el material calcinado se empapó en agua pura durante 1 h según una relación agua pura-material calcinado de 8,000 L/t, una mezcla resultante se sometió a SLS para obtener un material húmedo, y el material húmedo se lavó con agua pura; y
30

paso 10: el material húmedo se secó, se tamizó y se desmagnetizó para obtener el precursor de material de cátodo LIB con un canal grande.

El precursor tiene una fórmula química de $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}$. La FIGURA 1 es una imagen SEM
35 del precursor de material de cátodo LIB con un gran canal preparado en este ejemplo, y puede verse en la figura que el precursor tiene una morfología de partícula esférica o esferoidal, que

puede utilizarse como materia prima para la posterior sinterización para preparar un material de cátodo ternario.

Ejemplo 2

5

En este ejemplo, se preparó un precursor de material de cátodo LIB con un canal grande mediante el siguiente proceso específico:

10 paso 1: el sulfato de cobalto y el nitrito de sodio se mezclaron en una proporción molar de 1:7 y se disolvieron en agua pura, y después se añadieron peróxido de hidrógeno y ácido acético (una masa molar del ácido acético era igual a una masa molar de iones de cobalto) para preparar una solución acuosa de hexanitrocobalto de sodio con una concentración molar de cobalto de 0,1 mol/L;

15 paso 2: se adoptaron como materias primas sulfato de níquel y sulfato de manganeso en una proporción molar de 5:3 para preparar una solución salina mixta de níquel y manganeso en la que la concentración molar total de iones metálicos era de 0,4 mol/L;

20 paso 3: se preparó una solución de ácido oxálico con una concentración de 0,1 mol/L como agente precipitante, y agua amoniacal con una concentración de 3,0 mol/L como agente complejante;

25 paso 4: se añadió agua pura a un reactor hasta sumergir una paleta agitadora situada en el fondo del reactor y se inició la agitación;

30 paso 5: la solución acuosa de hexanitrocobalto de sodio preparada en el paso 1, la solución salina mixta de níquel-manganeso preparada en el paso 2, y la solución de ácido oxálico y agua amoniacal preparadas en el paso 3 se introdujeron simultáneamente en el reactor para permitir una reacción, donde la reacción en el reactor se llevó a cabo a una temperatura de 55°C, un pH de 8.1 a 8.3, y una concentración de amoníaco de 3,0 g/L; una relación de caudal de la solución acuosa de hexanitrocobalto sódico a la solución de sal mixta de níquel y manganeso se controló a 1:1; y una relación de ácido oxálico en la solución de ácido oxálico a los iones metálicos totales de níquel y manganeso fue de 1:1;

35 paso 6: cuando se detectó que la D50 de un material en el reactor alcanzaba los 5,0 µm, se detuvo la alimentación;

paso 7: el material del reactor se sometió a SLS para obtener un material sólido;

5 paso 8: el material sólido se calcinó en una atmósfera de oxígeno a 250°C durante 3 h para obtener un material calcinado;

paso 9: el material calcinado se empapó en agua pura durante 2 h según una relación agua pura-material calcinado de 6,000 L/t, una mezcla resultante se sometió a SLS para obtener un material húmedo, y el material húmedo se lavó con agua pura; y
10

paso 10: el material húmedo se secó, se tamizó y se desmagnetizó para obtener el precursor de material de cátodo LIB con un canal grande.

El precursor tiene una fórmula química de $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}$, que presenta una morfología de
15 partículas esféricas o esferoidales y puede utilizarse como materia prima para su posterior sinterización con el fin de preparar un material catódico ternario.

Ejemplo 3

20 En este ejemplo, se preparó un precursor de material de cátodo LIB con un canal grande mediante el siguiente proceso específico:

paso 1: el cloruro de cobalto y el nitrito de sodio se mezclaron en una proporción molar de 1:8 y se disolvieron en agua pura, y después se añadieron peróxido de hidrógeno y ácido acético
25 (una masa molar del ácido acético era igual a una masa molar de iones de cobalto) para preparar una solución acuosa de hexanitrocobalto de sodio con una concentración molar de cobalto de 0,2 mol/L;

paso 2: se adoptaron como materias primas cloruro de níquel y cloruro de manganeso en una
30 proporción molar de 6:2 para preparar una solución salina mixta de níquel y manganeso en la que la concentración molar total de iones metálicos era de 0,8 mol/L;

paso 3: se preparó una solución de ácido oxálico con una concentración de 0,5 mol/L como agente precipitante, y agua amoniacal con una concentración de 6,0 mol/L como agente
35 complejante;

paso 4: se añadió agua pura a un reactor hasta sumergir una paleta agitadora situada en el fondo del reactor y se inició la agitación;

5 paso 5: la solución acuosa de hexanitrocobalto de sodio preparada en el paso 1, la solución salina mixta de níquel-manganeso preparada en el paso 2, y la solución de ácido oxálico y agua amoniacal preparadas en el paso 3 se introdujeron simultáneamente en el reactor para permitir una reacción, donde la reacción en el reactor se llevó a cabo a una temperatura de 65°C, un pH de 8.1 a 8,3, y una concentración de amoníaco de 5,0 g/L; una relación de caudal de la solución acuosa de hexanitrocobalto sódico a la solución de sal mixta de níquel y 10 manganeso se controló a 1:1; y una relación de ácido oxálico en la solución de ácido oxálico a los iones metálicos totales de níquel y manganeso fue de 1:1;

paso 6: cuando se detectó que la D50 de un material en el reactor alcanzaba los 15,0 µm, se detuvo la alimentación;

15 paso 7: el material del reactor se sometió a SLS para obtener un material sólido;

paso 8: el material sólido se calcinó en una atmósfera de oxígeno a 200°C durante 4 h para obtener un material calcinado;

20 paso 9: el material calcinado se empapó en agua pura durante 2 h según una relación agua pura-material calcinado de 5,000 L/t, una mezcla resultante se sometió a SLS para obtener un material húmedo, y el material húmedo se lavó con agua pura; y

25 paso 10: el material húmedo se secó, se tamizó y se desmagnetizó para obtener el precursor de material de cátodo LIB con un canal grande.

El precursor tiene una fórmula química de $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}$, que presenta una morfología de partículas esféricas o esferoidales y puede utilizarse como materia prima para su posterior 30 sinterización con el fin de preparar un material catódico ternario.

Ejemplo comparativo 1

En este ejemplo comparativo, se preparó un precursor $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}$ mediante el siguiente 35 proceso específico, que difería del proceso del ejemplo 1 en que no se preparó la solución acuosa de hexanitrocobalto sódico:

paso 1: se adoptaron como materias primas nitrato de níquel, nitrato de manganeso y nitrato de cobalto en una proporción molar de 8:1:1 para preparar una solución salina mixta de níquel, cobalto y manganeso en la que la concentración molar total de iones metálicos era de 0,1 mol/L;

paso 2: se preparó una solución de ácido oxálico con una concentración de 0,01 mol/L como agente precipitante, y agua amoniacal con una concentración de 1,0 mol/L como agente complejante;

paso 3: se añadió agua pura a un reactor hasta sumergir una paleta agitadora situada en el fondo del reactor y se inició la agitación;

paso 4: la solución salina mixta de níquel-cobalto-manganeso preparada en el paso 1 y la solución de ácido oxálico y agua amoniacal preparadas en el paso 2 se introdujeron simultáneamente en el reactor para permitir una reacción, en la que la reacción en el reactor se llevó a cabo a una temperatura de 45°C, un pH de 8,1 a 8,3 y una concentración de amoníaco de 2,0 g/L; y una proporción de ácido oxálico en la solución de ácido oxálico respecto al total de iones metálicos de níquel y manganeso fue de 1:1;

paso 5: cuando se detectó que el tamaño de partícula D50 de un material en el reactor alcanzaba los 10,5 µm, se detuvo la alimentación;

paso 6: el material del reactor se sometió a SLS para obtener un material sólido;

paso 7: El material sólido fue calcinado en una atmósfera de oxígeno a 200°C durante 2 h para obtener el material calcinado; y

paso 8: el material calcinado se tamizó y desmagnetizó para obtener el precursor $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}$.

Ejemplo comparativo 2

En este ejemplo comparativo, se preparó un precursor $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}$ mediante el siguiente proceso específico, que difería del proceso del ejemplo 2 en que no se preparó la solución acuosa de hexanitrocobalto sódico:

paso 1: se adoptaron como materias primas sulfato de níquel, sulfato de manganeso y sulfato de cobalto en una proporción molar de 5:2:3 para preparar una solución salina mixta de níquel, cobalto y manganeso en la que la concentración molar total de iones metálicos era de 0,5 mol/L;

paso 2: se preparó una solución de ácido oxálico con una concentración de 0,1 mol/L como agente precipitante, y agua amoniacal con una concentración de 3,0 mol/L como agente complejante;

paso 3: se añadió agua pura a un reactor hasta sumergir una paleta agitadora situada en el fondo del reactor y se inició la agitación;

paso 4: la solución de sal mixta de níquel-cobalto-manganeso preparada en el paso 1 y la solución de ácido oxálico y agua amoniacal preparadas en el paso 2 se introdujeron simultáneamente en el reactor para permitir una reacción, donde la reacción en el reactor se llevó a cabo a una temperatura de 55°C, un pH de 8,1 a 8,3 y una concentración de amoníaco de 3,0 g/L;

paso 5: cuando se detectó que el tamaño de partícula D50 de un material en el reactor alcanzaba los 5,0 µm, se detuvo la alimentación;

paso 6: el material del reactor se sometió a SLS para obtener un material sólido;

paso 7: El material sólido fue calcinado en una atmósfera de oxígeno a 250°C durante 3 h para obtener el material calcinado; y

paso 8: el material calcinado se tamizó y desmagnetizó para obtener el precursor $\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,3}\text{O}$.

Ejemplo comparativo 3

En este ejemplo comparativo, se preparó un precursor $\text{Ni}_{0,6}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,2}\text{O}$ mediante el siguiente proceso específico, que difería del proceso del ejemplo 3 en que no se preparó la solución acuosa de hexanitrocobalto sódico:

paso 1: se adoptaron como materias primas cloruro de níquel, cloruro de manganeso y cloruro de cobalto en una proporción molar de 6:2:2 para preparar una solución salina mixta de níquel-cobalto-manganeso en la que la concentración molar total de iones metálicos era de 1,0 mol/L;

5 paso 2: se preparó una solución de ácido oxálico con una concentración de 0,5 mol/L como agente precipitante, y agua amoniacal con una concentración de 6,0 mol/L como agente complejante;

10 paso 3: se añadió agua pura a un reactor hasta sumergir una paleta agitadora situada en el fondo del reactor y se inició la agitación;

15 paso 4: la solución de sal mixta de níquel-cobalto-manganeso preparada en el paso 1 y la solución de hidróxido de sodio y agua amoniacal preparadas en el paso 2 se introdujeron simultáneamente en el reactor para permitir una reacción, donde la reacción en el reactor se llevó a cabo a una temperatura de 65°C, un pH de 8,1 a 8,3 y una concentración de amoníaco de 5,0 g/L;

20 paso 5: cuando se detectó que la D50 de un material en el reactor alcanzaba los 15,0 µm, se detuvo la alimentación;

paso 6: el material del reactor se sometió a SLS para obtener un material sólido;

25 paso 7: El material sólido fue calcinado en una atmósfera de oxígeno a 200°C durante 4 h para obtener el material calcinado; y

paso 8: el material calcinado se tamizó y desmagnetizó para obtener el precursor $\text{Ni}_{0,6}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,2}\text{O}$.

Ejemplo de prueba

30 Los materiales precursores obtenidos en los Ejemplos 1 a 3 y en los Ejemplos comparativos 1 a 3 se sinterizaron cada uno con una fuente de litio para preparar un material catódico ternario. El material del cátodo se sometió a una prueba de rendimiento electroquímico, y los resultados de la prueba se muestran en la Tabla 1.

35

Tabla 1 Comparación del rendimiento electroquímico de los precursores

Material	Capacidad de descarga específica inicial a 0,1 C (mAh/g)	Retención de la capacidad de ciclado a temperatura ambiente (1 C/1 C, 100 ciclos)	Rendimiento de la tasa (3 C/0,1 C)
Ejemplo 1	206,8	97,5%	93,9%
Ejemplo comparativo 1	206	91,2%	90,5%
Ejemplo 2	174	98,5%	94,3%
Ejemplo comparativo 2	173,2	92,5%	90,5%
Ejemplo 3	182,8	98,1%	94,5%
Ejemplo comparativo 3	182	92,6%	91,3%

De la tabla 1 se desprende que, en comparación con los precursores de los ejemplos comparativos, los precursores de los ejemplos dan lugar a un mejor rendimiento de ciclado y de tasa. En la preparación de cada uno de los precursores de los ejemplos, primero se lleva a cabo una coprecipitación con sodio y amonio; después se realiza una sinterización, de tal forma que un grupo amonio, un grupo nitro y un grupo oxalato de los mismos se descomponen en gases para obtener un material calcinado de óxidos de níquel, cobalto, manganeso y sodio; y el material calcinado se sumerge en agua pura para eliminar el sodio, de manera que queda un canal iónico grande y se ensancha un canal de difusión de iones de litio en un esqueleto precursor de níquel-cobalto-manganeso porque los iones de sodio tienen un radio mayor que los iones de litio, lo que facilita la desintercalación de iones de litio en un material catódico sinterizado químicamente, da lugar a una estructura cristalina estable y mejora significativamente el rendimiento de la tasa y el rendimiento del ciclo del material.

La presente divulgación se describe en detalle con referencia a los dibujos y ejemplos adjuntos, 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. Método de preparación de un precursor de material catódico con un canal iónico, que comprende las siguientes etapas:

5

S1: mezclar una solución acuosa de hexanitrocobalto sódico, una solución de sal mixta de níquel-manganeso, una solución de ácido oxálico y agua amoniacal para permitir una reacción a una temperatura controlada, un pH controlado y una concentración de amoníaco controlada; y cuando un tamaño de partícula de un producto de reacción alcance un valor objetivo, someter el material de reacción a una separación sólido-líquido (SLS) para obtener un material sólido;

10

S2: someter el material sólido a calcinación para obtener un material calcinado; y

15

S3: remojar el material calcinado en agua y separar una fase sólida para obtener el precursor de material catódico con un canal iónico.

2. El método de preparación de acuerdo con la reivindicación 1, en donde en S1, la solución acuosa de hexanitrocobalto de sodio se prepara como sigue: disolviendo una sal de cobalto soluble y nitrito de sodio en agua, y añadiendo un oxidante y ácido acético para obtener la solución acuosa de hexanitrocobalto de sodio.

20

3. El método de preparación de acuerdo con la reivindicación 2, en donde en S1, una relación molar de iones de cobalto en la sal de cobalto soluble con respecto a los iones de sodio en el nitrito de sodio es de 1:(6-8).

25

4. El método de preparación de acuerdo con la reivindicación 2, en donde en S1, el oxidante es al menos uno del grupo que consiste en peróxido de hidrógeno, oxígeno y aire.

30

5. El método de preparación de acuerdo con la reivindicación 2, en donde en S1, la relación molar entre el ácido acético y los iones de cobalto en la sal de cobalto soluble es de (1-1,5):1.

6. El método de preparación de acuerdo con la reivindicación 2, en donde en S1, una concentración molar de cobalto en la solución acuosa de hexanitrocobalto de sodio es de 0,01 mol/L a 0,2 mol/L.

35

7. El método de preparación de acuerdo con la reivindicación 1, en donde en S1, una concentración molar total de iones metálicos en la solución salina mixta de níquel-manganeso es de 0,01 mol/L a 2,0 mol/L.
- 5 8. El método de preparación de acuerdo con la reivindicación 1, en donde en S1, el ácido oxálico tiene una concentración de 0,01 mol/L a 0,5 mol/L; y el agua amoniacal tiene una concentración de 1,0 mol/L a 6,0 mol/L.
9. El método de preparación de acuerdo con la reivindicación 1, en donde en S1, la reacción
10 se lleva a cabo a una temperatura de 45°C a 65°C, un pH de 8.1 a 8.3, y una concentración de amoníaco de 2.0 g/L a 5.0 g/L.
10. El método de preparación de acuerdo con la reivindicación 1, en donde en S1, el tamaño de las partículas alcanza un D50 de 2,0 µm a 15,0 µm.
- 15 11. El método de preparación de acuerdo con la reivindicación 1, en donde en S2, la calcinación se lleva a cabo entre 200°C y 250°C.
12. El método de preparación de acuerdo con la reivindicación 1, en donde en S3, una relación
20 entre un volumen de agua y una masa del material calcinado es de 5,000 a 8,000 L/t.
13. Uso del método de preparación de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 en la preparación de una batería de iones de litio (LIB).

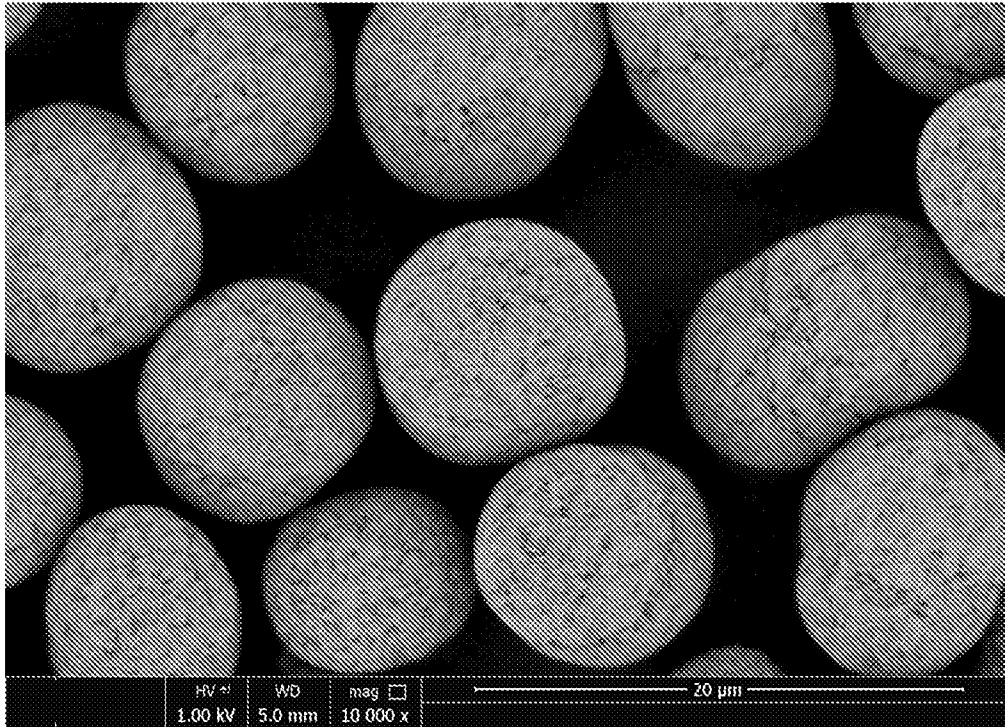


FIGURA 1