

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 994 702**

21 Número de solicitud: 202390209

51 Int. Cl.:

C01G 53/00 (2015.01)
C01B 33/18 (2006.01)
H01M 4/36 (2006.01)
H01M 4/525 (2010.01)
H01M 4/505 (2010.01)
H01M 10/0525 (2010.01)
H01M 4/13 (2010.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A2

22 Fecha de presentación:

08.02.2023

30 Prioridad:

24.04.2022 CN 202210445604

43 Fecha de publicación de la solicitud:

30.01.2025

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 ternario con alta densidad de grifo y método para preparar el mismo**

57 Resumen:

Aquí se divulga un precursor ternario con una alta densidad de grifo y un método para prepararlo. El método comprende los siguientes pasos: (1) añadir una emulsión de dióxido de silicio en una solución de sustrato alcalino para dar una solución mezclada; (2) añadir una solución de sal mezclada de níquel-cobalto-manganeso, un precipitante, un agente complejante y un surfactante; (3) conducir la separación sólido-líquido para dar un material sólido, y secar y triturar para dar un material triturado; (4) mezclar el material triturado con la solución de sustrato alcalino y el surfactante; (5) repetir el paso (2); y (6) conducir la separación sólido-líquido para dar un material sólido, y lavar y secar el material sólido para dar al precursor ternario una alta densidad de grifo. La partícula precursora preparada de acuerdo con el método tiene una densidad de grifo más alta, y puede proporcionar un excelente rendimiento de ciclo para el material positivo del electrodo.

ES 2 994 702 A2

DESCRIPCIÓN

Precursor ternario con alta densidad de grifo y método para preparar el mismo

5 Campo de la invención

La presente divulgación pertenece al campo técnico de los materiales de cátodo de baterías de litio, y se refiere particularmente a un precursor ternario de alta densidad de grifo y un método de preparación de los mismos

10

Antecedentes de la invención

Desde la comercialización de baterías de iones de litio (LIB), el campo de aplicación de LIB se ha expandido gradualmente desde el campo inicial de la electrónica 3C al campo de potencia, y en consecuencia, hay requisitos cada vez más altos para la seguridad, densidad de energía y vida útil de LIB. En un proceso de fabricación de una batería, un material de cátodo, como una de las partes más importantes de la batería, determina el rendimiento y el campo de aplicación de la batería en cierta medida.

15

20 Los materiales de cátodo ternario se han convertido gradualmente en productos convencionales en el mercado debido a su alta densidad de energía. Industrialmente, el método de co-precipitación se utiliza comúnmente para preparar primero un precursor de hidróxido de níquel-cobalto-manganeso, y luego el precursor de hidróxido de níquel-cobalto-manganeso y una fuente de litio se mezclan y sinterizan para preparar un material catódico.

25 Un precursor ternario es una materia prima principal para preparar un material catódico ternario, y por lo tanto la estructura y el rendimiento del precursor ternario determinan directamente la estructura y el rendimiento del material catódico ternario. Es bien sabido que un material catódico puede heredar las características morfológicas y estructurales de un precursor del mismo, las diversas propiedades de un material catódico dependen en gran medida de las propiedades físicas y químicas de un precursor del mismo, y un contenido técnico de preparación de precursores representa el 60 % o más de un contenido técnico de todo el material ternario. Por lo tanto, la estructura y el proceso de preparación de un precursor tienen una influencia crucial en el rendimiento de un material catódico.

30

35 En la actualidad, el método de co-precipitación es un método de preparación convencional de un material precursor, que puede controlar con precisión un contenido de cada componente y

lograr la mezcla a nivel atómico de los componentes. En el método, los parámetros del proceso de síntesis, como la concentración de la solución, el pH, el tiempo de reacción, la temperatura de reacción y la velocidad de agitación, se pueden ajustar para preparar materiales con diferentes tamaños de partículas, morfologías, densidades y grados de cristalinidad.

El método de co-precipitación es actualmente el más utilizado, y su industrialización es relativamente madura. Sin embargo, cuando se utiliza el método de co-precipitación existente para preparar un material precursor, debido a la rápida formación y aglomeración de partículas primarias y la alta tasa de precipitación durante la co-precipitación, las partículas primarias generalmente tienen un tamaño de partícula pequeño y un bajo grado de cristalinidad y no son lo suficientemente compactas, de tal manera que un precursor tiene una baja densidad total y una baja densidad de grifo, lo que afectará el rendimiento de ciclo de un material catódico preparado posteriormente por sinterización.

Breve descripción de la invención

La presente divulgación tiene por objeto resolver al menos uno de los problemas técnicos existentes en la técnica anterior. En vista de esto, la presente divulgación proporciona un precursor ternario de alta densidad de grifo y un método de preparación del mismo. El método de preparación puede conducir a partículas precursoras gruesas y compactas, y las partículas precursoras tienen una alta densidad de grifo, lo que puede mejorar el rendimiento de ciclo de un material catódico preparado posteriormente mediante la sinterización de las partículas.

El objetivo técnico de la presente divulgación se logra mediante las siguientes soluciones técnicas.

Se proporciona un método de preparación de un precursor ternario de alta densidad de grifo, que incluye los siguientes pasos:

(1) añadir una emulsión de sílice a una solución de base alcalina en agitación para obtener un líquido mezclado;

(2) añadir una solución de sal mezclada de níquel-cobalto-manganeso, un agente precipitante, un agente complejante y un surfactante al líquido mezclado en el paso (1) para permitir una reacción hasta que D50 de un material en el líquido mezclado alcance 1,0 μm a 3,0 μm ;

(3) separar el material en el paso (2) por separación sólido-líquido (SLS) para obtener un sólido, y secar y triturar el sólido para obtener un material triturado;

5 (4) mezclar el material triturado obtenido en el paso (3) con la solución de base alcalina y el surfactante para obtener una mezcla;

(5) añadir la solución de sal mezclada de níquel-cobalto-manganeso, el agente precipitante, el agente complejante y el surfactante a la mezcla en el paso (4) para permitir la reacción hasta que D50 de un material en la mezcla alcanza 5,0 μm a 15,0 μm ; y

10

(6) separar el material en el paso (5) por SLS para obtener un sólido, y lavar y secar el sólido para obtener el precursor ternario de alta densidad de grifo.

15 Preferiblemente, la solución de base alcalina puede ser una solución mezclada de hidróxido de sodio e hidróxido de amonio; y la solución de base alcalina puede tener un pH de 10,0 a 11,0 y una concentración de amoníaco de 2,0 g/L a 10,0 g/L.

Preferiblemente, en el paso (1), el líquido mezclado puede tener una concentración de masa de sílice del 1 % al 3 % y un tamaño de partícula de sílice de 1 nm a 100 nm.

20

Preferiblemente, una concentración total de iones de níquel, cobalto y manganeso en la solución de sal mezclada de níquel-cobalto-manganeso puede ser de 1,0 mol/L a 2,5 mol/l.

25 Preferiblemente, el agente precipitante puede ser una solución de hidróxido de sodio con una concentración de 4,0 mol/L a 8,0 mol/L.

Preferiblemente, el agente complejante puede ser hidróxido de amonio con una concentración de 6,0 mol/L a 12,0 mol/L.

30 Preferiblemente, el surfactante puede ser al menos uno seleccionado del grupo que consiste en una solución acuosa de sulfonato de alquilbenceno (ABS), una solución acuosa de sulfonato de alquilnaftaleno (ANS) y una solución acuosa de alcanosulfonato; y el surfactante puede tener una concentración de 0,1 mol/L a 2 mol/L.

35 Preferiblemente, en el paso (1), la emulsión de sílice puede ser sometida a dispersión ultrasónica durante 20 min a 30 min antes de añadirse a la solución de base alcalina.

Preferiblemente, el material triturado obtenido en el paso (3) puede tener un tamaño de partícula D50 de 100 nm a 500 nm.

5 Preferiblemente, en los pasos (2) y (5), la solución de sal mezclada de níquel-cobalto-manganeso, el agente precipitante, el agente complejante, y el surfactante puede añadirse simultáneamente, durante el cual se controla un pH del líquido mezclado en el paso (2) o la mezcla en el paso (5) a 10,0 a 11,0, se controla una concentración de amoníaco a 2,0 g/L a 10,0 g/L, y un caudal del surfactante se controla para ser del 10 % al 100 % de un caudal de la solución de sal mezclada.

10

Preferiblemente, las reacciones en los pasos (2) y (5) pueden realizarse a 45 °C a 65 °C.

Preferiblemente, se puede proporcionar un método de preparación de un precursor ternario de alta densidad de grifo, que incluya los siguientes pasos:

15

(1) según una relación molar Ni:Co:Mn = 1-a-b:a:b, utilizar sales solubles de níquel, cobalto y manganeso como materias primas para preparar una solución de sal mezclada en la que una concentración total de iones de níquel, cobalto y manganeso es de 1,0 mol/L a 2,5 mol/L;

20

(2) preparar una solución de hidróxido de sodio con una concentración de 4,0 mol/L a 8,0 mol/L como agente precipitante;

(3) preparar hidróxido de amonio con una concentración de 6,0 mol/L a 12,0 mol/L como agente complejante;

25

(4) preparar una solución acuosa de surfactante con una concentración de 0,1 mol/L a 2 mol/L, donde un surfactante en la solución acuosa de surfactante es al menos uno de ABS, ANS y alcanonulfonato;

30

(5) añadir una solución de base alcalina a un reactor hasta que se sumerja una paleta de agitación de fondo, y comenzar a agitar, donde la solución de base alcalina es una solución mezclada de hidróxido de sodio e hidróxido de amonio, y la solución de base alcalina tiene un pH de 10,0 a 11,0 y una concentración de amoníaco de 2,0 g/L a 10,0 g/L;

35

(6) someter una emulsión de sílice a una dispersión ultrasónica durante 20 minutos a 30 minutos antes de añadirla a la solución de base alcalina, donde una solución de base alcalina

resultante tiene una concentración de masa de sílice del 1 % a 3 % y un tamaño de partícula de sílice de 1 nm a 100 nm;

(7) alimentar simultáneamente la solución de sal mezclada preparada en el paso (1), la solución de hidróxido de sodio preparada en el paso (2), el hidróxido de amonio preparado en el paso (3), y la solución acuosa surfactante preparada en el paso (4) en el reactor para permitir una reacción a una temperatura de 45 °C a 65 °C, un pH de 10,0 a 11,0, y una concentración de amoníaco de 2,0 g/L a 10,0 g/L, donde se controla que el caudal de la solución acuosa surfactante sea del 10 % al 100 % del caudal de la solución salina mezclada;

(8) cuando se detecta que el D50 de un material en el reactor alcanza 1,0 µm a 3,0 µm, detener la alimentación;

(9) separar el material en el reactor por SLS para obtener un sólido, secar el sólido, y triturar un sólido seco con una trituradora de chorro de aire para obtener un material triturado con un tamaño de partícula D50 de 100 nm a 500 nm;

(10) añadir el material triturado a un reactor, añadir una solución base hasta que se sumerja una paleta de agitación de fondo del reactor, y comenzar a agitar, donde la solución base es una solución mezclada de hidróxido de sodio, hidróxido de amonio y el surfactante, y la solución base tiene un pH de 10,0 a 11,0, una concentración de amoníaco de 2,0 g/L a 10,0 g/L, y una concentración de surfactante de 2 mol/L;

(11) alimentar simultáneamente la solución de sal mezclada preparada en el paso (1), la solución de hidróxido de sodio preparada en el paso (2), el hidróxido de amonio preparado en el paso (3), y la solución acuosa surfactante preparada en el paso (4) en el reactor para permitir una reacción a una temperatura de 45 °C a 65 °C, un pH de 10,0 a 11,0, y una concentración de amoníaco de 2,0 g/L a 10,0 g/L, donde se controla que el caudal de la solución acuosa surfactante sea del 10 % al 100 % del caudal de la solución salina mezclada;

(12) cuando se detecta que el D50 de un material en el reactor alcanza 5,0 µm a 15,0 µm, detener la alimentación;

(13) separar el material en el reactor por SLS para obtener un sólido; y

(14) lavar, secar, tamizar y desmagnetizar el sólido para obtener el precursor ternario de alta

densidad de grifo.

Se proporciona un precursor ternario de alta densidad de grifo preparado por el método de preparación descrito anteriormente.

5

Preferiblemente, el precursor ternario de alta densidad de grifo puede tener una fórmula química de $\text{Ni}_{1-a}\text{Co}_a\text{Mn}_b(\text{OH})_2 \cdot x\text{SiO}_2$, donde $0 < a < 1$ y $0 < b < 1$; y el precursor ternario de alta densidad de grifo puede estar compuesto por partículas secundarias aglomeradas por partículas primarias, donde las partículas primarias están en forma de cubos en bloque y

10 tienen un tamaño de partícula de $0,1 \mu\text{m}$ a $5,0 \mu\text{m}$ ($1,0 \mu\text{m}$ a $3,0 \mu\text{m}$ en el método de preparación), y las partículas secundarias obtenidas por aglomeración tienen un tamaño de partícula de $5,0 \mu\text{m}$ a $15,0 \mu\text{m}$.

La presente divulgación tiene los siguientes efectos beneficiosos:

15

En la presente divulgación, se agrega una emulsión de sílice a una solución de base alcalina y se utiliza un surfactante para realizar una reacción de co-precipitación. Las partículas de sílice desempeñan el papel de impedimento estérico, y pueden aislar eficazmente las partículas primarias generadas por la reacción y ralentizar la aglomeración de las partículas primarias, de modo que las partículas primarias crecen gradualmente. El surfactante desempeña un papel de inducción de crecimiento, y puede promover el crecimiento de cristales de partículas primarias, lo que permite que las partículas primarias crezcan lentamente con cristalinidad prominente bajo el control sinérgico de pH bajo. Además, el aislamiento efectivo de sílice hace que la aglomeración en el material no sea lo

20 suficientemente compacta, lo que es propicio para la posterior trituración por chorro de aire. Un material triturado similar a las partículas primarias se produce después de la trituración por chorro de aire, y el material triturado se agrega a un reactor para crecer aún más, de modo que se obtienen partículas primarias en forma de cubos de bloque relativamente compactos y gruesos. El alto grado de cristalinidad mejora aún más la densidad del grifo del material, y

25 el crecimiento secundario del tamaño de partícula mejora aún más el rendimiento de ciclo de un material de cátodo preparado posteriormente mediante la sinterización de las partículas.

30

Breve descripción de los dibujos

35

La FIGURA 1 es una imagen de microscopía electrónica de barrido (SEM) del ejemplo de la realización 1 de la presente divulgación.

Descripción detallada de la invención

La presente divulgación se describe más adelante con referencia a ejemplos concretos.

5 Ejemplo de realización 1

Se proporcionó un método de preparación de un precursor ternario de alta densidad de grifo, que incluía los siguientes pasos:

10 (1) según una relación molar Ni:Co:Mn = 6:2:2, se adoptaron como materias primas sulfato de níquel, sulfato de cobalto y sulfato de manganeso para preparar una solución de sal mezclada en la que una concentración total de iones de níquel, cobalto y manganeso era de 1,5 mol/L;

(2) se preparó una solución de hidróxido de sodio con una concentración de 6,0 mol/L como
15 agente precipitante;

(3) se preparó hidróxido de amonio con una concentración de 8,0 mol/L como agente complejante;

20 (4) se preparó una solución acuosa con surfactante de dodecil benceno sulfonato de sodio (SDBS) con una concentración de 1 mol/L;

(5) se añadió una solución base a un reactor hasta que se sumergió una paleta de agitación de fondo y se inició la agitación, donde la solución base era una solución mezclada de
25 hidróxido de sodio e hidróxido de amonio, y la solución base tenía un pH de 10,5 y una concentración de amoníaco de 6,0 g/L;

(6) se añadió una emulsión de sílice sometida a dispersión ultrasónica durante 25 minutos a la solución base, donde una solución base resultante tenía una concentración de masa de
30 sílice del 2 % y un tamaño de partícula de sílice de 1 nm a 100 nm;

(7) la solución de sal mezclada preparada en el paso (1), la solución de hidróxido de sodio preparada en el paso (2), el hidróxido de amonio preparado en el paso (3), y la solución acuosa surfactante preparada en el paso (4) se alimentaron simultáneamente en el reactor para
35 permitir una reacción a una temperatura de 55 °C, un pH de 10,5, y una concentración de amoníaco de 6 g/L, en la que se controló un caudal de la solución acuosa surfactante para

ser el 50 % de un caudal de la solución de sal mezclada;

(8) cuando se detectó que D50 de un material en el reactor alcanzó 2,0 μm , se detuvo la alimentación;

5

(9) el material en el reactor fue separado por SLS para obtener un sólido, y el sólido se secó y luego se trituró con una trituradora de chorro de aire para obtener un material triturado con un tamaño de partícula D50 de 320 nm;

10 (10) se añadió el material triturado a un reactor, se añadió una solución base hasta que se sumergió una paleta de agitación de fondo del reactor y se inició la agitación, donde la solución base era una solución mezclada de hidróxido de sodio, hidróxido de amonio y un surfactante, y la solución base tenía un pH de 10,5, una concentración de amoníaco de 6,0 g/L, y una concentración de surfactante de 2 mol/L;

15

(11) la solución de sal mezclada preparada en el paso (1), la solución de hidróxido de sodio preparada en el paso (2), el hidróxido de amonio preparado en el paso (3), y la solución acuosa surfactante preparada en el paso (4) se alimentaron simultáneamente en el reactor para permitir una reacción a una temperatura de 55 °C, un pH de 10,5, y una concentración de amoníaco de 6,0 g/L, en la que se controló un caudal de la solución acuosa surfactante para ser el 50 % de un caudal de la solución de sal mezclada;

20

(12) cuando se detectó que D50 de un material en el reactor alcanzó 10,5 μm , se detuvo la alimentación;

25

(13) el material en el reactor fue separado por SLS para obtener un sólido; y

(14) el sólido fue lavado, secado, tamizado y desmagnetizado para obtener el precursor ternario de alta densidad de grifo.

30

Se proporcionó un precursor ternario de alta densidad de grifo preparado por el método de preparación anterior. El precursor ternario de alta densidad de grifo tuvo una fórmula química de $\text{Ni}_{0,6}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,2}(\text{OH})_2 \cdot x\text{SiO}_2$, y estaba compuesto por partículas secundarias aglomeradas por partículas primarias, donde las partículas primarias estaban en forma de cubos en bloque y tenían un tamaño de partícula de 0,1 μm a 5,0 μm , y las partículas secundarias aglomeradas tenían un tamaño de partícula de 10,5 μm . Una imagen SEM del precursor ternario de alta

35

densidad de grifo fue mostrada en la FIG. 1.

Ejemplo de realización 2

5 Se proporcionó un método de preparación de un precursor ternario de alta densidad de grifo, que incluía los siguientes pasos:

(1) según una relación molar Ni:Co:Mn = 8:1:1, se adoptaron como materias primas cloruro de níquel, cloruro de cobalto y cloruro de manganeso para preparar una solución de sal
10 mezclada en la que una concentración total de iones de níquel, cobalto y manganeso era de 1,0 mol/L;

(2) se preparó una solución de hidróxido de sodio con una concentración de 4,0 mol/L como agente precipitante;

15 (3) se preparó hidróxido de amonio con una concentración de 6,0 mol/L como agente complejante;

(4) se preparó una solución acuosa con surfactante de dodecil naftaleno sulfonato de sodio (SDNS) con una concentración de 0,1 mol/L;

(5) se añadió una solución base a un reactor hasta que se sumergió una paleta de agitación de fondo y se inició la agitación, donde la solución base era una solución mezclada de hidróxido de sodio e hidróxido de amonio, y la solución base tenía un pH de 10,0 y una
25 concentración de amoníaco de 2,0 g/L;

(6) se añadió a la solución base una emulsión de sílice sometida a dispersión ultrasónica durante 20 minutos, donde la solución base resultante tenía una concentración de masa de sílice del 1 % y un tamaño de partícula de sílice de 1 nm a 100 nm;

30 (7) la solución de sal mezclada preparada en el paso (1), la solución de hidróxido de sodio preparada en el paso (2), el hidróxido de amonio preparado en el paso (3), y la solución acuosa surfactante preparada en el paso (4) se alimentaron simultáneamente en el reactor para permitir una reacción a una temperatura de 45 °C, un pH de 10,0, y una concentración de
35 amoníaco de 2,0 g/L, en la que se controló un caudal de la solución acuosa surfactante para ser el 10 % de un caudal de la solución de sal mezclada;

(8) cuando se detectó que D50 de un material en el reactor alcanzó 1,0 μm , se detuvo la alimentación;

5 (9) el material en el reactor fue separado por SLS para obtener un sólido, y el sólido se secó y luego se trituró con una trituradora de chorro de aire para obtener un material triturado con un tamaño de partícula D50 de 135 nm;

10 (10) se añadió el material triturado a un reactor, se añadió una solución base hasta que se sumergió una paleta de agitación de fondo del reactor y se inició la agitación, donde la solución base era una solución mezclada de hidróxido de sodio, hidróxido de amonio y un surfactante, y la solución base tenía un pH de 10,0, una concentración de amoníaco de 2,0 g/L, y una concentración de surfactante de 2 mol/L;

15 (11) la solución de sal mezclada preparada en el paso (1), la solución de hidróxido de sodio preparada en el paso (2), el hidróxido de amonio preparado en el paso (3), y la solución acuosa surfactante preparada en el paso (4) se alimentaron simultáneamente en el reactor para permitir una reacción a una temperatura de 45 °C, un pH de 10,0, y una concentración de amoníaco de 2,0 g/L, en la que se controló un caudal de la solución acuosa surfactante para ser el 10 % de un caudal de la solución de sal mezclada;

20 (12) cuando se detectó que D50 de un material en el reactor alcanzó 5,0 μm , se detuvo la alimentación;

25 (13) el material en el reactor fue separado por SLS para obtener un sólido; y

(14) el sólido fue lavado, secado, tamizado y desmagnetizado para obtener el precursor ternario de alta densidad de grifo.

30 Se proporcionó un precursor ternario de alta densidad de grifo preparado por el método de preparación anterior. El precursor ternario de alta densidad de grifo tuvo una fórmula química de $\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,1}\text{Mn}_{0,1}(\text{OH})_2 \cdot x\text{SiO}_2$, y estaba compuesto por partículas secundarias aglomeradas por partículas primarias, donde las partículas primarias estaban en forma de cubos en bloque y tenían un tamaño de partícula de 0,1 μm a 5,0 μm , y las partículas secundarias aglomeradas tenían un tamaño de partícula de 5,0 μm .

35

Ejemplo de realización 3

Se proporcionó un método de preparación de un precursor ternario de alta densidad de grifo, que incluía los siguientes pasos:

5

(1) según una relación molar Ni:Co:Mn = 5:2:3, se adoptaron como materias primas nitrato de níquel, nitrato de cobalto y nitrato de manganeso para preparar una solución de sal mezclada en la que una concentración total de iones de níquel, cobalto y manganeso era de 2,5 mol/L;

10

(2) se preparó una solución de hidróxido de sodio con una concentración de 8,0 mol/L como agente precipitante;

(3) se preparó hidróxido de amonio con una concentración de 12,0 mol/L como agente complejante;

15

(4) se preparó una solución acuosa con surfactante de dodecil sulfato de sodio (SDS) con una concentración de 2 mol/L;

20

(5) se añadió una solución base a un reactor hasta que se sumergió una paleta de agitación de fondo y se inició la agitación, donde la solución base era una solución mezclada de hidróxido de sodio e hidróxido de amonio, y la solución base tenía un pH de 11,0 y una concentración de amoníaco de 10,0 g/L;

25

(6) se añadió una emulsión de sílice sometida a dispersión ultrasónica durante 30 minutos a la solución base, donde una solución base resultante tenía una concentración de masa de sílice del 3 % y un tamaño de partícula de sílice de 1 nm a 100 nm;

30

(7) la solución de sal mezclada preparada en el paso (1), la solución de hidróxido de sodio preparada en el paso (2), el hidróxido de amonio preparado en el paso (3), y la solución acuosa surfactante preparada en el paso (4) se alimentaron simultáneamente en el reactor para permitir una reacción a una temperatura de 65 °C, un pH de 11,0, y una concentración de amoníaco de 10,0 g/L, en la que se controló un caudal de la solución acuosa surfactante para ser el 100 % de un caudal de la solución de sal mezclada;

35

(8) cuando se detectó que D50 de un material en el reactor alcanzó 3,0 µm, se detuvo la alimentación;

(9) el material en el reactor fue separado por SLS para obtener un sólido, y el sólido se secó y luego se trituró con una trituradora de chorro de aire para obtener un material triturado con un tamaño de partícula D50 de 470 nm;

5 (10) se añadió el material triturado a un reactor, se añadió una solución base hasta que se sumergió una paleta de agitación de fondo del reactor y se inició la agitación, donde la solución base era una solución mezclada de hidróxido de sodio, hidróxido de amonio y un surfactante, y la solución base tenía un pH de 11,0, una concentración de amoníaco de 10,0 g/L, y una concentración de surfactante de 2 mol/L;

10

(11) la solución de sal mezclada preparada en el paso (1), la solución de hidróxido de sodio preparada en el paso (2), el hidróxido de amonio preparado en el paso (3), y la solución acuosa surfactante preparada en el paso (4) se alimentaron simultáneamente en el reactor para permitir una reacción a una temperatura de 65 °C, un pH de 11,0, y una concentración de amoníaco de 10,0 g/L, en la que se controló un caudal de la solución acuosa surfactante para ser el 100 % de un caudal de la solución de sal mezclada;

15

(12) cuando se detectó que D50 de un material en el reactor alcanzó 15,0 µm, se detuvo la alimentación;

20

(13) el material en el reactor fue separado por SLS para obtener un sólido; y

(14) el sólido fue lavado, secado, tamizado y desmagnetizado para obtener el precursor ternario de alta densidad de grifo.

25

Se proporcionó un precursor ternario de alta densidad de grifo preparado por el método de preparación anterior. El precursor ternario de alta densidad de grifo tuvo una fórmula química de $\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,3}(\text{OH})_2 \cdot x\text{SiO}_2$, y estaba compuesto por partículas secundarias aglomeradas por partículas primarias, donde las partículas primarias estaban en forma de cubos en bloque y tenían un tamaño de partícula de 0,1 µm a 5,0 µm, y las partículas secundarias aglomeradas tenían un tamaño de partícula de 15,0 µm.

30

Ejemplo comparativo 1

35 Se proporcionó un método de preparación de un precursor ternario, que incluía los siguientes pasos:

(1) según una relación molar Ni:Co:Mn = 6:2:2, se adoptaron como materias primas sulfato de níquel, sulfato de cobalto y sulfato de manganeso para preparar una solución de sal mezclada en la que una concentración total de iones de níquel, cobalto y manganeso era de 1,5 mol/L;

5 (2) se preparó una solución de hidróxido de sodio con una concentración de 6,0 mol/L como agente precipitante;

(3) se preparó hidróxido de amonio con una concentración de 8,0 mol/L como agente complejante;

10

(4) se preparó una solución acuosa con surfactante SDBS con una concentración de 1 mol/L;

(5) se añadió una solución base a un reactor hasta que se sumergió una paleta de agitación de fondo y se inició la agitación, donde la solución base era una solución mezclada de hidróxido de sodio e hidróxido de amonio, y la solución base tenía un pH de 10,5 y una concentración de amoníaco de 6,0 g/L;

15

(6) la solución de sal mezclada preparada en el paso (1), la solución de hidróxido de sodio preparada en el paso (2), el hidróxido de amonio preparado en el paso (3), y la solución acuosa surfactante preparada en el paso (4) se alimentaron simultáneamente en el reactor para permitir una reacción a una temperatura de 55 °C, un pH de 10,5, y una concentración de amoníaco de 6 g/L, en la que se controló un caudal de la solución acuosa surfactante para ser el 50 % de un caudal de la solución de sal mezclada;

20

(7) cuando se detectó que D50 de un material en el reactor alcanzó 10,5 µm, se detuvo la alimentación;

25

(8) el material en el reactor fue separado por SLS para obtener un sólido; y

(9) el sólido fue lavado, secado, tamizado y desmagnetizado para obtener el precursor ternario objetivo.

30

Se proporcionó un precursor ternario preparado por el método de preparación anterior. El precursor ternario tenía una fórmula química de $\text{Ni}_{0,6}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,2}(\text{OH})_2$, y estaba compuesto por partículas secundarias aglomeradas por partículas primarias, donde las partículas secundarias tenían un tamaño de partícula de 10,5 µm.

35

Ejemplo comparativo 2

Se proporcionó un método de preparación de un precursor ternario de alta densidad de grifo, que incluía los siguientes pasos:

5

(1) según una relación molar Ni:Co:Mn = 8:1:1, se adoptaron como materias primas cloruro de níquel, cloruro de cobalto y cloruro de manganeso para preparar una solución de sal mezclada en la que una concentración total de iones de níquel, cobalto y manganeso era de 1,0 mol/L;

10

(2) se preparó una solución de hidróxido de sodio con una concentración de 4,0 mol/L como agente precipitante;

15

(3) se preparó hidróxido de amonio con una concentración de 6,0 mol/L como agente complejante;

(4) se preparó una solución acuosa con surfactante SDNS con una concentración de 0,1 mol/L;

20

(5) se añadió una solución base a un reactor hasta que se sumergió una paleta de agitación de fondo y se inició la agitación, donde la solución base era una solución mezclada de hidróxido de sodio e hidróxido de amonio, y la solución base tenía un pH de 10,0 y una concentración de amoníaco de 2,0 g/L;

25

(6) la solución de sal mezclada preparada en el paso (1), la solución de hidróxido de sodio preparada en el paso (2), el hidróxido de amonio preparado en el paso (3), y la solución acuosa surfactante preparada en el paso (4) se alimentaron simultáneamente en el reactor para permitir una reacción a una temperatura de 45 °C, un pH de 10,0, y una concentración de amoníaco de 2,0 g/L, en la que se controló un caudal de la solución acuosa surfactante para ser el 10 % de un caudal de la solución de sal mezclada;

30

(7) cuando se detectó que D50 de un material en el reactor alcanzó 5,0 µm, se detuvo la alimentación;

35

(8) el material en el reactor fue separado por SLS para obtener un sólido; y

(9) el sólido fue lavado, secado, tamizado y desmagnetizado para obtener el precursor ternario objetivo.

5 Se proporcionó un precursor ternario preparado por el método de preparación anterior. El precursor ternario tenía una fórmula química de $\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,1}\text{Mn}_{0,1}(\text{OH})_2$, y estaba compuesto por partículas secundarias aglomeradas por partículas primarias, donde las partículas secundarias tenían un tamaño de partícula de 5,0 μm .

Ejemplo comparativo 3

10

Se proporcionó un método de preparación de un precursor ternario, que incluía los siguientes pasos:

15

(1) según una relación molar $\text{Ni}:\text{Co}:\text{Mn} = 5:2:3$, se adoptaron como materias primas nitrato de níquel, nitrato de cobalto y nitrato de manganeso para preparar una solución de sal mezclada en la que una concentración total de iones de níquel, cobalto y manganeso era de 2,5 mol/L;

20

(2) se preparó una solución de hidróxido de sodio con una concentración de 8,0 mol/L como agente precipitante;

25

(3) se preparó hidróxido de amonio con una concentración de 12,0 mol/L como agente complejante;

30

(4) se preparó una solución acuosa con surfactante SDS con una concentración de 2 mol/L;

(5) se añadió una solución base a un reactor hasta que se sumergió una paleta de agitación de fondo y se inició la agitación, donde la solución base era una solución mezclada de hidróxido de sodio e hidróxido de amonio, y la solución base tenía un pH de 11,0 y una concentración de amoníaco de 10,0 g/L;

35

(6) la solución de sal mezclada preparada en el paso (1), la solución de hidróxido de sodio preparada en el paso (2), el hidróxido de amonio preparado en el paso (3), y la solución acuosa surfactante preparada en el paso (4) se alimentaron simultáneamente en el reactor para permitir una reacción a una temperatura de 65 °C, un pH de 11,0, y una concentración de amoníaco de 10,0 g/L, en la que se controló un caudal de la solución acuosa surfactante para ser el 100 % de un caudal de la solución de sal mezclada;

(7) cuando se detectó que D50 de un material en el reactor alcanzó 15,0 μm , se detuvo la alimentación;

(8) el material en el reactor fue separado por SLS para obtener un sólido; y

5

(9) el sólido fue lavado, secado, tamizado y desmagnetizado para obtener el precursor ternario objetivo.

Se proporcionó un precursor ternario preparado por el método de preparación anterior. El precursor ternario tenía una fórmula química de $\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,3}(\text{OH})_2$, y estaba compuesto por partículas secundarias aglomeradas por partículas primarias, donde las partículas secundarias tenían un tamaño de partícula de 15,0 μm .

10

Ejemplo de prueba

15

De acuerdo con "GB/T 5162 Determinación de la densidad de grifo del polvo metálico", se determinó una densidad de grifo de cada uno de los precursores ternarios de los Ejemplos de realización 1 a 3 y Ejemplos comparativos 1 a 3, y los resultados de la determinación se mostraron en la Tabla 1.

20

Tabla 1 Resultados de la determinación de la densidad de grifo de precursores ternarios

	Densidad del grifo (g/cm ³)
Ejemplo de realización 1	2,13
Ejemplo de realización 2	1,73
Ejemplo de realización 3	2,23
Ejemplo comparativo 1	2,01
Ejemplo comparativo 2	1,67
Ejemplo comparativo 3	2,11

25

Se puede observar en la Tabla 1 que el precursor ternario preparado por el método de preparación de la presente divulgación tiene una densidad de grifo de 1,73 g/cm³ o superior, que puede alcanzar 2,23 g/cm³. Además, se puede ver en la comparación entre el Ejemplo de realización 1 y el Ejemplo comparativo 1, la comparación entre el Ejemplo de realización 2 y el Ejemplo comparativo 2, y la comparación entre el Ejemplo de realización 3 y el Ejemplo comparativo 3 que, si la emulsión de sílice no se agrega durante la preparación del precursor

ternario, la densidad de grifo del precursor ternario finalmente preparado disminuye significativamente.

- Los precursores ternarios obtenidos en el Ejemplo de realización 1 y el Ejemplo comparativo 1 se mezclaron a fondo con carbonato de litio de acuerdo con una relación molar de litio a un total de níquel, cobalto y manganeso siendo 1,08:1, luego se calcinó una mezcla resultante a 850 °C durante 12 h en una atmósfera de oxígeno para obtener un material catódico correspondiente.
- Los precursores ternarios obtenidos en el Ejemplo de realización 2 y el Ejemplo comparativo 2 se mezclaron a fondo con hidróxido de litio según una relación molar de litio a un total de níquel, cobalto y manganeso siendo 1,08:1, luego se calcinó una mezcla resultante a 800 °C durante 12 h en una atmósfera de oxígeno para obtener un material catódico correspondiente.
- Los precursores ternarios obtenidos en el Ejemplo de realización 3 y el Ejemplo comparativo 3 se mezclaron a fondo con carbonato de litio según una relación molar de litio a un total de níquel, cobalto y manganeso siendo 1,08:1, luego se calcinó una mezcla resultante a 900 °C durante 12 h en una atmósfera de oxígeno para obtener un material catódico correspondiente.
- El material catódico obtenido arriba fue utilizado para montar una batería de 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, se recubrieron en una hoja de aluminio, se secaron por soplado a 80 °C durante 8 h, y luego se secaron al vacío a 120 °C durante 12 h; y 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 se realizó a una densidad de corriente de 1 C = 160 mA/g y una tensión de corte de carga/descarga de 2,7 V a 4,3 V. Los resultados de la prueba se mostraron en la Tabla 2.

Tabla 2 Resultados de la prueba de rendimiento electroquímico de las baterías

	Capacidad de descarga a 0,1 C, mAh/g	Capacidad de descarga específica después de 100 ciclos, mAh/g	Retención de ciclo
Ejemplo de realización 1	184	173	94,0 %

Ejemplo de realización 2	208	190	91,3 %
Ejemplo de realización 3	173	167	96,5 %
Ejemplo comparativo 1	178	159	89,3 %
Ejemplo comparativo 2	202	178	88,1%
Ejemplo comparativo 3	164	153	93,3 %

Se puede ver en la Tabla 2 que una batería ensamblada a partir de un material catódico hecho del precursor ternario preparado por el método de preparación de la presente divulgación tiene una capacidad de descarga de 173 mAh/g o superior a 0,1 C (que puede alcanzar 208 mAh/g), una capacidad de descarga específica de 167 mAh/g o más después de 100 ciclos (que puede alcanzar los 190 mAh/g), y una retención de ciclo de 91,3 % o más (que puede alcanzar el 96,5 %). Además, se puede ver en la comparación entre el Ejemplo de realización 1 y el Ejemplo comparativo 1, la comparación entre el Ejemplo de realización 2 y el Ejemplo comparativo 2, y la comparación entre el Ejemplo de realización 3 y el Ejemplo comparativo 3 que, si la emulsión de sílice no se agrega durante la preparación del precursor ternario, el rendimiento de la batería final se degradará.

Los ejemplos de realización anteriores son las implementaciones preferidas de la presente divulgación. Sin embargo, las implementaciones de la presente divulgación no están limitadas por los ejemplos de realización anteriores. Cualquier cambio, modificación, sustitución, combinación y simplificación realizado sin apartarse de la esencia base y el principio de la presente divulgación debe ser una manera equivalente de reemplazo, y todos están incluidos en el alcance de protección de la presente divulgación.

REIVINDICACIONES

1. Un método de preparación de un precursor ternario de alta densidad de grifo, que comprende los siguientes pasos:

5 (1) añadir una emulsión de sílice a una solución de base alcalina en agitación para obtener un líquido mezclado;

 (2) añadir una solución de sal mezclada de níquel-cobalto-manganeso, un agente precipitante, un agente complejante, y un surfactante al líquido mezclado en el paso (1) para permitir una
10 reacción hasta que D50 de un material en el líquido mezclado alcance 1,0 μm a 3,0 μm ;

 (3) separar el material en el paso (2) por separación sólido-líquido para obtener un sólido, y secar y triturar el sólido para obtener un material triturado;

15 (4) mezclar el material triturado obtenido en el paso (3) con la solución de base alcalina y el surfactante para obtener una mezcla;

 (5) añadir la solución de sal mezclada de níquel-cobalto-manganeso, el agente precipitante, el agente complejante, y el surfactante a la mezcla en el paso (4) para permitir la reacción
20 hasta que D50 de un material en la mezcla alcanza 5,0 μm a 15,0 μm ; y

 (6) separar el material en el paso (5) por separación sólido-líquido para obtener un sólido, y lavar y secar el sólido para obtener el precursor ternario de alta densidad de grifo.

25 2. El método de preparación de un precursor ternario de alta densidad de grifo de acuerdo con la reivindicación 1, donde la solución de base alcalina es una solución mezclada de hidróxido de sodio e hidróxido de amonio; y la solución de base alcalina tiene un pH de 10,0 a 11,0 y una concentración de amoníaco de 2,0 g/L a 10,0 g/L.

30 3. El método de preparación de un precursor ternario de alta densidad de grifo de acuerdo con la reivindicación 1, donde en el paso (1), el líquido mezclado tiene una concentración de masa de sílice de 1 % a 3 % y un tamaño de partícula de sílice de 1 nm a 100 nm.

 4. El método de preparación de un precursor ternario de alta densidad de grifo de acuerdo
35 con la reivindicación 1, donde una concentración total de iones de níquel, cobalto y manganeso en la solución de sal mezclada de níquel-cobalto-manganeso es de 1,0 mol/L a

2,5 mol/l.

5. El método de preparación de un precursor ternario de alta densidad de grifo de acuerdo con la reivindicación 1, donde el agente precipitante es una solución de hidróxido de sodio con una concentración de 4,0 mol/L a 8,0 mol/L.

6. El método de preparación de un precursor ternario de alta densidad de grifo de acuerdo con la reivindicación 1, donde el agente complejante es hidróxido de amonio con una concentración de 6,0 mol/L a 12,0 mol/L.

7. El método de preparación de un precursor ternario de alta densidad de grifo de acuerdo con la reivindicación 1, donde el surfactante es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en una solución acuosa de sulfonato de alquilbenceno, una solución acuosa de sulfonato de alquilnaftaleno y una solución acuosa de sulfonato de alcanosulfonato; y el surfactante tiene una concentración de 0,1 mol/L a 2 mol/L.

8. El método de preparación de un precursor ternario de alta densidad de grifo de acuerdo con la reivindicación 1, donde el material triturado obtenido en el paso (3) tiene un tamaño de partícula D50 de 100 nm a 500 nm.

9. Un precursor ternario de alta densidad de grifo preparado por el método de preparación de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.

10. El precursor ternario de alta densidad de grifo de acuerdo con la reivindicación 9, donde el precursor ternario de alta densidad de grifo tiene una fórmula química de $Ni_{1-a-b}Co_aMn_b(OH)_2 \cdot xSiO_2$, en donde $0 < a < 1$ y $0 < b < 1$; y el precursor ternario de alta densidad de grifo está compuesto por partículas secundarias aglomeradas por partículas primarias, en donde las partículas primarias tienen forma de cubos en bloque y tienen un tamaño de partícula de 0,1 μm a 5,0 μm , y las partículas secundarias obtenidas por aglomeración tienen un tamaño de partícula de 5,0 μm a 15,0 μm .

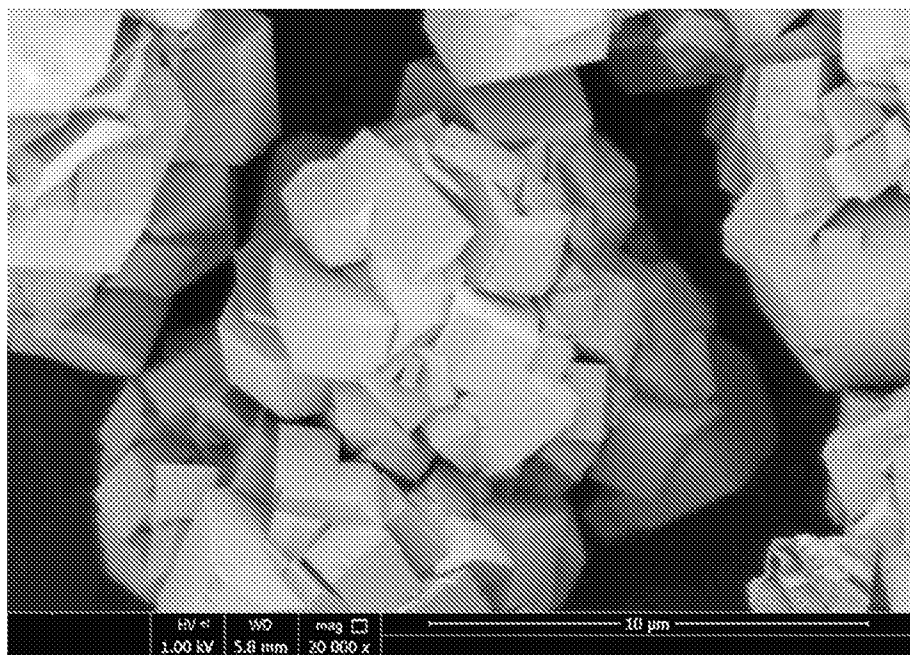


FIGURA 1