

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 010 566**

21 Número de solicitud: 202390230

51 Int. Cl.:

C01G 51/04 (2015.01)

H01M 4/525 (2010.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A2

22 Fecha de presentación:

20.09.2022

30 Prioridad:

28.06.2022 CN 202210743151

43 Fecha de publicación de la solicitud:

03.04.2025

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: **Método para preparar óxido de cobalto fuertemente recubierto y su uso**

57 Resumen:

La presente invención revela un método para preparar un óxido de cobalto fuertemente recubierto y su uso. En primer lugar, las partículas esféricas de hidróxido de cobalto se sintetizan mediante un método de co-precipitación, luego las partículas esféricas de hidróxido de cobalto se secan, deshidratan y se mezclan uniformemente con carboxilato de alquilo de circonio/carboxilato de alquilo de aluminio e hidróxido de circonio/hidróxido de aluminio, y luego la mezcla se calienta para reaccionar con el hidróxido de cobalto en la superficie de la partícula, a fin de adherirse estrechamente a la superficie de las partículas esféricas de hidróxido de cobalto, y finalmente, las partículas se calcinan para eliminar la materia orgánica para formar partículas esféricas de óxido de cobalto con una capa de recubrimiento fuerte en la superficie. En la presente invención, la capa de recubrimiento y el material base están conectados a través de enlaces químicos, lo que hace que los dos se adhieran entre sí más estrechamente, de modo que la capa de recubrimiento no sea fácil de pulverizar y desprenderse, prolongando en gran medida la vida útil de la capa de recubrimiento, y mejorando el rendimiento del ciclo del material.

ES 3 010 566 A2

DESCRIPCIÓN

Método para preparar óxido de cobalto fuertemente recubierto y su uso

5 Campo

La presente divulgación se refiere al campo de precursores de material de electrodos positivos para baterías de iones de litio, y en particular a un método para preparar un óxido de cobalto fuertemente recubierto y su uso.

10

Antecedentes

El material del electrodo de óxido de litio cobalto tiene alta capacidad específica y buena estabilidad del ciclo, y es un material de electrodo positivo que se utiliza actualmente de forma amplia en el campo de 3C. Con el rápido desarrollo de productos electrónicos 3C, los fabricantes continúan presentando requisitos más altos para el rendimiento de procesamiento y el rendimiento electroquímico de los materiales de electrodo positivo de óxido de litio y cobalto. El óxido de litio y cobalto, como el primer material de electrodo positivo comercializado para baterías de iones de litio, sigue siendo uno de los materiales de electrodo positivo con la mayor densidad de compactación en aplicaciones prácticas. El óxido de litio y cobalto tiene una estructura en capas típica, en la que los iones de cobalto y los iones de litio se distribuyen alternativamente en los huecos de las capas cerradas formadas por iones de oxígeno. De acuerdo con la cantidad de iones de litio que se pueden extraer del óxido de litio y cobalto, la capacidad específica de masa teórica del óxido de litio y cobalto es de aproximadamente 274 mAh/g.

25

Con el rápido desarrollo de campos como dispositivos electrónicos inteligentes, hay una necesidad urgente de baterías de litio de alta densidad de energía con larga vida útil y alta seguridad. El uso de electrodos positivos con alto voltaje y alta capacidad específica es una manera efectiva de mejorar la densidad de energía de las baterías. El material del electrodo positivo del óxido de litio y cobalto ha recibido atención extensa debido a su alta capacidad teórica específica, pero todavía hay muchos problemas y desafíos en su uso a altos voltajes, especialmente los problemas tales como el cambio de fase estructural en la interfaz con el electrolito, la disolución de metales de transición, la precipitación de oxígeno, y la continua descomposición oxidativa del electrolito, que limitan severamente el uso del material de electrodo positivo del óxido de litio y cobalto en las baterías de litio de la alta densidad de

35

energía.

En vista de los problemas anteriores, en la técnica anterior, las propiedades estructurales y las propiedades electroquímicas de las partículas se pueden optimizar formando una capa de recubrimiento en la superficie del material, a fin de mejorar la resistencia a la corrosión del material, y reducir la reacción secundaria entre el material y el electrolito. Al recubrir una capa de recubrimiento delgada y estable en la superficie del material, en donde los materiales de recubrimiento comunes son óxidos, fluoruros, conductores de iones de litio y similares, la capa de recubrimiento puede reducir la resistencia de contacto entre las partículas, y mientras tanto separar el material del electrolito, para reducir la reacción secundaria entre el material y el electrolito, y evitar la corrosión del material de electrodo positivo por el gas HF generado por la descomposición del electrolito.

El documento de patente con un número de publicación CN103359795A revela un precursor de material de electrodo positivo de batería de iones de litio multi-elemento compuesto recubierto de óxido cobaltoso y un método de preparación de este, en el que se utiliza el método de "recubrimiento húmedo + sinterización" para obtener una capa de recubrimiento de óxido cobaltoso muy buena y compacta en la superficie de la esfera. Sin embargo, la capa de recubrimiento es fácil de pulverizar y desprenderse durante el ciclo a largo plazo, de modo que el óxido de litio y cobalto se vuelve a exponer al electrolito que se corroe, lo que afecta el rendimiento del ciclo del material.

Breve descripción de la invención

La presente invención tiene como objetivo resolver al menos uno de los problemas técnicos existentes en la técnica anterior antes mencionada. Por lo tanto, la presente invención proporciona un método para preparar un óxido de cobalto fuertemente recubierto y su uso. Este método puede obtener una capa de óxido de cobalto fuertemente recubierto, prolongando en gran medida la vida útil de la capa de recubrimiento y mejorando aún más el rendimiento del ciclo del material.

En un aspecto, la presente invención proporciona un método para preparar un óxido de cobalto fuertemente recubierto, que comprende los siguientes pasos:

S1: añadir una solución de sal de cobalto, una solución de hidróxido de sodio y amoníaco acuoso en paralelo a una solución base para que reaccionen, hasta que el material de

reacción alcance el tamaño de partícula objetivo, realizar el envejecimiento de la mezcla, después someter la mezcla resultante a una separación sólido-líquido para obtener un precipitado, y lavar y secar el precipitado para obtener un material seco;

- 5 S2: añadir el material seco y el hidróxido a una solución orgánica de carboxilato de metal, calentar la mezcla para evaporar el disolvente, y cuando la tasa de evaporación del disolvente alcanza más del 90 %, calentar la mezcla a 180-200 °C para reaccionar; en donde el hidróxido es hidróxido de circonio o hidróxido de aluminio, y la solución orgánica de carboxilato de metal es una solución de alcohol de alquilcarboxilato de circonio o alquilcarboxilato de aluminio;

10

S3: calcinar el producto tras la reacción del paso S2 en una atmósfera de oxígeno para obtener el óxido de cobalto.

- 15 En algunas realizaciones de la presente invención, en el paso S1, la concentración de la solución de sal de cobalto es de 1,0-2,0 moles/L, y la concentración de la solución de hidróxido de sodio es de 4,0-10,0 moles/L.

En algunas realizaciones de la presente invención, en el paso S1, la concentración del amoníaco acuoso añadido en paralelo es de 6,0-12,0 moles/L.

20

En algunas realizaciones de la presente invención, en el paso S1, la solución base es una solución mezclada de hidróxido de sodio y amoníaco acuoso, el pH de la solución base es 10-11, y la concentración de amoníaco es 5,0-10,0 g /L.

- 25 En algunas realizaciones de la presente invención, en el paso S1, la temperatura de la reacción se controla para ser 55-65 °C, el pH del material de la reacción se controla para ser 10-11, y la concentración del amoníaco se controla para ser 5-10 g /L.

30 En algunas realizaciones de la presente invención, en el paso S1, el tamaño de partícula objetivo del material de reacción es de 2,0 µm-15,0 µm.

En algunas realizaciones de la presente invención, en el paso S1, la duración del envejecimiento es de 1-2 h.

- 35 En algunas realizaciones de la presente invención, en el paso S1, la temperatura del secado es de 100-120 °C, y la duración del secado es de 4-6 h.

En algunas realizaciones de la presente invención, en el paso S2, la relación entre el peso del material seco y el volumen de la solución orgánica del carboxilato metálico (relación sólido-líquido) es de 1 g: (1-5) ml, y la concentración del carboxilato metálico en la solución orgánica del carboxilato metálico es de 0,1-0,2 moles/L.

En algunas realizaciones de la presente invención, en el paso S2, la cantidad de adición del hidróxido es del 1-5 % de la cantidad ponderada del material seco.

En algunas realizaciones de la presente invención, en el paso S2, la temperatura de la calefacción para evaporar el disolvente es de 70-80 °C.

En algunas realizaciones de la presente invención, en el paso S2, la duración de la reacción es de 15-30 min.

En algunas realizaciones de la presente invención, en el paso S2, el número de átomos de carbono en el segmento de alquilo en el alquilcarboxilato de circonio o el alquilcarboxilato de aluminio es 6-10.

En algunas realizaciones de la presente invención, en el paso S3, la temperatura de la calcinación es de 500-750 °C.

En algunas realizaciones de la presente invención, en el paso S3, la duración de la calcinación es de 2-6 h.

La presente invención también proporciona la aplicación del método en la preparación de las baterías de óxido de litio cobalto o iones de litio.

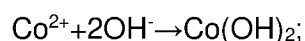
De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, tiene al menos los siguientes efectos beneficiosos:

1. En la presente invención, las partículas esféricas de hidróxido de cobalto se sintetizan primero por un método de co-precipitación, luego las partículas esféricas de hidróxido de cobalto se secan, deshidratan y se mezclan uniformemente con alquilcarboxilato de circonio/alquilcarboxilato de aluminio e hidróxido de circonio/hidróxido de aluminio, luego, la mezcla se calienta para reaccionar con el hidróxido de cobalto en la superficie de la partícula,

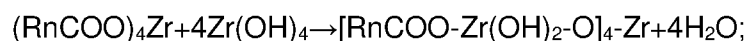
a fin de adherirse estrechamente a la superficie de las partículas esféricas de hidróxido de cobalto, y finalmente, las partículas se calcinan para eliminar la materia orgánica para formar partículas esféricas de óxido de cobalto con una capa de recubrimiento apretada en la superficie. Su ecuación de reacción es la siguiente:

5

En la reacción de co-precipitación:



10 Tomando como ejemplo el hidróxido de circonio y el alquilcarboxilato de circonio, en la reacción co-térmica:



15 $(\text{RnCOO})_4\text{Zr} + 4\text{Co}(\text{OH})_2 \rightarrow (\text{RnCOO-Co-O})_4\text{-Zr} + 4\text{H}_2\text{O};$

Refiriéndose a la reacción anterior, en la presente invención, se puede formar un enlace Co-O-Zr-O-Co o Co-O-Al-O-Co durante la reacción co-térmica en el paso S2, de modo que el circonio/aluminio y el cobalto subsiguientes estén estrechamente conectados a través de un
20 enlace de óxido. La adición de hidróxido de circonio/hidróxido de aluminio puede aumentar el contenido de circonio/aluminio de la capa de recubrimiento y reducir el contenido de cobalto.

2. El recubrimiento en la superficie de las partículas esféricas no es circonio puro/alúmina, sino óxido de circonio cobalto u óxido de aluminio cobalto que se forma por la conexión entre
25 el circonio/aluminio con el óxido de cobalto a través de enlaces químicos en la superficie de la partícula. En comparación con el método de recubrimiento tradicional, en la presente invención, la capa de recubrimiento y el material base están conectados a través de enlaces químicos, lo que hace que los dos se adhieran entre sí más estrechamente, de modo que la capa de recubrimiento no sea fácil de pulverizar y derramar, prolongando en gran medida la
30 vida de la capa de recubrimiento, y mejorando el rendimiento del ciclo del material. Posteriormente, en la preparación del material de electrodo positivo de óxido de litio cobalto, debido al circonio/alúmina en la superficie del óxido de cobalto, se puede prevenir el problema de la disolución del cobalto en óxido de litio cobalto debido al ciclo a largo plazo, mejorando aún más el rendimiento del ciclo del material.

35

Breve descripción de los dibujos

La presente invención se describirá más adelante junto con los dibujos y ejemplos, en los que:

- 5 La FIGURA 1 es la imagen SEM del óxido de cobalto preparado en el Ejemplo 1 de la presente invención.

Descripción detallada de la invención

- 10 El concepto de la presente invención y los efectos técnicos producidos por la presente invención se describirán clara y completamente a continuación con referencia a los ejemplos, a fin de comprender plenamente el propósito, las características y los efectos de la presente invención. Obviamente, los ejemplos descritos son solo una parte de las realizaciones de la presente invención, en lugar de todas las realizaciones. Basándose en los ejemplos de la presente invención, otros ejemplos obtenidos por aquellos con conocimiento en el arte sin
15 esfuerzo creativo están todos dentro del alcance de protección de la presente invención.

Ejemplo 1

- 20 En este ejemplo, se preparó un óxido de cobalto fuertemente recubierto. El proceso específico es:

Paso 1: se preparó una solución de sulfato de cobalto con una concentración de 2,0 moles/L;

- 25 Paso 2: se preparó una solución de hidróxido de sodio con una concentración de 10,0 moles/L como un agente precipitante;

Paso 3: se preparó un amoníaco acuoso con una concentración de 12,0 moles/L como un agente complejante;

- 30 Paso 4: se agregó agua pura a un hervidor de reacción para desbordar la paleta de agitación inferior, luego, una cierta cantidad de solución de hidróxido de sodio preparada en el paso 2 y amoníaco acuoso preparado en el paso 3 se agregaron al hervidor para formar una solución base para la reacción inicial, en donde el valor de pH de la solución base fue 10,5, y la
35 concentración de amoníaco fue 5,0 g/L;

Paso 5: la solución de sal de cobalto preparada en el paso 1, la solución de hidróxido de sodio preparada en el paso 2 y el amoníaco acuoso preparado en el paso 3 se añadieron en paralelo a la caldera de reacción para que reaccionen. En el hervidor de reacción, la velocidad de agitación se controló para ser 500 r/min, el pH se controló para ser 10,5, la temperatura se controló para ser 55 °C, y la concentración de amoníaco se controló para ser 5 g/L;

Paso 6: Cuando se detectó que el D50 del material en el hervidor de reacción alcanzaba los 15,0 µm, se detuvo la alimentación y el material se envejeció durante 2 horas;

Paso 7: el material en el hervidor de agua se sometió a separación sólido-líquido, y luego el precipitado obtenido se lavó con agua pura y se secó a 120 °C durante 4 horas para obtener un material seco;

Paso 8: de acuerdo con la relación sólido-líquido de 1g:5mL, el material seco se añadió a una solución etanol de octoato de aluminio (CAS No. 6028-57-5) con una concentración de 0,2 mol/L, luego se añadió a la mezcla hidróxido de aluminio con una cantidad del 5 % del peso del material seco. La mezcla obtenida se mezcló uniformemente, y se calentó (la temperatura era de 70-80 °C) bajo agitación constante para evaporar el disolvente orgánico, y se recuperó el disolvente orgánico. Cuando la tasa de recuperación de disolvente orgánico alcanzó más del 90 %, el calentamiento en la mezcla se fortaleció, y cuando la temperatura alcanzó 200 °C, la temperatura se mantuvo durante 15 minutos;

Paso 9: el producto obtenido en el paso 8 se calcinó a 500 °C en una atmósfera de oxígeno durante 6 horas para obtener un óxido de cobalto fuertemente recubierto.

Ejemplo 2

En este ejemplo, se preparó un óxido de cobalto fuertemente recubierto. El proceso específico es:

Paso 1: se preparó una solución de nitrato de cobalto con una concentración de 1,5 moles/L;

Paso 2: se preparó una solución de hidróxido de sodio con una concentración de 7,0 moles/L como un agente precipitante;

Paso 3: se preparó un amoníaco acuoso con una concentración de 10,0 moles/L como un

agente complejante;

Paso 4: se agregó agua pura a un hervidor de reacción para desbordar la paleta de agitación inferior, luego, una cierta cantidad de solución de hidróxido de sodio preparada en el paso 2 y amoniaco acuoso preparado en el paso 3 se agregaron al hervidor para formar una solución base para la reacción inicial, en donde el valor de pH de la solución base fue 10,8, y la concentración de amoniaco fue 7 g/L;

Paso 5: la solución de sal de cobalto preparada en el paso 1, la solución de hidróxido de sodio preparada en el paso 2 y el amoniaco acuoso preparado en el paso 3 se añadieron en paralelo a la caldera de reacción para que reaccionen. En el hervidor de reacción, la velocidad de agitación se controló para ser 350 r/min, el pH se controló para ser 10,8, la temperatura se controló para ser 60 °C, y la concentración de amoniaco se controló para ser 7 g/L;

Paso 6: cuando se detectó que el D50 del material en el hervidor de reacción alcanzaba los 10,0 µm, se detuvo la alimentación y el material se envejeció durante 1,5 h;

Paso 7: el material en el hervidor se sometió a separación sólido-líquido, y luego el precipitado obtenido se lavó con agua pura y se secó a 110 °C durante 5 horas para obtener un material seco;

Paso 8: de acuerdo con la relación sólido-líquido de 1 g:3 mL, el material seco se añadió a una solución de etanol de octoato de circonio (CAS: 18312-04-4) con una concentración de 0,15 moles/L, después se añadió hidróxido de circonio con una cantidad de 3 % del peso del material seco a la mezcla. La mezcla obtenida se mezcló uniformemente, y se calentó (la temperatura era de 70-80 °C) bajo agitación constante para evaporar el disolvente orgánico, y se recuperó el disolvente orgánico. Cuando la tasa de recuperación de disolvente orgánico alcanzó más del 90 %, el calentamiento en la mezcla se fortaleció, y cuando la temperatura alcanzó 190 °C, la temperatura se mantuvo durante 20 minutos;

Paso 9: el producto obtenido en el paso 8 se calcinó a 650 °C en una atmósfera de oxígeno durante 4 horas para obtener un óxido de cobalto fuertemente recubierto.

Ejemplo 3

En este ejemplo, se preparó un óxido de cobalto fuertemente recubierto. El proceso específico

es:

Paso 1: se preparó una solución de cloruro de cobalto con una concentración de 1,0 moles/L;

- 5 Paso 2: se preparó una solución de hidróxido de sodio con una concentración de 4,0 moles/L como un agente precipitante;

Paso 3: se preparó un amoníaco acuoso con una concentración de 6,0 moles/L como un agente complejante;

10

Paso 4: se agregó agua pura a un hervidor de reacción para desbordar la paleta de agitación inferior, luego, una cierta cantidad de solución de hidróxido de sodio preparada en el paso 2 y amoníaco acuoso preparado en el paso 3 se agregaron al hervidor para formar una solución base para la reacción inicial, en donde el valor de pH de la solución base fue 11, y la
15 concentración de amoníaco fue 10,0 g/L;

Paso 5: la solución de sal de cobalto preparada en el paso 1, la solución de hidróxido de sodio preparada en el paso 2 y el amoníaco acuoso preparado en el paso 3 se añadieron en paralelo a la caldera de reacción para que reaccionen. En el hervidor de reacción, la velocidad de
20 agitación se controló para ser 200 r/min, el pH se controló para ser 11, la temperatura se controló para ser 65 °C, y la concentración de amoníaco se controló para ser 10 g/L;

Paso 6: Cuando se detectó que el D50 del material en el hervidor de reacción alcanzaba los 5,0 µm, se detuvo la alimentación y el material se envejeció durante 1 hora;

25

Paso 7: el material en el hervidor se sometió a separación sólido-líquido, y luego el precipitado obtenido se lavó con agua pura y se secó a 100 °C durante 6 horas para obtener un material seco;

30 Paso 8: de acuerdo con la relación sólido-líquido de 1 g:1 mL, el material seco se añadió a una solución de etanol de 2-etilhexanoato de circonio (CAS: 2233-42-3) con una concentración de 0,1 mol/L, después se añadió hidróxido de circonio con una cantidad de 1 % del peso del material seco a la mezcla. La mezcla obtenida se mezcló uniformemente, y se calentó (la temperatura era de 70-80 °C) bajo agitación constante para evaporar el disolvente
35 orgánico, y se recuperó el disolvente orgánico. Cuando la tasa de recuperación de disolvente orgánico alcanzó más del 90 %, el calentamiento en la mezcla se fortaleció, y cuando la

temperatura alcanzó 180 °C, la temperatura se mantuvo durante 30 minutos;

Paso 9: el producto obtenido en el paso 8 se calcinó a 750 °C en una atmósfera de aire durante 2 horas para obtener un óxido de cobalto fuertemente recubierto.

5

Ejemplo Comparativo 1

En este ejemplo, se preparó un óxido de cobalto, que difiere del ejemplo 1 en que no se agregó octoato de aluminio. El proceso específico es:

10

Paso 1: se preparó una solución de sulfato de cobalto con una concentración de 2,0 moles/L;

Paso 2: se preparó una solución de hidróxido de sodio con una concentración de 10,0 moles/L como un agente precipitante;

15

Paso 3: se preparó un amoníaco acuoso con una concentración de 12,0 moles/L como un agente complejante;

20

Paso 4: se agregó agua pura a un hervidor de reacción para desbordar la paleta de agitación inferior, luego, una cierta cantidad de solución de hidróxido de sodio preparada en el paso 2 y amoníaco acuoso preparado en el paso 3 se agregaron al hervidor para formar una solución base para la reacción inicial, en donde el valor de pH de la solución base fue 10,5, y la concentración de amoníaco fue 5,0 g/L;

25

Paso 5: la solución de sal de cobalto preparada en el paso 1, la solución de hidróxido de sodio preparada en el paso 2 y el amoníaco acuoso preparado en el paso 3 se añadieron en paralelo a la caldera de reacción para que reaccionen. En el hervidor de reacción, la velocidad de agitación se controló para ser 500 r/min, el pH se controló para ser 10,5, la temperatura se controló para ser 55 °C, y la concentración de amoníaco se controló para ser 5 g/L;

30

Paso 6: Cuando se detectó que el D50 del material en el hervidor de reacción alcanzaba los 15,0 µm, se detuvo la alimentación y el material se envejeció durante 2 horas;

35

Paso 7: el material en el hervidor de agua se sometió a separación sólido-líquido, y luego el precipitado obtenido se lavó con agua pura y se secó a 120 ° C durante 4 horas para obtener un material seco;

Paso 8: De acuerdo con la relación sólido-líquido de 1 g:5 mL, el material seco se añadió a una solución de etanol, luego se añadió hidróxido de aluminio con una cantidad de 12,8 % del peso del material seco a la mezcla. La mezcla obtenida se mezcló uniformemente, y se calentó (la temperatura era de 70-80 °C) bajo agitación constante para evaporar el disolvente orgánico, y se recuperó el disolvente orgánico. Cuando la tasa de recuperación de disolvente orgánico alcanzó más del 90 %, el calentamiento en la mezcla se fortaleció, y cuando la temperatura alcanzó 200 °C, la temperatura se mantuvo durante 15 minutos;

10 Paso 9: el producto obtenido en el paso 8 se calcinó a 500 °C en una atmósfera de oxígeno durante 6 horas para obtener un óxido de cobalto recubierto.

Ejemplo Comparativo 2

15 En este ejemplo, se preparó un óxido de cobalto, que difiere del ejemplo 2 en que no se agregó octoato de circonio. El proceso específico es:

Paso 1: se preparó una solución de nitrato de cobalto con una concentración de 1,5 moles/L;

20 Paso 2: se preparó una solución de hidróxido de sodio con una concentración de 7,0 moles/L como un agente precipitante;

Paso 3: se preparó un amoníaco acuoso con una concentración de 10,0 moles/L como un agente complejante;

25 Paso 4: se agregó agua pura a un hervidor de reacción para desbordar la paleta de agitación inferior, luego, una cierta cantidad de solución de hidróxido de sodio preparada en el paso 2 y amoníaco acuoso preparado en el paso 3 se agregaron al hervidor para formar una solución base para la reacción inicial, en donde el valor de pH de la solución base fue 10,8, y la 30 concentración de amoníaco fue 7 g/L;

Paso 5: la solución de sal de cobalto preparada en el paso 1, la solución de hidróxido de sodio preparada en el paso 2 y el amoníaco acuoso preparado en el paso 3 se añadieron en paralelo a la caldera de reacción para que reaccionen. En el hervidor de reacción, la velocidad de 35 agitación se controló para ser 350 r/min, el pH se controló para ser 10,8, la temperatura se controló para ser 60 °C, y la concentración de amoníaco se controló para ser 7 g/L;

Paso 6: cuando se detectó que el D50 del material en el hervidor de reacción alcanzaba los 10,0 μm , se detuvo la alimentación y el material se envejeció durante 1,5 h;

- 5 Paso 7: el material en el hervidor se sometió a separación sólido-líquido, y luego el precipitado obtenido se lavó con agua pura y se secó a 110 °C durante 5 horas para obtener un material seco;

- 10 Paso 8: de acuerdo con la relación sólido-líquido de 1 g:3 mL, el material seco se añadió a una solución de etanol, luego se añadió hidróxido de circonio con una cantidad de 14,5 % del peso del material seco a la mezcla. La mezcla obtenida se mezcló uniformemente, y se calentó (la temperatura era de 70-80 °C) bajo agitación constante para evaporar el disolvente orgánico, y se recuperó el disolvente orgánico. Cuando la tasa de recuperación de disolvente orgánico alcanzó más del 90 %, el calentamiento en la mezcla se fortaleció, y cuando la
15 temperatura alcanzó 190 °C, la temperatura se mantuvo durante 20 minutos;

Paso 9: el producto obtenido en el paso 8 se calcinó a 650 °C en una atmósfera de oxígeno durante 4 horas para obtener un óxido de cobalto recubierto.

20 **Ejemplo Comparativo 3**

En este ejemplo, se preparó un óxido de cobalto, que difiere del ejemplo 3 en que no se añadió 2-etilhexanoato de circonio. El proceso específico es:

- 25 Paso 1: se preparó una solución de cloruro de cobalto con una concentración de 1,0 moles/L;

Paso 2: se preparó una solución de hidróxido de sodio con una concentración de 4,0 moles/L como un agente precipitante;

- 30 Paso 3: se preparó un amoníaco acuoso con una concentración de 6,0 moles/L como un agente complejante;

- 35 Paso 4: se agregó agua pura a un hervidor de reacción para desbordar la paleta de agitación inferior, luego, una cierta cantidad de solución de hidróxido de sodio preparada en el paso 2 y amoníaco acuoso preparado en el paso 3 se agregaron al hervidor para formar una solución base para la reacción inicial, en donde el valor de pH de la solución base fue 11, y la

concentración de amoníaco fue 10,0 g/L;

Paso 5: la solución de sal de cobalto preparada en el paso 1, la solución de hidróxido de sodio preparada en el paso 2 y el amoníaco acuoso preparado en el paso 3 se añadieron en paralelo a la caldera de reacción para que reaccionen. En el hervidor de reacción, la velocidad de agitación se controló para ser 200 r/min, el pH se controló para ser 11, la temperatura se controló para ser 65 °C, y la concentración de amoníaco se controló para ser 10 g/L;

Paso 6: Cuando se detectó que el D50 del material en el hervidor de reacción alcanzaba los 5,0 µm, se detuvo la alimentación y el material se envejeció durante 1 hora;

Paso 7: el material en el hervidor se sometió a separación sólido-líquido, y luego el precipitado obtenido se lavó con agua pura y se secó a 100 °C durante 6 horas para obtener un material seco;

Paso 8: de acuerdo con la relación sólido-líquido de 1 g:1 mL, el material seco se añadió a una solución de etanol, luego se añadió hidróxido de circonio con una cantidad del 3,5 % del peso del material seco a la mezcla. La mezcla obtenida se mezcló uniformemente, y se calentó (la temperatura era de 70-80 °C) bajo agitación constante para evaporar el disolvente orgánico, y se recuperó el disolvente orgánico. Cuando la tasa de recuperación de disolvente orgánico alcanzó más del 90 %, el calentamiento en la mezcla se fortaleció, y cuando la temperatura alcanzó 180 °C, la temperatura se mantuvo durante 30 minutos;

Paso 9: el producto obtenido en el paso 8 se calcinó a 750 °C en una atmósfera de aire durante 2 horas para obtener un óxido de cobalto fuertemente recubierto.

Ejemplo de prueba

Los óxidos de cobalto obtenidos en los Ejemplos 1-3 y los Ejemplos Comparativos 1-3 se mezclaron respectivamente con carbonato de litio, en donde la relación molar de Li:Co se controló para ser 1,06, y la mezcla fue sometida a sinterización de fase sólida a alta temperatura en un horno de placa de empuje a una temperatura de sinterización de 1000 °C durante 12 horas para obtener un material de electrodo positivo de óxido de litio cobalto respectivamente;

Los materiales de óxido de litio cobalto obtenidos por los ejemplos y los ejemplos

comparativos sirvieron como material activo, el negro de acetileno sirvió como agente conductor y el PVDF sirvió como agente aglutinante. El material activo, el agente conductor y el agente aglutinante fueron pesados en la proporción de 92:4:4 y mezclados, una cierta cantidad del disolvente orgánico NMP fue añadida a la mezcla, luego, la mezcla obtenida se agitó y se recubrió en un papel de aluminio para formar una lámina de electrodo positivo, el electrodo negativo se hizo de una lámina de litio metálica y se hizo una batería de botón CR2430 en una guantera llena de argón. La batería fue sometida a la prueba de rendimiento eléctrico en un sistema de prueba de batería azul CT2001A. Condiciones de prueba: 3,0-4,48 V, temperatura de prueba 25 ± 1 °C. Los resultados de las pruebas se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1

	Capacidad de descarga a 0,1 C/4,48 V mAh/g	Tasa de retención de capacidad para 600 ciclos a 0,1 C/4,48 V
Ejemplo 1	211,2	84,1 %
Ejemplo 2	213,7	83,7 %
Ejemplo 3	210,6	84,2 %
Ejemplo Comparativo 1	206,8	75,9 %
Ejemplo Comparativo 2	203,9	75,6 %
Ejemplo Comparativo 3	205,1	76,7 %

Se puede ver en la Tabla 1 que la tasa de retención del ciclo de los ejemplos comparativos fue significativamente menor que la de los ejemplos, esto es debido a que los óxidos de cobalto obtenidos en los ejemplos comparativos solo tenían un recubrimiento común, y su capa de recubrimiento (circonio/ alúmina) no puede formar una conexión estrecha con el material base de hidróxido de cobalto, de modo que en el proceso de ciclo a largo plazo, se produce el fenómeno de pulverización y desprendimiento, para lo cual el óxido de litio cobalto se vuelve a exponer al electrolito que se corroe, afectando así el rendimiento del ciclo del material.

Los ejemplos de la presente invención se han descrito en detalle anteriormente junto con los dibujos, pero la presente invención no se limita a los ejemplos mencionados anteriormente, y también se pueden hacer varios cambios dentro del ámbito del conocimiento poseído por aquellos expertos en la técnica sin apartarse del espíritu de la presente invención. Además, los ejemplos de la presente invención y las características de los ejemplos pueden combinarse entre sí sin conflicto.

REIVINDICACIONES

1. Un método para preparar un óxido de cobalto fuertemente recubierto, que comprende los siguientes pasos:

5

S1: añadir una solución de sal de cobalto, una solución de hidróxido de sodio y amoníaco acuoso en paralelo a una solución base para que reaccionen, hasta que el material de reacción alcance el tamaño de partícula objetivo, realizar el envejecimiento de la mezcla, después someter la mezcla resultante a una separación sólido-líquido para obtener un precipitado, y lavar y secar el precipitado para obtener un material seco;

10

S2: añadir el material seco y el hidróxido a una solución orgánica de carboxilato de metal, calentar la mezcla para evaporar el disolvente, y cuando la tasa de evaporación del disolvente alcanza más del 90 %, calentar la mezcla a 180-200 °C para reaccionar; donde el hidróxido es hidróxido de circonio o hidróxido de aluminio, y la solución orgánica de carboxilato de metal es una solución alcohólica de carboxilato de alquilo de circonio o carboxilato de alquilo de aluminio;

15

S3: calcinar el producto tras la reacción del paso S2 en una atmósfera de oxígeno para obtener el óxido de cobalto.

20

2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, donde en el paso S1, la concentración de la solución de sal de cobalto es de 1,0-2,0 moles/L, y la concentración de la solución de hidróxido de sodio es de 4,0-10,0 moles/L.

25

3. El método de acuerdo con la reivindicación 1, donde en el paso S1, la solución base es una solución mixta de hidróxido de sodio y amoníaco acuoso, el pH de la solución base es de 10-11, y la concentración de amoníaco es de 5,0-10,0 g/L.

30

4. El método de acuerdo con la reivindicación 1, donde en el paso S1, la temperatura de la reacción se controla para ser 55-65 °C, el pH del material de reacción se controla para ser 10-11, y la concentración del amoníaco se controla para ser 5-10 g/L.

35

5. El método de acuerdo con la reivindicación 1, donde en el paso S2, la relación entre el peso del material seco y el volumen de la solución orgánica del carboxilato metálico es de 1 g: (1-5) ml, y la concentración del carboxilato metálico en la solución orgánica del carboxilato

metálico es de 0,1-0,2 moles/L.

6. El método de acuerdo con la reivindicación 1, donde en el paso S2, la cantidad de adición del hidróxido es del 1-5 % del peso del material seco.

5

7. El método de acuerdo con la reivindicación 1, donde en el paso S2, el número de átomos de carbono en el segmento de alquilo en el carboxilato de alquilo de circonio o el carboxilato de alquilo de aluminio es 6-10.

10 8. El método de acuerdo con la reivindicación 1, donde en el paso S2, la duración de la reacción es de 15-30 min.

9. El método de acuerdo con la reivindicación 1, donde en el paso S3, la temperatura de la calcinación es de 500-750 °C.

15

10. Uso del método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-9 en la preparación de las baterías de óxido de litio cobalto o iones de litio.

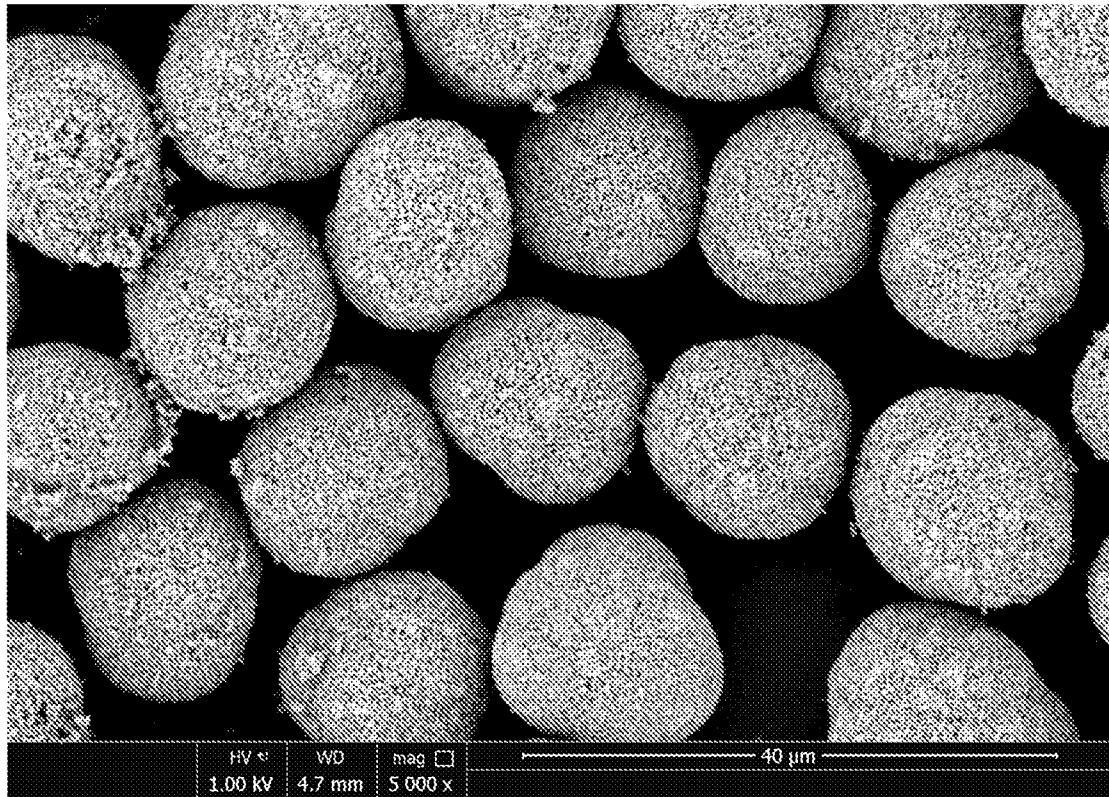


FIGURA 1