

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 994 673**

21 Número de solicitud: 202390136

51 Int. Cl.:

C01G 51/42 (2015.01)

C01G 19/02 (2006.01)

H01M 4/1391 (2010.01)

H01M 4/525 (2010.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A2

22 Fecha de presentación:

14.11.2022

30 Prioridad:

17.03.2022 CN 202210263360

43 Fecha de publicación de la solicitud:

29.01.2025

71 Solicitantes:

**YICHANG BRUNP CONTEMPORARY AMPEREX
CO., LTD. (33.33%)**

**Room 6213, Innovation and Entrepreneurship
Service Center, Development Avenue No. 57-5,
Yichang Zone, China (Hubei) Free Trade Zone
443000 Yichang, Hubei CN;**

**GUANGDONG BRUNP RECYCLING
TECHNOLOGY CO., LTD. (33.33%) y**

**HUNAN BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY CO.,
LTD. (33.33%)**

72 Inventor/es:

YU, Haijun;

XIE, Yinghao;

LI, Aixia;

ZHANG, Xuemei y

LI, Changdong

74 Agente/Representante:

MANRESA MEDINA, José Manuel

54 Título: **Método de preparación de un precursor de cobaltato de litio a base de estaño y uso del mismo**

57 Resumen:

La presente invención da a conocer un método de preparación de un precursor de cobaltato de litio a base de estaño y el uso del mismo. El método consiste en añadir una solución de sal de cobalto, un precipitante y un agente complejante para reaccionar y obtener un precipitado, en el que el precipitante es una solución mixta de carbonato y estanato; calcinar el precipitado; y mezclar el material calcinado con dioxano, moler con bolas la mezcla y someter el producto molido con bolas a un tratamiento de calentamiento y presurización para obtener el precursor de cobaltato de litio a base de estaño. En la presente invención, después de mezclar el carbonato y el estanato, la mezcla reacciona con la sal de cobalto para formar el coprecipitado de carbonato de cobalto y estanato de cobalto, y después de la calcinación, se forma una mezcla de óxido de cobalto (II, III) y dióxido de estaño. Utilizando dioxano para el prensado en caliente con disolvente, las partículas se unen entre sí, formando canales en los límites de los granos. Además, mediante el dopaje con estaño, se mejora la conductividad del material.

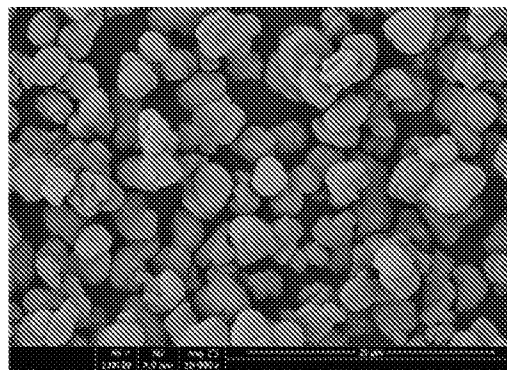


FIG. 5

ES 2 994 673 A2

DESCRIPCIÓN

Método de preparación de un precursor de cobaltato de litio a base de estaño y uso del mismo

5 CAMPO TÉCNICO

La presente invención pertenece al campo técnico de las baterías de iones de litio y, en particular, se refiere a un método de preparación de un precursor de cobaltato de litio a base de estaño y a su uso.

10

ANTECEDENTES

Las baterías de iones de litio tienen las ventajas de una alta densidad energética, un ciclo de vida largo, un alto voltaje de funcionamiento, una baja autodescarga, son respetuosas con el medio ambiente, etc., y se aplican ampliamente en productos electrónicos portátiles y vehículos de nueva energía. Entre los materiales de electrodos positivos de iones de litio más comunes en la actualidad, el cobaltato de litio se utiliza ampliamente en productos electrónicos portátiles debido a sus ventajas de proceso de producción sencillo, alta capacidad en gramos, rendimiento de ciclo estable, alta densidad de compactación, etc. La capacidad teórica del cobaltato de litio es de 274 mAh/g; sin embargo, la capacidad real es sólo de unos 140 mAh/g. Esto se debe a que el potencial de carga-descarga establecido es de 2,5-4,2 V, y sólo casi la mitad de los iones de litio pueden liberarse dentro de este rango de voltaje. Teóricamente, el aumento de la tensión de corte de carga del cobaltato de litio permitirá desintercalar más iones de litio, obteniendo así una capacidad relativamente grande. Sin embargo, debido a la profunda desintercalación de los iones de litio del cobaltato de litio a un alto voltaje, la estructura interna del material se colapsa y se produce una transición de fase irreversible, acompañada de la disolución del cobalto, lo que da lugar a una disminución de la capacidad y a una reducción del rendimiento del ciclo. Para mejorar la estabilidad estructural del cobaltato de litio durante el ciclo de carga-descarga a alta tensión, se suele utilizar un método de dopaje con otros elementos para mantener la estabilidad estructural del material.

Sin embargo, entre los elementos dopantes comunes se incluyen Al, Mg, Cr, Ni, Mn, etc., y tras el dopaje, la estructura puede estabilizarse. Sin embargo, la mayoría de los dopantes son óxidos, que tienen conductividades electrónicas e iónicas pobres y una estructura densa, lo que resulta en una baja conductividad del cobaltato de litio. Durante la carga-descarga, se forma una alta resistencia interfacial, y el rendimiento de la tasa se reduce, lo que afecta al

rendimiento electroquímico del cobaltato de litio. Durante la preparación de la pieza del electrodo positivo, es necesario añadir un agente conductor para mejorar la conductividad global. Además, el dopaje con un material de carbono también se utiliza en algunos casos para aumentar la conductividad, sin embargo, el dopaje con el material de carbono sólo cambia la conductividad del material y no sirve al propósito de estabilizar la estructura del material.

Por lo tanto, existe una necesidad urgente de un método de dopaje que no sólo pueda aumentar la conductividad del material de cobaltato de litio, sino también estabilizar la estructura del material.

BREVE DESCRIPCIÓN

La presente invención tiene por objeto resolver al menos uno de los problemas técnicos antes mencionados existentes en el estado de la técnica. Con este fin, la presente invención propone un método de preparación de un precursor de cobaltato de litio a base de estaño y el uso del mismo. El método mejora la conductividad del material mediante el dopaje con el elemento estaño a la vez que estabiliza la estructura del material.

Según un aspecto de la presente invención, se proporciona un método de preparación de un precursor de cobaltato de litio a base de estaño, que incluye los siguientes pasos:

S1: adición simultánea de una solución de sal de cobalto, un precipitante y un agente complejante para la reacción y, una vez completada la reacción, separación sólido-líquido para obtener un precipitado, en el que el precipitante es una solución mixta de carbonato y estanato;

S2: primero calcinar el precipitado en una atmósfera inerte, y después calcinar el precipitado en una atmósfera oxidante para obtener un material calcinado; y

S3: mezclar el material calcinado con dioxano, moler con bolas la mezcla para obtener un producto molido con bolas, y someter el producto molido con bolas a un tratamiento de calentamiento y presurización para obtener el precursor de cobaltato de litio a base de estaño.

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 mol/L.

En algunas realizaciones de la presente invención, en el paso S1, la solución de sal de cobalto es al menos una seleccionada del grupo que consiste en solución de sulfato de cobalto, solución de nitrato de cobalto o solución de cloruro de cobalto.

5

En algunas realizaciones de la presente invención, en el paso S1, en el precipitante, la concentración de carbonato es de 1,0-2,0 mol/L y la concentración de estanato es de 0,05-0,2 mol/L.

10 En algunas realizaciones de la presente invención, en el paso S1, durante la reacción, la cantidad añadida de cobalto en la solución de sal de cobalto se mantiene para ser $2 \pm 0,1$ veces la cantidad añadida de iones metálicos en la solución mezclada.

En algunas realizaciones de la presente invención, en el paso S1, el agente complejante es amoníaco acuoso, y el amoníaco acuoso tiene una concentración de 6,0-12,0 mol/L.

15

En algunas realizaciones de la presente invención, en el paso S1, la reacción se lleva a cabo a una temperatura de 70-80°C.

20 En algunas realizaciones de la presente invención, en el paso S1, durante la reacción, la concentración de amoníaco en el material de reacción se controla para que sea de 5-10 g/L.

En algunas realizaciones de la presente invención, en el paso S1, durante la reacción, la velocidad de agitación es de 200-500 r/min.

25

En algunas realizaciones de la presente invención, en la paso S1, el precipitado tiene un tamaño de partícula D50 de 4,0-8,0 μm .

En algunas realizaciones de la presente invención, el paso S1 comprende además lavar el precipitado con agua, y secar el precipitado a una temperatura de 100-200°C durante 10-30 h.

30

En algunas realizaciones de la presente invención, en el paso S2, el proceso de calcinación del precipitado en la atmósfera inerte implica: introducir un gas inerte, elevar la temperatura desde la temperatura ambiente hasta 200-300°C a una velocidad de rampa de 0,5-10°C/min, mantener la temperatura durante 4-6 h, elevar a continuación la temperatura hasta 600-800°C,

35

y mantener la temperatura durante 1-2 h.

En algunas realizaciones de la presente invención, en el paso S2, el proceso de calcinación del precipitado en la atmósfera oxidante implica: introducir un gas oxidante y mantener la temperatura a 600-800°C durante 4-6 h. Además, el gas oxidante es aire u oxígeno. Para evitar que el carbonato de cobalto se oxide sin descomponerse en la paso inicial, lo que da lugar a que la fase cristalina del óxido de cobalto(II,III) obtenido sea impura, primero se lleva a cabo la calcinación anaeróbica para la descomposición, lo que da lugar a la formación únicamente de óxido de cobalto, y a continuación se lleva a cabo la calcinación oxidativa, lo que da lugar a la formación de óxido de cobalto(II,III).

En algunas realizaciones de la presente invención, en el paso S3, la relación entre la masa de material calcinado del volumen de dioxano (relación sólido-líquido) es (3-5) g : 5 mL.

En algunas realizaciones de la presente invención, en el paso S3, el calentamiento implica: primero calentar a 100-110°C, mantener la temperatura constante durante 0,5-1 h, después calentar a 200-220°C, y mantener la temperatura constante durante 3-5 h. Además, la velocidad de rampa para el calentamiento es de 2-3°C/min.

En algunas realizaciones de la presente invención, en el paso S3, la presión de presurización es de 30-90 MPa, preferiblemente 60 MPa.

En algunas realizaciones de la presente invención, en el paso S3, la velocidad de molienda con bolas es de 180-200 r/min, y la molienda con bolas dura de 2 a 4 h.

La presente invención proporciona además un cobaltato de litio a base de estaño, en el que el cobaltato de litio a base de estaño se obtiene mezclando el precursor de cobaltato de litio a base de estaño preparado por el método de preparación anterior con una fuente de litio y, a continuación, tostando la mezcla en una atmósfera que contiene oxígeno. Además, preferentemente, la relación molar entre el elemento cobalto en el precursor de cobaltato de litio a base de estaño y el elemento litio en la fuente de litio es de 1: (1,0-1,2), la fuente de litio es al menos una seleccionada del grupo que consiste en carbonato de litio, hidróxido de litio, nitrato de litio u oxalato de litio, el tostado se realiza a una temperatura de 900-1200°C, y el tostado dura de 6-18 h.

La presente invención proporciona además el uso del cobaltato de litio a base de estaño en

un material de electrodo positivo de batería de iones de litio o en una batería de iones de litio.

Según una realización preferida de la presente invención, se proporcionan al menos los siguientes efectos beneficiosos:

5

En la presente invención, después de mezclar el carbonato y el estanato, bajo la acción del agente complejante, la mezcla reacciona con la sal de cobalto para formar el coprecipitado de carbonato de cobalto y estanato de cobalto, en el que el estaño y el cobalto se mezclan uniformemente para formar un eutéctico. Tras la calcinación, el carbonato de cobalto se

10

descompone en óxido de cobalto(II,III), mientras que el estaño permanece tal cual, y el estanato de cobalto se convierte en dióxido de estaño bajo el calor, formando una mezcla de óxido de cobalto(II,III) y dióxido de estaño. Las fórmulas de reacción son las siguientes $\text{Co}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} = \text{CoCO}_3$, $\text{Co}^{2+} + \text{SnO}_3^{2-} = \text{CoSnO}_3$, $\text{CoCO}_3 = \text{CoO} + \text{CO}_2$, and $6\text{CoO} + \text{O}_2 = 2\text{Co}_3\text{O}_4$. Por último, utilizando la característica del dioxano de disolver el dióxido de estaño, se lleva a cabo

15

el prensado en caliente con disolvente, parte del dióxido de estaño del material calcinado se disuelve y cristaliza continuamente, y las partículas se unen entre sí, formando canales en los límites de grano que facilitan la migración de carga. Además, mediante el dopaje con estaño, se mejora aún más la conductividad del material. Cuando se sinteriza con una fuente de litio para preparar cobaltato de litio, el cobaltato de litio obtenido hereda las características

20

morfológicas del proceso anterior, y el cobaltato de litio obtenido tiene una buena conductividad y rendimiento de ciclo.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

25

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

La FIG. 1 es la imagen SEM del cobaltato de litio a base de estaño preparado en el Ejemplo 1 de la presente invención.

30

DESCRIPCIÓN DETALLADA

El concepto de la presente invención y los efectos técnicos producidos por la misma se describirán de forma clara y completa a continuación junto con los ejemplos, con el fin de

35

comprender plenamente la finalidad, las características y los efectos de la presente invención. Obviamente, los ejemplos descritos son sólo algunos, y no todos, de los ejemplos de la

presente invención. Basándose en los ejemplos de la presente invención, otros ejemplos obtenidos por los expertos en la materia sin esfuerzo inventivo entran dentro del ámbito de protección de la presente invención.

5 Ejemplo 1

En este ejemplo, se preparó un material de electrodo positivo de cobaltato de litio a base de estaño, que implicó los siguientes pasos de:

10 Paso 1. Preparar una solución de sulfato de cobalto con una concentración de 1,0 mol/L;

Paso 2. Preparación de una solución mixta de carbonato sódico y estanato sódico como precipitante, en la que en la solución mixta, la concentración de carbonato sódico es de 1,0 mol/L, y la concentración de estanato sódico es de 0,05 mol/L;

15 Paso 3. Preparación de amoníaco acuoso con una concentración de 6,0 mol/L como agente complejante;

20 Paso 4. Añadir la solución de sulfato de cobalto preparada en el paso 1, la solución mixta preparada en el paso 2 y el amoníaco acuoso preparado en el paso 3 a una caldera de reacción simultáneamente para la reacción, en la que la velocidad de agitación de la caldera de reacción se controló para ser de 200 r/min, la temperatura en la caldera fue de 70°C, la concentración de amoníaco fue de 5 g/L, y la cantidad añadida de cobalto en la sal de cobalto se mantuvo para ser el doble de la cantidad añadida de sodio en la solución mixta;

25 Paso 5. cuando se detectó que el D50 del material en la caldera de reacción alcanzaba 4,0 μm , detener la alimentación;

30 Paso 6. Someter el material en la caldera a una separación sólido-líquido, y después lavar el precipitado con agua pura, y secar el precipitado a 100°C durante 30 h;

35 Paso 7. Colocar el precipitado seco en un horno tubular, y calentarlo a una velocidad de rampa de 0,5°C/min introduciendo un gas inerte como protección, en el que el gradiente de calentamiento consistió en: elevar la temperatura de la temperatura ambiente a 200°C, mantener la temperatura durante 6 h, elevar a continuación la temperatura a 600°C, y mantener la temperatura durante 2 h; y cambiar a continuación para introducir un gas oxidante,

seguir manteniendo la temperatura a 600°C durante 6 h, y realizar el enfriamiento, trituración y tamizado para obtener un material calcinado;

5 Paso 8. Mezclar el material calcinado con dioxano en una proporción sólido-líquido de 3 g : 5 mL y, a continuación, moler mecánicamente la mezcla a una velocidad de 180 r/min durante 2 h;

10 Paso 9. colocación del producto molido con bolas en una caldera de presión térmica, sellado de la caldera de presión térmica, calentamiento de la caldera de presión térmica a 100°C a una velocidad de rampa de 2°C/min a una presión de 60 MPa, mantenimiento de la temperatura constante durante 1 h, aumento a continuación de la temperatura a 200°C a la misma velocidad de rampa y mantenimiento de la temperatura constante durante 5 h para obtener un precursor de cobaltato de litio a base de estaño; y

15 Paso 10. mezcla del precursor de cobaltato de litio a base de estaño con carbonato de litio a una relación molar del elemento cobalto con respecto al elemento litio de 1: 1,0, tostando a continuación la mezcla en atmósfera de aire a una temperatura de tostado de 900°C durante 18 h, y sometiendo a continuación el producto de tostado a trituración, tamizado y eliminación de hierro para obtener el material de electrodo positivo de cobaltato de litio a base de estaño.

20

La FIG. 1 es la imagen SEM del cobaltato de litio a base de estaño preparado en este ejemplo, y en la figura puede verse que había adherencia entre las partículas.

Ejemplo 2

25

En este ejemplo, se preparó un material de electrodo positivo de cobaltato de litio a base de estaño, que implicó los siguientes pasos de:

Paso 1. Preparar una solución de nitrato de cobalto con una concentración de 1,5 mol/L;

30

Paso 2. Preparación de una solución mixta de carbonato sódico y estanato sódico como precipitante, en la que en la solución mixta, la concentración de carbonato sódico es de 1,5 mol/L, y la concentración de estanato sódico es de 0,1 mol/L;

35 Paso 3. Preparación de amoníaco acuoso con una concentración de 9,0 mol/L como agente complejante;

Paso 4. Añadir la solución de nitrato de cobalto preparada en el paso 1, la solución mixta preparada en el paso 2 y el amoníaco acuoso preparado en el paso 3 a una caldera de reacción simultáneamente para la reacción, en la que la velocidad de agitación de la caldera de reacción se controló a 350 r/min, la temperatura en la caldera fue de 75°C, la concentración de amoníaco fue de 8g/L, y la cantidad añadida de cobalto en la sal de cobalto se mantuvo al doble de la cantidad añadida de sodio en la solución mixta;

Paso 5. cuando se detectó que el D50 del material en la caldera de reacción alcanzaba 6,0 µm, detener la alimentación;

Paso 6. Someter el material de la caldera a separación sólido-líquido, lavar el precipitado con agua pura y secar el precipitado a 150°C durante 20 h;

Paso 7. Colocar el precipitado seco en un horno tubular, y calentarlo a una velocidad de rampa de 5°C/min introduciendo un gas inerte como protección, en el que el gradiente de calentamiento consistió en: elevar la temperatura de la temperatura ambiente a 250°C, mantener la temperatura durante 5 h, elevar a continuación la temperatura a 700°C, y mantener la temperatura durante 1,5 h; y cambiar a continuación para introducir un gas oxidante, continuar manteniendo la temperatura a 700°C durante 5 h, y realizar el enfriamiento, trituración y tamizado para obtener un material calcinado;

Paso 8. Mezclar el material calcinado con dioxano en una proporción sólido-líquido de 4 g: 5 mL y, a continuación, moler mecánicamente la mezcla a una velocidad de 190 r/min durante 3 h;

Paso 9. colocación del producto molido con bolas en una caldera de presión térmica, sellado de la caldera de presión térmica, calentamiento de la caldera de presión térmica hasta 105°C a una velocidad de rampa de 2,5°C/min a una presión de 60 MPa, mantenimiento de la temperatura constante durante 1 h, aumento a continuación de la temperatura hasta 210°C a la misma velocidad de rampa y mantenimiento de la temperatura constante durante 4 h para obtener un precursor de cobaltato de litio a base de estaño; y

Paso 10. mezcla del precursor de cobaltato de litio a base de estaño con nitrato de litio a una relación molar del elemento cobalto con respecto al elemento litio de 1: 1,1, a continuación tostación de la mezcla en atmósfera de aire a una temperatura de tostación de 1100°C durante

12 h, y a continuación sometimiento del producto de tostación a trituración, tamizado y eliminación del hierro para obtener el material de electrodo positivo de cobaltato de litio a base de estaño.

5 Ejemplo 3

En este ejemplo, se preparó un material de electrodo positivo de cobaltato de litio a base de estaño, que implicó los siguientes pasos de:

10 Paso 1. Preparar una solución de cloruro de cobalto con una concentración de 2,0 mol/L;

Paso 2. Preparación de una solución mixta de carbonato sódico y estannato sódico como precipitante, en la que en la solución mixta, la concentración de carbonato sódico es de 2,0 mol/L, y la concentración de la concentración de estannato sódico es de 0,2 mol/L;

15 Paso 3. Preparación de amoníaco acuoso con una concentración de 12,0 mol/L como agente complejante;

20 Paso 4. Añadir la solución de cloruro de cobalto preparada en el paso 1, la solución mixta preparada en el paso 2 y el amoníaco acuoso preparado en el paso 3 a una caldera de reacción simultáneamente para la reacción, en la que la velocidad de agitación de la caldera de reacción se controló para ser de 500 r/min, la temperatura en la caldera fue de 80°C, la concentración de amoníaco es de 10 g/L, y la cantidad añadida de cobalto en la sal de cobalto se mantuvo para ser el doble de la cantidad añadida de sodio en la solución mixta;

25 Paso 5. cuando se detectó que el D50 del material en la caldera de reacción alcanzaba 8,0 µm, detener la alimentación;

30 Paso 6. Someter el material en la caldera a una separación sólido-líquido, y después lavar el precipitado con agua pura, y secar el precipitado a 200°C durante 10 h;

35 Paso 7. Colocar el precipitado seco en un horno tubular, y calentarlo a una velocidad de rampa de 10°C/min introduciendo un gas inerte como protección, en el que el gradiente de calentamiento consistió en: elevar la temperatura de la temperatura ambiente a 300°C, mantener la temperatura durante 4 h, elevar a continuación la temperatura a 800°C, y mantener la temperatura durante 1 h; y cambiar a continuación para introducir un gas oxidante,

continuar manteniendo la temperatura a 800°C durante 4 h, y realizar el enfriamiento, trituración y tamizado para obtener un material calcinado;

5 Paso 8. Mezclar el material calcinado con dioxano en una proporción sólido-líquido de 5 g: 5 mL y, a continuación, moler mecánicamente con bolas la mezcla a una velocidad de 200 r/min durante 2 h;

10 Paso 9. colocación del producto molido con bolas en una caldera de presión térmica, sellado de la caldera de presión térmica, calentamiento de la caldera de presión térmica a 110°C a una velocidad de rampa de 3°C/min a una presión de 60 MPa, mantenimiento de la temperatura constante durante 0,5 h, aumento a continuación de la temperatura a 220°C a la misma velocidad de rampa y mantenimiento de la temperatura constante durante 3 h para obtener un precursor de cobaltato de litio a base de estaño; y

15 Paso 10. mezcla del precursor de cobaltato de litio a base de estaño con hidróxido de litio a una relación molar del elemento cobalto con respecto al elemento litio de 1: 1,2, a continuación tostación de la mezcla en atmósfera de aire a una temperatura de tostación de 1200°C durante 6 h, y a continuación sometimiento del producto de tostación a trituración, tamizado y eliminación del hierro para obtener el material de electrodo positivo de cobaltato de litio a base
20 de estaño.

Ejemplo comparativo 1

25 En este ejemplo comparativo, se prepara un material de electrodo positivo de cobaltato de litio. La diferencia entre el Ejemplo comparativo 1 y el Ejemplo 1 radica en que, en el Ejemplo comparativo 1, no se añadió estanato sódico al precipitante ni se realizó prensado en caliente con disolvente sobre el material calcinado, y los pasos específicos del Ejemplo comparativo 1 implicaron:

30 Paso 1. Preparar una solución de sulfato de cobalto con una concentración de 1,0 mol/L;

Paso 2. Preparar una solución de carbonato sódico con una concentración de 1,0 mol/L como precipitante;

35 Paso 3. Preparación de amoníaco acuoso con una concentración de 6,0 mol/L como agente complejante;

Paso 4. Añadir la solución de sulfato de cobalto preparada en el paso 1, la solución de carbonato de sodio preparada en el paso 2 y el amoníaco acuoso preparada en el paso 3 a una caldera de reacción simultáneamente para la reacción, en la que la velocidad de agitación de la caldera de reacción se controló a 200 r/min, la temperatura en la caldera fue de 70°C, la concentración de amoníaco fue de 5 g/L y la cantidad añadida de cobalto en la sal de cobalto se mantuvo al doble de la cantidad añadida de sodio en la solución mezclada;

Paso 5. cuando se detectó que el D50 del material en la caldera de reacción alcanzaba 4,0 µm, detener la alimentación;

Paso 6. Someter el material en la caldera a una separación sólido-líquido, y después lavar el precipitado con agua pura, y secar el precipitado a 100°C durante 30 h;

Paso 7. colocación del precipitado seco en un horno tubular, y calentamiento a una velocidad de rampa de 0,5°C/min introduciendo un gas inerte como protección, en el que el gradiente de calentamiento consistió en: elevar la temperatura de la temperatura ambiente a 200°C, mantener la temperatura durante 6 h, elevar a continuación la temperatura a 600°C, y mantener la temperatura durante 2 h; y cambiar a continuación para introducir un gas oxidante, seguir manteniendo la temperatura a 600°C durante 6 h, y realizar el enfriamiento, la tritución y el tamizado para obtener un material calcinado; y

Paso 8. mezclar el material calcinado con carbonato de litio a una relación molar del elemento cobalto con respecto al elemento litio de 1 : 1,0, después tostar la mezcla en atmósfera de aire a una temperatura de tostado de 900°C durante 18 h, y a continuación someter el producto de tostado a tritución, tamizado y eliminación de hierro para obtener el material de electrodo positivo de cobaltato de litio.

Ejemplo comparativo 2

En este ejemplo comparativo, se prepara un material de electrodo positivo de cobaltato de litio. La diferencia entre el Ejemplo comparativo 2 y el Ejemplo 2 radica en que, en el Ejemplo comparativo 2, no se añadió estannato sódico al precipitante, y no se realizó prensado en caliente con disolvente sobre el material calcinado, y los pasos específicos del Ejemplo comparativo 2 implicados:

Paso 1. Preparar una solución de nitrato de cobalto con una concentración de 1,5 mol/L;

Paso 2. Preparar una solución de carbonato sódico con una concentración de 1,5 mol/L como precipitante;

5

Paso 3. Preparación de amoníaco acuoso con una concentración de 9,0 mol/L como agente complejante;

10 Paso 4. Añadir la solución de nitrato de cobalto preparada en el paso 1, la solución de carbonato de sodio preparada en el paso 2 y el amoníaco acuoso preparado en el paso 3 a una caldera de reacción simultáneamente para la reacción, en la que la velocidad de agitación de la caldera de reacción se controló a 350 r/min, la temperatura en la caldera fue de 75°C, la concentración de amoníaco fue de 8 g/L y la cantidad añadida de cobalto en la sal de cobalto se mantuvo al doble de la cantidad añadida de sodio en la solución mezclada;

15

Paso 5. cuando se detectó que el D50 del material en la caldera de reacción alcanzaba 6,0 µm, detener la alimentación;

20 Paso 6. Someter el material en la caldera a una separación sólido-líquido, y después lavar el precipitado con agua pura, y secar el precipitado a 150°C durante 20 h;

25 Paso 7. colocación del precipitado seco en un horno tubular, y calentamiento a una velocidad de rampa de 5°C/min introduciendo un gas inerte como protección, en el que el gradiente de calentamiento consistió en: elevar la temperatura de la temperatura ambiente a 250°C, mantener la temperatura durante 5 h, luego elevar la temperatura a 700°C, y mantener la temperatura durante 1,5 h; y luego cambiar para introducir un gas oxidante, continuar manteniendo la temperatura a 700°C durante 5 h, y realizar el enfriamiento, trituración y tamizado para obtener un material calcinado; y

30 Paso 8. Mezclar el material calcinado con nitrato de litio a una relación molar del elemento cobalto con respecto al elemento litio de 1: 1,1, tostar a continuación la mezcla en atmósfera de aire a una temperatura de tostado de 1100°C durante 12 h, y someter a continuación el producto de tostado a trituración, tamizado y eliminación de hierro para obtener el material de electrodo positivo de cobaltato de litio.

35

Ejemplo comparativo 3

En este ejemplo comparativo, se prepara un material de electrodo positivo de cobaltato de litio. La diferencia entre el Ejemplo comparativo 3 y el Ejemplo 3 radica en que, en el Ejemplo comparativo 3, no se añadió estanato sódico al precipitante, y no se realizó prensado en caliente con disolvente sobre el material calcinado, y los pasos específicos del Ejemplo comparativo 3 implicados:

Paso 1. Preparar una solución de cloruro de cobalto con una concentración de 2,0 mol/L;

Paso 2. Preparar una solución de carbonato sódico con una concentración de 2,0 mol/L como precipitante;

Paso 3. Preparación de amoníaco acuoso con una concentración de 12,0 mol/L como agente complejante;

Paso 4. Añadir la solución de cloruro de cobalto preparada en el paso 1, la solución de carbonato de sodio preparada en el paso 2 y el amoníaco acuoso preparado en el paso 3 a una caldera de reacción simultáneamente para la reacción, en la que la velocidad de agitación de la caldera de reacción se controló a 500 r/min, la temperatura en la caldera fue de 80°C, la concentración de amoníaco fue de 10 g/L y la cantidad añadida de cobalto en la sal de cobalto se mantuvo al doble de la cantidad añadida de sodio en la solución mezclada;

Paso 5. cuando se detectó que el D50 del material en la caldera de reacción alcanzaba 8,0 µm, detener la alimentación;

Paso 6. Someter el material en la caldera a una separación sólido-líquido, y después lavar el precipitado con agua pura, y secar el precipitado a 200°C durante 10 h;

Paso 7. colocación del precipitado seco en un horno tubular, y calentamiento a una velocidad de rampa de 10°C/min introduciendo un gas inerte como protección, en el que el gradiente de calentamiento consistió en: elevar la temperatura de la temperatura ambiente a 300°C, mantener la temperatura durante 4 h, luego elevar la temperatura a 800°C, y mantener la temperatura durante 1 h; y luego cambiar para introducir un gas oxidante, continuar manteniendo la temperatura a 800°C durante 4 h, y realizar el enfriamiento, tritución y tamizado para obtener un material calcinado; y

Paso 8. mezclar el material calcinado con hidróxido de litio a una relación molar del elemento cobalto con respecto al elemento litio de 1: 1,2, luego tostar la mezcla en la atmósfera de aire a una temperatura de tostado de 1200°C durante 6 h, y luego someter el producto de tostado a trituración, tamizado y eliminación de hierro para obtener el material de electrodo positivo de cobaltato de litio.

Cuadro 1 Prueba de conductividad

	Conductividad (s/cm)	Resistividad volumétrica ($\Omega \cdot \text{cm}$)
Ejemplo 1	$8.75 \cdot 10^{-2}$	12.3
Ejemplo 2	$9.13 \cdot 10^{-2}$	11.9
Ejemplo 3	$9.36 \cdot 10^{-2}$	11.6
Ejemplo comparativo 1	$2.76 \cdot 10^{-3}$	361.2
Ejemplo comparativo 2	$2.79 \cdot 10^{-3}$	363.3
Ejemplo comparativo 3	$2.75 \cdot 10^{-3}$	361.5

10 Ejemplo de prueba

Los materiales de cobaltato de litio preparados por los ejemplos y ejemplos comparativos se utilizaron como materiales activos, el negro de acetileno se utilizó como agente conductor, y el PVDF se utilizó como aglutinante. El material activo, el agente conductor y el aglutinante se pesaron en una proporción de 92: 4: 4, se añadió una cierta cantidad de disolvente orgánico NMP y, a continuación, se agitó la mezcla y se aplicó a una lámina de aluminio para formar una pieza de electrodo positivo. Se utilizó una pieza metálica de litio como electrodo negativo, y se montó una pila de botón CR2430 en una guantera llena de argón. Se realizó una prueba de rendimiento eléctrico en el sistema de prueba CT2001A LAND. Condiciones de la prueba: 3,0-4,48 V, densidad de corriente 1 C = 180 mAh/g, y temperatura de prueba: $25 \pm 1^\circ\text{C}$. Los resultados de la prueba se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2 Prueba de rendimiento electroquímico

	Capacidad de descarga a 0,1 C/4,48 V, mAh/g	Índice de retención de capacidad tras 600 ciclos a
--	---	--

		0,1 C/4,48 V
Ejemplo 1	207.9	86%
Ejemplo 2	207.5	87%
Ejemplo 3	207.1	89%
Ejemplo comparativo 1	208.2	72%
Ejemplo comparativo 2	208.6	71%
Ejemplo comparativo 3	208.8	68%

En las Tablas 1 y 2 se puede observar que las conductividades de los ejemplos eran más altas y sus índices de retención de la capacidad también eran significativamente más altos. Esto se debe a que los materiales de cobaltato de litio de los ejemplos están dopados con estaño, que desempeña un papel en la estabilización de la estructura del material, mejorando así el rendimiento del ciclo. Además, el material de cobaltato de litio a base de estaño tiene canales en los límites de los granos que facilitan la migración de la carga, mejorando así la conductividad del material.

- Los ejemplos de la presente invención se han ilustrado en detalle anteriormente en conjunción con los dibujos adjuntos; sin embargo, la presente invención no se limita a los ejemplos mencionados anteriormente, y dentro del alcance de los conocimientos poseídos por los expertos en la materia, también se pueden realizar diversos cambios sin apartarse de la esencia de la presente invención. Además, sin entrar en conflicto, los ejemplos de la presente invención y las características de los ejemplos pueden combinarse entre sí.

REIVINDICACIONES

1. Método de preparación de un precursor de cobaltato de litio a base de estaño, que comprende los pasos siguientes:

5

S1: adición simultánea de una solución de sal de cobalto, un precipitante y un agente complejante para la reacción y, una vez completada la reacción, separación sólido-líquido para obtener un precipitado, en el que el precipitante es una solución mixta de carbonato y estanato;

10

S2: primero calcinar el precipitado en una atmósfera inerte, y después calcinar el precipitado en una atmósfera oxidante para obtener un material calcinado; y

15

S3: mezclar el material calcinado con dioxano, moler con bolas la mezcla para obtener un producto molido con bolas, y someter el producto molido con bolas a un tratamiento de calentamiento y presurización para obtener el precursor de cobaltato de litio a base de estaño.

20

2. El método de preparación según la reivindicación 1, en el que en el paso S1, la concentración de la solución de sal de cobalto es de 1,0-2,0 mol/L.

25

3. El método de preparación según la reivindicación 1, en el que en la paso S1, en el precipitante, la concentración de carbonato es de 1,0-2,0 mol/L y la concentración de estanato es de 0,05-0,2 mol/L.

30

4. El método de preparación según la reivindicación 1, en el que en el paso S1, el agente complejante es amoníaco acuoso, y el amoníaco acuoso tiene una concentración de 6,0-12,0 mol/L.

5. El método de preparación según la reivindicación 1, en el que en el paso S1, la reacción se lleva a cabo a una temperatura de 70-80°C.

35

6. El método de preparación según la reivindicación 1, en el que en el paso S1, el precipitado tiene un tamaño de partícula D50 de 4,0-8,0 µm.

7. El método de preparación según la reivindicación 1, en el que en el paso S3, la relación

entre la masa de material calcinado con el volumen de dioxano es de (3-5) g: 5 mL.

- 5 8. El método de preparación según la reivindicación 1, en el que en el paso S3, el calentamiento comprende primero calentar a 100-110°C, mantener la temperatura constante durante 0,5-1 h, y después calentar a 200-220°C, y mantener la temperatura constante durante 3-5 h.
- 10 9. Un cobaltato de litio a base de estaño, en el que el cobaltato de litio a base de estaño se obtiene mezclando el precursor de cobaltato de litio a base de estaño preparado por el método de preparación según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 con una fuente de litio y tostando a continuación la mezcla en una atmósfera que contenga oxígeno.
- 15 10. Uso del cobaltato de litio a base de estaño según la reivindicación 9 en un material de electrodo positivo de batería de iones de litio o en una batería de iones de litio.

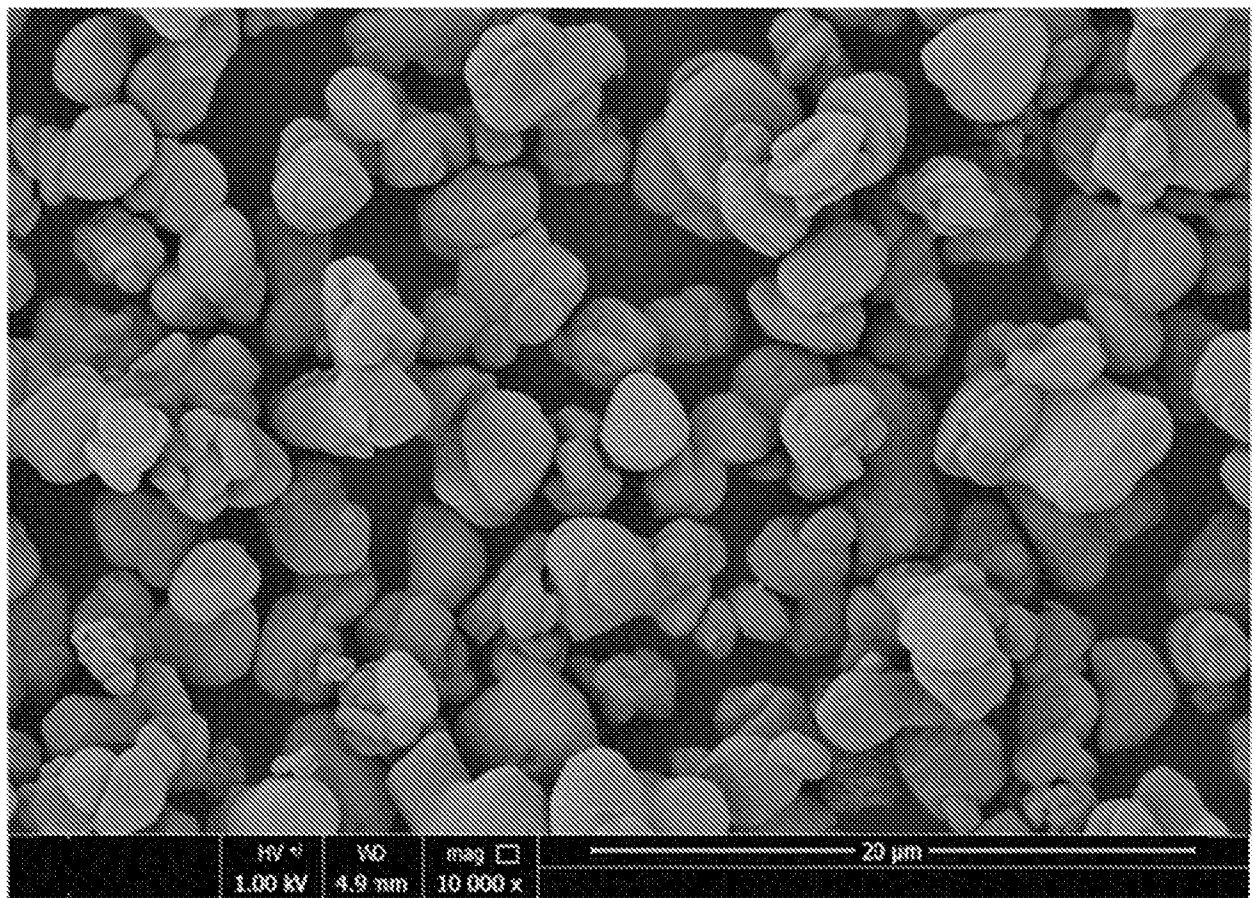


FIG. 1