

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 992 539**

21 Número de solicitud: 202390232

51 Int. Cl.:

C01G 51/04 (2006.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A2

22 Fecha de presentación:

20.02.2023

30 Prioridad:

22.04.2022 CN 202210428375

43 Fecha de publicación de la solicitud:

13.12.2024

71 Solicitantes:

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

**Block 2, 7 And 9, No.6, Zhixin Avenue, Leping
Town, Sanshui District**

528137 Foshan, Guangdong CN;

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

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

72 Inventor/es:

YU, Haijun;

XIE, Yinghao;

LI, Aixia;

ZHANG, Xuemei y

LI, Changdong

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

54 Título: **MÉTODO DE PREPARACIÓN DE ÓXIDO COBALTÓSICO DOPADO Y RECUBIERTO CON
ESTAÑO Y USO DEL MISMO**

57 Resumen:

En la presente invención se divulga un método de preparación de óxido cobaltósico dopado y recubierto con estaño y su uso. El método de preparación comprende: añadir una solución de sal de cobalto, una solución alcalina de estaño y agua amoniacal en una solución base en paralelo para la reacción; cuando el material de reacción alcanza un tamaño de partícula objetivo, envejecer el material de reacción; llevar a cabo la separación sólido-líquido para obtener un precipitado; calcinar el precipitado en ausencia de oxígeno y, a continuación, calcinar en presencia de oxígeno para obtener el óxido cobaltoso dopado y recubierto con estaño. El óxido cobaltósico dopado y recubierto con estaño de la presente invención mejora la estabilidad de la red cristalina del material principal, y la superficie de recubrimiento de dióxido de estaño puede aliviar la disolución del cobalto por un electrolito, de forma que se mejora el rendimiento cíclico del material.

ES 2 992 539 A2

DESCRIPCIÓN**MÉTODO DE PREPARACIÓN DE ÓXIDO COBALTÓSICO DOPADO Y RECUBIERTO CON ESTAÑO Y USO DEL MISMO**

5

CAMPO DE LA INVENCION

La presente divulgación pertenece al campo técnico de los precursores de materiales para cátodos de baterías de litio, y en particular se refiere a un método de preparación de tetróxido de cobalto dopado y recubierto con estaño, y a su uso.

10

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Con la actualización iterativa de los productos digitales y el rápido desarrollo de diversos productos electrónicos emergentes, como los modelos de aviones de alta gama y los drones, la demanda de baterías de litio ligeras y de gran capacidad es cada vez mayor. Los materiales de cátodo de óxido de litio y cobalto (LCO) tienen importantes aplicaciones en el campo digital y, con los requisitos cada vez más estrictos que los productos electrónicos imponen al rendimiento de las baterías de litio, la mejora iterativa de los materiales de cátodo de LCO es especialmente importante. El rendimiento de un material de cátodo LCO depende en gran medida del rendimiento de un precursor del mismo. El tetraóxido de cobalto se utiliza principalmente como precursor del LCO en el campo de las baterías de iones de litio (LIB), y su rendimiento es un factor clave que afecta al rendimiento electroquímico del LCO. Sin embargo, durante el proceso de carga del LCO tradicional, las redes cambiarán debido a la desintercalación de los iones de litio, lo que limita la capacidad del material. Una de las principales dificultades que hay que resolver ahora mismo es cómo mejorar la capacidad de las baterías, en particular el rendimiento de carga y descarga de las baterías de litio a alto voltaje. Para obtener un material catódico con una alta compactación y una excelente estabilidad cíclica, se puede modificar un material de tetróxido de cobalto; el dopaje y el recubrimiento son las soluciones más comunes y eficaces en la actualidad. Los estudios han demostrado que el dopaje parcial de elementos de un material no sólo puede mejorar la estabilidad de las retículas del material huésped, sino también mejorar en gran medida el rendimiento cíclico del material de la pila. Después de recubrir un material, se puede formar una estructura de núcleo-cáscara, que puede impedir la corrosión del electrodo por el electrolito, aumentar la vida útil y la seguridad de una batería, y garantizar que una batería de litio siga teniendo una alta capacidad después de múltiples ciclos.

35

En la actualidad, el dopaje y el recubrimiento del tetróxido de cobalto se enfrentan a los siguientes retos: 1. Cuando se adopta una reacción tradicional en fase sólida para el dopaje y el recubrimiento, es difícil conseguir la mezcla completa de carbonato de litio, tetróxido de cobalto y un óxido metálico en una línea de producción; y la segregación del óxido metálico provoca la aparición de fases de impureza, por lo que el producto final sufre segregación del dopante de óxido metálico o un grosor desigual del recubrimiento. 2. Cuando se utiliza un sistema de carbonato de cobalto para el dopaje húmedo, es difícil recubrirlo directamente durante un proceso de precipitación, y es necesario transformar un sistema de precipitación, lo que resulta en un proceso engorroso y complicado.

La patente china CN112661199A divulga un método de preparación de tetróxido de cobalto de alta densidad recubierto con óxido de aluminio y codopado con magnesio y manganeso, donde se prepara un cristal semilla de carbonato de cobalto dopado mediante coprecipitación y, a continuación, se deja crecer el cristal semilla, se lava, se somete a coprecipitación para formar una capa de recubrimiento y, finalmente, se somete a calcinación para obtener el tetróxido de cobalto recubierto con óxido de aluminio y co-dopado con magnesio y manganeso. Este método puede mejorar la uniformidad del dopaje y del revestimiento, pero implica una larga ruta de proceso y la transformación de un sistema de precipitación.

Por lo tanto, dopar y recubrir un material de tetróxido de cobalto para mejorar la estabilidad estructural de un material de cátodo sin afectar a su eficacia de producción es un problema digno de atención en la actualidad.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

La presente divulgación tiene por objeto resolver al menos uno de los problemas técnicos existentes en la técnica anterior. En vista de ello, la presente divulgación proporciona un método de preparación de tetróxido de cobalto dopado y recubierto con estaño, y su uso. El método implica un proceso corto y puede conseguir el tetróxido de cobalto dopado y recubierto de estaño mediante un solo paso, lo que aumenta la eficacia de la producción al tiempo que mejora el rendimiento de un material.

Según un aspecto de la presente divulgación, se proporciona un método de preparación de tetróxido de cobalto dopado y recubierto con estaño, que incluye las siguientes etapas:

S1: introducir simultáneamente una solución de sal de cobalto, una solución alcalina que contiene estaño e hidróxido de amonio en una solución base para que reaccionen, donde la solución base es una mezcla líquida de hidróxido de sodio e hidróxido de amonio, la solución alcalina que contiene estaño es una solución mixta de hidróxido de sodio y una estañita;

5

S2: cuando un material de reacción de S1 tiene un tamaño de partícula objetivo, envejecer el material de reacción y realizar una separación sólido-líquido (SLS) para obtener un precipitado; y

10 S3: someter el precipitado a una calcinación anaeróbica y después a una calcinación aeróbica para obtener el tetróxido de cobalto dopado y recubierto de estaño.

En algunas realizaciones de la presente divulgación, en S1, la solución base puede tener un pH de 10 a 11 y una concentración de amoníaco de 5,0 g/L a 10,0 g/L.

15

En algunas modalidades de la presente divulgación, en S1, la solución de sal de cobalto puede ser al menos una seleccionada del grupo que consiste en una solución de sulfato de cobalto, una solución de nitrato de cobalto y una solución de cloruro de cobalto.

20 En algunas realizaciones de la presente divulgación, en S1, la solución de sal de cobalto puede tener una concentración de 1,0 mol/L a 2,0 mol/L.

En algunas realizaciones de la presente divulgación, en S1, en la solución alcalina que contiene estaño, una concentración del hidróxido de sodio puede ser de 4,0 mol/L a 10,0 mol/L y una concentración de la estañita puede ser de 0,01 mol/L a 0,2 mol/L.

25

En algunas realizaciones de la presente divulgación, en S1, la solución alcalina que contiene estaño puede incluir además un estanato.

30 En algunas realizaciones de la presente divulgación, en S1, una concentración del estanato en la solución alcalina que contiene estaño puede ser de 0,01 mol/L a 0,2 mol/L.

En algunas realizaciones de la presente divulgación, en S1, la reacción puede llevarse a cabo a un pH de 10 a 11, una concentración de amoníaco de 5 g/L a 10 g/L y una temperatura de 55°C a 65°C.

35

En algunas realizaciones de la presente divulgación, en S1, el hidróxido de amonio alimentado simultáneamente puede tener una concentración de 6,0 mol/L a 12,0 mol/L.

5 En algunas modalidades de la presente divulgación, en S1, la reacción puede realizarse a una velocidad de agitación de 200 r/min a 500 r/min.

En algunas realizaciones de la presente divulgación, en S2, el tamaño de partícula objetivo puede referirse a D50 de 2,0 μm a 15,0 μm .

10 En algunas modalidades de la presente divulgación, en S2, el envejecimiento puede realizarse de 1 h a 2 h.

En algunas realizaciones de la presente divulgación, en S2, el precipitado puede lavarse más con agua y secarse; y el secado puede llevarse a cabo a 100°C a 120°C durante 4 h a 6 h.

15 En algunas realizaciones de la presente divulgación, en S3, la calcinación anaeróbica puede llevarse a cabo a 400°C a 600°C durante 0,5 h a 2 h en una atmósfera inerte. Además, la calcinación anaeróbica puede realizarse a una velocidad de calentamiento de 5°C/min a 20°C/min.

20 En algunas realizaciones de la presente divulgación, en S3, la calcinación aeróbica puede llevarse a cabo a 600°C a 800°C durante 4 h a 6 h en una atmósfera oxidante.

25 La presente divulgación también proporciona el uso del método de preparación descrito anteriormente en la preparación de LCO o una LIB.

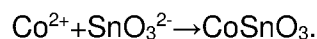
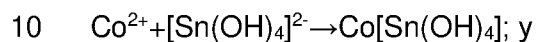
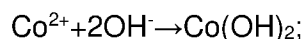
Según una modalidad preferida de la presente divulgación, la presente divulgación tiene al menos los siguientes efectos beneficiosos:

30 1. En la presente divulgación, una sal de cobalto se somete a una reacción de coprecipitación con una solución alcalina que contiene estaño para preparar un material de hidróxido de cobalto que contiene estaño en el que el estaño existe en forma de precipitado de estañita; posteriormente se lleva a cabo una calcinación anaeróbica, de forma que el estaño divalente sufre una reacción de desproporción bajo calor para generar estaño tetravalente y estaño
35 elemental, y el elemento de estaño es un líquido a alta temperatura, que se desprende del interior de los bigotes y se adhiere a una superficie de los bigotes para formar un revestimiento;

y, por último, se introduce oxígeno para la calcinación aeróbica, de forma que el cobalto se oxida para generar tetróxido de cobalto y el estaño de la superficie de los bigotes también se oxida en óxido estánico para obtener el material de tetróxido de cobalto dopado y recubierto con estaño. Las ecuaciones de reacción son las siguientes:

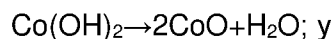
5

Ecuaciones de reacción para la coprecipitación:

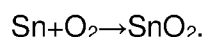
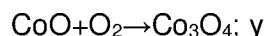


Ecuaciones de reacción para la calcinación anaeróbica:

15



20 Ecuaciones de reacción para la calcinación aeróbica:



25

2. Durante la preparación del material de tetróxido de cobalto de la presente divulgación, se adopta la reacción de desproporción del estaño divalente para generar estaño elemental fundido. Por un lado, el estaño se desprende parcialmente para dejar vacantes atómicas, lo que es beneficioso para la intercalación del litio durante la sinterización posterior para preparar un material de cátodo LCO, mejorando así la capacidad específica del material. Por otro lado, tras desprenderse de una red, el estaño fundido se adhiere a una superficie de bigotes y reacciona con el oxígeno para formar una capa de recubrimiento de óxido estannífero, que puede aliviar la disolución del cobalto por un electrolito y mejorar el rendimiento cíclico del material.

35

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

La presente divulgación se describe más adelante con referencia a los dibujos y ejemplos que la acompañan.

5

La FIGURA 1 es una imagen de microscopía electrónica de barrido (SEM) del tetróxido de cobalto dopado y recubierto con estaño preparado en el Ejemplo 1 de la presente divulgación.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

10

Los conceptos y efectos técnicos de la presente divulgación se describen de manera clara y completa a continuación junto con ejemplos, a fin de que los objetivos, las características y los efectos de la presente divulgación puedan entenderse plenamente. Aparentemente, los ejemplos descritos son simplemente algunos en lugar de todos los ejemplos de la presente divulgación. Todos los demás ejemplos obtenidos por personas expertas en la técnica basados en los ejemplos de la presente divulgación sin esfuerzos creativos deberían estar comprendidos en el ámbito de protección de la presente divulgación.

15

Ejemplo 1

20

En este ejemplo se preparó tetróxido de cobalto dopado y recubierto con estaño, y el proceso específico de preparación fue el siguiente:

paso 1. Se preparó una solución de sulfato de cobalto con una concentración de 1,5 mol/L;

25

paso 2. Se preparó una solución alcalina que contenía estaño como agente precipitante, en la que la solución alcalina que contenía estaño era una solución mixta de hidróxido de sodio, estañita de sodio y estannato de sodio, en la que una concentración del hidróxido de sodio era de 8,0 mol/L, una concentración de la estañita de sodio era de 0,1 mol /L y una concentración del estannato de sodio era de 0,05 mol/L;

30

paso 3. Se preparó hidróxido de amonio con una concentración de 7,0 mol/L como agente complejante;

35

paso 4. se añadió agua pura a un reactor hasta que se sumergió una paleta agitadora en un fondo, se inició la protección de nitrógeno y, a continuación, se añadieron hidróxido de sodio e

hidróxido de amonio cada uno en una cantidad especificada para preparar una solución base para iniciar una reacción, donde la solución base tenía un pH de 10,5 y una concentración de amoníaco de 6,0 g/L;

5 paso 5. la solución de sulfato de cobalto preparada en el paso 1, la solución alcalina que contiene estaño preparada en el paso 2 y el hidróxido de amonio preparado en el paso 3 se introdujeron simultáneamente en el reactor para permitir la reacción a una velocidad de agitación de 400 r/min, un pH de 10,5, una temperatura de 57°C y una concentración de amoníaco de 6,0 g/L;

10

paso 6. cuando se detectó que la D50 de un precipitado resultante en el reactor alcanzaba 17,0 µm, se detuvo la alimentación y se llevó a cabo el envejecimiento durante 2 h; y

15

paso 7. el precipitado en el reactor se separó mediante SLS, después se lavó con agua pura, se secó a 110°C durante 5 h, y a continuación se colocó en un horno tubular; se introdujo nitrógeno en el horno tubular como protección, y se elevó la temperatura desde la temperatura ambiente hasta 500°C a una velocidad de calentamiento de 10°C/min y se mantuvo durante 1 h; a continuación, se introdujo oxígeno en lugar del nitrógeno, y la temperatura se elevó a 700°C y se mantuvo durante 5 h; y se enfrió el producto, se trituyó y se tamizó para obtener el tetróxido de cobalto dopado y recubierto con estaño, que tenía un tamaño de partícula D50 de 15,6 µm. Según el resultado de una prueba de un método de plasma acoplado inductivamente (ICP), el material era $\text{Co}_3\text{O}_4 \cdot 0.036\text{SnO}_2$.

20

Ejemplo 2

25

En este ejemplo se preparó tetróxido de cobalto dopado y recubierto con estaño, y el proceso específico de preparación fue el siguiente:

30

paso 1. se preparó una solución de nitrato de cobalto con una concentración de 1,0 mol/L.

paso 2. Se preparó una solución alcalina que contenía estaño como agente precipitante, donde la solución alcalina que contenía estaño era una solución mixta de hidróxido de sodio y estañita de sodio, en la que una concentración del hidróxido de sodio era de 4,0 mol /L y una concentración de la estañita de sodio era de 0,01 mol /L;

35

paso 3. Se preparó hidróxido de amonio con una concentración de 6,0 mol/L como agente

complejante;

paso 4. se añadió agua pura a un reactor hasta que se sumergió una paleta agitadora en un fondo, se inició la protección de nitrógeno y, a continuación, se añadieron hidróxido de sodio e hidróxido de amonio cada uno en una cantidad especificada para preparar una solución base para iniciar una reacción, donde la solución base tenía un pH de 11 y una concentración de amoníaco de 10,0 g/L;

paso 5. la solución de nitrato de cobalto preparada en el paso 1, la solución alcalina que contiene estaño preparada en el paso 2 y el hidróxido de amonio preparado en el paso 3 se introdujeron simultáneamente en el reactor para permitir la reacción a una velocidad de agitación de 200 r/min, un pH de 11, una temperatura de 65°C y una concentración de amoníaco de 10 g/L;

paso 6. cuando se detectó que la D50 de un precipitado resultante en el reactor alcanzaba 5,0 µm, se detuvo la alimentación y se llevó a cabo el envejecimiento durante 1 h; y

paso 7. el precipitado en el reactor se separó mediante SLS, después se lavó con agua pura, se secó a 100°C durante 6 h, y a continuación se colocó en un horno tubular; se introdujo nitrógeno en el horno tubular como protección, y se elevó la temperatura desde la temperatura ambiente hasta 400°C a una velocidad de calentamiento de 5°C/min y se mantuvo durante 0.5 h; a continuación, se introdujo oxígeno en lugar del nitrógeno, y la temperatura se elevó a 600°C y se mantuvo durante 6 h; y se enfrió el producto, se trituyó y se tamizó para obtener el tetróxido de cobalto dopado y recubierto con estaño, que tenía un tamaño de partícula D50 de 3,8 µm.

Según el resultado de un método ICP, el material era $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-}0,0049\text{SnO}_2$.

Ejemplo 3

En este ejemplo se preparó tetróxido de cobalto dopado y recubierto con estaño, y el proceso específico de preparación fue el siguiente:

paso 1. se preparó una solución de cloruro de cobalto con una concentración de 2,0 mol/L.

paso 2. Se preparó una solución alcalina que contenía estaño como agente precipitante, en la que la solución alcalina que contenía estaño era una solución mixta de hidróxido de sodio, estañita de sodio y estannato de sodio, en la que una concentración del hidróxido de sodio era

de 10,0 mol/L, una concentración de la estañita de sodio era de 0,2 mol /L y una concentración del estannato de sodio era de 0,2 mol/L;

5 paso 3. Se preparó hidróxido de amonio con una concentración de 12,0 mol/L como agente complejante;

10 paso 4. se añadió agua pura a un reactor hasta que se sumergió una paleta agitadora en un fondo, se inició la protección de nitrógeno y, a continuación, se añadieron hidróxido de sodio e hidróxido de amonio cada uno en una cantidad especificada para preparar una solución base para iniciar una reacción, donde la solución base tenía un pH de 10 y una concentración de amoníaco de 5,0 g/L;

15 paso 5. la solución de sulfato de cobalto preparada en la fase 1, la solución de carbonato de sodio preparada en la fase 2, y el hidróxido de amonio preparado en la fase 3 fueron alimentados simultáneamente en un reactor para permitir una reacción a una velocidad de agitación de 200 r/min, un pH de 10, una temperatura de 55 °C, y una concentración de amoníaco de 5 g/L.

20 paso 6. cuando se detectó que la D50 de un precipitado resultante en el reactor alcanzaba 9,0 µm, se detuvo la alimentación y se llevó a cabo el envejecimiento durante 2 h; y

25 paso 7. el precipitado en el reactor se separó mediante SLS, después se lavó con agua pura, se secó a 120°C durante 4 h, y a continuación se colocó en un horno tubular; se introdujo nitrógeno en el horno tubular como protección, y se elevó la temperatura desde la temperatura ambiente hasta 600°C a una velocidad de calentamiento de 20°C/min y se mantuvo durante 2 h; a continuación, se introdujo oxígeno en lugar del nitrógeno, y la temperatura se elevó a 800°C y se mantuvo durante 4 h; y se enfrió el producto, se trituro y se tamizó para obtener el tetróxido de cobalto dopado y recubierto con estaño, que tenía un tamaño de partícula D50 de 8,0 µm. Según el resultado de un método ICP, el material era $\text{Co}_3\text{O}_4 \cdot 0.072\text{SnO}_2$.

30

Ejemplo comparativo 1

35 En este ejemplo comparativo se preparó tetróxido de cobalto, que se diferenciaba del Ejemplo 1 en que no se añadió estañita sódica ni estannato sódico. Un proceso de preparación específico fue el siguiente:

paso 1. Se preparó una solución de sulfato de cobalto con una concentración de 1,5 mol/L;

Paso 2. Se preparó una solución de hidróxido de sodio con una concentración de 8,0 mol/L como agente precipitante;

5

paso 3. Se preparó hidróxido de amonio con una concentración de 7,0 mol/L como agente complejante;

10 paso 4. se añadió agua pura a un reactor hasta que se sumergió una paleta agitadora en un fondo, se inició la protección de nitrógeno y, a continuación, se añadieron hidróxido de sodio e hidróxido de amonio cada uno en una cantidad especificada para preparar una solución base para iniciar una reacción, donde la solución base tenía un pH de 10,5 y una concentración de amoníaco de 6,0 g/L;

15 paso 5. la solución de sulfato de cobalto preparada en la fase 1, la solución de carbonato de sodio preparada en la fase 2, y el hidróxido de amonio preparado en la fase 3 fueron alimentados simultáneamente en un reactor para permitir una reacción a una velocidad de agitación de 400 r/min, un pH de 10,5, una temperatura de 57 °C, y una concentración de amoníaco de 6,0 g/L.

20

paso 6. cuando se detectó que la D50 de un precipitado resultante en el reactor alcanzaba 17,0 µm, se detuvo la alimentación y se llevó a cabo el envejecimiento durante 2 h; y

25 paso 7. el precipitado en el reactor se separó mediante SLS, después se lavó con agua pura, se secó a 110°C durante 5 h, y a continuación se colocó en un horno tubular; se introdujo nitrógeno en el horno tubular como protección, y se elevó la temperatura desde la temperatura ambiente hasta 500°C a una velocidad de calentamiento de 10°C/min y se mantuvo durante 1 h; después se introdujo oxígeno en lugar del nitrógeno, y la temperatura se elevó a 700°C y se mantuvo durante 5 h; y se enfrió el producto, se trituro y se tamizó para obtener el tetróxido de
30 cobalto, que tenía un tamaño de partícula D50 de 15,0 µm.

Ejemplo comparativo 2

35 En este ejemplo comparativo se preparó tetróxido de cobalto, que se diferenciaba del ejemplo 2 en que no se añadió estañita sódica. Un proceso de preparación específico fue el siguiente:

paso 1. se preparó una solución de nitrato de cobalto con una concentración de 1,0 mol/L.

Paso 2. Se preparó una solución de hidróxido de sodio con una concentración de 4,0 mol/L como agente precipitante;

5

paso 3. Se preparó hidróxido de amonio con una concentración de 6,0 mol/L como agente complejante;

10 paso 4. se añadió agua pura a un reactor hasta que se sumergió una paleta agitadora en un fondo, se inició la protección de nitrógeno y, a continuación, se añadieron hidróxido de sodio e hidróxido de amonio cada uno en una cantidad especificada para preparar una solución base para iniciar una reacción, donde la solución base tenía un pH de 11 y una concentración de amoníaco de 10,0 g/L;

15 paso 5. la solución de nitrato de cobalto preparada en el paso 1, la solución alcalina que contiene estaño preparada en el paso 2 y el hidróxido de amonio preparado en el paso 3 se introdujeron simultáneamente en el reactor para permitir la reacción a una velocidad de agitación de 200 r/min, un pH de 11, una temperatura de 65°C y una concentración de amoníaco de 10 g/L;

20

paso 6. cuando se detectó que la D50 de un precipitado resultante en el reactor alcanzaba 5,0 µm, se detuvo la alimentación y se llevó a cabo el envejecimiento durante 1 h; y

25 paso 7. el precipitado en el reactor se separó mediante SLS, después se lavó con agua pura, se secó a 100°C durante 6 h, y a continuación se colocó en un horno tubular; se introdujo nitrógeno en el horno tubular como protección, y se elevó la temperatura desde la temperatura ambiente hasta 400°C a una velocidad de calentamiento de 5°C/min y se mantuvo durante 0.5 h; después se introdujo oxígeno en lugar del nitrógeno, y la temperatura se elevó a 600°C y se mantuvo durante 6 h; y se enfrió el producto, se trituro y se tamizó para obtener el tetróxido de
30 cobalto, que tenía un tamaño de partícula D50 de 3,5 µm.

Ejemplo comparativo 3

35 En este ejemplo comparativo se preparó tetróxido de cobalto, que se diferenciaba del Ejemplo 3 en que no se añadió estañita sódica ni estannato sódico. Un proceso de preparación específico fue el siguiente:

paso 1. se preparó una solución de cloruro de cobalto con una concentración de 2,0 mol/L.

Paso 2. Se preparó una solución de hidróxido de sodio con una concentración de 10,0 mol/L
5 como agente precipitante;

paso 3. Se preparó hidróxido de amonio con una concentración de 12,0 mol/L como agente
complejante;

10 paso 4. se añadió agua pura a un reactor hasta que se sumergió una paleta agitadora en un
fondo, se inició la protección de nitrógeno y, a continuación, se añadieron hidróxido de sodio e
hidróxido de amonio cada uno en una cantidad especificada para preparar una solución base
para iniciar una reacción, donde la solución base tenía un pH de 10 y una concentración de
amoníaco de 5,0 g/L;

15 paso 5. la solución de sulfato de cobalto preparada en la fase 1, la solución de carbonato de
sodio preparada en la fase 2, y el hidróxido de amonio preparado en la fase 3 fueron
alimentados simultáneamente en un reactor para permitir una reacción a una velocidad de
agitación de 200 r/min, un pH de 10, una temperatura de 55 °C, y una concentración de
20 amoníaco de 5 g/L.

paso 6. cuando se detectó que la D50 de un precipitado resultante en el reactor alcanzaba 9,0
µm, se detuvo la alimentación y se llevó a cabo el envejecimiento durante 2 h; y

25 paso 7. el precipitado en el reactor se separó mediante SLS, después se lavó con agua pura,
se secó a 120°C durante 4 h, y a continuación se colocó en un horno tubular; se introdujo
nitrógeno en el horno tubular como protección, y se elevó la temperatura desde la temperatura
ambiente hasta 600°C a una velocidad de calentamiento de 20°C/min y se mantuvo durante 2
h; después se introdujo oxígeno en lugar del nitrógeno, y la temperatura se elevó a 800°C y se
30 mantuvo durante 4 h; y se enfrió el producto, se trituro y se tamizó para obtener el tetróxido de
cobalto, que tenía un tamaño de partícula D50 de 7,8 µm.

Ejemplo comparativo 4

35 En este ejemplo comparativo se preparó tetróxido de cobalto, que se diferenciaba del ejemplo
1 en que no se añadió estañita sódica. Un proceso de preparación específico fue el siguiente:

paso 1. Se preparó una solución de sulfato de cobalto con una concentración de 1,5 mol/L;

paso 2. Se preparó una solución alcalina que contenía estaño como agente precipitante, donde la solución alcalina que contenía estaño era una solución mixta de hidróxido de sodio y estannato de sodio, en la que una concentración del hidróxido de sodio era de 8,0 mol/L y una concentración del estannato de sodio era de 0,15 mol/L;

paso 3. Se preparó hidróxido de amonio con una concentración de 7,0 mol/L como agente complejante;

paso 4. se añadió agua pura a un reactor hasta sumergir una paleta agitadora situada en el fondo, se puso en marcha la protección de nitrógeno y, a continuación, se añadieron hidróxido de sodio e hidróxido de amonio a agua, cada uno en una cantidad especificada, para preparar una solución base para iniciar una reacción, en la que la solución base tenía un pH de 10,5 y una concentración de amoníaco de 6,0 g/L;

paso 5. la solución de sulfato de cobalto preparada en el paso 1, la solución alcalina que contiene estaño preparada en el paso 2 y el hidróxido de amonio preparado en el paso 3 se introdujeron simultáneamente en el reactor para permitir la reacción a una velocidad de agitación de 400 r/min, un pH de 10,5, una temperatura de 57°C y una concentración de amoníaco de 6,0 g/L;

paso 6. cuando se detectó que la D50 de un precipitado resultante en el reactor alcanzaba 17,0 µm, se detuvo la alimentación y se llevó a cabo el envejecimiento durante 2 h; y

paso 7. el precipitado en el reactor se separó mediante SLS, después se lavó con agua pura, se secó a 110°C durante 5 h, y a continuación se colocó en un horno tubular; se introdujo nitrógeno en el horno tubular como protección, y se elevó la temperatura desde la temperatura ambiente hasta 500°C a una velocidad de calentamiento de 10°C/min y se mantuvo durante 1 h; después se introdujo oxígeno en lugar del nitrógeno, y la temperatura se elevó a 700°C y se mantuvo durante 5 h; y el producto se enfrió, se trituró y se tamizó para obtener el tetróxido de cobalto dopado con estaño, que tenía un tamaño de partícula D50 de 152 µm. Según el resultado de un método ICP, el material era $\text{Co}_3\text{O}_4 \cdot 0.035\text{SnO}_2$.

Ejemplo de prueba

El tetróxido de cobalto preparado en cada uno de los Ejemplos 1 a 3 y los Ejemplos comparativos 1 a 4 se mezcló con carbonato de litio en una proporción molar Li:Co de 1,06, y después se sometió a una sinterización en fase sólida a alta temperatura a 900°C durante 12 h en un horno de empuje para obtener un material de cátodo LCO.

El material de cátodo de LCO obtenido de cada uno de los ejemplos y ejemplos comparativos, el negro de acetileno (como agente conductor) y el fluoruro de polivinilideno (PVDF) (como aglutinante) se pesaron y mezclaron en una relación de 92:4:4, luego se añadió una cantidad especificada de un disolvente orgánico N-metilpirrolidona (NMP), y una mezcla resultante fue agitada y recubierta en una hoja de aluminio para obtener una lámina de electrodo positivo; y luego con una lámina de litio metálica como electrodo negativo, se ensambló una batería de botón CR2430 en una guantera llena de argón. Se realizó una prueba de rendimiento eléctrico en un sistema de pruebas CT2001A en las siguientes condiciones: 3,0 V a 4,48 V, y una temperatura de prueba de $25 \pm 1^\circ\text{C}$. Los resultados de las pruebas se mostraron en la Tabla 1.

Tabla 1

	Capacidad de descarga a 0.1 C/4.48 V, mAh/g.	Retención de la capacidad después de 600 ciclos a 0.1 C/4.48 V.
Ejemplo 1	212,4	86,3%
Ejemplo 2	207,6	80,1%
Ejemplo 3	211,2	84,5%
Ejemplo comparativo 1	187,5	73,2%
Ejemplo comparativo 2	187,1	74,0%
Ejemplo comparativo 3	187,3	73,7%
Ejemplo comparativo 4	202,8	76,7%

En la tabla 1 se puede observar que tanto la capacidad de descarga como el rendimiento de ciclado de cada uno de los ejemplos son superiores a los de cada uno de los ejemplos comparativos. Esto se debe a que el tetróxido de cobalto de los ejemplos está dopado y recubierto con estaño, lo que mejora la estabilidad de las redes del material huésped; y una superficie de recubrimiento de óxido estannífero puede aliviar la disolución del cobalto por un electrolito, mejorando así el rendimiento cíclico del material. Aunque la cantidad de estaño añadida en el ejemplo comparativo 4 es la misma que en el ejemplo 1, el rendimiento

electroquímico del producto del ejemplo comparativo 4 sigue siendo inferior al del ejemplo 1. Esto se debe a que sólo hay dopaje común en el ejemplo comparativo 4, pero tanto el dopaje como el recubrimiento se consiguen mediante estañita sódica en el ejemplo 1. Además, durante la calcinación anaeróbica, la formación de estaño elemental fundido hace que queden vacantes atómicas en el material, lo que es beneficioso para la intercalación de litio durante la sinterización posterior para preparar un material de cátodo LCO, mejorando así una capacidad específica del material.

Los ejemplos de la presente divulgación se describen en detalle con referencia a los dibujos que la acompañan, pero la presente divulgación no se limita a los ejemplos anteriores. Dentro del ámbito del conocimiento que poseen aquellos expertos en la técnica, también se pueden realizar diversos cambios sin apartarse del propósito de la presente divulgación. Además, los ejemplos de la presente divulgación y las características de los ejemplos pueden combinarse entre sí en una situación no conflictiva.

REIVINDICACIONES

1. Método de preparación de tetróxido de cobalto dopado y recubierto de estaño, que comprende los siguientes pasos:

5

S1: alimentar simultáneamente una solución de sal de cobalto, una solución alcalina que contiene estaño e hidróxido de amonio en una solución base para que reaccionen, en donde la solución base es una mezcla líquida de hidróxido de sodio e hidróxido de amonio, la solución alcalina que contiene estaño es una solución mixta de hidróxido de sodio y una estañita;

10

S2: cuando un material de reacción de S1 tiene un tamaño de partícula objetivo, envejecer el material de reacción y realizar una separación sólido-líquido (SLS) para obtener un precipitado; y

15

S3: someter el precipitado a una calcinación anaeróbica y después a una calcinación aeróbica para obtener el tetróxido de cobalto dopado y recubierto de estaño.

2. El método de preparación de acuerdo con la reivindicación 1, en donde en S1, la solución base tiene un pH de 10 a 11 y una concentración de amoníaco de 5,0 g/L y 10,0 g/L.

20

3. El método de preparación de acuerdo con la reivindicación 1, en donde en S1, la solución de sal de cobalto tiene una concentración de 1,0 mol/L a 2,0 mol/L.

4. El método de preparación de acuerdo con la reivindicación 1, en donde en S1, en la solución alcalina que contiene estaño, una concentración del hidróxido de sodio es de 4,0 mol/L a 10,0 mol/L y una concentración de la estañita es de 0,01 mol/L a 0,2 mol/L.

25

5. El método de preparación de acuerdo con la reivindicación 1, en donde en S1, la solución alcalina que contiene estaño comprende además un estanato.

30

6. El método de preparación de acuerdo con la reivindicación 5, en donde en S1, una concentración del estanato en la solución alcalina que contiene estaño es de 0,01 mol/L a 0,2 mol/L.

35

7. El método de preparación de acuerdo con la reivindicación 1, en donde en S1, la reacción se lleva a cabo a un pH de 10 a 11, una concentración de amoníaco de 5 g/L a 10 g/L, y una

temperatura de 55°C a 65°C.

8. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde en S3, la calcinación anaeróbica se lleva a cabo a 400 °C a 600 °C durante 0,5 h a 2 h en una atmósfera inerte.

5

9. El método de conformidad con la reivindicación 1, en donde en S3, la calcinación anaeróbica se lleva a cabo a 600 °C a 800 °C durante 4 h a 6 h en una atmósfera oxidante.

10. Uso del método de preparación de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 en la preparación de óxido de litio-cobalto (LCO) o de una batería de iones de litio (LIB).

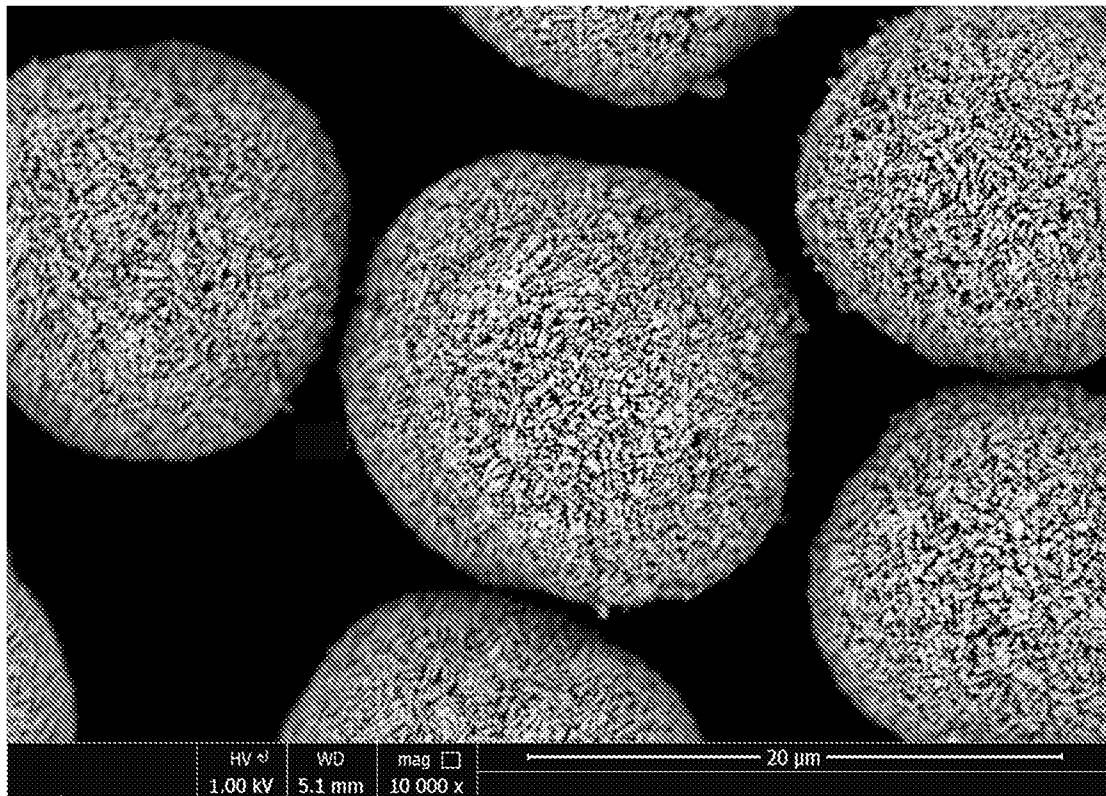


FIGURA 1