

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 010 547**

21 Número de solicitud: 202390221

51 Int. Cl.:

C01G 51/04 (2015.01)

H01M 4/525 (2010.01)

H01M 10/052 (2010.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A2

22 Fecha de presentación:

20.02.2023

30 Prioridad:

25.04.2022 CN 202210438608

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 de crecimiento de la plantilla para preparar el precursor del cobaltato de litio y su uso**

57 Resumen:

Se proporciona un método de crecimiento de plantilla para preparar un precursor de cobaltato de litio y su uso. El método comprende: S1: mezclar una solución acuosa de metavanadato de amonio con una solución de polivinilpirrolidona para la reacción hidrotermal, y calcinar el precipitado obtenido bajo una atmósfera aeróbica para obtener un agente de dirección de la estructura del pentóxido de vanadio, donde la solución de polivinilpirrolidona se prepara disolviendo polivinilpirrolidona en un alcohol; S2: añadir el agente de dirección de estructura de pentóxido de vanadio a una solución de sal de cobalto para obtener un líquido turbio, agregar el líquido turbio, una solución carbonatada y un agente complejante en un modo de flujo paralelo para la reacción, y realizar el envejecimiento cuando el material de reacción alcanza un tamaño de partícula objetivo; y S3: realizar la separación sólido-líquido sobre el material envejecido, y calcinar anaeróbicamente el precipitado obtenido antes de la calcinación aeróbica para obtener un precursor de cobaltato de litio. También se proporciona el uso del método en la preparación de una batería de cobaltato de litio o iones de litio. El pentóxido de vanadio se utiliza como un cristal de semilla para la coprecipitación para obtener un precursor con buena cristalinidad, mejorando así el rendimiento del ciclo del material. Mientras tanto, el vanadio se dopa en un material de cobaltato de litio, de modo que el material tiene una buena estabilidad de red y una capacidad específica relativamente alta.

ES 3 010 547 A2

DESCRIPCIÓN

Método de crecimiento de la plantilla para preparar el precursor del cobaltato de litio y su uso

5 Campo Técnico

La presente divulgación pertenece al campo técnico de los materiales de cátodo de baterías de litio, y se refiere específicamente a un método para preparar un precursor de óxido de cobalto de litio (LCO) mediante el crecimiento inducido por plantilla y su uso.

10

Antecedentes

Con ventajas tales como alta energía específica, peso ligero, y respetuoso del medio ambiente, las baterías de iones de litio (LIB) han sido ampliamente utilizadas en productos digitales, electrodomésticos, vehículos eléctricos, aeroespaciales, satélites, armamento, por nombrar solo algunos, y juega un papel cada vez más importante en los campos civil, aeroespacial y militar. A medida que los dispositivos electrónicos portátiles, como los teléfonos móviles, las cámaras digitales y las computadoras portátiles, se vuelven cada vez más miniatura, más ligeros y más delgados, el mercado pone cada vez más altos estándares en densidad de energía, rendimiento electroquímico y seguridad de las LIB.

El material de cátodo de LiCoO_2 (óxido de cobalto de litio, LCO) tiene las ventajas de la meseta de alto voltaje, excelente rendimiento de ciclo, alta densidad compactada, y así sucesivamente, y por lo tanto es uno de los primeros materiales de cátodo comercializados. Sin embargo, debido a la estructura de LCO, cuando un voltaje de carga excede 4,2 V, un coeficiente de desintercalación x de $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ es mayor o igual a 0,5 y su estructura interna colapsa, lo que dará lugar a una serie de problemas, como ciclos de carga y descarga deficientes y un rendimiento de almacenamiento a alta temperatura deficiente a alto voltaje. Por lo tanto, con el fin de mejorar la capacidad de descarga y la densidad de energía de una batería mediante el aumento de un voltaje de corte de carga de la batería, primero es necesario modificar estos materiales de cátodo para resolver muchos problemas causados por el aumento en el voltaje de corte de carga.

La modificación de dopaje de un material de LCO puede mejorar la estabilidad estructural del material antes y después de un proceso de carga-descarga, inhibir la generación de transición

de fase y aumentar el grado de deslito, la capacidad y la conductividad eléctrica del material. Según la teoría de la química del cristal, a veces el dopaje de una pequeña cantidad de un elemento extraño conduce a defectos de cristal, que pueden aumentar la tasa de difusión de iones en una fase a granel. De acuerdo con la teoría de la banda de energía, un semiconductor de tipo p o n se puede producir dopando un compuesto semiconductor con iones de alta valencia o baja valencia, lo que puede aumentar la conductividad eléctrica del cristal. En los últimos años, los investigadores han explorado la influencia del dopaje con diferentes elementos metálicos (Mg, Al y Zr) en el rendimiento electroquímico de un material de cátodo de LCO. Sin embargo, hay pocos informes sobre materiales de cátodo de LCO dopados con una pequeña cantidad de vanadio.

Breve Descripción de la Invención

La presente divulgación tiene por objeto resolver al menos uno de los problemas técnicos existentes en la técnica anterior. En vista de ello, la presente divulgación proporciona un método para preparar un precursor de LCO mediante el crecimiento inducido por plantilla y su uso. En el método, una partícula de pentóxido de vanadio se preparó previamente como una plantilla, y luego el vanadio se dopó durante la co-precipitación para obtener un precursor de LCO dopado por vanadio.

20

Según un aspecto de la presente divulgación, se proporciona un método para preparar un precursor de LCO mediante un crecimiento inducido por plantilla, que incluye las siguientes fases:

25 S1: mezclar una solución acuosa de metavanadato de amonio (MVA) con una solución de polivinilpirrolidona (PVP) para permitir una reacción hidrotérmica, y someter un precipitado resultante a calcinación en una atmósfera aeróbica para obtener una plantilla de pentóxido de vanadio, donde la solución de PVP se prepara disolviendo PVP en un alcohol;

30 S2: agregar la plantilla de pentóxido de vanadio a una solución de sal de cobalto para obtener una suspensión, alimentar simultáneamente la suspensión, una solución de carbonato y un agente complejante para permitir una reacción, y cuando el tamaño de partícula de un sistema de reacción resultante alcanza un valor objetivo, envejecer; y

35 S3: realizar la separación sólido-líquido (SLS) para obtener un precipitado, y someter el

precipitado primero a calcinación anaeróbica y luego a calcinación aeróbica para obtener el precursor de LCO.

5 En algunas realizaciones de la presente divulgación, en S1, la solución acuosa del MVA puede prepararse disolviendo el MVA en agua; y el MVA, el agua, el PVP y el alcohol pueden estar en una relación de (1-3) g: (25-35) mL: (8-12) g: (90-110) mL.

10 En algunas realizaciones preferidas de la presente divulgación, en S1, el alcohol puede ser etilenglicol (EG).

En algunas realizaciones de la presente divulgación, en S1, la reacción hidrotermal puede realizarse a 170 °C a 190 °C durante 20 h a 28 h.

15 En algunas realizaciones de la presente divulgación, en S1, la plantilla de pentóxido de vanadio puede tener un tamaño de partícula de 50 nm a 100 nm. La plantilla de pentóxido de vanadio es microesférica, y un tamaño de partícula de la plantilla de pentóxido de vanadio no puede ser demasiado grande o demasiado pequeño. Si la plantilla tiene un tamaño de partícula demasiado pequeño, se disolverá demasiado rápido y no puede desempeñar bien un papel de cristal de semilla. Si la plantilla tiene un tamaño de partícula demasiado grande,
20 la disolución será demasiado lenta y se producirá menos vanadato de cobalto. Por lo tanto, cuando el pentóxido de vanadio tiene un tamaño de partícula de 50 nm a 100 nm, se puede asegurar que el pentóxido de vanadio se disuelve y produce un precipitado de vanadato de cobalto al mismo tiempo, mientras que también sirve como una plantilla.

25 En algunas realizaciones de la presente divulgación, en S1, la calcinación puede realizarse a 450 °C a 550 °C durante 1 h a 3 h.

En algunas realizaciones de la presente divulgación, en S2, la solución de sal de cobalto puede tener una concentración de 1,0 mol/L a 2,0 mol/L; y una relación molar de cobalto en
30 la solución de sal de cobalto con vanadio en la plantilla de pentóxido de vanadio puede ser 10:(0,1-2).

En algunas realizaciones de la presente divulgación, en S2, la solución de sal de cobalto puede ser al menos una seleccionada del grupo que consiste en una solución de sulfato de
35 cobalto, una solución de nitrato de cobalto y una solución de cloruro de cobalto.

En algunas realizaciones de la presente divulgación, en S2, la solución de carbonato puede ser una solución de carbonato de sodio con una concentración de 1,0 mol/L a 2,0 mol/L.

- 5 En algunas realizaciones de la presente divulgación, en S2, el agente complejante puede ser hidróxido de amonio con una concentración de 6,0 mol/L a 12,0 mol/L.

En algunas realizaciones de la presente divulgación, en S2, la reacción puede realizarse a un pH de 8 a 9, una temperatura de 70 °C a 80 °C y una concentración de amoníaco de 5 g/L a 10 g/L.

En algunas realizaciones de la presente divulgación, en S2, la reacción puede realizarse a una velocidad de agitación de 200 r/min a 500 r/min.

- 15 En algunas realizaciones de la presente divulgación, en S2, el envejecimiento puede realizarse de 48 h a 72 h.

En algunas realizaciones de la presente divulgación, en S2, el valor objetivo del tamaño de partícula del sistema de reacción puede ser de 4,0 µm a 8,0 µm.

En algunas realizaciones de la presente divulgación, en S3, antes de la calcinación anaeróbica, el precipitado puede lavarse además con agua y secarse; y el secado puede realizarse a 100 °C a 200 °C durante 10 h a 30 h.

- 25 En algunas realizaciones de la presente divulgación, en S3, la calcinación anaeróbica puede realizarse de la siguiente manera: introducir un gas inerte, calentar de temperatura ambiente a una temperatura de 200 °C a 300 °C a una velocidad de calentamiento de 0,5 °C/min a 10 °C/min y mantener la temperatura durante 4 h a 6 h, y calentar a una temperatura de 600 °C a 800 °C y mantener la temperatura durante 1 h a 2 h; y la calcinación aeróbica puede
30 realizarse de la siguiente manera: introducir un gas oxidante y mantener la temperatura de 600 °C a 800 °C durante 4 h a 6 h.

En la presente divulgación también se utiliza el método descrito anteriormente en la preparación de LCO o una LIB.

35

En algunas realizaciones de la presente divulgación, un método para preparar el LCO puede incluir: mezclar el precursor de LCO con una fuente de litio, y tostar una mezcla resultante en una atmósfera aeróbica.

- 5 En algunas realizaciones de la presente divulgación, la fuente de litio puede ser al menos una seleccionada del grupo que consiste en carbonato de litio, hidróxido de litio, nitrato de litio y oxalato de litio.

- 10 En algunas realizaciones de la presente divulgación, una relación molar de cobalto en el precursor de LCO a litio en la fuente de litio puede ser 1:(1,0-1,2).

En algunas realizaciones de la presente divulgación, el tostado puede realizarse a 900 °C a 1.200 °C durante 6 h a 18 h.

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

1. En la presente divulgación, una plantilla de pentóxido de vanadio a escala nano se prepara primero a través de una reacción hidrotermal, luego el pentóxido de vanadio se mezcla con una solución de sal de cobalto, una mezcla resultante se somete a co-precipitación con una solución de carbonato y agente complejante para obtener carbonato de cobalto básico dopado con vanadio, y el carbonato de cobalto básico dopado con vanadio se somete a calcinación para obtener un precursor de LCO. El precursor de LCO se puede sinterizar con una fuente de litio para obtener un material de cátodo de LCO.

25

2. La plantilla de pentóxido de vanadio difícilmente se puede disolver en la solución de sal de cobalto. Así, durante la co-precipitación, los iones de cobalto reaccionan con los iones de carbonato e hidróxido para producir carbonato de cobalto básico, y la co-precipitación continúa con la plantilla de pentóxido de vanadio como un cristal de semilla para obtener un precipitado de carbonato de cobalto con prominente cristalinidad. Cuando se prepara un material de cátodo de LCO mediante la sinterización posterior, se puede mantener la cristalinidad prominente para evitar el agrietamiento del material de LCO y mejorar el rendimiento del ciclo del material. Además, durante la co-precipitación, el pentóxido de vanadio se disuelve fácilmente en una solución ligeramente alcalina para producir metavanadato, y el metavanadato reacciona aún más con iones de cobalto en la solución para producir vanadato
- 30
- 35

de cobalto, de tal manera que el anión es reemplazado por vanadio para obtener un precursor de LCO dopado con vanadio. Cuando el precursor de LCO se sinteriza con una fuente de litio, el vanadato de cobalto sufre además una reacción de cristalización para obtener un material de cátodo de LCO dopado con vanadio.

5

3. Debido al dopaje del vanadio de alta valencia, el material de cátodo de LCO preparado exhibe excelente estabilidad de red y alta capacidad específica durante un proceso de carga-descarga.

10 Breve Descripción de los Dibujos

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

15 La FIGURA 1 es una imagen de microscopía electrónica de barrido (SEM) del LCO preparado en el ejemplo 1 de la presente divulgación.

Descripción Detallada de la Invención

20 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
25 basados en los ejemplos de la presente divulgación sin esfuerzos creativos deberían estar comprendidos en el ámbito de protección de la presente divulgación.

Preparación de una plantilla de pentóxido de vanadio:

30 MVA, agua desionizada, PVP K30 y EG fueron tomados de acuerdo con una relación de 1 g: 30 mL: 10 g: 100 mL; MVA fue disuelto en agua desionizada para obtener una solución MVA, y PVP K30 fue disuelto en EG para obtener una solución PVP; la solución MVA y la solución PVP fueron mezcladas y transferidas a un reactor hidrotermal para someterse a una reacción a 180 °C durante 24 h; y un precipitado resultante fue lavado y luego calcinado a 500 °C
35 durante 2 h en una atmósfera de aire para obtener la plantilla microesférica de pentóxido de

vanadio con un tamaño de partícula de 50 nm a 100 nm.

Ejemplo 1

- 5 En este ejemplo se preparó un material de cátodo de LCO, y un proceso de preparación específico fue el siguiente:

10 Fase 1 De acuerdo con una relación molar de cobalto-a-vanadio de 10:0,1, la plantilla de pentóxido de vanadio se agregó a una solución de sulfato de cobalto con una concentración de 2,0 mol/L, y una mezcla resultante se mezcló a fondo para obtener una solución mezclada.

Fase 2 Se preparó una solución de carbonato de sodio con una concentración de 2,0 mol/L como agente precipitante.

- 15 Fase 3 Se preparó hidróxido de amonio con una concentración de 12,0 mol/L como agente complejante.

20 Fase 4 La solución mezclada 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 8, una temperatura de 70 °C, y una concentración de amoniaco de 5 g/l.

25 Fase 5 Cuando se detectó que el D50 de un precipitado resultante en el reactor alcanzó los 8,0 µm, se detuvo la alimentación y se llevó a cabo el envejecimiento durante 48 h.

Fase 6 El precipitado en el reactor se separó a través de SLS, se lavó con agua pura y se secó a 100 °C durante 30 h.

30 Fase 7 El precipitado seco se colocó en un horno de tubo; se introdujo un gas inerte en el horno de tubo para protección, y se elevó una temperatura desde la temperatura ambiente a una temperatura de 200 °C a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min y se mantuvo durante 6 h, y luego se elevó a 600 °C y se mantuvo durante 2 h; luego se introdujo un gas oxidante en lugar del gas inerte, y la temperatura de 600 °C se mantuvo durante 6 h; y un producto se enfrió, trituro y tamizó para obtener un material precursor de LCO.

35

Fase 8 De acuerdo con una relación molar de cobalto-a-litio de 1:1, el material precursor de LCO obtenido en la fase 7 se mezcló con carbonato de litio, y una mezcla resultante se tostó a 900 °C durante 18 horas en una atmósfera de aire, luego se trituro, tamizó y se sometió a eliminación de hierro para obtener el material de cátodo de LCO. La FIGURA 1 es una imagen SEM del LCO preparada en este ejemplo, y se puede ver de la figura que las partículas de LCO tienen una estructura en bloque muy compacta y no son fáciles de romper.

Ejemplo 2

10 En este ejemplo se preparó un material de cátodo de LCO, y un proceso de preparación específico fue el siguiente:

Fase 1 De acuerdo con una relación molar de cobalto-a-vanadio de 10:1, la plantilla de pentóxido de vanadio se agregó a una solución de nitrato de cobalto con una concentración de 1,5 mol/L, y una mezcla resultante se mezcló a fondo para obtener una solución mezclada.

Fase 2 Se preparó una solución de carbonato de sodio con una concentración de 1,5 mol/L como agente precipitante.

20 Fase 3 Se preparó hidróxido de amonio con una concentración de 9,0 mol/L como agente complejante.

Fase 4 La solución mezclada 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 350 r/min, un pH de 8,5, una temperatura de 75 °C, y una concentración de amoniaco de 8 g/L.

Fase 5 Cuando se detectó que el D50 de un precipitado resultante en el reactor alcanzó los 6,0 µm, se detuvo la alimentación y se llevó a cabo el envejecimiento durante 60 h.

Fase 6 El precipitado en el reactor se separó a través de SLS, se lavó con agua pura y se secó a 150 °C durante 20 h.

35 Fase 7 El precipitado seco se colocó en un horno de tubo; se introdujo un gas inerte en el

horno de tubo para protección, y se elevó una temperatura desde la temperatura ambiente a una temperatura de 250 °C a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min y se mantuvo durante 5 h, y luego se elevó a 700 °C y se mantuvo durante 1,5 h; luego se introdujo un gas oxidante en lugar del gas inerte, y la temperatura de 700 °C se mantuvo durante 5 h; y un producto se enfrió, trituro y tamizó para obtener un material precursor de LCO.

Fase 8 De acuerdo con una relación molar de cobalto-a-litio de 1:1,1, el material precursor de LCO obtenido en la fase 7 se mezcló con hidróxido de litio, y una mezcla resultante se tostó a 1.050 °C durante 12 horas en una atmósfera de aire, luego se trituro, tamizó y se sometió a eliminación de hierro para obtener el material de cátodo de LCO.

Ejemplo 3

En este ejemplo se preparó un material de cátodo de LCO, y un proceso de preparación específico fue el siguiente:

Fase 1 De acuerdo con una relación molar de cobalto-a-vanadio de 10:2, la plantilla de pentóxido de vanadio se agregó a una solución de cloruro de cobalto con una concentración de 1,0 mol/L, y una mezcla resultante se mezcló a fondo para obtener una solución mezclada.

Fase 2 Se preparó una solución de carbonato de sodio con una concentración de 1,0 mol/L como agente precipitante.

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

Fase 4 La solución mezclada 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 500 r/min, un pH de 9, una temperatura de 80 °C, y una concentración de amoníaco de 10 g/L.

Fase 5 Cuando se detectó que el D50 de un precipitado resultante en el reactor alcanzó los 4,0 µm, se detuvo la alimentación y se llevó a cabo el envejecimiento durante 72 h.

Fase 6 El precipitado en el reactor se separó a través de SLS, se lavó con agua pura y se secó a 200 °C durante 10 h.

Fase 7 El precipitado seco se colocó en un horno de tubo; se introdujo un gas inerte en el horno de tubo para protección, y se elevó una temperatura desde la temperatura ambiente a una temperatura de 300 °C a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min y se mantuvo durante 4 h, y luego se elevó a 800 °C y se mantuvo durante 1 h; luego se introdujo un gas oxidante en lugar del gas inerte, y la temperatura de 800 °C se mantuvo durante 4 h; y un producto se enfrió, trituro y tamizó para obtener un material precursor de LCO.

Fase 8 De acuerdo con una relación molar de cobalto-a-litio de 1:1, el material precursor de LCO obtenido en la fase 7 se mezcló con nitrato de litio, y una mezcla resultante se tostó a 1.200 °C durante 6 horas en una atmósfera de aire, luego se trituro, tamizó y se sometió a eliminación de hierro para obtener el material de cátodo de LCO.

Ejemplo Comparativo 1

En este ejemplo comparativo se preparó un material de cátodo de LCO, que era diferente del ejemplo 1 en el sentido de que no se añadió la plantilla de pentóxido de vanadio. Un proceso de preparación específico fue el siguiente:

Fase 1 Se preparó una solución de sulfato de cobalto con una concentración de 2,0 mol/L.

Fase 2 Se preparó una solución de carbonato de sodio con una concentración de 2,0 mol/L como agente precipitante.

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

Fase 4 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 8, una temperatura de 70 °C, y una concentración de amoniaco de 5 g/L.

Fase 5 Cuando se detectó que el D50 de un precipitado resultante en el reactor alcanzó los 8,0 μm , se detuvo la alimentación y se llevó a cabo el envejecimiento durante 48 h.

5 Fase 6 El precipitado en el reactor se separó a través de SLS, se lavó con agua pura y se secó a 100 °C durante 30 h.

10 Fase 7 El precipitado seco se colocó en un horno de tubo; se introdujo un gas inerte en el horno de tubo para protección, y se elevó una temperatura desde la temperatura ambiente a una temperatura de 200 °C a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min y se mantuvo durante 6 h, y luego se elevó a 600 °C y se mantuvo durante 2 h; luego se introdujo un gas oxidante en lugar del gas inerte, y la temperatura de 600 °C se mantuvo durante 6 h; y un producto se enfrió, trituro y tamizó para obtener un material precursor de LCO.

15 Fase 8 De acuerdo con una relación molar de cobalto-a-litio de 1:1, el material precursor de LCO obtenido en la fase 7 se mezcló con carbonato de litio, y una mezcla resultante se tostó a 900 °C durante 18 horas en una atmósfera de aire, luego se trituro, tamizó y se sometió a eliminación de hierro para obtener el material de cátodo de LCO.

Ejemplo Comparativo 2

20

En este ejemplo comparativo se preparó un material de cátodo de LCO, que era diferente del ejemplo 2 en el sentido de que no se añadió la plantilla de pentóxido de vanadio. Un proceso de preparación específico fue el siguiente:

25 Fase 1 Se preparó una solución de nitrato de cobalto con una concentración de 1,5 mol/L.

Fase 2 Se preparó una solución de carbonato de sodio con una concentración de 1,5 mol/L como agente precipitante.

30 Fase 3 Se preparó hidróxido de amonio con una concentración de 9,0 mol/L como agente complejante.

35 Fase 4 La solución de nitrato 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 350 r/min, un pH de 8,5, una temperatura de 75 °C, y una concentración de amoníaco de 8 g/L.

5 Fase 5 Cuando se detectó que el D50 de un precipitado resultante en el reactor alcanzó los 6,0 µm, se detuvo la alimentación y se llevó a cabo el envejecimiento durante 60 h.

Fase 6 El precipitado en el reactor se separó a través de SLS, se lavó con agua pura y se secó a 150 °C durante 20 h.

10 Fase 7 El precipitado seco se colocó en un horno de tubo; se introdujo un gas inerte en el horno de tubo para protección, y se elevó una temperatura desde la temperatura ambiente a una temperatura de 250 °C a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min y se mantuvo durante 5 h, y luego se elevó a 700 °C y se mantuvo durante 1,5 h; luego se introdujo un gas oxidante en lugar del gas inerte, y la temperatura de 700 °C se mantuvo durante 5 h; y un
15 producto se enfrió, trituyó y tamizó para obtener un material precursor de LCO.

Fase 8 De acuerdo con una relación molar de cobalto-a-litio de 1:1,1, el material precursor de LCO obtenido en la fase 7 se mezcló con hidróxido de litio, y una mezcla resultante se tostó a 1.050 °C durante 12 horas en una atmósfera de aire, luego se trituyó, tamizó y se sometió a
20 eliminación de hierro para obtener el material de cátodo de LCO.

Ejemplo Comparativo 3

En este ejemplo comparativo se preparó un material de cátodo de LCO, que era diferente del
25 ejemplo 3 en el sentido de que no se añadió la plantilla de pentóxido de vanadio. Un proceso de preparación específico fue el siguiente:

Fase 1 Se preparó una solución de cloruro de cobalto con una concentración de 1,0 mol/L.

30 Fase 2 Se preparó una solución de carbonato de sodio con una concentración de 1,0 mol/L como agente precipitante.

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

35

Fase 4 La solución de cloruro 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 500 r/min, un pH de 9, una temperatura de 80 °C, y una concentración de amoniaco de 10 g/L.

Fase 5 Cuando se detectó que el D50 de un precipitado resultante en el reactor alcanzó los 4,0 µm, se detuvo la alimentación y se llevó a cabo el envejecimiento durante 72 h.

10 Fase 6 El precipitado en el reactor se separó a través de SLS, se lavó con agua pura y se secó a 200 °C durante 10 h.

Fase 7 El precipitado seco se colocó en un horno de tubo; se introdujo un gas inerte en el horno de tubo para protección, y se elevó una temperatura desde la temperatura ambiente a una temperatura de 300 °C a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min y se mantuvo durante 4 h, y luego se elevó a 800 °C y se mantuvo durante 1 h; luego se introdujo un gas oxidante en lugar del gas inerte, y la temperatura de 800 °C se mantuvo durante 4 h; y un producto se enfrió, trituró y tamizó para obtener un material precursor de LCO.

20 Fase 8 De acuerdo con una relación molar de cobalto-a-litio de 1:1, el material precursor de LCO obtenido en la fase 7 se mezcló con nitrato de litio, y una mezcla resultante se tostó a 1.200 °C durante 6 horas en una atmósfera de aire, luego se trituró, tamizó y se sometió a eliminación de hierro para obtener el material de cátodo de LCO.

25 **Ejemplo de prueba**

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 prueba CT2001A Land bajo las siguientes condiciones: Voltaje: 3,0 V a 4,48 V, densidad de corriente: 1 C = 180 mAh/g, y temperatura de prueba: 25 ± 1 °C. Los resultados

de las pruebas se mostraron en la Tabla 1.

Tabla 1 Rendimiento electroquímico de LCO

	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	232,6	88 %
Ejemplo 2	247,3	85 %
Ejemplo 3	258,6	82 %
Ejemplo Comparativo 1	208,2	72 %
Ejemplo Comparativo 2	208,6	71 %
Ejemplo Comparativo 3	208,8	68 %

Se puede ver en la Tabla 1 que la capacidad de descarga y el rendimiento de ciclo de los ejemplos son significativamente superiores a la capacidad de descarga y el rendimiento de ciclo de los ejemplos comparativos, lo que se atribuye a la adición de la plantilla de pentóxido de vanadio en los ejemplos. Cuando el pentóxido de vanadio se utiliza como un cristal de semilla para la co-precipitación, se obtiene un precursor con cristalinidad prominente, y un material de cátodo de LCO obtenido por la sinterización del precursor hereda la cristalinidad prominente, lo que hace que el material de cátodo de LCO sea difícil de romper y mejora el rendimiento de ciclo del material del cátodo. Además, el pentóxido de vanadio se puede disolver para producir metavanadato durante la co-precipitación, y el metavanadato reacciona con los iones de cobalto para producir vanadato de cobalto, de modo que el vanadio se dope en el material de LCO suavemente, lo que hace que el material del cátodo tenga una estabilidad de redícula prominente y una alta capacidad específica.

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. Un método para preparar un precursor de óxido de cobalto de litio (LCO) a través de un crecimiento inducido por plantilla, que comprende las siguientes fases:

5

S1: mezclar una solución acuosa de metavanadato de amonio con una solución de polivinilpirrolidona para permitir una reacción hidrotermal, y someter un precipitado resultante a calcinación en una atmósfera aeróbica para obtener una plantilla de pentóxido de vanadio, donde la solución de polivinilpirrolidona se prepara disolviendo polivinilpirrolidona en un alcohol;

10

S2: agregar la plantilla de pentóxido de vanadio a una solución de sal de cobalto para obtener una suspensión, alimentar simultáneamente la suspensión, una solución de carbonato y un agente complejante para permitir una reacción, y cuando el tamaño de partícula de un sistema de reacción resultante alcanza un valor objetivo, envejecer; y

15

S3: realizar la separación sólido-líquido para obtener un precipitado, y someter el precipitado primero a la calcinación anaeróbica y luego a la calcinación aeróbica para obtener el precursor de LCO.

20

2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, donde en S1, la solución acuosa de metavanadato de amonio se prepara disolviendo metavanadato de amonio en agua; y el metavanadato de amonio, el agua, la polivinilpirrolidona, y el alcohol están en una relación de (1-3) g: (25-35) mL: (8-12) g: (90-110) mL.

25

3. El método de acuerdo con la reivindicación 1, donde en S1, la reacción hidrotermal se lleva a cabo a 170 °C a 190 °C durante 20 h a 28 h.

4. El método de acuerdo con la reivindicación 1, donde en S1, la plantilla de pentóxido de vanadio tiene un tamaño de partícula de 50 nm a 100 nm.

30

5. El método de acuerdo con la reivindicación 1, donde en S2, la solución de sal de cobalto tiene una concentración de 1,0 mol/L a 2,0 mol/L; y una relación molar de cobalto en la solución de sal de cobalto a vanadio en la plantilla de pentóxido de vanadio es 10:(0,1-2).

35

6. El método de acuerdo con la reivindicación 1, donde en S2, la solución de carbonato es una solución de carbonato de sodio con una concentración de 1,0 mol/L a 2,0 mol/L.
7. El método de acuerdo con la reivindicación 1, donde en S2, la reacción se lleva a cabo a un pH de 8 a 9, una temperatura de 70 °C a 80 °C, y una concentración de amoníaco de 5 g/L a 10 g/L.
8. El método de acuerdo con la reivindicación 1, donde en S2, el envejecimiento se lleva a cabo durante 48 h a 72 h.
9. El método de acuerdo con la reivindicación 1, donde en S3, la calcinación anaeróbica se lleva a cabo de la siguiente manera: introducir un gas inerte, calentar desde una temperatura ambiente a una temperatura de 200 °C a 300 °C a una velocidad de calentamiento de 0,5 °C/min a 10 °C/min y mantener la temperatura durante 4 h a 6 h, y calentar a una temperatura de 600 °C a 800 °C y mantener la temperatura durante 1 h a 2 h; y la calcinación aeróbica se lleva a cabo de la siguiente manera: introducir un gas oxidante, y mantener la temperatura de 600 °C a 800 °C durante 4 h a 6 h.
10. Uso del método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 en la preparación de LCO o una batería de iones de litio.

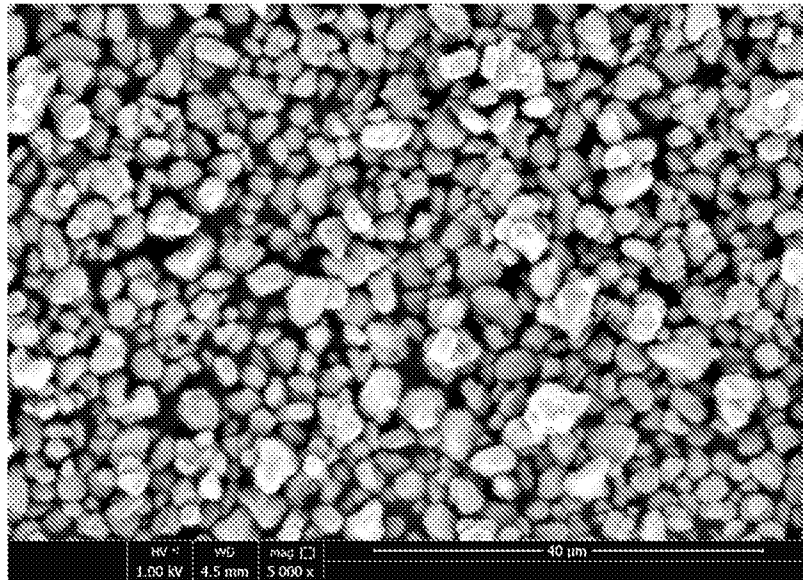


FIGURA 1