

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 010 560**

21 Número de solicitud: 202390231

51 Int. Cl.:

H01M 4/525 (2010.01)

C01G 51/42 (2015.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A2

22 Fecha de presentación:

20.09.2022

30 Prioridad:

27.06.2022 CN 202210736773

43 Fecha de publicación de la solicitud:

03.04.2025

71 Solicitantes:

**GUANGDONG BRUNP RECYCLING
TECHNOLOGY CO., LTD. (50.00%)**

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

528137 Foshan, Guangdong CN y

**HUNAN BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY CO.,
LTD. (50.00%)**

72 Inventor/es:

YU, Haijun;

XIE, Yinghao;

LI, Aixia;

ZHANG, Xuemei y

LI, Changdong

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

54 Título: **Precursor de óxido de litio y cobalto dopado con cobre, material de electrodo positivo, método de preparación y uso de los mismos**

57 Resumen:

La presente invención revela un precursor de óxido de litio y cobalto dopado con cobre, un material de electrodo positivo, un método de preparación y uso del mismo, que comprende los siguientes pasos: (1) mezclar una solución de sal de cobre cobalto soluble, urea y una fuente de carbono para realizar una reacción hidrotermal para obtener una solución mezclada; (2) someter la solución mixta obtenida en el paso (1) a la separación sólido-líquido, lavar y secar el producto sólido obtenido para obtener el precursor de óxido de litio y cobalto dopado con cobre. El material de electrodo positivo preparado por el precursor del óxido de litio y cobalto dopado con cobre tiene un buen rendimiento del ciclo y una buena capacidad de descarga.

ES 3 010 560 A2

DESCRIPCIÓN

Precursor de óxido de litio y cobalto dopado con cobre, material de electrodo positivo, método de preparación y uso de los mismos

5

Campo

La presente divulgación se refiere al campo de los materiales de electrodo positivo para baterías de litio, y en particular a un precursor de óxido de litio y cobalto dopado con cobre, un material de electrodo positivo, un método de preparación y su uso.

10

Antecedentes

El óxido de litio y cobalto es un material de electrodo positivo temprano utilizado en baterías comerciales de iones de litio, y se utiliza principalmente en la fabricación de baterías de iones de litio para teléfonos móviles, computadoras portátiles y otros dispositivos electrónicos portátiles. El material del electrodo positivo del óxido de litio y cobalto tiene las características de la amplia gama de voltaje aplicado, de la síntesis fácil, y de la carga y descarga rápidas. Sin embargo, los materiales existentes de óxido de litio y cobalto tienen una serie de problemas a altos voltajes debido a su propia estructura, como ciclos de carga y descarga deficientes y un rendimiento de almacenamiento deficiente a alta temperatura. Cuando se utilizan los métodos tradicionales de dopaje y recubrimiento para modificar los materiales de óxido de litio y cobalto, la mejora de la capacidad de descarga de los materiales de óxido de litio y cobalto es limitada, lo que no puede cumplir con los requisitos cada vez más altos de la industria de baterías de litio.

15

20

25

Breve descripción de la invención

La presente invención tiene como objetivo resolver al menos uno de los problemas técnicos existentes en la técnica anterior. Por lo tanto, la presente invención proporciona un precursor de óxido de litio y cobalto dopado con cobre, un material de electrodo positivo, un método de preparación y uso del mismo, y el material de electrodo positivo preparado por el precursor de óxido de litio y cobalto dopado con cobre tiene un buen rendimiento de ciclo y buena capacidad de descarga.

30

35

El propósito técnico mencionado anteriormente de la presente invención se logra a través de

las siguientes soluciones técnicas:

La presente invención proporciona un método para preparar un precursor de óxido de litio y cobalto dopado con cobre, que comprende los siguientes pasos:

5

(1) mezclar una solución de sal de cobre cobalto soluble, urea y fuente de carbono para realizar una reacción hidrotermal para obtener una solución mixta;

10

(2) someter la solución mixta obtenida en el paso (1) a la separación sólido-líquido, lavar y secar el producto sólido obtenido para obtener el precursor de óxido de litio y cobalto dopado con cobre.

15

Preferiblemente, la concentración total de iones metálicos en la solución de sal de cobre cobalto soluble es 0,01-1,5 mol/L, y la relación molar del elemento de cobalto al elemento de cobre es 10: (0,01-2).

20

Además, preferiblemente, la concentración total de iones metálicos en la solución de sal de cobre cobalto soluble es de 0,05-1,0 mol/L, y la relación molar del elemento de cobalto al elemento de cobre es 10: (0,01-1).

Preferiblemente, la concentración de la urea es 0,1-5,0 mol/L.

Además, preferiblemente, la concentración de la urea es de 0,2-4,0 mol/L.

25

Preferiblemente, la cantidad molar de la fuente de carbono es 1,5-6 veces la del elemento de cobre.

Además, preferiblemente, la cantidad molar de la fuente de carbono es 2-4 veces mayor que la del elemento de cobre.

30

Preferiblemente, la fuente de carbono es al menos una seleccionada del grupo que consiste en glucosa, fructosa, galactosa, lactosa y maltosa.

35

Preferiblemente, la temperatura de la reacción hidrotermal en el paso (1) es de 100-200 °C, y la duración de la reacción es de 1-10 h.

Además, preferiblemente, la temperatura de la reacción hidrotermal en el paso (1) es de 120-160 °C, y la duración de la reacción es de 4-8 h.

5 Preferiblemente, la solución de sal de cobre cobalto soluble se prepara a partir de una sal soluble, y la sal soluble es al menos una seleccionada del grupo que consiste en sal de sulfato y sal de cloruro.

10 Preferiblemente, el método de lavado en el paso (2) es lavar el producto obtenido con etanol primero, y luego con agua.

Preferiblemente, el método de secado en el paso (2) es secar el producto obtenido a 60-150 °C durante 1-10 horas.

15 Además, preferiblemente, el método de secado en el paso (2) es secar el producto obtenido a 80-120 °C durante 2-4 horas.

20 Preferiblemente, el método de la mezcla en el paso (1) es primero agregar la solución de sal de cobre cobalto soluble en un hervidor de reacción hidrotermal con una cantidad adicional de 3/5-4/5 del volumen del hervidor de reacción, y luego agregar la fuente de urea y carbono en el hervidor de reacción hidrotermal.

Preferiblemente, durante la reacción hidrotermal, la velocidad de agitación en el hervidor de reacción es de 100-500 r/min.

25 Además, preferiblemente, durante la reacción hidrotermal, la velocidad de agitación en el hervidor de reacción es de 100-200 r/min.

30 Un precursor de óxido de litio y cobalto dopado con cobre, que se prepara mediante el método mencionado anteriormente.

Un método para preparar un material de electrodo positivo, que comprende los siguientes pasos: mezclar el precursor de óxido de litio y cobalto mencionado anteriormente con una fuente de litio, y luego calcinar la mezcla resultante para obtener el material de electrodo positivo.

35 Preferiblemente, la fuente de litio es al menos una seleccionada del grupo que consiste en

carbonato de litio e hidróxido de litio.

Preferiblemente, el método de calcinación es primero calentar el material bajo la protección de un gas inerte con una velocidad de calentamiento de 3-15 °C/min y un gradiente de
5 calentamiento de temperatura ambiente a 600-900 °C, luego introducir un gas oxidante en su lugar, y mantenerlo a 600-900 °C durante 10-20 h.

Además, preferiblemente, el método de calcinación es primero calentar el material bajo la protección de un gas inerte con una velocidad de calentamiento de 5-10 °C/min y un gradiente
10 de calentamiento de temperatura ambiente a 700-850 °C, luego introducir un gas oxidante en su lugar, y mantenerlo a 700-850 °C durante 12-18 h, en donde la temperatura ambiente se refiere a 25 °C.

Preferiblemente, un método para preparar un material de electrodo positivo, que comprenda
15 los siguientes pasos:

(1) de acuerdo con la relación molar del elemento de cobalto al elemento de cobre de 10:
(0,01-1), seleccionar sales solubles como materia prima para preparar una solución de sales
mixtas con una concentración total de iones metálicos de 0,05-1,0 mol/L, en donde la sal
20 soluble es al menos una seleccionada del grupo compuesto por sal de sulfato y sal de cloruro;

(2) añadir la solución de sales mixtas en el paso (1) en un hervidor de reacción hidrotermal
con una cantidad adicional de 3/5-4/5 del volumen del hervidor de reacción;

25 (3) añadir urea al hervidor de reacción con una concentración de 0,2-4,0 mol/L;

(4) agregar una fuente de carbono en el hervidor de reacción con una cantidad molar de 2-4
veces la del elemento de cobre; la fuente de carbono es al menos una seleccionada del grupo
que consiste en glucosa, fructosa, galactosa, lactosa y maltosa;

30 (5) sellar el hervidor de reacción, calentar y agitar la mezcla a una temperatura de calentamiento de 120-160 °C y una velocidad de agitación de 100-200 r/min para reaccionar durante 4-8 h;

35 (6) después de que se complete la reacción, someter la mezcla de reacción a la separación sólido-líquido, lavar el producto sólido obtenido con etanol primero, luego con agua pura, y

luego secar el producto lavado a 80-120 °C durante 2-4 horas para obtener un precursor de óxido de litio y cobalto dopado con cobre;

(7) de acuerdo con la relación molar del elemento de cobalto al elemento de litio de 1: (1,2-1,4), mezclar el material precursor con al menos uno de carbonato de litio e hidróxido de litio, luego calentar la mezcla bajo un gas inerte con una velocidad de calentamiento de 5-10 °C/min y un gradiente de calentamiento de temperatura ambiente a 700-850 °C, luego introducir aire u oxígeno en su lugar, mantener la temperatura durante 12-18 h, luego pulverizar y tamizar la mezcla resultante, y eliminar el hierro de la mezcla para obtener un material de electrodo positivo de óxido de litio y cobalto dopado con cobre.

La presente invención proporciona un material de electrodo positivo, que se prepara por el método mencionado anteriormente.

Preferiblemente, la capacidad de descarga del material de electrodo positivo no es inferior a 219 mAh/g, por ejemplo, 219,4 mAh/g.

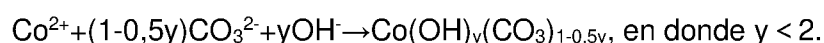
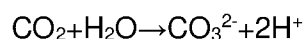
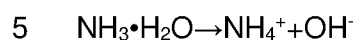
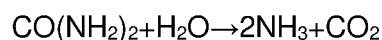
Preferiblemente, la tasa de retención de la capacidad después de 600 ciclos del material de electrodo positivo no es inferior al 84 %, por ejemplo, 84,6 %.

La presente invención proporciona el uso del material de electrodo positivo antes mencionado en la batería de iones de litio.

Los efectos beneficiosos de la presente invención son:

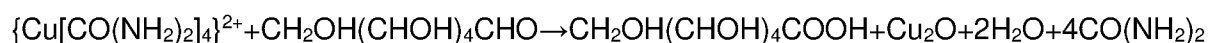
En la presente invención, una sal mixta de cobre-cobalto, urea y fuente carbono se someten a una reacción hidrotermal en un hervidor de reacción para obtener un precursor de óxido de litio y cobalto dopado con cobre, que luego se mezcla y calcina con una fuente de litio para preparar un material de electrodo positivo dopado con cobre. Dado que el precursor de óxido de litio y cobalto dopado con cobre se dopó con elemento de cobre, cuando se prepara en un material de electrodo positivo, la capacidad de descarga y la estabilidad del ciclo del material de electrodo positivo bajo alto voltaje se pueden mejorar aún más, de modo que la capacidad de descarga del material de electrodo positivo esté por encima de 219,4 mAh/g, y la tasa de retención de capacidad después de 600 ciclos esté por encima del 84,6 %. El principio de reacción es el siguiente:

Durante la reacción hidrotermal:

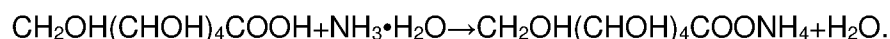


10

Los iones de cobre se complejan con urea y reaccionan con una fuente de carbono (como la glucosa) en una reacción redox:



15



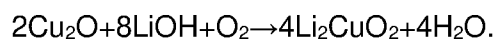
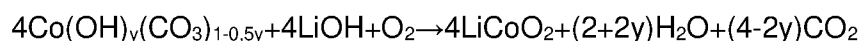
Durante la reacción hidrotermal, el precipitado de óxido cuproso se forma por la reacción redox entre los iones de cobre y los carbohidratos, y los iones de cobalto divalentes se precipitan en forma de carbonato de cobalto básico, obteniendo así un precipitado mixto de óxido cuproso y carbonato de cobalto básico. En comparación con el óxido cúprico, cuando el óxido cuproso y la fuente de litio se calcinan para preparar el cuprato de litio, la temperatura requerida es más baja, y se puede obtener el cuprato de litio de fase pura. Por lo tanto, en el posterior calcinamiento a alta temperatura del material de electrodo positivo, el óxido cuproso es más propicio para la formación de cuprato de litio que el cobre divalente.

20

25

En la etapa de calcinación a alta temperatura, el primer calentamiento en una atmósfera inerte puede derretir la fuente de litio evitando la oxidación del óxido cuproso. Luego, cuando el aire/oxígeno se introduce posteriormente, la reacción es la siguiente:

30



35 El material de electrodo positivo del cuprato de litio (Li_2CuO_2) es un material de electrodo

positivo rico en litio, que tiene capacidad específica teórica más alta y densidad teórica de la energía que otros materiales de electrodo positivo, y puede proporcionar capacidad de pre-litiación para el material obtenido del electrodo positivo de óxido de litio y cobalto, mejorando aún más la capacidad de descarga del material de electrodo positivo.

5

Además, hay cadenas $[\text{CuO}_4]$ en la estructura del cuprato de litio, que están dispuestas de una manera co-superior y existen en un tetraedro formado por los átomos de oxígeno con el átomo de Cu como centro. Tal estructura es relativamente estable bajo alto voltaje, y también puede proporcionar un canal para transferir iones de litio. Durante el proceso de carga y

10 descarga, los iones de litio pueden entrar y salir de las estructuras $[\text{CuO}_4]$ a través del espacio libre entre ellas, asegurando así la estructura estable y la carga y descarga normales del material de electrodo positivo simultáneamente.

Breve descripción de los dibujos

15

La FIGURA 1 es la imagen SEM del precursor de óxido de cobalto y litio dopado con cobre preparado en el Ejemplo 1 de la presente invención.

La FIGURA 2 es la imagen SEM del material de electrodo positivo preparado en el Ejemplo 1

20 de la presente invención.

Descripción detallada de la invención

La presente invención se describirá adicionalmente a continuación con referencia a ejemplos

25 específicos.

Ejemplo 1:

Un método para preparar un precursor de óxido de litio y cobalto dopado con cobre, que

30 comprende los siguientes pasos:

(1) de acuerdo con la relación molar del elemento de cobalto al elemento de cobre de 10:0,5, el sulfato de cobalto y el sulfato de cobre se seleccionaron respectivamente como materias primas para preparar una solución de sales mixtas con una concentración total de iones

35 metálicos de 0,5 mol/L;

(2) la solución de sales mixtas en el paso (1) se añadió en un hervidor de reacción hidrotermal con una cantidad adicional de 3/5 del volumen del hervidor de reacción;

(3) se añadió urea al hervidor de reacción con una concentración de 2,0 mol/L;

5

(4) la glucosa fue añadida en el hervidor de reacción con una cantidad molar de 3 veces la del elemento de cobre;

(5) el hervidor de reacción fue sellado, luego la mezcla fue calentada y agitada a una temperatura de calentamiento de 140 °C y una velocidad de agitación de 150 r/min para reaccionar durante 6 horas;

10

(6) después de completar la reacción, la mezcla de reacción se sometió a separación sólido-líquido, el producto sólido obtenido se lavó primero con etanol, luego con agua pura, y luego el producto lavado se secó a 100 °C durante 3 horas para obtener un precursor de óxido de litio y cobalto dopado con cobre.

15

Se preparó un precursor de óxido de litio y cobalto dopado con cobre mediante el método mencionado anteriormente, y la imagen SEM del precursor de óxido de litio y cobalto dopado con cobre se muestra en la FIGURA 1.

20

Un método para preparar un material de electrodo positivo, que comprende los siguientes pasos: de acuerdo con la relación molar del elemento de cobalto al elemento de litio de 1:1,3, el precursor de óxido de litio y cobalto dopado con cobre y el hidróxido de litio se mezclaron, la mezcla se calentó bajo un gas inerte con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min y un gradiente de calentamiento de temperatura ambiente a 850 °C, luego se introdujo aire en su lugar, la temperatura se mantuvo durante 15 h, y luego la mezcla resultante se trituró, tamizó y eliminó el hierro para obtener un material de electrodo positivo de óxido de litio y cobalto dopado con cobre.

25

30

Se preparó un material de electrodo positivo por el método mencionado anteriormente, y la imagen SEM del material de electrodo positivo se muestra en la FIGURA 2.

Ejemplo 2:

35

Un método para preparar un precursor de óxido de litio y cobalto dopado con cobre, que

comprende los siguientes pasos:

- (1) de acuerdo con la relación molar del elemento de cobalto al elemento de cobre de 10:1, el cloruro de cobalto y el cloruro de cobre se seleccionaron respectivamente como materias primas para preparar una solución de sales mixtas con una concentración total de iones metálicos de 1,0 mol/L;
 - (2) la solución de sales mixtas en el paso (1) se añadió en un hervidor de reacción hidrotermal con una cantidad adicional de 4/5 del volumen del hervidor de reacción;
 - (3) se añadió urea al hervidor de reacción con una concentración de 4,0 mol/L;
 - (4) se añadió fructosa en el hervidor de reacción con una cantidad molar de 4 veces la del elemento de cobre;
 - (5) el hervidor de reacción fue sellado, luego la mezcla fue calentada y agitada a una temperatura de calentamiento de 160 °C y una velocidad de agitación de 200 r/min para reaccionar durante 4 horas;
 - (6) después de completar la reacción, la mezcla de reacción se sometió a separación de sólido-líquido, el producto sólido obtenido se lavó primero con etanol, luego con agua pura, y luego el producto lavado se secó a 120 °C durante 2 h para obtener un precursor de óxido de litio y cobalto dopado con cobre.
- Se preparó un precursor de óxido de litio y cobalto dopado con cobre mediante el método mencionado anteriormente.
- Un método para preparar un material de electrodo positivo, que comprende los siguientes pasos: de acuerdo con la relación molar del elemento de cobalto al elemento de litio de 1:1,4, se mezclaron el precursor de óxido de litio y cobalto dopado con cobre y el carbonato de litio, la mezcla se calentó bajo un gas inerte con una velocidad de calentamiento de 5 °C/min y un gradiente de calentamiento desde la temperatura ambiente hasta 850 °C, luego se introdujo gas de oxígeno en su lugar, la temperatura se mantuvo durante 12 h, y luego la mezcla resultante se trituró, tamizó y eliminó el hierro para obtener un material de electrodo positivo de óxido de litio y cobalto dopado con cobre.

Se preparó un material de electrodo positivo mediante el método mencionado anteriormente.

Ejemplo 3:

5 Un método para preparar un precursor de óxido de litio y cobalto dopado con cobre, que comprende los siguientes pasos:

(1) de acuerdo con la relación molar del elemento de cobalto al elemento de cobre de 10:0,01, el sulfato de cobalto y el sulfato de cobre se seleccionaron respectivamente como materias
10 primas para preparar una solución de sales mixtas con una concentración total de iones metálicos de 0,05 mol/L;

(2) la solución de sales mixtas en el paso (1) se añadió en un hervidor de reacción hidrotermal con una cantidad adicional de 3/5 del volumen del hervidor de reacción;

15 (3) se añadió urea al hervidor de reacción con una concentración de 0,2 mol/L;

(4) se añadió galactosa en el hervidor de reacción con una cantidad molar de 2 veces la del elemento de cobre;

20 (5) el hervidor de reacción fue sellado, luego la mezcla fue calentada y agitada a una temperatura de calentamiento de 120 °C y una velocidad de agitación de 100 r/min para reaccionar durante 8 h;

25 (6) después de completar la reacción, la mezcla de reacción se sometió a separación de sólido-líquido, el producto sólido obtenido se lavó primero con etanol, luego con agua pura, y luego el producto lavado se secó a 80 °C durante 4 h para obtener un precursor de óxido de litio y cobalto dopado con cobre.

30 Se preparó un precursor de óxido de litio y cobalto dopado con cobre mediante el método mencionado anteriormente.

Un método para preparar un material de electrodo positivo, que comprende los siguientes pasos: de acuerdo con la relación molar del elemento de cobalto al elemento de litio de 1:1,2,
35 se mezclaron el precursor de óxido de litio y cobalto dopado con cobre y el carbonato de litio, la mezcla se calentó bajo un gas inerte con una velocidad de calentamiento de 8 °C/min y un

gradiente de calentamiento desde la temperatura ambiente hasta 700 °C, luego se introdujo gas de oxígeno en su lugar, la temperatura se mantuvo durante 18 h, y luego la mezcla resultante se trituró, tamizó y eliminó el hierro para obtener un material de electrodo positivo de óxido de litio y cobalto dopado con cobre.

5

Se preparó un material de electrodo positivo mediante el método mencionado anteriormente.

Ejemplo Comparativo 1: (En comparación con el ejemplo 1, no se agregó ninguna fuente de carbono, y los otros pasos y parámetros fueron exactamente los mismos que el ejemplo 1)

10

Un método para preparar un precursor de óxido de litio y cobalto dopado con cobre, que comprende los siguientes pasos:

(1) de acuerdo con la relación molar del elemento de cobalto al elemento de cobre de 10:0,5, el sulfato de cobalto y el sulfato de cobre se seleccionaron respectivamente como materias primas para preparar una solución de sales mixtas con una concentración total de iones metálicos de 0,5 mol/L;

(2) la solución de sales mixtas en el paso (1) se añadió en un hervidor de reacción hidrotermal con una cantidad adicional de 3/5 del volumen del hervidor de reacción;

(3) se añadió urea al hervidor de reacción con una concentración de 2,0 mol/L;

(4) el hervidor de reacción fue sellado, luego la mezcla fue calentada y agitada a una temperatura de calentamiento de 140 °C y una velocidad de agitación de 150 r/min para reaccionar durante 6 horas;

(5) después de completar la reacción, la mezcla de reacción se sometió a separación de sólido-líquido, el producto sólido obtenido se lavó primero con etanol, luego con agua pura, y luego el producto lavado se secó a 100 °C durante 3 h para obtener un precursor de óxido de litio y cobalto dopado con cobre.

Se preparó un precursor de óxido de litio y cobalto dopado con cobre mediante el método mencionado anteriormente.

35

Un método para preparar un material de electrodo positivo, que comprende los siguientes

pasos: de acuerdo con la relación molar del elemento de cobalto al elemento de litio de 1:1,3, el precursor de óxido de litio y cobalto dopado con cobre y el hidróxido de litio se mezclaron, la mezcla se calentó bajo un gas inerte con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min y un gradiente de calentamiento de temperatura ambiente a 850 °C, luego se introdujo aire en su lugar, la temperatura se mantuvo durante 15 h, y luego la mezcla resultante se trituró, tamizó y eliminó el hierro para obtener un material de electrodo positivo de óxido de litio y cobalto dopado con cobre.

Se preparó un material de electrodo positivo mediante el método mencionado anteriormente.

Ejemplo Comparativo 2: (En comparación con el ejemplo 2, no se agregó ninguna fuente de carbono, y los otros pasos y parámetros fueron exactamente los mismos que el ejemplo 2)

Un método para preparar un precursor de óxido de litio y cobalto dopado con cobre, que comprende los siguientes pasos:

(1) de acuerdo con la relación molar del elemento de cobalto al elemento de cobre de 10:1, el cloruro de cobalto y el cloruro de cobre se seleccionaron respectivamente como materias primas para preparar una solución de sales mixtas con una concentración total de iones metálicos de 1,0 mol/L;

(2) la solución de sales mixtas en el paso (1) se añadió en un hervidor de reacción hidrotermal con una cantidad adicional de 4/5 del volumen del hervidor de reacción;

(3) se añadió urea al hervidor de reacción con una concentración de 4,0 mol/L;

(4) el hervidor de reacción fue sellado, luego la mezcla fue calentada y agitada a una temperatura de calentamiento de 160 °C y una velocidad de agitación de 200 r/min para reaccionar durante 4 h;

(5) después de completar la reacción, la mezcla de reacción se sometió a separación de sólido-líquido, el producto sólido obtenido se lavó primero con etanol, luego con agua pura, y luego el producto lavado se secó a 120 °C durante 2 h para obtener un precursor de óxido de litio y cobalto dopado con cobre.

Se preparó un precursor de óxido de litio y cobalto dopado con cobre mediante el método

5 mencionado anteriormente.

Un método para preparar un material de electrodo positivo, que comprende los siguientes pasos: de acuerdo con la relación molar del elemento de cobalto al elemento de litio de 1:1,4, se mezclaron el precursor de óxido de litio y cobalto dopado con cobre y el carbonato de litio, la mezcla se calentó bajo un gas inerte con una velocidad de calentamiento de 5 °C/min y un gradiente de calentamiento desde la temperatura ambiente hasta 850 °C, luego se introdujo gas de oxígeno en su lugar, la temperatura se mantuvo durante 12 h, y luego la mezcla resultante se trituró, tamizó y eliminó el hierro para obtener un material de electrodo positivo de óxido de litio y cobalto dopado con cobre.

Ejemplo Comparativo 3: (En comparación con el ejemplo 3, no se agregó ninguna fuente de carbono, y los otros pasos y parámetros fueron exactamente los mismos que el ejemplo 3)

15 Un método para preparar un precursor de óxido de litio y cobalto dopado con cobre, que comprende los siguientes pasos:

(1) de acuerdo con la relación molar del elemento de cobalto al elemento de cobre de 10:0,01, el sulfato de cobalto y el sulfato de cobre se seleccionaron respectivamente como materias primas para preparar una solución de sales mixtas con una concentración total de iones metálicos de 0,05 mol/L;

(2) la solución de sales mixtas en el paso (1) se añadió en un hervidor de reacción hidrotermal con una cantidad adicional de 3/5 del volumen del hervidor de reacción;

25 (3) se añadió urea al hervidor de reacción con una concentración de 0,2 mol/L;

(4) el hervidor de reacción fue sellado, luego la mezcla fue calentada y agitada a una temperatura de calentamiento de 120 °C y una velocidad de agitación de 100 r/min para reaccionar durante 8 h;

(5) después de completar la reacción, la mezcla de reacción se sometió a separación de sólido-líquido, el producto sólido obtenido se lavó primero con etanol, luego con agua pura, y luego el producto lavado se secó a 80 °C durante 4 h para obtener un precursor de óxido de litio y cobalto dopado con cobre.

Se preparó un precursor de óxido de litio y cobalto dopado con cobre mediante el método mencionado anteriormente.

Un método para preparar un material de electrodo positivo, que comprende los siguientes pasos: de acuerdo con la relación molar del elemento de cobalto al elemento de litio de 1:1,2, se mezclaron el precursor de óxido de litio y cobalto dopado con cobre y el carbonato de litio, la mezcla se calentó bajo un gas inerte con una velocidad de calentamiento de 8 °C/min y un gradiente de calentamiento desde la temperatura ambiente hasta 700 °C, luego se introdujo gas de oxígeno en su lugar, la temperatura se mantuvo durante 18 h, y luego la mezcla resultante se trituró, tamizó y eliminó el hierro para obtener un material de electrodo positivo de óxido de litio y cobalto dopado con cobre.

Se preparó un material de electrodo positivo mediante el método mencionado anteriormente.

15 Ejemplo de prueba:

Los materiales de electrodo positivo obtenidos en los Ejemplos 1-3 y los Ejemplos Comparativos 1-3 se utilizaron como materiales activos, el negro de acetileno se utilizó como agente conductor y el PVDF se utilizó como agente aglutinante. Los materiales activos, el agente conductor y el agente aglutinante se pesaron en una proporción de 92:4:4, y se añadieron con una cierta cantidad de disolvente orgánico NMP, y se agitó la mezcla. La mezcla resultante fue recubierta en papel de aluminio para hacer una lámina de electrodo positivo, y una lámina de litio metálica se utilizó como el electrodo negativo. Una batería de botón CR2430 se hizo en una guantera llena de gas argón. La prueba de rendimiento eléctrico se llevó a cabo en el sistema de prueba de electricidad azul CT2001A. Condiciones de prueba: 3,0-4,48 V, densidad de corriente 1 C = 180 mAh / g, temperatura de prueba 25±1 °C. Los resultados de la prueba se muestran en la siguiente Tabla 1.

Tabla 1: Resultados de la prueba de rendimiento eléctrico de la batería

	Capacidad de descarga mAh/g a 0,1 C/4,48 V	Tasa de retención de capacidad después de 600 ciclos a 0,1 C/4,48 V
Ejemplo 1	232,3	88,3%
Ejemplo 2	248,6	84,6%
Ejemplo 3	219,4	87,2%
Ejemplo Comparativo 1	215,2	77,2%
Ejemplo Comparativo 2	220,4	72,3%

Ejemplo Comparativo 3	209,7	79,8%
-----------------------	-------	-------

Se puede ver en la Tabla 1 que los materiales de electrodo positivo preparados por los precursores del óxido de litio y cobalto dopados con cobre preparados por el método de la presente invención tenían buena capacidad de descarga y estabilidad del ciclo, en donde la

5 capacidad de descarga de los mismos era superior a 219,4 mAh/g, y la tasa de retención de capacidad después de 600 ciclos de la misma fue superior al 84,6 %. Además, comparando el Ejemplo 1 con el Ejemplo Comparativo 1, el Ejemplo 2 con el Ejemplo Comparativo 2, y el

10 Ejemplo 3 con el Ejemplo Comparativo 3, respectivamente, se puede ver que cuando no se añadió ninguna fuente de carbono en la reacción hidrotermal durante la preparación del precursor de óxido de litio y cobalto dopado con cobre, la estabilidad del ciclo y la capacidad de descarga del material de electrodo positivo finalmente preparado disminuyó.

Los ejemplos mencionados anteriormente son realizaciones preferidas de la presente invención, pero las realizaciones de la presente invención no se limitan a los ejemplos

15 mencionados anteriormente, y cualquier otro cambio, modificación, sustitución, combinación y simplificación realizada sin apartarse del espíritu y principio de la presente invención deben ser reemplazos equivalentes, que se incluyen dentro del alcance de protección de la presente invención.

REIVINDICACIONES

1. Un método para preparar un precursor de óxido de litio y cobalto dopado con cobre, que comprende los siguientes pasos:

5

(1) mezclar una solución de sal de cobre cobalto soluble, urea y fuente de carbono para realizar una reacción hidrotermal para obtener una solución mezclada;

10

(2) someter la solución mixta obtenida en el paso (1) a la separación sólido-líquido, lavar y secar el producto sólido obtenido para obtener el precursor de óxido de litio y cobalto dopado con cobre.

15

2. El método para preparar un precursor de óxido de litio y cobalto dopado con cobre de acuerdo con la reivindicación 1, donde la concentración total de iones metálicos en la solución de sal de cobre cobalto soluble es de 0,01-1,5 mol/L, y la relación molar del elemento de cobalto al elemento de cobre es 10:(0,01-2).

20

3. El método para preparar un precursor de óxido de litio y cobalto dopado con cobre de acuerdo con la reivindicación 1, donde la concentración de la urea es de 0,1-5,0 mol/l.

4. El método para preparar un precursor de óxido de litio y cobalto dopado con cobre de acuerdo con la reivindicación 2, donde la cantidad molar de la fuente de carbono es 1,5-6 veces la del elemento de cobre.

25

5. El método para preparar un precursor de óxido de litio y cobalto dopado con cobre de acuerdo con la reivindicación 1, donde la temperatura de la reacción hidrotermal en el paso (1) es de 100-200 °C, y la duración de la reacción es de 1-10 h.

30

6. Un precursor de óxido de litio y cobalto dopado con cobre, que se prepara por el método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-5.

35

7. Un método para preparar un material de electrodo positivo, que comprende los siguientes pasos: mezclar el precursor de óxido de litio y cobalto de acuerdo con la reivindicación 6 con una fuente de litio, y luego calcinar la mezcla resultante para obtener el material de electrodo positivo.

8. El método para preparar un material de electrodo positivo de acuerdo con la reivindicación 7, donde el método de la calcinación es primero calentar el material bajo la protección de un gas inerte con una tasa de calentamiento de 3-15 °C/min y un gradiente de calentamiento de temperatura ambiente a 600-900 °C, luego introducir un gas oxidante en su lugar, y
5 mantenerlo a 600-900 °C durante 10-20 h.
9. Un material de electrodo positivo, que se prepara mediante el método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 7-8.
- 10 10. Uso del material de electrodo positivo de acuerdo con la reivindicación 9 en una batería de iones de litio.

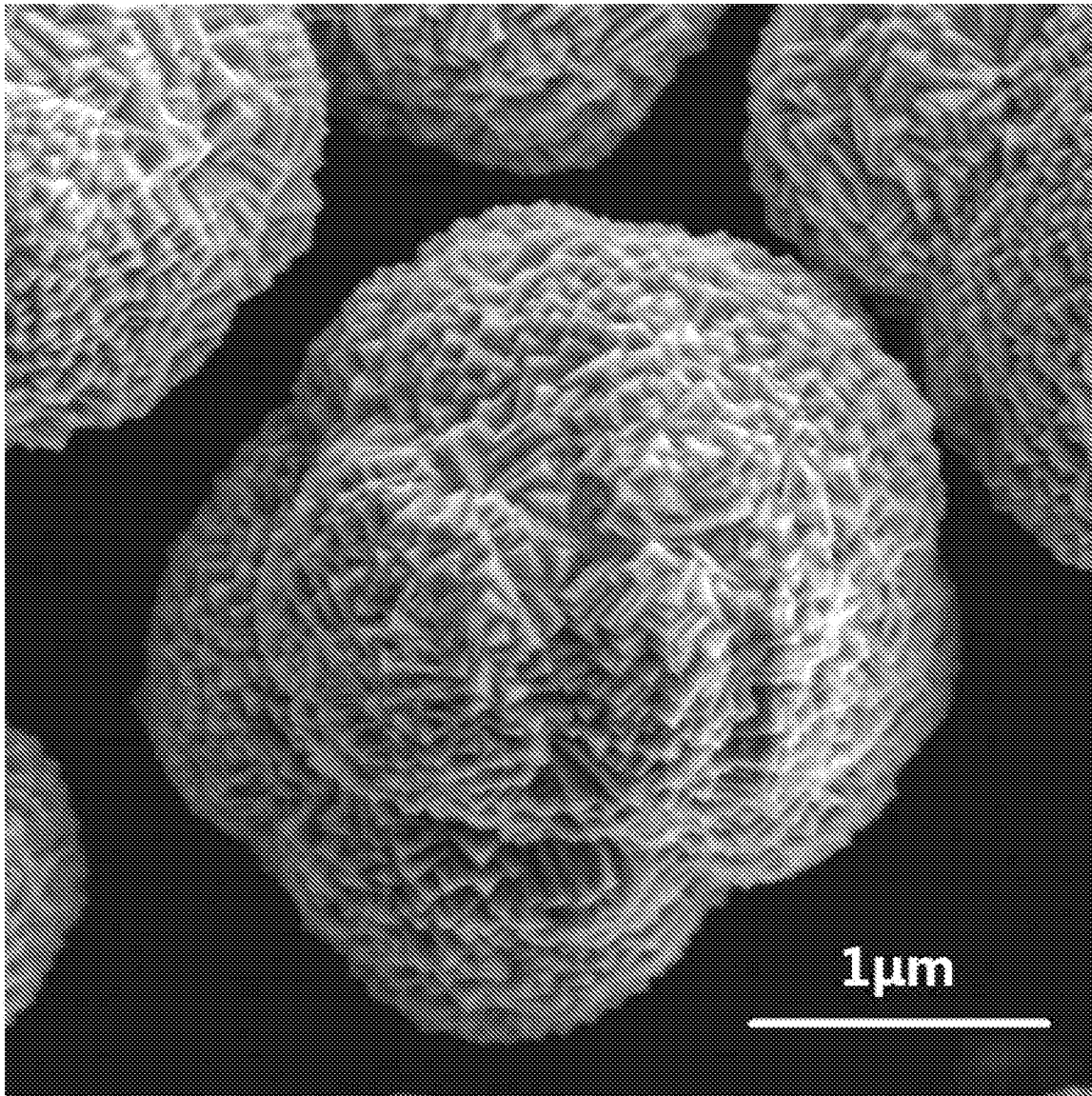


FIGURA 1

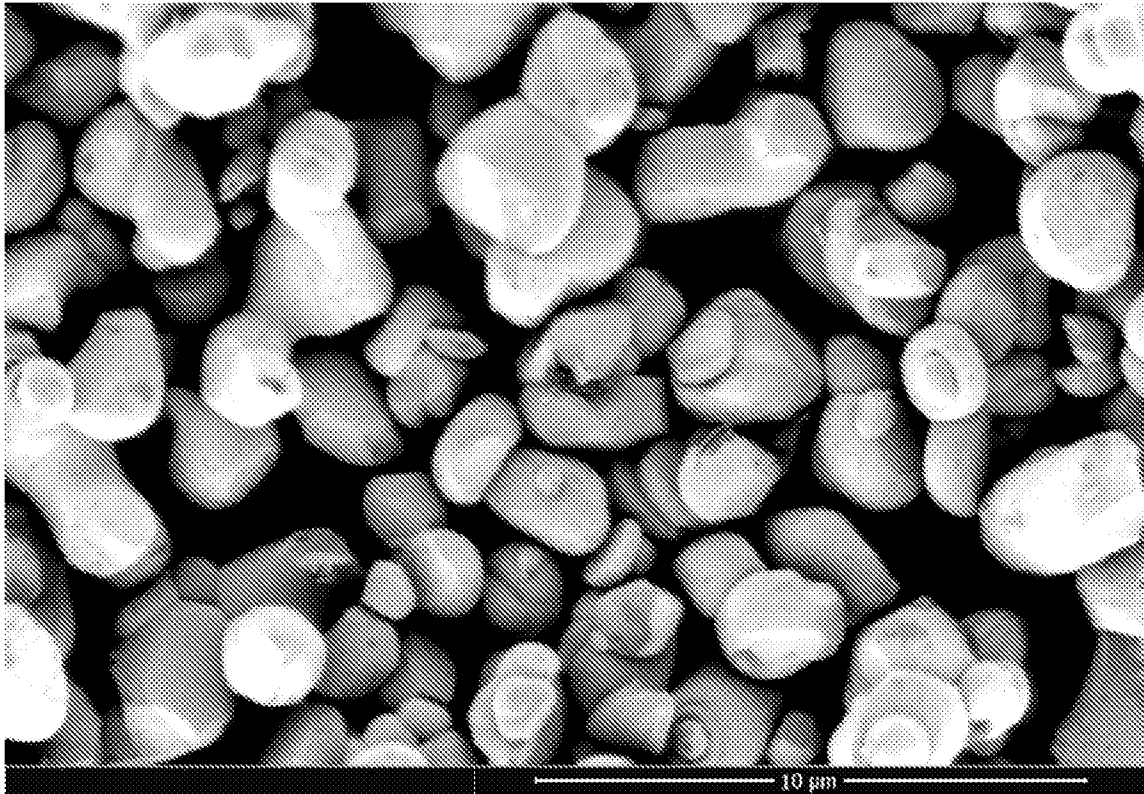


FIGURA 2