

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 994 560**

21 Número de solicitud: 202390200

51 Int. Cl.:

H01M 4/02 (2006.01)

H01M 4/505 (2010.01)

C01G 45/12 (2015.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

24.08.2022

30 Prioridad:

30.11.2021 CN 202111444990

43 Fecha de publicación de la solicitud:

27.01.2025

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 preparación para material de electrodo positivo de batería de iones de sodio a base de manganeso tipo P2**

57 Resumen:

Un método de preparación para un material de electrodo positivo de batería de iones de sodio a base de manganeso tipo P2 comprende: agregar dióxido de manganeso a una solución de ácido oxálico para reacción para obtener una primera solución de reacción; agregar una solución de hidróxido de sodio a la primera solución de reacción para obtener una segunda solución de reacción; realizar un baño de hielo en la segunda solución de reacción, agregar una solución de alcohol que contiene metal dopado para la precipitación de alcohol, y realizar una separación sólido-líquido para obtener un precipitado; y mezclar el precipitado con una fuente de manganeso, y moler y calcinar la mezcla para obtener el material de electrodo positivo de la batería de iones de sodio a base de manganeso tipo P2. Según el método, el trioxalato de manganato de sodio se prepara mediante una reacción de acomplejamiento de ácido oxálico y dióxido de manganeso, y la neutralización del hidróxido de sodio. Cuando se prepara el material de electrodo positivo de la batería de iones de sodio, se utiliza un precipitado que contiene trioxalato de manganato de sodio como fuente de sodio, y ninguna fuente de sodio adicional necesita ser complementada durante la sinterización, de modo que el problema de que sea difícil que el Na⁺ en una fuente de sodio externa entre completamente en un entramado cristalino debido a un gran radio iónico se evita, los residuos de sodio en la superficie del material se reducen, y el rendimiento electroquímico del material se mejora aún más.

ES 2 994 560 A1

DESCRIPCIÓN

Método de preparación para material de electrodo positivo de batería de iones de sodio a base de manganeso tipo P2

5

Campo de la invención

La presente divulgación pertenece al campo técnico de las baterías de iones de sodio, y se refiere específicamente a un método de preparación de un material de electrodo positivo a base de manganeso tipo P2 para baterías de iones de sodio.

10

Antecedentes de la invención

Las baterías de iones de litio se han utilizado ampliamente en campos como dispositivos electrónicos portátiles y vehículos eléctricos, y han logrado un gran éxito y un rápido crecimiento. Sin embargo, las bajas reservas de recursos de litio conducen al aumento del costo de las baterías de iones de litio, y se espera que las baterías de iones de sodio reemplacen las baterías de iones de litio en dispositivos de almacenamiento de energía a gran escala. Entre los muchos materiales de electrodos positivos para las baterías de iones de sodio, los óxidos metálicos de transición en capas, especialmente los óxidos de manganeso de sodio, han atraído una gran atención de los investigadores debido a sus ventajas en, por ejemplo, alta capacidad específica y voltaje de funcionamiento, fácil preparación, respetuoso con el medio ambiente, no toxicidad y bajo costo.

15

20

Los óxidos de manganeso de sodio en capas son uno de los materiales de electrodo positivo para las baterías de iones de sodio, y se dividen principalmente en dos estructuras: Fase P2 y fase O3. En comparación con la estructura de fase O3, la estructura de fase P2 tiene una conductividad iónica más alta y una barrera de difusión más baja. Por lo tanto, el óxido en capas a base de manganeso tipo P2 es un prometedor material de electrodo positivo para baterías de iones de sodio.

25

30

El material $\text{P2-Na}_{0,67}\text{MnO}_2$ tiene excelentes propiedades electroquímicas que la capacidad específica teórica es de aproximadamente 173 mAh/g y el voltaje de funcionamiento promedio es de hasta 3,8 V, lo que ha atraído una gran atención de los investigadores en campos relacionados. El material $\text{P2-Na}_{0,67}\text{MnO}_2$ tiene un proceso de síntesis simple. En comparación con la mayoría de los materiales de fase P2, el material $\text{P2-Na}_{0,67}\text{MnO}_2$ no requiere

35

enfriamiento por temple a alta temperatura después de la sinterización para garantizar que el material no se someta a la transición de fase P2-P3; por enfriamiento natural después de la sinterización, se puede obtener la estructura P2, que es propicia para la amplia aplicación de materiales. El material $\text{P2-Na}_{0,67}\text{MnO}_2$ se someterá a la transición P2-O2 cuando se carga por encima de 4,2 V. Además, hay muchos factores como la estructura ordenada de Na^+ vacante en óxidos en capas tipo P2, lo que resulta en una estabilidad electroquímica pobre. El dopaje de elementos es un medio eficaz para reducir el grado de orden de las vacantes de Na^+ , mejorar la capacidad de difusión de Na^+ , mejorar la capacidad de velocidad de los materiales, inhibir la transición de fase y mejorar la estabilidad del ciclo.

Dopar y modificar el material puede mejorar la estructura del entramado del material del electrodo, mejorar la estabilidad térmica del material y aumentar la capacidad de difusión iónica del material para reducir la pérdida de capacidad durante el ciclo, mejorando así el rendimiento electroquímico general de las baterías de iones de sodio.

Sin embargo, las técnicas de dopaje y modificación actualmente reportadas generalmente utilizan la fuente de manganeso, la fuente de sodio y el elemento de dopaje para realizar la sinterización en fase sólida juntos, lo que dificulta que el elemento dopante entre en la estructura cristalina NaMnO_2 o hace que la cantidad de elemento dopante que entra en la estructura sea pequeña. Es difícil lograr la función ideal de estabilizar la estructura cristalina.

Además, en comparación con la sinterización de precursores de baterías de litio, ya que el radio de iones de Li^+ es menor que el de iones de Na^+ , en el proceso de síntesis de fase sólida de alta temperatura de un solo paso, Li^+ es más probable que entre en el entramado del material, mientras que Na^+ es difícil que entre completamente en el interior del entramado debido al radio iónico más grande, de modo que una gran cantidad de compuestos de sodio permanece en la superficie del material, que afecta el rendimiento electroquímico del material.

Breve descripción de la invención

La presente divulgación tiene como objetivo resolver al menos uno de los problemas técnicos antes mencionados existentes en la técnica anterior, Con este fin, la presente divulgación proporciona un método de preparación de un material de electrodo positivo a base de manganeso tipo P2 para baterías de iones de sodio, que puede mejorar el efecto dopante del metal dopante y la intercalación de iones de sodio, mejorando así la estabilidad y el rendimiento electroquímico del material.

Según un aspecto de la presente divulgación, se propone un método de preparación de un material de electrodo positivo a base de manganeso tipo P2 para baterías de iones de sodio, que comprende los pasos de:

5 S1: agregar dióxido de manganeso a una solución de ácido oxálico, y reaccionar a una cierta temperatura para obtener una primera solución de reacción;

S2: agregar una solución de hidróxido de sodio a la primera solución de reacción, y reaccionar hasta que el pH de la solución sea estable en 4,8-5,2 para obtener una segunda solución de
10 reacción;

S3: someter la segunda solución de reacción a un baño de hielo, agregar una solución de alcohol que contenga metal dopante para la precipitación de alcohol, y realizar la separación sólido-líquido para obtener un precipitado; y
15

S4: mezclar el precipitado con una fuente de manganeso, moler y luego calcinar para obtener el material de electrodo positivo a base de manganeso tipo P2 para la batería de iones de sodio.

20 En algunas realizaciones de la presente divulgación, en el paso S1, una concentración de la solución de ácido oxálico es de 2-5 mol/L; una relación sólido-líquido de una cantidad añadida de dióxido de manganeso a la solución de ácido oxálico es (25-80) g: 1 L.

En algunas realizaciones de la presente divulgación, en el paso S1, la reacción se lleva a cabo
25 a una temperatura de 70-90 °C.

En algunas realizaciones de la presente divulgación, en el paso S2, una concentración de la solución de hidróxido de sodio es 0,5-2,0 mol/L.

30 En algunas realizaciones de la presente divulgación, en el paso S3, el metal dopante es al menos uno de cobre, níquel y magnesio.

En algunas realizaciones de la presente divulgación, en el paso S3, la solución de alcohol que contiene metal dopante es una solución de alcohol de al menos uno de cloruro cúprico, cloruro
35 de níquel, cloruro de magnesio y bromuro de magnesio; opcionalmente, el alcohol en la solución de alcohol es etanol.

En algunas realizaciones de la presente divulgación, en el paso S3, una concentración del metal dopante en la solución de alcohol que contiene metal dopante es 0,05-0,35 mol/L, y una cantidad añadida de la solución de alcohol que contiene metal dopante es 0,8-1,2 veces un volumen de la solución de ácido oxálico.

5

En algunas realizaciones de la presente divulgación, en el paso S3, después de la separación sólido-líquido, comprende además el lavado del precipitado. Preferiblemente, la separación sólido-líquido y la operación de lavado se completan en condiciones de sombreado, y se utiliza etanol absoluto para el lavado.

10

En algunas realizaciones de la presente divulgación, en el paso S4, la fuente de manganeso es al menos una de dióxido de manganeso, oxalato de manganeso, acetato de manganeso y carbonato de manganeso.

15 En algunas realizaciones de la presente divulgación, en el paso S4, en un material después de la mezcla, una relación molar de elemento de sodio a manganeso es (1-3): 3.

En algunas realizaciones de la presente divulgación, en el paso S4, la calcinación se lleva a cabo a una temperatura de 800-1000 °C.

20

En algunas realizaciones de la presente divulgación, en el paso S4, la calcinación se lleva a cabo durante 10-24 h.

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

25

1. En la presente divulgación, el trioxalatomanganato de sodio se prepara mediante una reacción de acomplejamiento entre el ácido oxálico y el dióxido de manganeso y la neutralización por hidróxido de sodio. La ecuación de reacción es la siguiente:

30 $2\text{MnO}_2 + 7\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 = 2\text{H}_3[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] + 2\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$,
 $\text{H}_3[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] + 3\text{NaOH} = \text{Na}_3[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] + 3\text{H}_2\text{O}$. En la preparación del material de electrodo positivo para la batería de iones de sodio, el precipitado que contiene trioxalatomanganato de sodio se utiliza como fuente de sodio. Durante la sinterización, no hay necesidad de complementar la fuente de sodio adicionalmente, evitando así el problema de que para Na^+
 35 en la fuente externa de sodio sea difícil entrar completamente en el interior del entramado debido al gran radio iónico, reduciendo el sodio residual en la superficie del material, y

mejorando aún más el rendimiento electroquímico del material.

2. Al mismo tiempo de la precipitación del trioxalatomanganato de sodio usando la solución de alcohol que contiene metal dopante, el oxalato generado y el trioxalatomanganato de sodio se coprecipitan, de modo que el elemento de sodio y el metal dopante entran dentro del cristal juntos.

3. La introducción del metal dopante estabiliza aún más la estructura interna, supera los problemas de dopaje desigual de los elementos y el colapso fácil del entramado durante la sinterización de estado sólido en la técnica anterior, y mejora aún más la capacidad específica, el rendimiento del ciclo y la capacidad de velocidad del material de electrodo positivo para las baterías de iones de sodio.

Breve descripción de los dibujos

La presente divulgación se ilustrará más adelante junto con los dibujos y ejemplos que la acompañan, en los que:

La FIGURA 1 es una imagen SEM del material de electrodo positivo a base de manganeso tipo P2 para la batería de iones de sodio preparado en el ejemplo 1 de la presente divulgación.

Descripción detallada de la invención

El concepto de la presente divulgación y los efectos técnicos producidos por ella se describirán clara y completamente a continuación junto con los ejemplos, a fin de comprender plenamente el propósito, las características y los efectos de la presente divulgación. Obviamente, los ejemplos descritos son solo una parte de las realizaciones de la presente divulgación, en lugar de todas las realizaciones. Basándose en las realizaciones de la presente divulgación, otras realizaciones obtenidas por los expertos en la técnica sin esfuerzos creativos están todas dentro del ámbito de protección de la presente divulgación.

Ejemplo 1

En este ejemplo, se prepara un material de electrodo positivo a base de manganeso tipo P2 para la batería de iones de sodio. El proceso específico es el siguiente:

(1) se prepararon 100 mL de solución de ácido oxálico con una concentración de 2 mol/L;

(2) se añadieron 2,5 g de dióxido de manganeso a la solución de ácido oxálico, y la temperatura de reacción se controló a 70 °C hasta que el sólido se disolvió por completo para obtener una primera solución de reacción;

(3) Después de que se completó la reacción en el paso (2), se añadió inmediatamente una solución de hidróxido de sodio de 2,0 mol/L hasta que el pH de la solución fue de 4,8-5,2. Después de que se completó la reacción, se obtuvo una segunda solución de reacción y la segunda solución de reacción se sometió a un baño de hielo;

(4) se prepararon 120 mL de solución de etanol de cloruro de magnesio con una concentración de 0,05 mol/L, y se añadieron a la segunda solución de reacción bajo baño de hielo en el paso (3) para la precipitación de alcohol, en donde el etanol era etanol absoluto;

(5) La separación sólido-líquido se realizó en la oscuridad, y el precipitado obtenido se lavó con etanol absoluto; y

(6) El precipitado lavado se mezcló con dióxido de manganeso y luego se molió. En el material después de la mezcla, la relación molar del elemento de sodio a manganeso fue 1:3. El material se calcinó a 800 °C durante 24 h para obtener un material de electrodo positivo a base de manganeso tipo P2 para batería de iones de sodio.

Ejemplo 2

En este ejemplo, se prepara un material de electrodo positivo a base de manganeso tipo P2 para la batería de iones de sodio. El proceso específico es el siguiente:

(1) se prepararon 100 mL de solución de ácido oxálico con una concentración de 4 mol/L;

(2) se añadieron 5,0 g de dióxido de manganeso a la solución de ácido oxálico, y la temperatura de reacción se controló a 80 °C hasta que el sólido se disolvió por completo para obtener una primera solución de reacción;

(3) Después de que se completó la reacción en el paso (2), se añadió inmediatamente una solución de hidróxido de sodio de 1,0 mol/L hasta que el pH de la solución fue de 4,8-5,2.

Después de que se completó la reacción, se obtuvo una segunda solución de reacción y la segunda solución de reacción se sometió a un baño de hielo;

(4) se prepararon 100 mL de solución de etanol de cloruro de níquel con una concentración de 0,07 mol/L, y se añadieron a la segunda solución de reacción bajo baño de hielo en el paso (3) para la precipitación de alcohol, en donde el etanol era etanol absoluto;

(5) La separación sólido-líquido se realizó en la oscuridad, y el precipitado obtenido se lavó con etanol absoluto; y

(6) El precipitado lavado se mezcló con oxalato de manganeso y luego se molió. En el material después de la mezcla, la relación molar del elemento de sodio a manganeso fue 2:3. El material se calcinó a 900 °C durante 18 h para obtener un material de electrodo positivo basado en manganeso tipo P2 para batería de iones de sodio.

Ejemplo 3

En este ejemplo, se prepara un material de electrodo positivo a base de manganeso tipo P2 para la batería de iones de sodio. El proceso específico es el siguiente:

(1) se prepararon 100 mL de solución de ácido oxálico con una concentración de 5 mol/L;

(2) se añadieron 8,0 g de dióxido de manganeso a la solución de ácido oxálico, y la temperatura de reacción se controló a 90 °C hasta que el sólido se disolvió por completo para obtener una primera solución de reacción;

(3) Después de que se completó la reacción en el paso (2), se añadió inmediatamente una solución de hidróxido de sodio de 2,0 mol/L hasta que el pH de la solución fue de 4,8-5,2. Después de que se completó la reacción, se obtuvo una segunda solución de reacción y la segunda solución de reacción se sometió a un baño de hielo;

(4) se prepararon 80 mL de solución de etanol de cloruro cúprico con una concentración de 0,35 mol/L, y se añadieron a la segunda solución de reacción bajo baño de hielo en el paso (3) para la precipitación de alcohol, en donde el etanol era etanol absoluto;

(5) La separación sólido-líquido se realizó en la oscuridad, y el precipitado obtenido se lavó

con etanol absoluto; y

(6) El precipitado lavado se mezcló con carbonato de manganeso y luego se molió. En el material después de la mezcla, la relación molar del elemento de sodio a manganeso fue 1:1.

- 5 El material se calcinó a 1000 °C durante 10 h para obtener un material de electrodo positivo basado en manganeso tipo P2 para batería de iones de sodio.

Ejemplo comparativo 1

- 10 En este ejemplo comparativo, se preparó un material de electrodo positivo basado en manganeso tipo P2 para la batería de iones de sodio. Este ejemplo comparativo difiere del ejemplo 2 en que una fuente de sodio y una fuente de manganeso fueron directamente sinterizados en estado sólido sin dopaje. El proceso específico es el siguiente:
- 15 El oxalato de manganeso y el oxalato de sodio se mezclaron de acuerdo con una relación molar de elemento de sodio a manganeso de 2:3, luego se molieron y calcinaron a 900 °C durante 18 h para obtener un material de electrodo positivo a base de manganeso para la batería de iones de sodio.

20 Ejemplo de prueba

- Los materiales de electrodo positivo para la batería de iones de sodio preparados en los Ejemplos 1-3 y el Ejemplo Comparativo 1 fueron ensamblados en medias celdas de iones de sodio respectivamente. En un rango de voltaje de 2,0-3,8 V a una velocidad de 0,8 C, se probó
- 25 la capacidad por gramo en la primera carga y descarga y la capacidad por gramo después de 100 ciclos de carga y descarga, y los resultados se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1 Propiedades electroquímicas de materiales de electrodos positivos para baterías de iones de sodio

	Capacidad por gramo en la primera carga y descarga a la tasa de 0,8 C MAh/g	Capacidad por gramo después de 100 veces de carga y descarga mAh/g
Ejemplo 1	147,4	134,8
Ejemplo 2	158,3	145,1

Ejemplo 3	159,6	146,7
Ejemplo comparativo 1	128,4	86,7

En la Tabla 1 se puede observar que la capacidad por gramo en la primera carga y descarga y rendimiento del ciclo del material de electrodo positivo para la batería de iones de sodio obtenida por sinterización directa en fase sólida en el Ejemplo Comparativo 1 fue significativamente menor que la de los ejemplos. Esto se debe a que en los ejemplos, el precipitado que contiene trioxalatomanganato de sodio se utiliza como la fuente de sodio, y la coprecipitación del trioxalatomanganato de sodio y el oxalato dopado con metal permite que el elemento de sodio y el metal dopado entren juntos dentro del cristal, evitando el dopaje desigual del elemento y el colapso del entramado durante la sinterización, mejorando la capacidad específica y el rendimiento del ciclo del material de electrodo positivo para la batería de iones de sodio.

Las realizaciones de la presente divulgación se han descrito en detalle anteriormente junto con los dibujos. Sin embargo, la presente divulgación no se limita a las realizaciones antes mencionadas, y se pueden hacer varias modificaciones sin apartarse del propósito de la presente divulgación dentro del alcance del conocimiento poseído por aquellos expertos en la técnica. Además, en el caso de que no haya conflicto, las realizaciones de la presente divulgación y las características en las realizaciones pueden combinarse entre sí.

REIVINDICACIONES

1. Un método de preparación de un material de electrodo positivo a base de manganeso tipo P2 para batería de iones de sodio, que comprende los pasos de:

5

S1: agregar dióxido de manganeso a una solución de ácido oxálico, y reaccionar a una cierta temperatura para obtener una primera solución de reacción;

10

S2: agregar una solución de hidróxido de sodio a la primera solución de reacción, y reaccionar hasta que el pH de la solución sea estable en 4,8-5,2 para obtener una segunda solución de reacción;

15

S3: someter la segunda solución de reacción a un baño de hielo, agregar una solución de alcohol que contenga metal dopante para la precipitación de alcohol, y realizar la separación sólido-líquido para obtener un precipitado; y

20

S4: mezclar el precipitado con una fuente de manganeso, moler y luego calcinar para obtener el material de electrodo positivo a base de manganeso tipo P2 para la batería de iones de sodio.

2. El método de preparación de acuerdo con la reivindicación 1, donde en el paso S1, una concentración de la solución de ácido oxálico es de 2-5 mol/L.

25

3. El método de preparación de acuerdo con la reivindicación 1, donde en el paso S1, la reacción se lleva a cabo a una temperatura de 70-90 °C.

4. El método de preparación de acuerdo con la reivindicación 1, donde en el paso S2, una concentración de la solución de hidróxido de sodio es 0,5-2,0 mol/L.

30

5. El método de preparación de acuerdo con la reivindicación 1, donde en el paso S3, el metal dopante es al menos uno de cobre, níquel y magnesio.

35

6. El método de preparación de acuerdo con la reivindicación 1 o 5, donde en el paso S3, la solución de alcohol que contiene metal dopante es una solución de alcohol de al menos uno de cloruro cúprico, cloruro de níquel, cloruro de magnesio y bromuro de magnesio; opcionalmente, el alcohol en la solución de alcohol es etanol.

7. El método de preparación de acuerdo con la reivindicación 1, donde en el paso S3, una concentración del metal dopante en la solución de alcohol que contiene metal dopante es 0,05-0,35 mol/L, y una cantidad añadida de la solución de alcohol que contiene metal dopante es 0,8-1,2 veces un volumen de la solución de ácido oxálico.

5

8. El método de preparación de acuerdo con la reivindicación 1, donde en el paso S4, la fuente de manganeso es al menos uno de dióxido de manganeso, oxalato de manganeso, acetato de manganeso y carbonato de manganeso.

10 9. El método de preparación de acuerdo con la reivindicación 1, donde en el paso S4, en un material después de la mezcla, una relación molar de elemento de sodio a manganeso es (1-3): 3.

15 10. El método de preparación de acuerdo con la reivindicación 1, donde en el paso S4, la calcinación se lleva a cabo a una temperatura de 800-1000 °C.

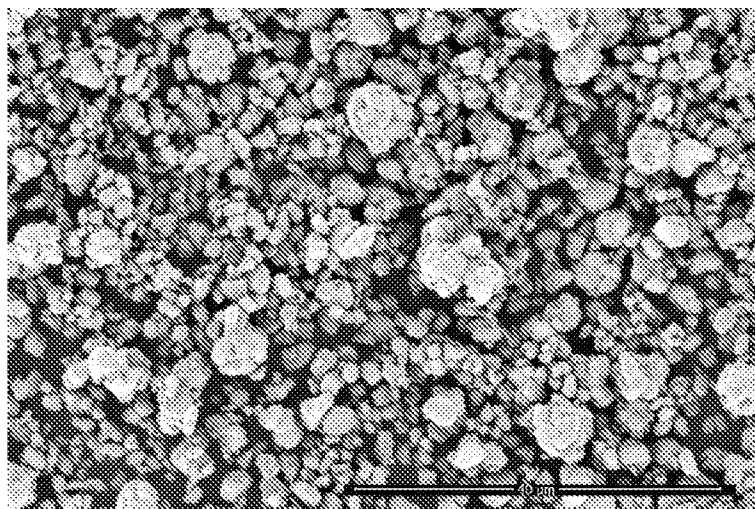


FIGURA 1



- ②① N.º solicitud: 202390200
②② Fecha de presentación de la solicitud: 24.08.2022
③② Fecha de prioridad: **30-11-2021**

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤ Int. cl.: **H01M4/02** (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	CN 105118984 A (UNIV XIAMEN) 02/12/2015, Ver Reivindicaciones 1-10	1-10
A	CN 105226264 A (BEIJING INST TECHNOLOGY) 06/01/2016, Ver Reivindicaciones 1-10	1-10

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones

☐ para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
14.01.2025

Examinador
V. Blázquez Parra

Página
1/2

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

H01M

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, XPESP, XPSPRNG, HCAPLUS, Internet