

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 995 080**

21 Número de solicitud: 202390214

51 Int. Cl.:

**C01C 3/12** (2006.01)

**H01M 4/58** (2010.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A2

22 Fecha de presentación:

**28.07.2022**

30 Prioridad:

**28.10.2021 CN 202111259968**

43 Fecha de publicación de la solicitud:

**06.02.2025**

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 el material de electrodo positivo de la batería de iones de sodio de tipo azul de Prusia dopado con flúor**

57 Resumen:

La presente invención revela un método de preparación para un material de electrodo positivo de batería de iones de sodio de tipo azul de Prusia dopado con flúor. El método comprende: preparar una solución mezclada de ferrocianuro de sodio y fluoruro de sodio, agregar un antioxidante en la solución mezclada, agregar una solución de sal de metal de transición en la solución mezclada a un cierto caudal, añadir una solución de cloruro de sodio en la solución mezclada después de que termine la adición del material y el envejecimiento del mismo, realizar una separación sólido-líquido sobre el material envejecido para obtener un precipitado, y lavar y secar el precipitado para obtener un material de electrodo positivo de batería de iones de sodio tipo azul de Prusia. La solución mezclada en la presente invención contiene una gran cantidad de iones de fluoruro, que forman complejo con iones metálicos de transición cuando se agregan los iones metálicos de transición, de modo que se inhibe la velocidad de reacción de precipitación, la cristalización se lleva a cabo lentamente y se obtienen partículas con mejor cristalinidad; la sal de sodio metálica que forma complejo con flúor también genera un precipitado a medida que se lleva a cabo la reacción, y se coprecipita con ferrocianuro para formar un eutéctico; y los iones de fluoruro desempeñan el papel de soporte del marco del material.

ES 2 995 080 A2

**DESCRIPCIÓN**

Método de preparación para el material de electrodo positivo de la batería de iones de sodio de tipo azul de Prusia dopado con flúor

5

Campo técnico

La presente invención 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 de la batería de iones de sodio azul de Prusia dopado con flúor.

10

Antecedentes

Las baterías de iones de litio son ampliamente utilizadas en dispositivos electrónicos portátiles y vehículos eléctricos debido a la larga vida útil y alta energía específica. Sin embargo, los peligros potenciales para la seguridad y los limitados recursos de litio impiden el uso de las baterías de iones de litio en un sistema de almacenamiento de energía a gran escala. En este caso, las baterías de iones de sodio con bajo costo y larga vida útil proporcionan una alternativa más atractiva a las baterías de iones de litio para el sistema de almacenamiento de energía. Por lo tanto, es imperativo desarrollar materiales de electrodos sostenibles para las baterías de iones de sodio.

15

20

Las baterías de iones de sodio tienen características de bajo costo de materias primas, recursos ricos, gran potencial de rendimiento electroquímico y similares, de tal manera que se espera que las baterías de iones de sodio se apliquen al campo del almacenamiento de energía a gran escala y una de las direcciones de investigación importantes de una tecnología de baterías de próxima generación. En la actualidad, los materiales de electrodo positivo de batería de iones de sodio comprenden principalmente óxidos de metal de transición, fosfatos, materiales azul de Prusia y similares. Los materiales azul de Prusia tienen ventajas de una plataforma de alto voltaje ( $> 3V$ ), un canal de iones grande, una gran capacidad específica, precio bajo, sin toxicidad, fácil preparación y similares, y se convierten en un punto de acceso de investigación de los materiales de electrodo positivo de la batería de iones de sodio. Sin embargo, cuando el material se aplica a una batería de iones de sodio no acuosa, el rendimiento del ciclo es deficiente.

25

30

35

El material de electrodo positivo de la batería de iones de sodio azul de Prusia se puede sintetizar mediante un método de descomposición térmica, un método hidrotermal y un método de coprecipitación. Tanto el método de descomposición térmica como el método hidrotermal utilizan el principio de descomposición de una sola fuente de hierro de ferrocianuro de sodio. Un producto obtenido tiene pocos defectos de retícula cristalina y bajo contenido de agua. Pero los dos métodos tienen baja eficiencia de producción y rendimiento, y generan un subproducto tóxico de NaCN en un proceso de síntesis, que contamina el medio ambiente y no es beneficioso para una producción a gran escala. El método de coprecipitación es verde y respetuoso del medio ambiente y puede realizar la producción ampliada. Sin embargo, en la actualidad, la literatura patentada relacionada con un método para preparar un material de cátodo azul de Prusia en forma de coprecipitación se informa principalmente de la siguiente manera: un método para preparar material de cátodo azul de Prusia y una batería de iones de sodio (CN107364875A) y un método para preparar el azul nano-prusiano de bajo defecto y su uso (CN 106745068A). Sin embargo, en el método de síntesis anterior, las sales metálicas de transición y una solución de ferrocianuro de sodio se mezclan simplemente, una velocidad de reacción es difícil de controlar, de tal manera que el material tiene una cristalinidad pobre, bajo contenido de sodio, alto contenido de agua y un rendimiento electroquímico relativamente pobre, y el uso práctico se ve afectado.

Con el fin de controlar aún más un rendimiento de cristalización del material, los agentes complejantes se utilizan en la técnica anterior para mejorar la cristalinidad del material. Pero los agentes complejantes generales son costosos y los residuos de la superficie cristalina causados por los agentes complejantes generales no se pueden evitar.

#### Breve descripción de la invención

La presente invención pretende resolver al menos uno de los problemas técnicos anteriores existentes en la técnica anterior. Por esta razón, la presente divulgación proporciona un método de preparación de un material de electrodo positivo de la batería de iones de sodio azul de Prusia dopado con flúor y puede resolver problemas de cristalinidad deficiente, un rendimiento de ciclo deficiente y un residuo de superficie cristalina del material de electrodo positivo de la batería de iones de sodio azul de Prusia.

De acuerdo con un aspecto de la presente invención, un método de preparación de un material de electrodo positivo de batería de iones de sodio azul de Prusia dopado con flúor incluye los

siguientes pasos:

S1: preparar una solución mixta de ferrocianuro de sodio y fluoruro de sodio, y añadir un antioxidante a la solución mixta;

5

S2: agregar una solución de sal de metal de transición a la solución mezclada a un cierto caudal, después de que se complete la alimentación, agregar una solución de cloruro de sodio a la solución mezclada y realizar el envejecimiento; y

10 S3, realizar una separación sólido-líquido de un material envejecido en el paso S2 para obtener un precipitado, y lavar y secar el precipitado para obtener un material de electrodo positivo de batería de iones de sodio azul de Prusia.

15 En algunas realizaciones de la presente invención, en el paso S1, el antioxidante es uno o más de butilhidroxianisol, dibutilhidroxitolueno, propilgalato, tert-butilhidroquinona y ácido ascórbico.

20 En algunas realizaciones de la presente invención, en el paso S1, en la solución mixta, el ferrocianuro de sodio tiene una concentración de 0,01-1 mol/L y el fluoruro de sodio tiene una concentración de 0,01-1 mol/L.

En algunas realizaciones de la presente invención, en el paso S1, el antioxidante tiene una concentración de 0,001-0,25 mol/L en la solución mixta.

25 En algunas realizaciones de la presente invención, en el paso S2, la solución de sal de metal de transición es al menos una de las soluciones de sulfato de níquel, sulfato de cobalto, sulfato de manganeso, sulfato férrico, sulfato ferroso, nitrato de níquel, nitrato de cobalto, nitrato de manganeso, nitrato férrico, nitrato ferroso, cloruro de níquel, cloruro de cobalto, cloruro de manganeso, cloruro férrico y cloruro ferroso.

30

En algunas realizaciones de la presente invención, en el paso S2, la solución de sal de metal de transición tiene una concentración de 0,01-1 mol/L, y la solución de sal de metal de transición y la solución mezclada tienen una relación de volumen de (0,9-1,1): 1; y la solución de sal de metal de transición se añade a un caudal de 25-50 mL/h.

35

En algunas realizaciones de la presente invención, en el paso S2, la solución de cloruro de sodio tiene una concentración de 1-4 moles/L y la solución de cloruro de sodio y la solución mezclada tienen una relación de volumen de (0,9-1,1):1.

- 5 En algunas realizaciones de la presente invención, en el paso S2, el envejecimiento se lleva a cabo durante 2-48 h.

En algunas realizaciones de la presente invención, en el paso S3, el precipitado se lava utilizando agua desionizada y etanol absoluto.

10

En algunas realizaciones de la presente invención, en el paso S3, el precipitado se seca en vacío a 100-120 °C durante 12-24 h.

- 15 Una realización preferida de la presente invención tiene al menos los siguientes efectos beneficiosos:

1. Los iones de ferrocianuro se convierten fácilmente en iones de ferricianuro o se disocian en iones férricos e iones de cianuro bajo la luz. Se agrega un antioxidante para aliviar la aparición de la reacción y mejora aún más la pureza de un producto objetivo.

20

2. Una solución mixta contiene una gran cantidad de iones de fluoruro, cuando se agregan iones metálicos de transición, los iones de fluoruro formarán un complejo con los iones metálicos de transición, inhibiendo así una velocidad de reacción de precipitación, ralentizando la cristalización y obteniendo partículas con mejor cristalinidad. Una sal de sodio metálica que forma un complejo con el fluoruro se precipita con la reacción y coprecipita con el ferrocianuro para formar un co-cristal. Los iones de fluoruro se utilizan como un agente complejante. A diferencia de los complejos generales, no se causa ningún residuo. Los iones de fluoruro sirven directamente como parte de un material catódico. En un proceso posterior de carga y descarga, los iones de fluoruro actúan como un marco de apoyo para el material, por ejemplo, durante la carga,  $\text{Na}_4\text{MeF}_6$  se convierte en  $\text{Na}_2\text{MeF}_6$ . Los iones de fluoruro tienen una masa más baja y pueden aumentar aún más la capacidad de gramaje del material. En la actualidad, el uso de flúor como un material de electrodo positivo de batería de iones de sodio es extremadamente raro que se reporte.

- 35 3. Una solución de cloruro de sodio con una concentración más alta se agrega a la solución

mezclada para el envejecimiento a largo plazo, de modo que los complejos de iones metálicos se precipitan aún más, la co-cristalización es más estable y la eficiencia de producción del producto se mejora.

5 Breve descripción de los dibujos

La presente invención se describe con más detalle a continuación con referencia a los dibujos y realizaciones que la acompañan.

- 10 La FIGURA 1 es una imagen del microscopio electrónico de barrido (SEM) del material de electrodo positivo de la batería de iones de sodio azul de Prusia dopado con flúor preparado en la realización 1 de la presente invención.

Descripción detallada de la invención

15

Los conceptos y efectos técnicos de la presente invención se describen clara y completamente a continuación junto con las realizaciones, de modo que los objetivos, características y efectos de la presente invención se entiendan plenamente. Aparentemente, las realizaciones descritas son meramente algunas más que todas las realizaciones de la presente invención.

- 20 Todas las otras realizaciones obtenidas por aquellos con conocimientos en la técnica en función de las realizaciones de la presente invención y sin esfuerzos creativos podrán caer dentro del alcance de protección de la presente invención.

Realización 1

25

Un material de electrodo positivo de la batería de iones de sodio azul de Prusia dopado con flúor fue preparado por la realización e incluyó específicamente los siguientes pasos:

- 30 (1) se prepararon 100 mL de una solución mixta de ferrocianuro de sodio y fluoruro de sodio y se añadió ácido ascórbico como antioxidante, donde en la solución mixta, el ferrocianuro de sodio tuvo una concentración de 0,1 mol/L, el fluoruro de sodio tuvo una concentración de 0,6 mol/L y el antioxidante tuvo una concentración de 0,01 mol/L;

- 35 (2) se prepararon por separado 100 mL de una solución de sulfato de manganeso con una concentración de 0,1 mol/L y 100 mL de una solución de cloruro de sodio con una

concentración de 2 moles/L;

(3) la solución de sulfato de manganeso se añadió a la solución mezclada del ferrocianuro de sodio y el fluoruro de sodio a un cierto caudal de 25 mL/h;

5

(4) después de completar la alimentación, se añadió la solución de cloruro de sodio a la solución mixta y se llevó a cabo el envejecimiento durante 12 h;

(5) se realizó una separación sólido-líquido para obtener un precipitado; y

10

(6) el precipitado se lavó con agua desionizada y etanol absoluto y el precipitado se secó al vacío a 100-120 °C durante 12-24 h para obtener un material de electrodo positivo de batería de iones de sodio azul de Prusia dopado con flúor con una fórmula química de  $\text{Na}_6\text{Mn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \text{F}_6$ .

15

## Realización 2

Un material de electrodo positivo de la batería de iones de sodio azul de Prusia dopado con flúor fue preparado por la realización e incluyó específicamente los siguientes pasos:

20

(1) se prepararon 100 mL de una solución mixta de ferrocianuro de sodio y fluoruro de sodio y se añadió ácido ascórbico como antioxidante, donde en la solución mixta, el ferrocianuro de sodio tuvo una concentración de 0,1 mol/L, el fluoruro de sodio tuvo una concentración de 0,6 mol/L y el antioxidante tuvo una concentración de 0,01 mol/L;

25

(2) se prepararon 100 mL de una solución mixta de cloruro ferroso con una concentración de 0,25 mol/L y cloruro férrico con una concentración de 0,05 mol/L, y 100 mL de una solución de cloruro de sodio con una concentración de 2 moles/L;

30

(3) se añadió una solución mezclada de sal férrica a la solución mezclada del ferrocianuro de sodio y el fluoruro de sodio a un cierto caudal de 25 mL/h;

(4) después de completar la alimentación, se añadió la solución de cloruro de sodio a la solución mixta y se llevó a cabo el envejecimiento durante 48 h;

35

(5) se realizó una separación sólido-líquido para obtener un precipitado; y

(6) el precipitado se lavó con agua desionizada y etanol absoluto y el precipitado se secó al vacío a 100-120 °C durante 12-24 h para obtener un material de electrodo positivo de batería de iones de sodio azul de Prusia dopado con flúor.

En la realización, los iones de fluoruro no formaron complejos con iones ferrosos, se produjo un precipitado de fluoruro ferroso, el ferrocianuro de sodio y los iones ferrosos formaron un complejo en una proporción de 1:1, los iones de fluoruro y los iones férricos se formaron un complejo en una proporción de 3 :1 para formar el complejo, y después de añadir el cloruro de sodio y un largo período de envejecimiento y recristalización, se obtuvo un cristal con una fórmula química de  $\text{Na}_7\text{Fe}_6[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2\text{F}_{12}$ .

### Realización 3

Un material de electrodo positivo de la batería de iones de sodio azul de Prusia dopado con flúor fue preparado por la realización e incluyó específicamente los siguientes pasos:

(1) se prepararon 100 mL de una solución mixta de ferrocianuro de sodio y fluoruro de sodio y se añadió butilhidroxianisol como antioxidante, donde en la solución mixta, el ferrocianuro de sodio tuvo una concentración de 0,01 mol/L, el fluoruro de sodio tuvo una concentración de 0,06 mol/L y el antioxidante tuvo una concentración de 0,001 mol/L;

(2) Se prepararon por separado 100 mL de una solución de sulfato de cobalto con una concentración de 0,01 mol/L y 100 mL de una solución de cloruro de sodio con una concentración de 4 moles/L;

(3) la solución de sulfato de cobalto se añadió a la solución mezclada del ferrocianuro de sodio y el fluoruro de sodio a un cierto caudal de 50 mL/h;

(4) después de completar la alimentación, se añadió la solución de cloruro de sodio a la solución mixta y se llevó a cabo el envejecimiento durante 24 h;

(5) se realizó una separación sólido-líquido para obtener un precipitado; y

(6) el precipitado se lavó con agua desionizada y etanol absoluto y el precipitado se secó al vacío a 100-120 °C durante 12-24 h para obtener un material de electrodo positivo de batería de iones de sodio azul de Prusia dopado con flúor con una fórmula química de  $\text{Na}_6\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \text{F}_6$ .

5

#### Realización comparativa

Un material de electrodo positivo de la batería de iones de sodio azul de Prusia dopado con flúor fue preparado por la realización comparativa e incluyó específicamente los siguientes pasos:

10

(1) se prepararon 100 mL de una solución de ferrocianuro de sodio y se añadió ácido ascórbico como antioxidante, donde en la solución, el ferrocianuro de sodio tenía una concentración de 0,1 mol/L y el antioxidante tenía una concentración de 0,01 mol/L;

15

(2) se prepararon 100 mL de una solución de sulfato de manganeso con una concentración de 0,1 mol/L;

(3) la solución de sulfato de manganeso se añadió a la solución de ferrocianuro de sodio a un caudal determinado de 25 mL/h;

20

(4) después de completar la alimentación, el envejecimiento se llevó a cabo durante 12 h;

(5) se realizó una separación sólido-líquido para obtener un precipitado; y

25

(6) el precipitado se lavó con agua desionizada y etanol absoluto y el precipitado se secó al vacío a 100-120 °C durante 12-24 h para obtener un material de electrodo positivo de batería de iones de sodio azul de Prusia con una fórmula química de  $\text{Na}_2\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ .

#### Realización de prueba

30

Los materiales de electrodo positivo de la batería de iones de sodio azul de Prusia preparados en las realizaciones y la realización comparativa se ensamblaron en un sistema de electrolitos orgánicos de una media-batería de iones de sodio y se llevó a cabo una prueba de rendimiento electroquímico. Los resultados de las pruebas fueron los que se muestran en la Tabla 1.

35

Tabla 1

|                         | 0,1 C capacidad específica de descarga inicial (mAh/g) | Capacidad específica de descarga después de 200 ciclos (mAh/g) |
|-------------------------|--------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|
| Realización 1           | 157,6                                                  | 130,8                                                          |
| Realización 2           | 162,7                                                  | 137,6                                                          |
| Realización 3           | 152,1                                                  | 123,1                                                          |
| Realización comparativa | 138,1                                                  | 93,2                                                           |

- 5 Se puede ver en la Tabla 1 que en comparación con las realizaciones, el material de electrodo positivo de la batería de iones de sodio azul de Prusia no dopado con flúor en la realización comparativa tiene una capacidad específica y un rendimiento del ciclo significativamente más bajos. Esto se debe a que en la realización comparativa, una sal de metal de transición se mezcló simplemente con la solución de ferrocianuro de sodio, una velocidad de reacción fue
- 10 difícil de controlar, el material tenía una cristalinidad pobre y un contenido de sodio bajo, y por lo tanto un rendimiento electroquímico fue pobre.

- Las realizaciones de la presente invención se describieron en detalle anteriormente con referencia a los dibujos adjuntos. Sin embargo, la presente invención no se limita a las
- 15 realizaciones antes mencionadas. Dentro del alcance del conocimiento poseído por una persona experta en la técnica, se pueden hacer varias modificaciones sin apartarse de un propósito de la presente divulgación. Además, las realizaciones en la presente invención y las características en las realizaciones pueden combinarse entre sí en una situación no conflictiva.

## REIVINDICACIONES

1. Un método de preparación de un material de electrodo positivo de una batería de iones de sodio azul de Prusia dopado con flúor, que comprende los siguientes pasos:

5

S1: preparar una solución mixta de ferrocianuro de sodio y fluoruro de sodio, y añadir un antioxidante a la solución mixta;

10

S2: agregar una solución de sal de metal de transición a la solución mezclada a un cierto caudal, después de que se complete la alimentación, agregar una solución de cloruro de sodio a la solución mezclada y realizar el envejecimiento; y

15

S3: realizar una separación sólido-líquido de un material envejecido en el paso S2 para obtener un precipitado, y lavar y secar el precipitado para obtener un material de electrodo positivo de batería de iones de sodio azul de Prusia.

20

2. El método de preparación de acuerdo con la reivindicación 1, donde, en el paso S1, el antioxidante es uno o más de butilhidroxianisol, dibutilhidroxitolueno, propilgalato, tert-butilhidroquinona y ácido ascórbico.

25

3. El método de preparación de acuerdo con la reivindicación 1, donde, en el paso S1, en la solución mezclada, el ferrocianuro de sodio tiene una concentración de 0,01-1 mol/L y el fluoruro de sodio tiene una concentración de 0,01-1 mol/L.

30

5. El método de preparación de acuerdo con la reivindicación 1, donde, en el paso S2, la solución de sal de metal de transición es al menos una de las soluciones de sulfato de níquel, sulfato de cobalto, sulfato de manganeso, sulfato férrico, sulfato ferroso, nitrato de níquel, nitrato de cobalto, nitrato de manganeso, nitrato férrico, nitrato ferroso, cloruro de níquel, cloruro de cobalto, cloruro de manganeso, cloruro férrico y cloruro ferroso.

35

6. El método de preparación de acuerdo con la reivindicación 1, donde, en el paso S2, la solución de sal de metal de transición tiene una concentración de 0,01-1 mol/L, y la solución

de sal de metal de transición y la solución mezclada tienen una relación de volumen de (0,9-1,1):1; y la solución de sal de metal de transición se añade a un caudal de 25-50 mL/h.

5 7. El método de preparación de acuerdo con la reivindicación 1, donde, en el paso S2, la solución de cloruro de sodio tiene una concentración de 1-4 moles/L y la solución de cloruro de sodio y la solución mezclada tienen una relación de volumen de (0,9-1,1):1.

10 8. El método de preparación de acuerdo con la reivindicación 1, donde, en el paso S2, el envejecimiento se lleva a cabo durante 2-48 h.

9. El método de preparación de acuerdo con la reivindicación 1, donde, en el paso S3, el precipitado se lava mediante el uso de agua desionizada y etanol absoluto.

15 10. El método de preparación de acuerdo con la reivindicación 1, donde en el paso S3, el precipitado se seca al vacío a 100-120 °C durante 12-24 h.

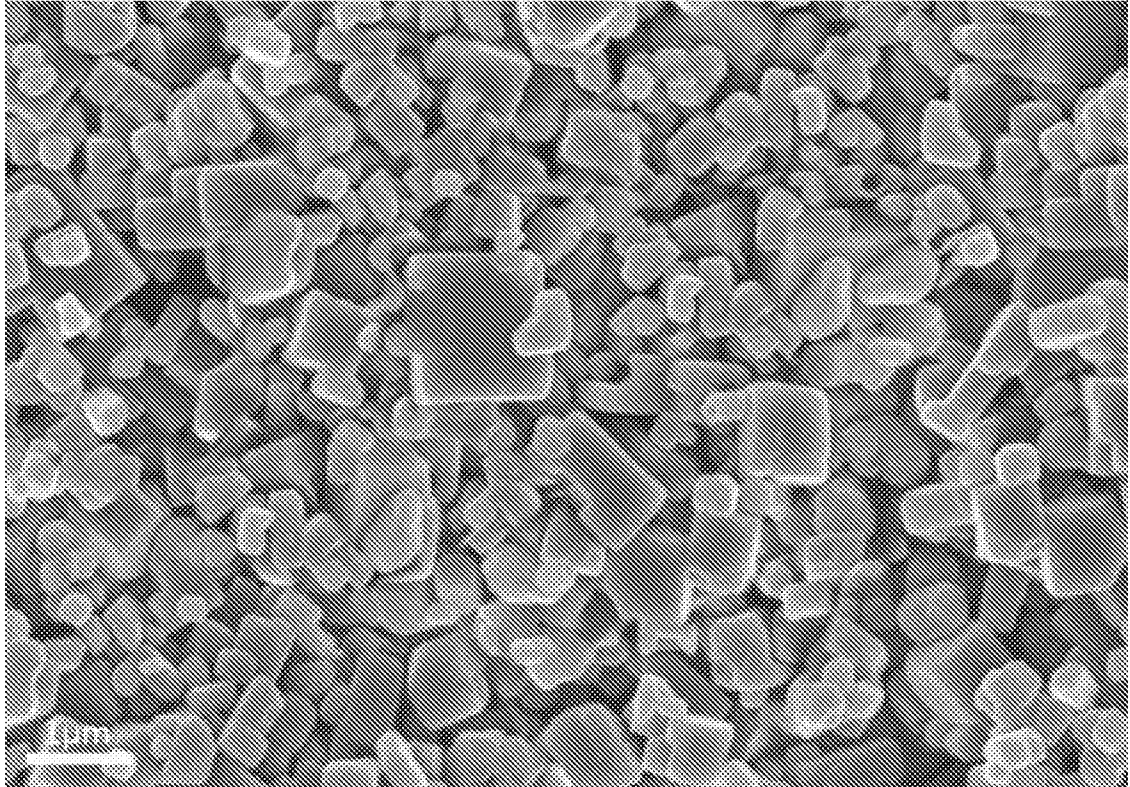


FIG.1