

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 013 066**

51 Int. Cl.:

<b>C23C 14/08</b>	(2006.01) <i>H01M 4/02</i>	(2006.01)
<b>C23C 14/56</b>	(2006.01)	
<b>C23C 14/00</b>	(2006.01)	
<b>H01M 4/131</b>	(2010.01)	
<b>H01M 4/1391</b>	(2010.01)	
<b>H01M 4/38</b>	(2006.01)	
<b>H01M 10/052</b>	(2010.01)	
<b>H01M 4/66</b>	(2006.01)	
<b>H01M 4/74</b>	(2006.01)	
<b>H01M 10/52</b>	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.02.2022 PCT/CN2022/077646**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **29.12.2022 WO22267504**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.02.2022 E 22798044 (8)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.12.2024 EP 4156318**

54 Título: **Método para tratar placas de electrodo negativo, y placa de electrodo negativo de metal de sodio y aparatos relacionados**

30 Prioridad:  
**26.06.2021 CN 202110742797**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**10.04.2025**

73 Titular/es:  
**CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY (HONG KONG) LIMITED (100.00%)  
Level 19, China Building, 29 Queen's Road Central  
Central, Central And Western District, HK**

72 Inventor/es:  
**ZENG, YUQUN**

74 Agente/Representante:  
**LEHMANN NOVO, María Isabel**

ES 3 013 066 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

**DESCRIPCIÓN**

Método para tratar placas de electrodo negativo, y placa de electrodo negativo de metal de sodio y aparatos relacionados

**REFERENCIA CRUZADA A LA SOLICITUD RELACIONADA**

La presente solicitud reivindica la prioridad de la Solicitud de Patente China N.º 202110742797,2 titulada "METHOD FOR PROCESSING NEGATIVE ELECTRODE PLATE, SODIUM-METAL NEGATIVE ELECTRODE PLATE AND ELECTROCHEMICAL DEVICE" y presentada el 26 de junio de 2021.

**CAMPO TÉCNICO**

La presente solicitud se refiere al campo técnico de las baterías secundarias, y específicamente se refiere a un método para procesar placas de electrodo negativo, placas de electrodo negativo de metal de sodio y dispositivos relacionados.

El documento WO 2019/057273 A1 describe una fuente de evaporación para formar una capa cerámica de un componente de un dispositivo de almacenamiento de energía electroquímica. La fuente de evaporación incluye una fuente de material configurada para evaporar un material, un suministro de gas configurado para suministrar gas de proceso y una fuente de plasma configurada para ionizar al menos parcialmente el gas de proceso, estando la capa cerámica formada por al menos el material evaporado y el gas de proceso al menos parcialmente ionizado.

El documento WO 2019/057274 A1 proporciona otra fuente de evaporación para formar una capa cerámica de un componente de un dispositivo de almacenamiento de energía electroquímica. La fuente de evaporación incluye una fuente de material configurada para evaporar un material, un suministro de gas que tiene una primera salida de gas configurada para suministrar un primer gas de proceso y una segunda salida de gas configurada para suministrar un segundo gas de proceso, incluyendo el primer gas de proceso oxígeno e incluyendo el segundo gas de proceso hidrógeno, estando la capa cerámica formada por al menos el material evaporado, el primer gas de proceso y el segundo gas de proceso.

El documento CN 207 498 454 U divulga un recubrimiento de reacción al vacío mediante un dispositivo de vaporización, que incluye una cavidad que está equipada con un sustrato poroso, un mecanismo de evaporación para dispersar vapor metálico y un dispositivo de inyección de oxígeno. El dispositivo de inyección de oxígeno expulsa oxígeno a lo largo de la superficie porosa del sustrato. El presente documento se refiere en particular a un diafragma cerámico de batería de iones de litio.

**ANTECEDENTES**

Con la creciente importancia de los problemas energéticos y ambientales, la nueva industria energética ha recibido cada vez más atención. Las baterías de iones de litio han sido ampliamente utilizadas como un nuevo dispositivo importante de almacenamiento de energía en los últimos años debido a su alta densidad de energía y buen rendimiento del ciclo. Sin embargo, debido a la escasez de recursos materiales activos relacionados con las baterías de iones de litio, el coste de las baterías sigue siendo alto y, al mismo tiempo, hay graves problemas como el agotamiento de los recursos materiales activos relacionados. Por lo tanto, es necesario desarrollar otros sistemas de baterías secundarias de iones metálicos de bajo coste.

Las baterías de iones de sodio se han convertido en una dirección de investigación popular en los últimos años debido a su bajo coste, abundantes recursos y procesos de fabricación similares a los de la batería de iones de litio. Sin embargo, debido a la baja densidad de gramos y la plataforma de voltaje de los materiales de electrodo positivo y negativo actuales de las baterías de iones de sodio, siempre hay una gran brecha entre la densidad energética de las baterías de iones de sodio y la densidad energética de las baterías de iones de litio, que no se pueden comercializar realmente. Bajo el fondo de que la densidad de energía del material de electrodo positivo nunca se ha roto, el uso directo del metal de sodio (capacidad específica teórica de 1166mAh/g) como el electrodo negativo se ha convertido en un método eficaz para mejorar en gran medida la densidad de energía de la batería. Sin embargo, debido a la mala estabilidad química del metal de sodio en el aire, bajo punto de fusión (98 °C), y la fácil formación de dendritas de sodio durante el ciclo electroquímico, hay grandes problemas en el proceso de preparación y ciclo de vida de las baterías de electrodo negativo de metal de sodio. Actualmente no hay aplicaciones comerciales disponibles.

**SUMARIO**

La presente solicitud proporciona un método para procesar una placa de electrodo negativo, una placa de electrodo negativo de metal de sodio y un dispositivo relacionado, en donde una capa protectora de óxido metálico sobre la superficie de la placa de electrodo negativo tiene una alta resistencia mecánica y es químicamente estable, de modo que el dispositivo electroquímico tiene un buen rendimiento de ciclo, una alta eficiencia de carga-descarga inicial y capacidad de fabricación.

En un primer aspecto, la presente solicitud proporciona un método para procesar una placa de electrodo negativo, que incluye las siguientes etapas: disponer al menos una placa de electrodo negativo en una cámara de vacío, en donde la placa de electrodo negativo está cerca de un generador de gas que contiene oxígeno y de un generador de vapor metálico, y en donde el lado de la placa de electrodo negativo cerca del generador de gas que contiene oxígeno está provisto de una capa de barrera porosa; fundir el material metálico y expulsar el vapor metálico por el generador de vapor metálico, de modo que la placa de electrodo negativo se sumerja en el vapor metálico, en donde el caudal de expulsión del vapor metálico es de  $x$  ml, la densidad del material metálico es de  $p$  g/cm y la masa atómica relativa del material metálico es  $M$ ;

expulsar el gas que contiene oxígeno por el generador de gas que contiene oxígeno a lo largo de la capa de barrera porosa, en donde el caudal de expulsión del gas que contiene oxígeno es de  $y$  ml;

hacer reaccionar directamente el gas que contiene oxígeno distribuido sobre la superficie de la placa de electrodo negativo con el vapor metálico para generar óxido metálico, de modo que el óxido metálico se coloca en placas sobre la superficie de la placa de electrodo negativo para formar una capa protectora de óxido metálico, en donde la relación molar de átomos de metal respecto a átomos de oxígeno en el óxido metálico es  $z$ , y en donde  $z = 22,4 \cdot x \cdot / (y \cdot p \cdot M)$ .

En la realización mencionada anteriormente, la capa protectora de óxido metálico puede reducir en gran medida el fenómeno de bajo rendimiento y deterioro del rendimiento provocado por la reacción de metal de sodio con aire y agua, lo que es fácil que suceda para la placa de electrodo negativo de metal de sodio durante el procesamiento. Dado que la capa protectora de óxido metálico tiene un espesor a nanoescala, puede formar una sal de sodio correspondiente con metal de sodio en condiciones electroquímicas, mejorando de este modo la velocidad de transporte de iones de sodio en la superficie de la placa de electrodo negativo de metal de sodio y mejorando el rendimiento cinético de la batería. Además, la capa protectora de óxido metálico tiene una alta resistencia mecánica, que puede mantener la integridad estructural de la placa de electrodo negativo de metal de sodio cuando el volumen cambia durante la carga y descarga, evitar el contacto directo entre el metal de sodio y el electrolito para formar un gran número de dendritas de sodio, y mejorar el rendimiento del ciclo de la batería.

La placa de electrodo negativo incluye un colector de corriente de electrodo negativo y un material de metal de sodio formado en la superficie del colector de corriente de electrodo negativo. De acuerdo con el concepto inventivo, satisface las siguientes características:

(4) La capa de barrera porosa es una malla metálica porosa, y el material de la malla metálica porosa incluye al menos uno de hierro, titanio, tungsteno y molibdeno;

(5) La capa de barrera porosa tiene un tamaño de poro de 40  $\mu$ m a 100  $\mu$ m;

(6) La distancia entre dos orificios adyacentes en la capa de barrera porosa es de 0,1 mm a 1 mm.

En una realización factible, el colector de corriente de electrodo negativo incluye al menos uno de un colector de corriente de lámina de cobre, un colector de corriente de lámina de aluminio, un colector de corriente de material compuesto a base de cobre y un colector de corriente de material compuesto a base de aluminio.

En una realización factible, satisface al menos una de las siguientes características:

(1) La relación molar de átomos de metal respecto a átomos de oxígeno en el óxido metálico es  $z$ ,  $0,2 \leq z \leq 1,9$ ;

(2) La relación molar de átomos de metal respecto a átomos de oxígeno en el óxido metálico es  $z$ ,  $0,4 \leq z \leq 1,7$ ;

(3) La capa protectora de óxido metálico tiene un espesor de 50 nm a 500 nm.

En una realización factible, el material metálico incluye al menos uno de magnesio, aluminio, circonio, titanio, vanadio, cromo y manganeso.

En una realización factible, la capa de barrera porosa está conectada con un dispositivo de calentamiento, y el dispositivo de calentamiento está configurado para regular la temperatura de la capa de barrera porosa; y/o la temperatura de la capa de barrera porosa es de 120 °C a 400 °C.

En una realización factible, el grado de vacío del entorno de vacío es  $\leq 8 \times 10^{-2}$  Pa.

En un segundo aspecto, la presente solicitud proporciona una placa de electrodo negativo de metal de sodio, en donde la placa de electrodo negativo de metal de sodio incluye un colector de corriente de electrodo negativo y un material de metal de sodio formado en la superficie del colector de corriente de electrodo negativo, y en donde la superficie del material de metal de sodio está provista de una capa protectora de óxido metálico formada por el método de procesamiento mencionado anteriormente.

En un tercer aspecto, la presente solicitud proporciona un dispositivo electroquímico, que incluye una placa de electrodo positivo, una placa de electrodo negativo, un separador y un electrolito, en donde la placa de electrodo negativo es la placa de electrodo negativo de metal de sodio tal como se ha descrito anteriormente.

En una realización factible, la placa de electrodo positivo incluye un colector de corriente de electrodo positivo y una capa de material activo de electrodo positivo formada en al menos parte de la superficie del colector de corriente de

electrodo positivo, en donde la capa de material activo de electrodo positivo incluye un material activo de electrodo positivo, y el material activo de electrodo positivo incluye al menos uno de óxidos de metales de transición de sodio, compuestos polianiónicos y compuestos de azul de Prusia.

5 En un cuarto aspecto, la presente solicitud proporciona un dispositivo de preparación, para preparar la capa protectora de óxido metálico sobre la superficie de la placa de electrodo negativo, en donde el dispositivo de preparación incluye una cámara de vacío, una unidad de vacío, un generador de gas que contiene oxígeno, una capa de barrera porosa y un generador de vapor metálico. La cámara de vacío incluye una cavidad de alojamiento para disponer al menos una placa de electrodo negativo en ella; la unidad de vacío está configurada para proporcionar un grado de vacío para la  
10 cámara de vacío; el generador de gas que contiene oxígeno está situado en la cavidad de alojamiento y está dispuesto cerca de la placa de electrodo negativo, y el generador de gas que contiene oxígeno está configurado para expulsar gas que contiene oxígeno a la cavidad de alojamiento; la capa de barrera porosa está situada en la cavidad de alojamiento y está dispuesta en el lado de la placa de electrodo negativo cerca del generador de gas que contiene oxígeno; el generador de vapor metálico está situado en la cavidad de alojamiento y está dispuesto cerca de la placa  
15 de electrodo negativo, en donde el generador de vapor metálico está configurado para fundir el material metálico y expulsar el vapor metálico a la placa de electrodo negativo.

En una realización factible, el generador de vapor metálico está dispuesto en la parte inferior de la cámara de vacío, la capa de barrera porosa está dispuesta en el centro de la cámara de vacío y al menos un generador de gas que contiene oxígeno está dispuesto a ambos lados de la capa de barrera porosa.

En una posible realización, un generador de gas que contiene oxígeno está configurado para expulsar el gas que contiene oxígeno a lo largo de la capa de barrera porosa.

## 25 DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

Para ilustrar más claramente las soluciones técnicas de las realizaciones de la presente solicitud, a continuación, se presentarán brevemente los dibujos adjuntos usados en las realizaciones de la presente solicitud. Obviamente, los dibujos adjuntos que se describen a continuación son solo algunas implementaciones de la presente solicitud. A modo  
30 de ejemplo, para aquellas personas expertas en la materia, también se pueden obtener otros dibujos de acuerdo con los dibujos sin ningún esfuerzo creativo.

La Fig. 1 es el diagrama de flujo esquemático del método para procesar la capa protectora de óxido metálico sobre la superficie de la placa de electrodo negativo que se proporciona mediante una realización de la presente solicitud;  
35 La Fig. 2 es el diagrama estructural del dispositivo para preparar la capa protectora de óxido metálico sobre la superficie de la placa de electrodo negativo que se proporciona mediante una realización de la presente solicitud;

### Símbolos de referencia:

40 1-placa de electrodo negativo;  
2-cámara de vacío;  
3-generador de gas que contiene oxígeno;  
4-generador de vapor metálico;  
5-capa de barrera porosa;  
45 6-material metálico;  
7-vapor metálico;  
8-unidad de vacío.

### DESCRIPCIÓN DETALLADA

50 Para dejar más claros el propósito, las soluciones técnicas y las ventajas de la presente solicitud, la solicitud se describirá con mayor detalle a continuación junto con los dibujos y las realizaciones adjuntos. Debe entenderse que las realizaciones específicas descritas en el presente documento se utilizan únicamente para explicar la presente solicitud, pero no para limitar la presente solicitud.

En la descripción de esta memoria descriptiva, a menos que se indique y limite expresamente lo contrario, los términos "primero" y "segundo" se usan con fines de descripción únicamente y no puede interpretarse que indican o implican una importancia relativa; a menos que se especifique o se explique lo contrario, el término "múltiple" se refiere a dos o más; y los términos "conectado", "fijado", etc. deben entenderse en un sentido amplio, por ejemplo, "conectado"  
60 puede ser una conexión fija o una conexión desmontable, o una conexión integral o una conexión eléctrica; puede estar directamente conectado o indirectamente conectado a través de un medio intermedio.

Para los expertos en la materia, los significados específicos de los términos anteriores en la presente solicitud pueden entenderse de acuerdo con circunstancias específicas.

65

En la descripción de la presente memoria descriptiva, se debería sobreentender que los acimuts, tales como "arriba", "abajo" y similares descritos en las realizaciones de la presente solicitud se describen con el ángulo mostrado en los dibujos anexos y no se deberían interpretar como una limitación en las realizaciones de la presente solicitud. Además, en el contexto, se debe entender además que cuando se hace referencia a un elemento como "encima" o "debajo" de otro elemento, el elemento no sólo puede estar conectado directamente "encima" o "debajo" de otro elemento, sino estar también indirectamente conectado "encima" o "debajo" de otro elemento a través de un elemento interpuesto.

En un primer aspecto, la presente solicitud proporciona un método para procesar una placa de electrodo negativo, que comprende las siguientes etapas:

Etapa S10: disponer al menos una placa de electrodo negativo en una cámara de vacío, en donde la placa de electrodo negativo está cerca de un generador de gas que contiene oxígeno y de un generador de vapor metálico, y en donde el lado de la placa de electrodo negativo cerca del generador de gas que contiene oxígeno está provisto de una capa de barrera porosa; fundir el material metálico y expulsar el vapor metálico por el generador de vapor metálico, de modo que la placa de electrodo negativo se sumerja en el vapor metálico, en donde el caudal de expulsión del vapor metálico es de  $x$  ml, la densidad del material metálico es de  $p$  g/cm y la masa atómica relativa del material metálico es  $M$ .

Etapa S20: expulsar el gas que contiene oxígeno por el generador de gas que contiene oxígeno a lo largo de la capa de barrera porosa, en donde el caudal de expulsión del gas que contiene oxígeno es de  $y$  ml.

Etapa S30: hacer reaccionar directamente el gas que contiene oxígeno distribuido sobre la superficie de la placa de electrodo negativo con el vapor metálico para generar un óxido metálico, de modo que el óxido metálico se coloca en placas sobre la superficie de la placa de electrodo negativo para formar una capa protectora de óxido metálico, en donde la relación molar de átomos de metal respecto a átomos de oxígeno en el óxido metálico es  $z$ , y en donde  $z = 22,4 \cdot x \cdot / (y \cdot p \cdot M)$ .

En la realización mencionada anteriormente, la capa protectora de óxido metálico puede reducir en gran medida el fenómeno de bajo rendimiento y deterioro del rendimiento provocado por la reacción de metal de sodio con aire y agua, lo que es fácil que suceda para la placa de electrodo negativo de metal de sodio durante el procesamiento. Dado que la capa protectora de óxido metálico tiene un espesor a nanoescala, puede formar una sal de sodio correspondiente con metal de sodio en condiciones electroquímicas, mejorando de este modo la velocidad de transporte de iones de sodio en la superficie de la placa de electrodo negativo de metal de sodio y mejorando el rendimiento cinético de la batería. Además, la capa protectora de óxido metálico tiene una alta resistencia mecánica, que puede mantener la integridad estructural de la placa de electrodo negativo de metal de sodio cuando el volumen cambia durante la carga y descarga, evitar el contacto directo entre el metal de sodio y el electrolito para formar un gran número de dendritas de sodio, y mejorar el rendimiento del ciclo de la batería.

La presente solicitud se describe en detalle a continuación junto con las realizaciones: la Fig. 1 es el diagrama de flujo esquemático del método para procesar la capa protectora de óxido metálico sobre la superficie de la placa de electrodo negativo que se proporciona mediante una realización de la presente solicitud; la Fig. 2 es el diagrama estructural del dispositivo para preparar la capa protectora de óxido metálico sobre la superficie de la placa de electrodo negativo que se proporciona mediante una realización de la presente solicitud. Tal como se muestra en la Fig. 1 y la Fig. 2, en la etapa S10, se dispone al menos una placa de electrodo negativo 1 en la cámara de vacío 2, la placa de electrodo negativo 1 está cerca del generador de gas que contiene oxígeno 3 y del generador de vapor metálico 4, y se proporciona una capa de barrera porosa 5 en el lado de la placa de electrodo negativo 1 cerca del generador de gas que contiene oxígeno 3. El generador de vapor metálico 4 funde el material metálico 6 y expulsa el vapor metálico 7, de modo que la placa de electrodo negativo 1 se sumerja en el vapor metálico 7, en donde el caudal de expulsión del vapor metálico 7 es de  $x$  ml, la densidad del material metálico 6 es de  $p$  g/cm<sup>3</sup>, la masa atómica relativa del material metálico 6 es  $M$ .

La placa del electrodo negativo 1 comprende un colector de corriente del electrodo negativo y una película del electrodo negativo dispuesta en al menos una superficie del colector de corriente del electrodo negativo. El material de metal de sodio se puede aplicar sobre la superficie del colector de corriente de electrodo negativo mediante recubrimiento por microhucograbado, recubrimiento por rodillos de coma, recubrimiento por extrusión ranurada y similares. Opcionalmente, el colector de corriente de electrodo negativo comprende al menos uno de un colector de corriente de lámina de cobre, un colector de corriente de lámina de aluminio, un colector de corriente de material compuesto a base de cobre y un colector de corriente de material compuesto a base de aluminio.

Cabe señalar que el colector de corriente de material compuesto a base de cobre o el colector de corriente de material compuesto a base de aluminio comprende una capa metálica superior, una capa metálica inferior y una capa no metálica dispuesta entre la capa metálica superior y la capa metálica inferior. El revestimiento al vacío, el revestimiento electrolítico o la unión de material compuesto se utilizan para las conexiones entre la capa metálica superior y la capa no metálica y entre la capa no metálica y la capa metálica inferior. El espesor de la capa no metálica se controla entre 2  $\mu$ m y 20  $\mu$ m. El espesor de la capa metálica inferior se controla entre 1  $\mu$ m y 10  $\mu$ m. Las capas no metálicas comprenden poliéster, polipropileno, poliamida, poliimida, polietileno, óxido de polietileno, cloruro de polivinilo, copolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno, policarbonato, metacrilato de polimetilo, politetrafluoroetileno, alcohol polivinílico y tela no tejida. La capa metálica superior y la capa metálica inferior están hechas de materiales de aleación

metálica con cobre o aluminio metálicos como cuerpo principal metálico. Se añade un elemento metálico al material de aleación metálica, y el elemento metálico añadido comprende al menos uno de oro, tungsteno, platino, hierro, cobalto, níquel, magnesio, zinc y cromo, y la cantidad del elemento metálico añadido está dentro del 5 % de la masa total del cuerpo metálico.

5 La cámara de vacío 2 comprende una carcasa de la cámara de vacío y una cavidad de alojamiento interna. La carcasa de la cámara de vacío se puede hacer de láminas de metal laminadas. Opcionalmente, para la cámara de vacío 2 que no requiere un alto grado de vacío, las láminas metálicas disponibles pueden ser láminas de acero de bajo carbono, láminas de acero de aleación, láminas de aluminio y láminas de cobre, que no se limitan en el presente documento.  
10 Preferentemente, una placa de acero inoxidable se utiliza generalmente para la cámara de vacío 2 que requiere un alto grado de vacío.

15 Continuando con la referencia a la Fig. 2, el generador de gas que contiene oxígeno 3, el generador de vapor metálico 4 y la capa de barrera porosa 5 se proporcionan en la cavidad de alojamiento, el generador de vapor metálico 4 se dispone en la parte inferior de la cámara de vacío 2, y la capa de barrera porosa 5 se dispone en el centro de la cámara de vacío 2, y al menos un generador de gas que contiene oxígeno 3 está dispuesto a ambos lados de la capa de barrera porosa 5.

20 El generador de gas que contiene oxígeno 3 es un dispositivo de inyección de oxígeno y está configurado para expulsar oxígeno a la cavidad de alojamiento. En particular, el generador de gas que contiene oxígeno 3 puede producir oxígeno adoptando tecnologías de producción de oxígeno tales como producción de oxígeno superóxido de metal alcalino, producción de oxígeno clorado o producción de oxígeno de percarbonato. Se prefiere la tecnología de producción de oxígeno de clorato. Esta tecnología tiene alta estabilidad, y el caudal de oxígeno preparado es estable.

25 El generador de vapor metálico 4 está configurado para fundir y vaporizar metal, y se pueden utilizar técnicas tales como método de calentamiento por resistencia, método de calentamiento por haz de electrones, método de calentamiento por inducción de alta frecuencia y método de calentamiento por haz láser para vaporizar metal. En aplicación práctica, el material metálico 6 utilizado puede ser al menos uno de material de magnesio, material de aluminio, material de circonio, material de titanio, material de vanadio, material de cromo y material de manganeso, preferentemente material de circonio. El punto de fusión del material metálico 6 no debe ser demasiado alto. Si el punto de fusión es demasiado alto, el consumo de energía es alto, y la temperatura del material vaporizado dañaría la placa de electrodo negativo 1.  
30

35 En la etapa S20, el generador de gas que contiene oxígeno 3 expulsa gas que contiene oxígeno a lo largo de la capa de barrera porosa 5, y el caudal de expulsión del gas que contiene oxígeno es de y ml.

40 Específicamente, en el generador de vapor metálico 4, después de fundir el material metálico 6 para preparar el vapor metálico 7, el generador de vapor metálico 4 expulsa el vapor metálico 7 del puerto de expulsión de acuerdo con el caudal de expulsión establecido, y el vapor metálico 7 se eleva a la superficie de la placa de electrodo negativo 1 con el flujo de aire, y el vapor metálico 7 rodea la superficie de la placa de electrodo negativo 1.

45 En la etapa S30, el gas que contiene oxígeno distribuido sobre la superficie de la placa de electrodo negativo 1 y el vapor metálico 7 reaccionan directamente para generar óxido metálico, y el óxido metálico se coloca en placas sobre la superficie de la placa de electrodo negativo 1 para formar una capa protectora de óxido metálico, en donde la relación molar de átomos de metal respecto a átomos de oxígeno en el óxido es z.

50 En un proceso de aplicación práctico, cuando el vapor metálico 7 rodea la superficie de la placa de electrodo negativo 1, el generador de gas que contiene oxígeno 3 expulsa oxígeno a un caudal preestablecido, y el oxígeno y el vapor metálico 7 reaccionan sobre la superficie de la placa de electrodo negativo 1 en un entorno de vacío para formar una capa protectora de óxido metálico extremadamente delgada.

55 Cabe señalar que la relación molar del átomo metálico y del átomo de oxígeno en el óxido metálico es z, y  $z = 22,4 \cdot x \cdot p / (y \cdot M)$ . Entre ellos, 22,4 es el volumen molar del gas en el estado estándar, x es el caudal de expulsión del vapor metálico 7, y es el caudal de expulsión del oxígeno, p es la densidad del material metálico 6, y M es la masa atómica relativa del material metálico 6.

60 Como solución técnica opcional de la presente solicitud, la relación molar de átomos de metal respecto a átomos de oxígeno en el óxido metálico es z, en donde  $0,2 \leq z \leq 1,9$ . Específicamente, la relación molar z de átomos de metal respecto a átomos de oxígeno en el óxido metálico puede ser de 0,2, 0,5, 0,8, 1,1, 1,4, 1,7, 1,9, etc. Por supuesto, pueden ser otros valores dentro del intervalo anterior, que no se especifica limitado en el presente documento. Si la relación molar z de átomos de metal respecto a átomos de oxígeno es demasiado alta en el óxido metálico causará menos vacantes de oxígeno en óxidos metálicos, y demasiados enlaces covalentes metal-oxígeno que dificultan la conducción de iones y electrones de sodio, lo que conduce a una disminución en el rendimiento cinético de la batería. Si la relación molar z de átomos de metal respecto a átomos de oxígeno es demasiado baja en el óxido metálico causará que la capa protectora contenga más elementos metálicos, y reducirá la estabilidad electroquímica general y la resistencia mecánica de la capa protectora, de modo que el óxido metálico no puede proteger eficazmente la interfaz  
65

de metal de sodio cuando cambia el volumen de la placa de electrodo negativo de metal de sodio, lo que reduce el rendimiento del ciclo de la batería. Preferentemente, la relación molar de átomos de metal respecto a átomos de oxígeno en el óxido metálico es  $z$ , donde  $0,4 \leq z \leq 1,7$ .

5 El espesor de la capa protectora de óxido metálico es de 50 nm a 500 nm. Opcionalmente, el espesor de la capa protectora de óxido metálico puede ser específicamente de 50 nm, 150 nm, 250 nm, 350 nm, 450 nm, 500 nm, etc., que no se limita en el presente documento. Si el espesor de la capa protectora de óxido metálico es demasiado alto, la densidad energética de la batería se reducirá, la cantidad de electricidad almacenada en la batería será menor y el rendimiento cinético de la batería se reducirá. Si el espesor de la capa protectora de óxido metálico es demasiado delgado, la resistencia mecánica de la capa protectora de óxido metálico es baja, la cobertura de la placa de electrodo negativo 1 es desigual y el contacto directo entre el electrolito y la placa de electrodo negativo 1 no puede aislarse de manera eficaz, dando como resultado una pérdida de densidad de energía celular. Es decir, la cantidad de electricidad almacenada por unidad de volumen es pequeña, y cuando el volumen del electrodo negativo cambia, la estructura del propio electrodo negativo se destruye, lo que afecta al rendimiento electroquímico. Preferentemente, el espesor de la capa protectora de óxido metálico es de 80 nm a 300 nm.

La capa de barrera porosa 5 es malla metálica porosa y opcionalmente, el material de malla metálica porosa puede ser malla metálica de hierro porosa, malla metálica de titanio porosa, malla metálica de tungsteno porosa, red metálica de molibdeno poroso, etc., que no se limitan en el presente documento. Preferentemente, el material de la malla metálica porosa es malla metálica de tungsteno porosa.

El tamaño de poro de la capa de barrera porosa 5 es de 40  $\mu\text{m}$  a 100  $\mu\text{m}$ . Opcionalmente, el tamaño de poro de la capa de barrera porosa 5 puede ser específicamente, pero sin limitación, 40  $\mu\text{m}$ , 50  $\mu\text{m}$ , 60  $\mu\text{m}$ , 70  $\mu\text{m}$ , 80  $\mu\text{m}$ , 90  $\mu\text{m}$ , 100  $\mu\text{m}$ , etc. Preferentemente, el tamaño de poro de la capa de barrera porosa 5 puede ser de 60 a 80  $\mu\text{m}$ . Si el tamaño de poro de la capa de barrera porosa 5 es demasiado grande, el vapor metálico 7 impregna demasiado la capa de barrera porosa 5 y la reacción del vapor metálico 7 es incompleta, dando como resultado un mal rendimiento de la capa protectora de óxido metálico preparada. Si el tamaño de poro de la capa de barrera porosa 5 es demasiado pequeño, el vapor metálico 7 impregna demasiado poco la capa de barrera porosa 5, dando como resultado que la capa protectora de óxido metálico preparada sea demasiado delgada.

La distancia entre dos orificios adyacentes en la capa de barrera porosa 5 es de 0,1mm a 1 mm, opcionalmente, la distancia entre los dos orificios adyacentes en la capa de barrera porosa 5 puede ser específicamente, pero no se limita a, 0,1mm, 0,2mm, 0,3mm, 0,4mm, 0,5mm, 0,6mm, 0,7mm, 0,8mm, 0,9mm, 1 mm, etc. Preferentemente, la distancia entre dos orificios adyacentes en la capa de barrera porosa 5 puede ser de 0,4 mm a 0,6 mm. Si la distancia entre dos orificios adyacentes en la capa de barrera porosa 5 es demasiado grande, demasiado poco vapor metálico 7 pasará a través de la capa de barrera porosa 5, y la capa protectora de óxido metálico preparada será demasiado delgada. Si la distancia entre dos orificios adyacentes en la capa de barrera porosa 5 es demasiado pequeña, demasiado vapor metálico 7 pasará a través de la capa de barrera porosa 5, y el vapor metálico 7 no reaccionará completamente, dando como resultado en un mal rendimiento de la capa protectora de óxido metálico preparada.

En el proceso de aplicación práctico, la capa de barrera porosa 5 está provista de un dispositivo de calentamiento para regular la temperatura de la capa de barrera porosa 5 y servir al tratamiento térmico, haciendo de este modo que la capa protectora de óxido metálico sobre la superficie de la placa de electrodo negativo 1 sea brillante y limpia con la mayor resistencia. Bajo el control del dispositivo de calentamiento, la temperatura de la capa de barrera porosa 5 es de 120 °C a 400 °C. Opcionalmente, la temperatura de la capa de barrera porosa 5 puede ser específicamente 120 °C, 160 °C, 200 °C, 240 °C, 280 °C, 320 °C, 360 °C, 400 °C, etc., que no se limita en el presente documento. Si la temperatura de la capa de barrera porosa 5 es demasiado alta, la tenacidad y, por lo tanto, la resistencia al impacto de la capa protectora de óxido metálico disminuirá, y la vida útil se acortará. Si la temperatura de la capa de barrera porosa 5 es demasiado baja, la resistencia mecánica de la capa protectora de óxido metálico no puede satisfacer los requisitos deseados, y el rendimiento de la batería disminuye. Preferentemente, la temperatura de la capa de barrera porosa 5 es de 150 °C a 240 °C.

En un segundo aspecto, la presente solicitud proporciona una placa de electrodo negativo de metal de sodio, en donde la placa de electrodo negativo de metal de sodio comprende un colector de corriente de electrodo negativo y un material de metal de sodio que se forma en la superficie colectora de corriente de electrodo negativo, y la superficie del material de metal de sodio está provista de una capa protectora de óxido metálico.

En un tercer aspecto, la presente solicitud proporciona un dispositivo electroquímico, que comprende una placa de electrodo positivo, una placa de electrodo negativo, un separador y un electrolito, en donde la placa de electrodo negativo es una placa de electrodo negativo de metal de sodio.

La placa de electrodo positivo comprende un colector de corriente de electrodo positivo y una capa de material activo de electrodo positivo formada en al menos una parte de la superficie del colector de corriente de electrodo positivo, la capa de material activo de electrodo positivo comprende un material activo de electrodo positivo y el material activo de electrodo positivo puede comprender al menos uno de un óxido de metal de transición de sodio, un compuesto polianiónico y un compuesto de azul de Prusia. Sin embargo, la presente solicitud no se limita a estos materiales, y

también se pueden usar otros materiales conocidos convencionalmente que pueden usarse como el material activo de electrodo positivo para baterías de iones de sodio.

5 Como solución técnica opcional de la presente solicitud, en el óxido de metal de transición de sodio, el metal de transición puede ser al menos uno de Mn, Fe, Ni, Co, Cr, Cu, Ti, Zn, V, Zr y Ce. El óxido de metal de transición de sodio es, por ejemplo,  $\text{Na}_x\text{MO}_2$ , en donde M es uno o más de Ti, V, Mn, Co, Ni, Fe, Cr y Cu, y  $0 < x \leq 1$ .

10 Como solución técnica opcional de la presente solicitud, el compuesto polianiónico puede ser compuestos con ion sódico, ion metálico de transición y unidad de anión  $(\text{YO}_4)^{n-}$  tetraédrico. El metal de transición puede ser al menos uno de Mn, Fe, Ni, Co, Cr, Cu, Ti, Zn, V, Zr y Ce; y puede ser al menos uno de P, S y Si; n representa el estado de valencia de  $(\text{YO}_4)^{n-}$ .

15 El compuesto polianiónico también puede ser compuestos que tienen iones de sodio, iones de metales de transición, unidades de anión  $(\text{YO}_4)^{n-}$  tetraédrico y aniones halógenos. El metal de transición puede ser al menos uno de Mn, Fe, Ni, Co, Cr, Cu, Ti, Zn, V, Zr y Ce; y puede ser al menos uno de P, S y Si, y n representa el estado de valencia de  $(\text{YO}_4)^{n-}$ ; el halógeno puede ser al menos uno de F, Cl y Br.

20 El compuesto polianiónico también puede ser compuestos que tienen iones de sodio, unidades de anión  $(\text{YO}_4)^{n-}$  tetraédrico, unidades poliédricas  $(\text{ZO}_y)^{m+}$  y opcionalmente aniones haluro. Y puede ser al menos uno de P, S y Si; n representa el estado de valencia de  $(\text{YO}_4)^{n-}$ ; Z representa un metal de transición, que puede ser al menos uno de Mn, Fe, Ni, Co, Cr, Cu, Ti, Zn, V, Zr y Ce; m representa el estado de valencia de  $(\text{ZO}_y)^{m+}$ ; el halógeno puede ser al menos uno de F, Cl y Br.

25 El compuesto polianiónico es, por ejemplo, al menos uno de  $\text{NaFePO}_4$ ,  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{Na}_m\text{P}(\text{O}_4)_n\text{F}$  (M' es uno o más en V, Fe, Mn y Ni) y  $\text{Na}(\text{VO}_y)_2(\text{PO}_4)_{re}\text{F}_{3-2y}$  ( $0 \leq y \leq 1$ ).

30 Los compuestos de azul de Prusia pueden ser compuestos con ion sódico, ion metálico de transición e ion cianuro  $(\text{CN}^-)$ . El metal de transición puede ser al menos uno de Mn, Fe, Ni, Co, Cr, Cu, Ti, Zn, V, Zr y Ce. El compuesto de azul de Prusia es, por ejemplo,  $\text{Na}_a\text{Me}_b\text{Me}'_c(\text{CN})_6$ , donde Me y Me' son cada uno independientemente al menos uno de Ni, Cu, Fe, Mn, Co y Zn,  $0 < a \leq 2$ ,  $0 < b < 1$ ,  $0 < c < 1$ .

35 Como solución técnica opcional de la presente solicitud, la capa de material activo de electrodo positivo puede comprender además un agente conductor para mejorar la conductividad eléctrica del electrodo positivo. La presente solicitud no limita específicamente los tipos de agentes conductores, que pueden seleccionarse de acuerdo con las necesidades reales. Como un ejemplo, el agente conductor puede ser uno o más de carbono superconductor, negro de acetileno, negro de carbono, negro de Ketjen, puntos de carbono, nanotubos de carbono, grafito, grafeno y nanofibras de carbono.

40 Como solución técnica opcional de la presente solicitud, la capa de material activo de electrodo positivo puede comprender además un aglutinante para unir firmemente el material activo de electrodo positivo y el agente conductor opcional en el colector de corriente de electrodo positivo. La solicitud no limita específicamente los tipos de aglutinantes, que pueden seleccionarse de acuerdo con las necesidades reales. Como un ejemplo, el aglutinante puede ser al menos uno de fluoruro de polivinilideno (PVDF), politetrafluoroetileno (PTFE), ácido poliacrílico (PAA), alcohol polivinílico (PVA), acetato de etileno vinilo (EVA), caucho de estireno butadieno (SBR), carboximetilcelulosa (CMC), alginato de sodio (SA), ácido polimetacrílico (PMA) y carboximetil quitosano (CMCS).

45 Como solución técnica opcional de la presente solicitud, el colector de corriente de electrodo positivo puede adoptar una lámina de carbono conductora, una lámina metálica, una lámina metálica recubierta de carbono, una placa metálica porosa o un colector de corriente compuesto, en donde el material de carbono conductor de la lámina de carbono conductora puede ser uno o más de carbono superconductor, negro de acetileno, negro de carbono, negro de Ketjen, puntos de carbono, nanotubos de carbono, grafito, grafeno y nanofibras de carbono; el material metálico de láminas metálicas, láminas metálicas recubiertas de carbono y placas metálicas porosas pueden seleccionarse cada uno independientemente de al menos uno de cobre, aluminio, níquel y acero inoxidable. El colector de corriente de material compuesto puede ser un colector de corriente compuesto formado por una lámina metálica y una película de base polimérica.

50 El colector de corriente de electrodo positivo es, por ejemplo, uno o más de lámina de cobre, lámina de aluminio, lámina de níquel, lámina de acero inoxidable, malla de acero inoxidable y lámina de aluminio recubierta con carbono, preferentemente lámina de aluminio.

55 La placa de electrodo positivo mencionada anteriormente se puede preparar de acuerdo con métodos convencionales en la técnica. Normalmente, el material activo de electrodo positivo y el agente conductor y aglutinante opcionales se dispersan en un disolvente (tal como N-metilpirrolidona, abreviado como NMP) para formar una suspensión de electrodo positivo uniforme, y la suspensión de electrodo positivo se aplica sobre el colector de corriente de electrodo positivo, después de secarse y prensarse en frío, se obtiene la placa de electrodo positivo.

El separador en la batería de iones de sodio de la presente solicitud puede ser diversos materiales adecuados para el separador de dispositivos de almacenamiento de energía electroquímica en la técnica, por ejemplo, puede comprender, pero sin limitarse a, al menos uno de polietileno, polipropileno, fluoruro de polivinilideno, aramida, tereftalato de polietileno, politetrafluoroetileno, poliacrilonitrilo, poliimida, poliamida, poliéster y fibras naturales.

El electrolito mencionado anteriormente puede comprender disolvente orgánico y sal sódica electrolítica. Como un ejemplo, el disolvente orgánico puede ser uno o más de carbonato de etileno, carbonato de propileno, carbonato de dietilo, carbonato de dimetilo, carbonato de etilmetilo, carbonato de propileno, acetato de metilo, propionato de etilo, carbonato de fluoroetileno, éter dietílico, diglima, éter dimetílico de trietilenglicol, éter dimetílico de tetraetilenglicol, éter terc-butil metílico, carbonato de etileno (EC), carbonato de propileno (PC), carbonato de metiletilo (EMC) y carbonato de dietilo (DEC); la sal sódica electrolítica puede ser al menos uno de hexafluorofosfato sódico, bisfluorosulfonimida sódica, bistrifluorometanosulfonimida sódica, difluorofosfato de sodio, perclorato de sodio, cloruro de sodio,  $\text{NaPF}_6$ ,  $\text{NaClO}_4$ ,  $\text{NaBCl}_4$ ,  $\text{NaSO}_3\text{CF}_3$  y  $\text{Na}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3$ .

La placa de electrodo positivo, separador, placa de electrodo negativo mencionada anteriormente se apilan en orden, haciendo que el separador desempeñe el papel de aislamiento entre la placa de electrodo positivo y la placa de electrodo negativo, para obtener el núcleo eléctrico, que también se puede obtener después del bobinado; la batería se coloca en la carcasa de empaquetado (que puede ser un paquete blando, una carcasa de aluminio cuadrado, una carcasa de acero cuadrado, una carcasa de aluminio cilíndrica y una carcasa de acero cilíndrica), y el electrolito se inyecta y sella para obtener una batería de iones de sodio.

Con el fin de hacer que los expertos en la materia comprendan mejor la solución técnica de la solicitud, la presente solicitud se describirá con más detalle a continuación junto con realizaciones específicas.

#### Ejemplo 1

(1) Preparación de la placa de electrodo negativo:

S1: Se colocó una placa de electrodo negativo 1 en una cámara de vacío 2 mediante un mecanismo de transmisión, mientras que un material metálico 6, es decir, material de circonio, se colocó en un generador de vapor metálico 4, en donde la densidad del material de circonio fue de  $6,49\text{g/cm}^3$ , y la masa atómica relativa fue de 91. El generador de vapor metálico 4 se dispuso en la cámara de vacío 2. Cuando el grado de vacío en la cámara de vacío 2 alcanzó el requisito umbral, el material de circonio continuó fundiéndose y vaporizándose en el generador de vapor metálico 4 para formar vapor metálico 7, y el caudal de expulsión del vapor metálico 7 fue de  $500\text{ ml/min}$ , por lo tanto, la placa de electrodo negativo 1 se sumergió en el vapor metálico 7. Entre ellos, el grado de vacío se puede lograr mediante la unidad de vacío 8, el grado de vacío fue  $\leq 8 \times 10^{-2}\text{Pa}$ , y el requisito umbral del grado de vacío se puede lograr estableciendo los parámetros de la unidad de vacío 8. Se dispuso una capa de barrera porosa 5 debajo de la placa de electrodo negativo 1, donde el tamaño de poro de la capa de barrera porosa 5 fue de  $80\ \mu\text{m}$ , y la distancia entre dos orificios adyacentes en la capa de barrera porosa 5 fue de  $0,5\text{ mm}$ .

S2: Se dispuso un generador de gas que contenía oxígeno 3 debajo de la placa de electrodo negativo 1, y el flujo de expulsión del gas que contenía oxígeno fue de  $500\text{ ml/min}$ . Los generadores de gas que contenían oxígeno 3 se dispusieron respectivamente a ambos lados de la capa de barrera porosa 5, de modo que el oxígeno se pudiera expulsar desde ambos lados de la superficie de la placa de electrodo negativo.

S3: El oxígeno distribuido sobre la superficie de la placa de electrodo negativo 1 reaccionó directamente con el vapor metálico 7 para generar óxidos metálicos, y la placa de electrodo negativo 1 se enrolló hacia adelante y hacia atrás en ambos lados para una vaporización continua, y la velocidad de vaporización alcanzó  $\geq 300\text{ m/min}$ . Tanto la superficie superior como la superficie inferior de la placa de electrodo negativo 1 se colocaron en placas con una capa de óxido metálico. El espesor de la capa protectora se controló controlando el caudal del vapor metálico 7 y la velocidad de inyección de oxígeno, de modo que el espesor de la capa protectora fue de  $30\text{ nm}$ . A partir de los parámetros anteriores, se calculó  $z = 22,4 \cdot x \cdot \rho / (y \cdot M)$ .

(2) Preparación de una placa de electrodo positivo:

se disolvió completamente el 10% en peso de aglutinante de fluoruro de polivinilideno en N-metilpirrolidona, y después se añadieron el 10 % en peso de agente conductor de negro de carbono y el 80 % en peso de material activo positivo  $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$  para preparar una suspensión dispersada uniformemente. La suspensión se aplicó uniformemente sobre la superficie de circonio y después se transfirió a un horno de secado al vacío para secar completamente. La placa de electrodo resultante se enrolló y después se perforó para obtener una oblea objetivo.

(3) Preparación de un separador:

Se utilizó membrana de aislamiento de Celgard.

(4) Preparación del electrolito:

Se usó éter dimetílico de etilenglicol (DME) como disolvente orgánico, y después la sal sódica completamente secada NaPF<sub>6</sub> se disolvió en el disolvente orgánico mezclado para preparar un electrolito con una concentración de 1 mol/l.

5 (5) Preparación de una batería de botón:

La placa del electrodo positivo mencionada anteriormente, el separador y la placa de electrodo negativo se apilaron en secuencia, de modo que el separador se colocara entre las placas de electrodo positivo y negativo para desempeñar una función de aislamiento, y se añadió el electrolito anterior para montar una batería de botón.

10 Los Ejemplos 1 a 12 y los Ejemplos comparativos 1 a 5 se obtuvieron de acuerdo con el método de procesamiento mencionado anteriormente, y los parámetros específicos se mostraron en la Tabla 1.

15 Tabla 1

N.º	Tipo de la capa protectora	Espesor de la capa protectora de óxido metálico	Tipo de material metálico	Relación de metal/oxígeno z
Ejemplo 1	Óxido metálico	50 nm	Circonio	1,6
Ejemplo 2	Óxido metálico	80 nm	Circonio	1,6
Ejemplo 3	Óxido metálico	300 nm	Circonio	1,6
Ejemplo 4	Óxido metálico	500 nm	Circonio	1,6
Ejemplo 5	Óxido metálico	80 nm	Aluminio	1,6
Ejemplo 6	Óxido metálico	80 nm	Titanio	1,6
Ejemplo 7	Óxido metálico	80 nm	Magnesio	1,6
Ejemplo 8	Óxido metálico	80 nm	Circonio	0,2
Ejemplo 9	Óxido metálico	80 nm	Circonio	0,4
Ejemplo 10	Óxido metálico	80 nm	Circonio	1,0
Ejemplo 11	Óxido metálico	80 nm	Circonio	1,7
Ejemplo 12	Óxido metálico	80 nm	Circonio	1,9
Ejemplo comparativo 1	Óxido metálico	30 nm	Circonio	1,6
Ejemplo comparativo 2	Óxido metálico	600 nm	Circonio	1,6
Ejemplo comparativo 3	Óxido metálico	80 nm	Circonio	0,1
Ejemplo comparativo 4	Óxido metálico	80 nm	Circonio	2,0
Ejemplo comparativo 5	Sin capa protectora	/	/	/

Notas: Se usó SEM para llevar a cabo la obtención de imágenes en sección transversal a la placa de electrodos de corte de enfriamiento de nitrógeno líquido, y se midió el espesor de la capa protectora de óxido metálico mediante imagen electrónica secundaria.

Prueba de rendimiento de la batería:

20 (1) Eficiencia inicial de carga-descarga: A 25 °C, la batería preparada por los ejemplos y el ejemplo comparativo se cargó a 4 V con una velocidad de 0,1 C, se descargó a 1 V con una velocidad de 0,1 C, y se llevó a cabo una prueba de ciclo completamente cargada y descargada. La relación de la capacidad de descarga respecto a la capacidad de carga fue la eficiencia inicial de carga-descarga.

25 (2) Rendimiento del ciclo: Por debajo de 25 °C, la batería preparada por los ejemplos y el ejemplo comparativo se cargó a 4 V con velocidad de 0,1 C, se descargó a 1 V con velocidad de 0,1 C, y se llevó a cabo una prueba de ciclo completamente cargada y descargada, hasta que la capacidad de la batería de iones de sodio fue inferior al 80 % de la capacidad inicial, y se registró el número de ciclos.

Tabla 2: Resultado de la prueba de la eficiencia inicial de carga-descarga y del rendimiento del ciclo

N.º	Eficiencia inicial de carga-descarga (%)	Número de ciclos
Ejemplo 1	91	718
Ejemplo 2	94	815
Ejemplo 3	92	756
Ejemplo 4	88	677
Ejemplo 5	91	711
Ejemplo 6	92	727
Ejemplo 7	91	731
Ejemplo 8	87	656
Ejemplo 9	88	689
Ejemplo 10	89	719
Ejemplo 11	91	758
Ejemplo 12	87	681
Ejemplo comparativo 1	77	434
Ejemplo comparativo 2	87	630
Ejemplo comparativo 3	86	621
Ejemplo comparativo 4	85	713
Ejemplo comparativo 5	72	397

5 Puede conocerse a partir de los Ejemplos 1 a 4 y de los Ejemplos Comparativos 1 a 2 que cuando el espesor de la  
 10 capa protectora de óxido metálico estaba entre 50 nm y 500 nm, la batería tenía una mayor eficiencia inicial de carga-  
 descarga y número de ciclo. De acuerdo con los datos de prueba del Ejemplo comparativo 1, si el espesor de la capa  
 protectora de óxido metálico era demasiado delgado, la resistencia mecánica de la capa protectora de óxido metálico  
 era baja, y se redujo la uniformidad del óxido metálico que cubre la superficie de la placa de electrodo negativo, de  
 modo que no se puede impedir eficazmente que el electrolito entre en contacto directamente con el electrodo negativo,  
 lo que dio como resultado la pérdida de la densidad de energía de la célula, y una disminución en la eficiencia de  
 15 carga-descarga inicial de la batería; además, la reacción lateral entre la placa de electrodo negativo y el electrolito se  
 intensificó, y la expansión de volumen de la placa de electrodo destruyó la estructura del propio electrodo negativo, lo  
 que afectó al rendimiento del ciclo de la batería. De acuerdo con los datos de prueba del Ejemplo comparativo 2, si el  
 espesor de la capa protectora de óxido metálico era demasiado grueso, la eficiencia inicial de carga-descarga de la  
 batería disminuyó, dando como resultado una disminución en el rendimiento cinético de la batería. Preferentemente,  
 el espesor de la capa protectora de óxido metálico fue de 80 nm a 300 nm.

20 Como se puede observar en los Ejemplos 5 a 7, las capas protectoras de óxido metálico preparadas por diferentes  
 materiales metálicos tuvieron un impacto en la cinética y el rendimiento electroquímico de las baterías.  
 Preferentemente, la capa protectora hecha de material metálico de circonio tuvo un mejor rendimiento, y la eficiencia  
 de carga-descarga inicial y el número de ciclos de la batería fueron mejores que los de otros materiales metálicos.

25 Como se puede observar en los Ejemplos 8 a 12 y en los Ejemplos Comparativos 3 a 4, las relaciones molares de  
 átomos de metal y átomos de oxígeno en el óxido metálico fueron diferentes, y la cinética de la batería y el rendimiento  
 electroquímico se cambiaron. De acuerdo con los datos de prueba del Ejemplo Comparativo 4, si la relación molar z  
 de los átomos de metal respecto a los átomos de oxígeno era demasiado alta, causará muy pocas vacantes de oxígeno  
 en los óxidos metálicos y demasiados enlaces covalentes metal-oxígeno, lo que dificultará la conducción de iones de  
 sodio y electrones y reducirá el rendimiento cinético de la batería. De acuerdo con los datos de prueba del Ejemplo  
 30 Comparativo 3, si la relación molar z de átomos de metal respecto a átomos de oxígeno era demasiado baja, la capa  
 protectora de óxido metálico contendrá más elementos metálicos, lo que reducirá la estabilidad electroquímica global  
 y la resistencia mecánica de la capa protectora de óxido metálico, de modo que el óxido metálico no pueda proteger  
 eficazmente la interfaz de metal de sodio cuando el volumen de la placa de electrodo negativo cambia, dando como  
 resultado una disminución del rendimiento del ciclo de la batería. Preferentemente, la relación molar z de átomos de  
 35 metal respecto a átomos de oxígeno en el óxido metálico satisface  $0,4 \leq z \leq 1,7$ .

Tal como se puede observar a partir de los datos conocidos de los Ejemplos 1 a 12 y los Ejemplos Comparativos 1 a  
 5, el ajuste del espesor de la capa protectora de óxido metálico, el tipo de material metálico, la relación molar z del

átomo metálico y el átomo de oxígeno tuvieron un efecto significativo sobre la eficiencia culómbica inicial y la vida del ciclo de la batería. La placa de electrodos con una capa protectora de óxido metálico puede mejorar eficazmente la eficiencia inicial de carga-descarga y mejorar la vida útil del ciclo. En comparación con el electrodo negativo de carbono blando y duro tradicional, el electrodo negativo de metal de sodio protegido por la capa protectora de óxido metálico puede mejorar en gran medida la densidad de energía general de la batería, y la batería puede almacenar más electricidad por unidad de volumen. En comparación con el uso directo del electrodo negativo de metal de sodio (Ejemplo comparativo 5), el electrodo negativo de metal de sodio que contiene la capa protectora de óxido metálico puede resolver eficazmente los problemas de bajo punto de fusión, alta actividad química y bajo rendimiento del ciclo del metal de sodio, mejorando de este modo en gran medida la tasa de producción, reduciendo los costes de procesamiento y mejorando la vida útil de la batería.

Aunque la solicitud se divulga anteriormente en realizaciones preferidas, no se pretende que limiten las reivindicaciones, cualquier persona experta en la materia puede realizar algunos cambios y modificaciones posibles sin apartarse del concepto de la presente solicitud. Por lo tanto, el alcance de protección de la presente solicitud vendrá determinado por el alcance de protección de las reivindicaciones.

## REIVINDICACIONES

1. Un método para procesar placas de electrodo negativo (1), que comprende las siguientes etapas:  
 5 disponer al menos una placa de electrodo negativo (1) en una cámara de vacío (2), en donde la placa de electrodo negativo (1) está cerca de un generador de gas que contiene oxígeno (3) y de un generador de vapor metálico (4), y en donde el lado de la placa de electrodo negativo (1) cerca del generador de gas que contiene oxígeno (3) está provisto de una capa de barrera porosa (5); fundir material metálico (6) y expulsar vapor metálico por el generador de vapor metálico (4), de modo que la placa de electrodo negativo (1) se sumerja en el vapor metálico (7), en donde el caudal de expulsión del vapor metálico (7) es de  $x$  ml, la densidad del material metálico (6) es de  $p$  g/cm y la masa atómica relativa del material metálico (6) es  $M$ ;  
 10 expulsar gas que contiene oxígeno por el generador de gas que contiene oxígeno (3) a lo largo de la capa de barrera porosa (5), en donde el caudal de expulsión del gas que contiene oxígeno es de  $y$  ml;  
 hacer reaccionar directamente el gas que contiene oxígeno distribuido sobre la superficie de la placa de electrodo negativo (1) con el vapor metálico para generar un óxido metálico, de modo que el óxido metálico se coloca en placas sobre la superficie de la placa de electrodo negativo (1) para formar una capa protectora de óxido metálico, en donde la relación molar de átomos de metal respecto a átomos de oxígeno en el óxido metálico es  $z$ , y donde  $z = 22,4 \cdot x \cdot p / (y \cdot M)$ , en donde la placa de electrodo negativo (1) comprende un colector de corriente de electrodo negativo, **caracterizado por que** la placa de electrodo negativo (1) comprende un material de metal de sodio formado en la superficie del colector de corriente de electrodo negativo, en donde el método satisface las siguientes características:  
 15 (4) la capa de barrera porosa (5) es una malla metálica porosa, y el material de la malla metálica porosa incluye al menos uno de hierro, titanio, tungsteno y molibdeno;  
 (5) la capa de barrera porosa (5) tiene un tamaño de poro de 40  $\mu$ m a 100  $\mu$ m;  
 (6) la distancia entre dos orificios adyacentes en la capa de barrera porosa (5) es de 0,1 mm a 1 mm.
- 25 2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el colector de corriente de electrodo negativo comprende al menos uno de un colector de corriente de lámina de cobre, un colector de corriente de lámina de aluminio, un colector de corriente de material compuesto a base de cobre y un colector de corriente de material compuesto a base de aluminio.
- 30 3. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, en donde el método cumple al menos una de las siguientes características:  
 (1) una relación molar de átomos de metal respecto a átomos de oxígeno en el óxido metálico es  $z$ ,  $0,2 \leq z \leq 1,9$ ;  
 (2) una relación molar de átomos de metal respecto a átomos de oxígeno en el óxido metálico es  $z$ ,  $0,4 \leq z \leq 1,7$ ;  
 35 (3) la capa protectora de óxido metálico tiene un espesor de 50 nm a 500 nm.
4. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el material metálico comprende al menos uno de magnesio, aluminio, circonio, titanio, vanadio, cromo y manganeso.
- 40 5. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde la capa de barrera porosa (5) está conectada con un dispositivo de calentamiento, y el dispositivo de calentamiento está configurado para regular la temperatura de la capa de barrera porosa (5); y/o la temperatura de la capa de barrera porosa (5) es de 120 °C a 400 °C.
- 45 6. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde el entorno de vacío tiene un grado de vacío de  $\leq 8 \times 10^{-2}$  Pa.
7. Una placa de electrodo negativo de metal de sodio, en donde la placa de electrodo negativo de metal de sodio comprende un colector de corriente de electrodo negativo y un material de metal de sodio formado en la superficie del colector de corriente de electrodo negativo, y en donde la superficie del material de metal de sodio está provista de una capa protectora de óxido metálico formada por el método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.
- 50 8. Un dispositivo electroquímico, que comprende una placa de electrodo positivo, una placa de electrodo negativo, un separador y un electrolito, en donde la placa de electrodo negativo es la placa de electrodo negativo de metal de sodio de acuerdo con la reivindicación 7.
- 55 9. El dispositivo electroquímico de acuerdo con la reivindicación 8, en donde la placa de electrodo positivo comprende un colector de corriente de electrodo positivo y una capa de material activo de electrodo positivo formada en al menos parte de la superficie del colector de corriente de electrodo positivo, en donde la capa de material activo de electrodo positivo comprende un material activo de electrodo positivo, y el material activo de electrodo positivo comprende al menos uno de óxidos de metales de transición de sodio, compuestos polianiónicos y compuestos de azul de Prusia.
- 60 10. Un dispositivo para preparar una capa protectora de óxido metálico sobre una superficie de una placa de electrodo negativo (1) de acuerdo con el método de cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en donde el dispositivo comprende: una cámara de vacío (2) que comprende una cavidad de alojamiento para disponer al menos una placa de electrodo negativo (1) en la misma;
- 65

- una unidad de vacío (8), comunicada con la cámara de vacío (2) y configurada para proporcionar un grado de vacío para la cámara de vacío (2);
- un generador de gas que contiene oxígeno (3), situado en la cavidad de alojamiento y dispuesto cerca de la placa de electrodo negativo (1), en donde el generador de gas que contiene oxígeno (3) está configurado para expulsar gas que contiene oxígeno hacia la cavidad de alojamiento;
- 5 una capa de barrera porosa (5), ubicada en la cavidad de alojamiento y dispuesta en el lado de la placa de electrodo negativo (1) cerca del generador de gas que contiene oxígeno (3); y
- un generador de vapor metálico (4), situado en la cavidad de alojamiento y dispuesto cerca de la placa de electrodo negativo (1), en donde el generador de vapor metálico (4) está configurado para fundir el material metálico y pulverizar vapor metálico sobre la placa de electrodo negativo (1), **caracterizado por que** la capa de barrera porosa (5) es una malla metálica porosa, y el material de la malla metálica porosa incluye al menos uno de hierro, titanio, tungsteno, y molibdeno, en donde la capa de barrera porosa (5) tiene un tamaño de poro de 40  $\mu\text{m}$  a 100  $\mu\text{m}$ , y en donde la distancia entre dos orificios adyacentes en la capa de barrera porosa (5) es de 0,1 mm a 1 mm.
- 10
- 15 11. El dispositivo de acuerdo con la reivindicación 10, en donde el generador de vapor metálico (4) está dispuesto en la parte inferior de la cámara de vacío (2), la capa de barrera porosa (5) está dispuesta en el centro de la cámara de vacío (2), y al menos un generador de gas que contiene oxígeno (3) está dispuesto en ambos lados de la capa de barrera porosa (5).
- 20 12. El dispositivo de acuerdo con la reivindicación 10 u 11, en donde el generador de gas que contiene oxígeno (3) está configurado para expulsar el gas que contiene oxígeno a lo largo de la capa de barrera porosa (5).

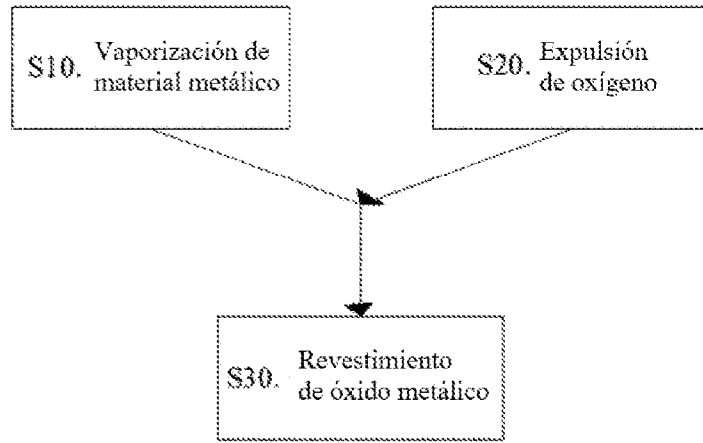


FIG. 1

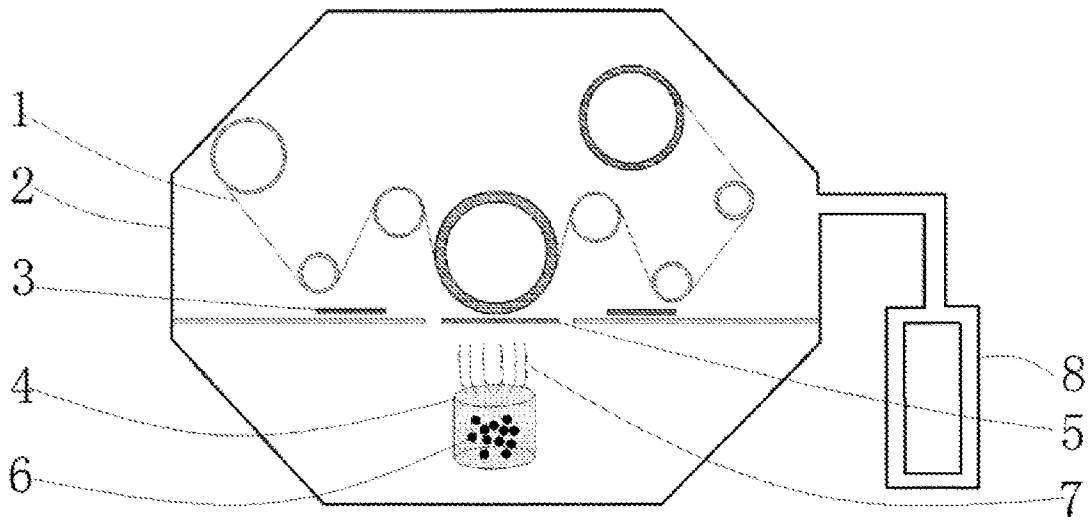


FIG. 2