

19

OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 977 349**

21 Número de solicitud: 202390196

51 Int. Cl.:

C01B 25/455 (2006.01)**H01M 4/58** (2010.01)

12

PATENTE DE INVENCION CON EXAMEN

B2

22 Fecha de presentación:

30.08.2022

30 Prioridad:

26.11.2021 CN 202111424144

43 Fecha de publicación de la solicitud:

22.08.202488 Fecha de publicación diferida del informe sobre el
estado de la técnica:**07.11.2024**

Fecha de concesión:

21.03.2025

45 Fecha de publicación de la concesión:

31.03.2025

73 Titular/es:

**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;
ZHANG, Xuemei;
XIE, Yinghao;
LI, Aixia;
ZHONG, Yingsheng y
LI, Changdong**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel54 Título: **Material de electrodo positivo de iones de sodio de alto voltaje rico en níquel para la batería,
método de preparación para ello y aplicación de los mismos**

57 Resumen:

La presente invención se refiere al campo técnico de las baterías de iones de sodio, y se divulga un material de electrodo positivo de iones de sodio de alto voltaje rico en níquel, un método de preparación para el mismo y una aplicación del mismo. La fórmula general del material de electrodo positivo de iones de sodio es $\text{Na}_x\text{Ni}_t(\text{PO}_4)(\text{SO}_4)/\text{F@M-C}$, $2 \leq x \leq 4$, y $0,5 \leq t \leq 1,5$; y M es un óxido de al menos uno de zinc, níquel, aluminio, manganeso, cromo, y molibdeno, manganeso, cobre y calcio. En el material de electrodo positivo de iones de sodio de la invención actual, se agrega un estabilizador para que se fortalezca la estabilidad estructural del material de electrodo positivo y se mejore el rendimiento de la descarga cíclica del material; una capa de recubrimiento (formada por combinar firmemente un óxido metálico y el material de electrodo positivo) en el material de electrodo positivo de iones de sodio puede estabilizar las propiedades cinéticas del transporte de iones y electrones del material, mejorar el rendimiento del ciclo del material de electrodo positivo, obstaculizar el material para no continuar con la aglomeración, y controlar el tamaño de partícula.

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 41 LP 24/2015.
Dentro de los seis meses siguientes a la publicación de la concesión en el Boletín Oficial de la Propiedad Industrial cualquier persona podrá oponerse a la concesión. La oposición deberá dirigirse a la OEPM en escrito motivado y previo pago de la tasa correspondiente (art. 43 LP 24/2015).

ES 2 977 349 B2

DESCRIPCIÓN

Material de electrodo positivo de iones de sodio de alto voltaje rico en níquel para la batería, método de preparación para ello y aplicación de los mismos

5

Campo de la invención

Las baterías de iones de litio tienen propiedades satisfactorias, como alta densidad de energía y excelente vida útil del ciclo, y se aplican con éxito en dispositivos electrónicos móviles, energía de transporte y energía de almacenamiento. En la actualidad, gracias al vigoroso desarrollo de nuevas fuentes de energía, existe una mayor demanda de equipos de almacenamiento de energía de baterías de litio en campos como vehículos eléctricos híbridos (HEV), vehículos eléctricos (EV) y redes inteligentes. El dilema actual es que el fuerte aumento en el costo del litio y los materiales asociados con la fabricación de baterías de iones de litio ha llevado a un aumento en el precio de las baterías de iones de litio. La falta de perspectivas de recursos y la distribución desigual del litio, por lo tanto, ha llevado a la investigación sobre opciones más sostenibles, de menor costo y más eficientes.

Las baterías de iones de sodio serían una alternativa adecuada. El sodio es más abundante en la corteza terrestre; el potencial redox estándar del sodio es solo 0,326 V más alto que el del metal de litio, y su electronegatividad es solo 0,05 V más bajo que el del litio. Sin embargo, la capacidad específica de masa teórica ($3860 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$) y la capacidad específica de volumen teórico ($2060 \text{ mAh} \cdot \text{cm}^{-3}$) de litio es mucho mayor que la capacidad específica de masa teórica ($1160 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$) y la capacidad específica de volumen teórico ($1130 \text{ mAh} \cdot \text{cm}^{-3}$) de sodio. Se puede ver que el rendimiento de la batería de iones de sodio es inferior al de la batería de iones de litio. Por lo tanto, desde 2001, los investigadores han llevado a cabo una gran cantidad de investigación sobre la mejora del rendimiento electroquímico del sodio, como el desarrollo de materiales de electrodos de alto rendimiento, el aprovisionamiento de un voltaje de funcionamiento superior, la determinación de la reacción de descomposición del electrodo en el electrolito y la formación de productos, y la mejora de la estabilidad del ciclo electroquímico, lo que será beneficioso para resolver los problemas de densidad de energía y vida útil de las baterías de iones de sodio.

En los últimos años, con el aumento continuo en el precio de las baterías de iones de litio, especialmente el consumo de recursos de litio y reservas de litio no abundantes en el mundo, tendremos que enfrentar el dilema de la escasez de litio en el futuro. El estudio indica que el

sodio, que tiene propiedades químicas similares al litio, es muy prometedor para convertirse en la batería secundaria de próxima generación después de las baterías de iones de litio. Sin embargo, debido a que el mayor radio de los iones de sodio, el mayor peso del peso atómico, y el mayor potencial estándar de sodio generalmente conduce a una mala reversibilidad y menor densidad de energía, en general, el rendimiento de las baterías de iones de sodio no es tan bueno como el de las baterías de iones de litio. Por ejemplo, el rendimiento electroquímico de los materiales de electrodo positivo de fosfato de hierro sódico en términos de capacidad, voltaje y capacidad de ciclo es menor que el de los materiales de electrodo positivo de fosfato de hierro de litio.

Actualmente, el material de electrodo positivo polianiónico $\text{Na}_4\text{MP}_2\text{O}_7$ ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Co}, \text{Mn}, \text{Cu}, \text{PO}_4, \text{SO}_4, \text{CO}_3$), capaz de operar a altos voltajes $>3,5 \text{ V}$ (frente a Na^+/Na) y con una excelente estabilidad de ciclado, es un material de electrodo positivo prometedor. Por ejemplo, $\text{Na}_4\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ proporciona una capacidad de $95 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ a una tasa de $0,2 \text{ C}$ en la ventana de voltaje de $3,0\text{-}4,4 \text{ V}$ (frente a Na^+/Na) y una retención de capacidad de $>95 \%$ en 100 ciclos; $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$, como material de electrodo positivo para baterías de iones de sodio, libera una capacidad reversible de $129 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, y el voltaje medio de funcionamiento supera los electrodos de $3,2 \text{ V}$ (frente a Na^+/Na). Sin embargo, para las baterías de iones de sodio tipo Na_4MPO_4 , la baja densidad de energía y el rendimiento de ciclo deficiente siguen siendo las mayores deficiencias, y la densidad de energía de las baterías depende de la capacidad específica y el voltaje de funcionamiento del material. Por lo tanto, es urgente desarrollar un material de electrodo positivo con alta capacidad específica y alto voltaje de funcionamiento inicial.

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 propone un material de electrodo positivo de iones de sodio de alto voltaje rico en níquel y un método de preparación y aplicación del mismo, y el material de electrodo positivo de iones de sodio tiene un excelente rendimiento de ciclo, alta capacidad específica y un voltaje de funcionamiento inicial de hasta $3,8 \text{ V}$.

Para lograr el objetivo anterior, la presente divulgación adopta las siguientes soluciones técnicas:

Un material de electrodo positivo de iones de sodio con una fórmula general de $\text{Na}_s\text{Ni}_t(\text{PO}_4)(\text{SO}_4)/\text{F}@M\text{-C}$, $2 \leq s \leq 4$, $0,5 \leq t \leq 1,5$; en la que M es óxido de al menos uno de zinc, níquel, aluminio, manganeso, cromo, molibdeno, manganeso, cobre y calcio.

- 5 Preferiblemente, un rango de valores de s es $2,5 \leq s \leq 3,5$, y un rango de valores de t es $0,5 \leq t \leq 1,2$.

Preferiblemente, una fórmula del material del electrodo positivo de iones de sodio es al menos una de $\text{Na}_{2,6}\text{Ni}_{1,2}(\text{PO}_4)(\text{SO}_4)/\text{F}@Al_2O_3\text{-C}$, $\text{Na}_{3,4}\text{Ni}_{0,8}(\text{PO}_4)(\text{SO}_4)/\text{F}@CuO\text{-C}$, y
10 $\text{Na}_3\text{Ni}(\text{PO}_4)(\text{SO}_4)/\text{F}@ZnO\text{-C}$.

Un método de preparación de un material de electrodo positivo de iones de sodio, que comprende los pasos de:

- 15 mezclar una solución de fuente de níquel, una fuente de ácido sulfúrico, una fuente de ácido fosfórico y una fuente de flúor para una reacción hidrotermal de microondas, y realizar una concentración para obtener un precursor de sal de triácido;

mezclar el precursor de sal de triácido con una fuente de sodio y un estabilizador, y calentar
20 para la reacción para obtener $\text{Na}_s\text{Ni}_t(\text{PO}_4)(\text{SO}_4)/\text{F}$; y

agregar un agente de lavado de sodio al $\text{Na}_s\text{Ni}_t(\text{PO}_4)(\text{SO}_4)/\text{F}$ para remojo, y sinterizar para obtener el material de electrodo positivo de iones de sodio.

- 25 Preferiblemente, la solución de la fuente de níquel se obtiene mezclando la fuente de níquel y un ácido orgánico.

Además, preferiblemente, el ácido orgánico es al menos uno de ácido tartárico, ácido oxálico, ácido cítrico, ácido fórmico y ácido acético.

- 30 Además, preferiblemente, una concentración del ácido orgánico es de 0,01-12 % en peso.

Además, preferiblemente, la fuente de níquel es al menos uno de sulfato de níquel, hidróxido de níquel, nitrato de níquel, cloruro de níquel y carbonato de níquel.

- 35 Preferiblemente, la fuente de ácido sulfúrico es al menos una de ácido sulfúrico, sulfato de sodio, sulfato de amonio, hidrógeno sulfato de amonio, hidrógeno sulfato de sodio y sulfato

de níquel.

Preferiblemente, la fuente de ácido fosfórico es al menos una de ácido fosfórico, fosfato de sodio, fosfato de amonio, hidrógeno fosfato diamónico, dihidrógeno fosfato de amonio,
5 hidrógeno fosfato de sodio y fosfato de níquel.

Preferiblemente, la fuente de flúor es al menos una de fluoruro de amonio, fluoruro de potasio, fluoruro de sodio y fluoruro de hidrógeno.

10 Preferiblemente, una temperatura de la reacción hidrotermal de microondas es 100-300 °C, y una duración de la reacción hidrotermal de microondas es 1-60 min; la temperatura es preferiblemente 120-240 °C, y la duración es preferiblemente 5-300 min.

15 Preferiblemente, después de la concentración, comprende además el remojo y secado del precursor de sal de triácido.

Preferiblemente, antes de la mezcla, comprende además la trituración en molino de bolas del precursor de la sal de triácido durante 0,5-12 h, y el tamaño de partícula después de la trituración en molino de bolas es <50 µm.

20 Preferiblemente, la fuente de sodio es al menos una de hidróxido de sodio, citrato de sodio, oxalato de sodio, acetato de sodio, fosfato de sodio, sulfato de sodio, carbonato de sodio y cloruro de sodio.

25 Preferiblemente, el estabilizador es al menos uno de ácido 1,4-benzenodicarboxílico 2,5-dipropoxi-1,4-dihidrazida, N,N,N',N'-tetrakis(4-metoxifenil)-9H-carbazol-3,6-diamina, y 4,4',4'-trimetil-2,2':6',2'-terpiridina.

Preferiblemente, el estabilizador es el 0,01-5 % en peso de una masa total del precursor de sal de triácido y la fuente de sodio.

30 Preferiblemente, después del remojo, comprende además el secado, y una temperatura del secado es de 60-150 °C.

35 Preferiblemente, una temperatura de la reacción de calentamiento es de 300-800 °C, y una duración de la reacción de calentamiento es de 0,5-24 h.

Preferiblemente, una relación sólido-líquido del $\text{Na}_5\text{Ni}(\text{PO}_4)(\text{SO}_4)/\text{F}$ al agente de lavado sódico es (0,1-3): (1-5) g/ml.

5 Preferiblemente, el agente de lavado de sodio es al menos uno de sulfato de zinc, sulfato de níquel, sulfato de aluminio, sulfato de manganeso, sulfato de cromo, sulfato de molibdeno, sulfato de cobre y sulfato de calcio.

10 Por un lado, el agente de lavado de sodio puede lavar el hidróxido de sodio residual en la superficie del material de electrodo positivo, reducir el sodio residual en el material de electrodo positivo y reducir las reacciones laterales en la superficie del material de electrodo positivo. Por otro lado, los iones de sodio en el hidróxido de sodio en la superficie del material de electrodo positivo se intercambian con sales ácidas. Algunos iones metálicos se agregan para ser hidrolizados y depositados en la superficie del material de electrodo positivo, deshidratados después del secado, y convertirse en óxidos metálicos y se depositan en la
15 superficie del material de electrodo positivo.

Preferiblemente, una temperatura de la sinterización es de 400-800 °C, y una atmósfera de la sinterización es un gas inerte.

20 Una batería, que comprende el material del electrodo positivo de iones de sodio.

Preferiblemente, una batería preparada por el material de electrodo positivo de iones de sodio tiene un voltaje de la plataforma de funcionamiento mayor que 3,8 V durante la primera
descarga.

25 Con respecto a la técnica anterior, la presente divulgación tiene los siguientes efectos beneficiosos:

1. En el material de electrodo positivo de iones de sodio de la presente divulgación, al añadir
30 un estabilizador, se fortalece la estabilidad estructural del material de electrodo positivo y se mejora el rendimiento de la descarga cíclica del material; la capa de recubrimiento (después del tratamiento del agente de lavado de sodio, los iones metálicos se hidrolizan y depositan en la superficie del material de electrodo positivo, y se deshidratan para convertirse en iones metálicos, y los iones metálicos se combinan firmemente con el material de electrodo positivo para formar la capa de recubrimiento) en el material de electrodo positivo de iones de sodio
35 puede mejorar las propiedades cinéticas del transporte de los iones y electrones del material,

mejorar el funcionamiento cíclico del material de electrodo positivo, prevenir que el material de electrodo positivo de iones de sodio de alto voltaje rico en níquel continúe aglomerándose y creciendo, y controlar el tamaño de partícula.

- 5 2. En el método de preparación de la presente divulgación, la distribución interna de partículas del precursor de sal de triácido sintetizado por el método de microondas es más uniforme, y la tasa de transferencia de electrones y la eficiencia de transferencia de calor dentro del material de electrodo positivo de alto voltaje rico en níquel obtenido son de alta consistencia, lo que es propicio para la estabilidad de la estructura interna del material. Además, como un
10 estabilizador es propicio a la estructura estabilizada y buenas características de disipación de calor, se agrega un estabilizador al material de electrodo positivo, de modo que se fortalezca la estabilidad de la estructura del material de electrodo positivo y se mejore el rendimiento de descarga del ciclo del material.
- 15 3. En la presente divulgación, durante la preparación de un precursor del material de electrodo positivo de iones de sodio de alto voltaje rico en níquel, el precursor de sal de triácido se sintetiza mediante microondas, en donde la temperatura aumenta rápidamente, y la reacción generalmente se completa en 3-20 minutos. Por lo tanto, el proceso de reacción es muy rápido y el tiempo de reacción se acorta en más del 90 %. Además, la temperatura de síntesis se
20 controla a 100-300 °C, que es mucho más baja que el tratamiento convencional de alta temperatura de 400-800 °C, por lo que la temperatura de reacción de la síntesis de microondas de precursores de sal de triácido es más baja. En un ambiente electromagnético controlado, la nucleación cristalina y el crecimiento del precursor de sal de triácido se aceleran, la morfología del grano es controlable, y la uniformidad del precursor de sal de
25 triácido es buena, lo que es propicio para la síntesis de un material con alta cristalinidad y partículas uniformes y completas.

Breve descripción de los dibujos

- 30 La FIGURA 1 es un diagrama de flujo de proceso de preparación de un material de electrodo positivo de iones de sodio en el ejemplo 1 de la presente divulgación;

La FIGURA 2 es un diagrama esquemático del material de electrodo positivo de iones de sodio preparado en el ejemplo 1 de la presente divulgación;

35

La FIGURA 3 es una imagen SEM del material de electrodo positivo de iones de sodio preparado en el ejemplo 1 de la presente divulgación;

La FIGURA 4 es una imagen de TEM del material de electrodo positivo 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

El material de electrodo positivo de iones de sodio de este ejemplo tiene una fórmula de $\text{Na}_{2,6}\text{Ni}_{1,2}(\text{PO}_4)(\text{SO}_4)/\text{F}@ \text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$.

El diagrama de flujo del proceso del material de electrodo positivo de iones de sodio preparado en este ejemplo se muestra en la FIGURA 1. En la FIGURA 1, el hidróxido de níquel y el ácido cítrico se mezclaron para obtener la solución A; el sulfato de amonio, el ácido fosfórico y el fluoruro de amonio se mezclaron para obtener la solución B; bajo agitación, se añadió la solución B a la solución A para obtener la solución C; y la solución C se colocó en un crisol de cerámica, se envió a un reactor de microondas, se calentó y enfrió para obtener un precursor de sal de triácido. Después de triturar en molino de bolas el precursor de sal de triácido, se mezcló con hidróxido de sodio, N,N,N',N'-tetrakis(4-metoxifenil)-9H-carbazol-3,6-diamina de forma uniforme, y la mezcla fue calentada para obtener $\text{Na}_{2,6}\text{Ni}_{1,2}(\text{PO}_4)(\text{SO}_4)/\text{F}$. Se remojó, calentó y enfrió sulfato de aluminio y $\text{Na}_{2,6}\text{Ni}_{1,2}(\text{PO}_4)(\text{SO}_4)/\text{F}$ para obtener $\text{Na}_{2,6}\text{Ni}_{1,2}(\text{PO}_4)(\text{SO}_4)/\text{F}@ \text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$.

Los pasos específicos para la preparación del material de electrodo positivo de iones de sodio en este ejemplo son los siguientes:

(1) Síntesis hidrotermal de microondas del precursor de sal de triácido: Se mezclaron 1,12 g de hidróxido de níquel con 150 mL de ácido cítrico al 5,5 % en peso para obtener la solución A. 19 mL de sulfato de amonio a 0,53 mol/L, 14,9 mL de ácido fosfórico a 0,67 mol/L, y 9 mL de fluoruro de amonio a 0,17 mol/L se mezclaron para obtener la solución B. Bajo agitación, se añadió gradualmente la solución B en forma de goteo a la solución A para obtener la solución C. Se tomaron 20 mL de solución C y se colocaron en un crisol de cerámica, que fue enviado a un reactor de microondas lleno de gas argón a 350 W. El reactor de microondas se configuró de la siguiente manera: la primera etapa fue calentamiento a 110 °C y evaporación estable durante 6 min, la segunda etapa fue calentamiento a 275 °C y evaporación estable durante 25 min, el tiempo de calentamiento entre las dos etapas fue de 180 s y la temperatura se redujo. Se obtuvo un precursor de sal de triácido.

(2) Síntesis de $\text{Na}_{2,6}\text{Ni}_{1,2}(\text{PO}_4)(\text{SO}_4)/\text{F}$: Después de la trituration en molino de bolas del precursor de sal de triácido durante 7,5 h, se mezcló con 17,5 mL de hidróxido de sodio a 1,5 mol/L y 18 mL de suspensión de N,N,N',N'-tetrakis(4-metoxifenil)-9H-carbazol-3,6-diamina al 1,66 % en peso, mezclándose uniformemente bajo agitación. La mezcla se calentó en un horno de calefacción a 300 °C durante 8 h bajo la atmósfera de argón para obtener un material de electrodo positivo de iones de sodio $\text{Na}_{2,6}\text{Ni}_{1,2}(\text{PO}_4)(\text{SO}_4)/\text{F}$.

(3) Tratamiento de lavado de sodio: 4,5 mL de sulfato de aluminio a 0,019 mol/L se dividieron en tres partes iguales, se mezclaron con 1,5 g de material de electrodo positivo de iones de sodio $\text{Na}_{2,6}\text{Ni}_{1,2}(\text{PO}_4)(\text{SO}_4)/\text{F}$. La mezcla se remojó tres veces y se secó en un horno a 110 °C durante 10 horas durante la noche. Se sinterizó en el horno de calentamiento a 470 °C durante 8 horas bajo la atmósfera de argón, y se enfrió para obtener un material de electrodo positivo de iones de sodio— $\text{Na}_{2,6}\text{Ni}_{1,2}(\text{PO}_4)(\text{SO}_4)/\text{F}@ \text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$.

Ejemplo 2

El material de electrodo positivo de iones de sodio de este ejemplo tiene una fórmula de $\text{Na}_{3,4}\text{Ni}_{0,8}(\text{PO}_4)(\text{SO}_4)/\text{F}@ \text{CuO-C}$.

Los pasos específicos para la preparación del material de electrodo positivo de iones de sodio en este ejemplo son los siguientes:

(1) Síntesis hidrotermal de microondas del precursor de sal de triácido: Se disolvieron 1,24 g de sulfato de níquel en 150 mL de ácido oxálico a 7,1 % en peso para obtener la solución A.

19 mL de sulfato de amonio a 0,53 mol/L, 1,33 g de hidrógeno fosfato diamónico, y 12 mL de fluoruro de amonio a 0,18 mol/L se mezclaron para obtener la solución B. Al agitar, se añadió gradualmente la solución B en forma de goteo a la solución A para obtener la solución C. Se tomaron 20 mL de solución C y se colocaron en un crisol de cerámica, que fue enviado a un reactor de microondas lleno de gas argón a 500 W. El reactor de microondas se estableció de la siguiente manera: la primera etapa fue calentamiento a 115 °C y estabilización durante 3 min, la segunda etapa fue calentamiento a 240 °C y estabilización durante 20 min, el tiempo de calentamiento entre las dos etapas fue de 180 s, y la temperatura se redujo. Se obtuvo un precursor de sal de triácido.

(2) Síntesis de $\text{Na}_{3,4}\text{Ni}_{0,8}(\text{PO}_4)(\text{SO}_4)/\text{F}$: Después de la trituración en molino de bolas, el precursor de sal de triácido a un tamaño de partícula de $<50 \mu\text{m}$, se mezcló con 22,7 mL de hidróxido de sodio a 1,5 mol/L y 18 mL de suspensión de ácido 1,4-benzenodicarboxílico 2,5-dipropoxi-1,4-dihidrazida al 1,5 % en peso uniformemente bajo agitación. La mezcla fue calentada en un horno de calentamiento a 540 °C durante 6,5 h bajo la atmósfera de argón para obtener un material de electrodo positivo de iones de sodio $\text{Na}_{3,4}\text{Ni}_{0,8}(\text{PO}_4)(\text{SO}_4)/\text{F}$.

(3) Tratamiento de lavado de sodio: 4,5 mL de sulfato de cobre a 0,032 mol/L se dividieron en tres partes iguales, se mezclaron con 1,5 g de material de electrodo positivo de iones de sodio $\text{Na}_{3,4}\text{Ni}_{0,8}(\text{PO}_4)(\text{SO}_4)/\text{F}$. La mezcla se remojó tres veces, y se secó en un horno a 150 °C durante 4 h. Se sinterizó en el horno de calentamiento a 590 °C durante 6,5 h bajo la atmósfera de argón, y se enfrió para obtener un material de electrodo positivo de iones de sodio— $\text{Na}_{3,4}\text{Ni}_{0,8}(\text{PO}_4)(\text{SO}_4)/\text{F}@\text{CuO-C}$.

Ejemplo 3

El material de electrodo positivo de iones de sodio de este ejemplo tiene una fórmula de $\text{Na}_3\text{Ni}(\text{PO}_4)(\text{SO}_4)/\text{F}@\text{ZnO-C}$.

Los pasos específicos para la preparación del material de electrodo positivo de iones de sodio en este ejemplo son los siguientes:

(1) Síntesis hidrotermal de microondas del precursor de sal de triácido: Se disolvieron 1,3 g de cloruro de níquel en 500 mL de ácido cítrico a 0,317 mol/L de % en peso para obtener solución A. 19 mL de sulfato de amonio a 0,53 mol/L, 1,33 g de hidrógeno fosfato diamónico, 17 mL de fluoruro de amonio a 0,18 mol/L se mezclaron para obtener la solución B. Al agitar,

se añadió gradualmente la solución B en forma de goteo a la solución A para obtener la solución C. Se tomaron 200 mL de solución C y se colocaron en un crisol de cerámica, que fue enviado a un reactor de microondas lleno de gas argón a 350 W. El reactor de microondas se configuró de la siguiente manera: la primera etapa fue calentamiento a 115 °C y evaporación estable durante 3 min, la segunda etapa fue calentamiento a 275 °C y evaporación estable durante 20 min, el tiempo de calentamiento entre las dos etapas fue de 180 s y la temperatura se redujo. Se obtuvo un precursor de sal de triácido.

Síntesis de $\text{Na}_3\text{Ni}(\text{PO}_4)(\text{SO}_4)/\text{F}$: Después de la trituration en molino de bolas, el precursor de sal de triácido a un tamaño de partícula de $<50 \mu\text{m}$, se mezcló con 20 mL de hidróxido de sodio a 1,5 mol/L y 22 mL de suspensión de 4,4',4'-trimetil-2,2':6',2'-terpiridina al 1,5 % en peso uniformemente bajo agitación. La mezcla fue calentada en un horno de calentamiento a 620 °C durante 8 h bajo la atmósfera de argón para obtener un material de electrodo positivo de iones de sodio $\text{Na}_3\text{Ni}(\text{PO}_4)(\text{SO}_4)/\text{F}$.

(3) Tratamiento de lavado de sodio: 6 mL de sulfato de zinc a 0,063 mol/L se dividieron en tres partes iguales, se mezclaron con 2,0 g de material de electrodo positivo de iones de sodio $\text{Na}_3\text{Ni}(\text{PO}_4)(\text{SO}_4)/\text{F}$. La mezcla se remojó tres veces, y se secó en un horno a 125 °C durante 3 h. Se sinterizó en el horno de calentamiento a 470 °C durante 6,5 h bajo la atmósfera de argón, y se enfrió para obtener un material de electrodo positivo de iones de sodio— $\text{Na}_3\text{Ni}(\text{PO}_4)(\text{SO}_4)/\text{F}@\text{ZnO-C}$.

Ejemplo comparativo 1

El material de electrodo positivo de iones de sodio de este ejemplo comparativo tiene una fórmula de $\text{Na}_{3,4}\text{Ni}_{0,8}(\text{PO}_4)(\text{SO}_4)/\text{F}@\text{Al}_2\text{O}_3$.

Los pasos específicos para la preparación del material de electrodo positivo de iones de sodio en este ejemplo comparativo son los siguientes:

(1) Síntesis hidrotermal de microondas del precursor de sal de triácido: Se disolvieron 1,24 g de sulfato de níquel en 50 mL de ácido cítrico al 5,5 % en peso para obtener la solución A. 19 mL de sulfato de amonio a 0,53 mol/L, 16 mL de ácido fosfórico a 0,67 mol/L, y 12 mL de fluoruro de amonio a 0,18 mol/L se mezclaron para obtener la solución B. Al agitar, se añadió gradualmente la solución B en forma de goteo a la solución A para obtener la solución C. Se tomaron 200 mL de solución C y se colocaron en un crisol de cerámica, que se calentó a 540 °C durante 8 h bajo atmósfera de argón y se enfrió para obtener un precursor de sal de

triácido.

(2) Síntesis de $\text{Na}_{3,4}\text{Ni}_{0,8}(\text{PO}_4)(\text{SO}_4)/\text{F}$: Después de la trituración en molino de bolas, el precursor de sal de triácido a un tamaño de partícula de $<50\text{ }\mu\text{m}$, se mezcló con 22,7 mL de hidróxido de sodio a 1,5 mol/L y 18 mL de suspensión de 4,4',4'-trimetil-2,2':6',2'-terpiridina al 1,5 % en peso uniformemente bajo agitación. La mezcla fue calentada en un horno de calentamiento a 540 °C durante 6,5 h bajo la atmósfera de argón para obtener un material de electrodo positivo de iones de sodio: $\text{Na}_{3,4}\text{Ni}_{0,8}(\text{PO}_4)(\text{SO}_4)/\text{F-C}$.

10 Ejemplo comparativo 2

El material de electrodo positivo de iones de sodio de este ejemplo comparativo tiene una fórmula de $\text{Na}_{3,4}\text{Ni}_{0,8}(\text{PO}_4)(\text{SO}_4)/\text{F}@ \text{Al}_2\text{O}_3$.

15 Los pasos específicos para la preparación del material de electrodo positivo de iones de sodio en este ejemplo comparativo son los siguientes:

(1) Síntesis hidrotermal de microondas del precursor de sal de triácido: Se disolvieron 1,24 g de sulfato de níquel en 50 mL de ácido cítrico al 5,5 % en peso para obtener la solución A. 19 mL de sulfato de amonio a 0,53 mol/L, 1,42 g de hidrógeno fosfato diamónico, y 12 mL de fluoruro de amonio a 0,18 mol/L se mezclaron para obtener la solución B. Al agitar, se añadió gradualmente la solución B en forma de goteo a la solución A para obtener la solución C. Se tomaron 200 mL de solución C y se colocaron en un crisol de cerámica, que se calentó a 540 °C durante 8 h bajo atmósfera de argón y se enfrió para obtener un precursor de sal de triácido.

(2) Síntesis de $\text{Na}_{3,4}\text{Ni}_{0,8}(\text{PO}_4)(\text{SO}_4)/\text{F}$: Después de la trituración en molino de bolas, el precursor de sal de triácido a un tamaño de partícula de $<50\text{ }\mu\text{m}$, se mezcló con 22,7 mL de hidróxido de sodio a 1,5 mol/L uniformemente bajo agitación. La mezcla fue calentada en un horno de calentamiento a 540 °C durante 6,5 h bajo la atmósfera de argón para obtener un material de electrodo positivo de iones de sodio $\text{Na}_{3,4}\text{Ni}_{0,8}(\text{PO}_4)(\text{SO}_4)/\text{F}$.

(3) Tratamiento de lavado de sodio: 6 mL de sulfato de aluminio a 0,022 mol/L se dividieron en tres partes iguales, se mezclaron con 2,0 g de material de electrodo positivo de iones de sodio $\text{Na}_{3,4}\text{Ni}_{0,8}(\text{PO}_4)(\text{SO}_4)/\text{F}$. La mezcla se remojó tres veces, y se secó en un horno a 95 °C a un peso constante. Se sinterizó en el horno de calentamiento a 540 °C durante 6,5 h bajo la

atmósfera de argón, y se enfrió para obtener un material de electrodo positivo de iones de sodio— $\text{Na}_{3,4}\text{Ni}_{0,8}(\text{PO}_4)(\text{SO}_4)/\text{F@Al}_2\text{O}_3$.

Ejemplo comparativo 3

5

El material de electrodo positivo de iones de sodio de este ejemplo comparativo tiene una fórmula de $\text{Na}_3\text{Ni}(\text{PO}_4)(\text{SO}_4)/\text{F}$.

Los pasos específicos para la preparación del material de electrodo positivo de iones de sodio en este ejemplo comparativo son los siguientes:

10

(1) Síntesis hidrotermal de microondas del precursor de sal de triácido: Se disolvieron 1,55 g de sulfato de níquel en 50 mL de ácido cítrico al 5,5 % en peso para obtener la solución A. 19 mL de sulfato de amonio a 0,53 mol/L, 1,53 g de hidrógeno fosfato diamónico, y 12 mL de fluoruro de amonio a 0,18 mol/L se mezclaron para obtener la solución B. Al agitar, se añadió gradualmente la solución B en forma de goteo a la solución A para obtener la solución C. Se tomaron 200 mL de solución C y se colocaron en un crisol de cerámica, que fue enviado a un reactor de microondas lleno de gas argón a 350 W. El reactor de microondas se configuró de la siguiente manera: la primera etapa fue calentamiento a 90 °C y evaporación estable durante 6 min, la segunda etapa fue calentamiento a 275 °C y evaporación estable durante 25 min, el tiempo de calentamiento entre las dos etapas fue de 180 s y la temperatura se redujo. Se obtuvo un precursor de sal de triácido.

15

20

25

Síntesis de $\text{Na}_3\text{Ni}(\text{PO}_4)(\text{SO}_4)/\text{F}$: El precursor de sal de triácido fue triturado en molino de bolas a un tamaño de partícula de $<50\ \mu\text{m}$, mezclado con 20 mL de 1,5 mol/L de hidróxido de sodio, y secado en un horno a 125 °C durante 3h. La mezcla fue calentada en un horno de calentamiento a 540 °C durante 8 h bajo la atmósfera de argón para obtener un material de electrodo positivo de iones de sodio: $\text{Na}_3\text{Ni}(\text{PO}_4)(\text{SO}_4)/\text{F}$.

Análisis de Ejemplos 1-3 y Ejemplos comparativos 1-3:

30

35

El material de electrodo positivo de iones de sodio preparado en los Ejemplos 1-3 y los Ejemplos Comparativos 1-3, el agente conductor de negro de carbono y el politetrafluoroetileno se mezclaron y disolvieron en agua desionizada en una relación de masa de 80:10:10 para preparar una mezcla, que luego se recubre sobre papel de aluminio para formar lámina de electrodo. La lámina del electrodo se colocó en una caja de secado para secar a 80 °C durante 12 h, y se estampó en un disco en un molde. El disco fue cortado en

una lámina de contra electrodo con un diámetro de 10 mm. 1,0 mol/L de NaClO_4 como electrolito fue añadido al carbonato. Celgard2400 fue utilizado como separador. La batería fue montada en una guantera de vacío bajo atmósfera de argón. La impedancia de CA y la voltametría cíclica de la batería del botón fueron probadas por la estación de trabajo electroquímica, y la carga y descarga de la batería del botón fue probada por el sistema de prueba de la batería de TIERRA. La densidad actual de la prueba fue de $30 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$.

Tabla 1 Datos de prueba de la batería obtenidos de los materiales de electro positivo preparados en los Ejemplos 1-3 y Ejemplos comparativos 1-3

Muestra	Capacidad de descarga ($\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)			Eficiencia de descarga (%)			Voltaje de la plataforma operativa en la primera descarga (V)
	1 ^{era}	10 ^{ma}	100 ^{ma}	1 ^{era}	10 ^{ma}	100 ^{ma}	
Ejemplo 1	132,6	121,3	108,7	98,2	89,9	80,5	3,8
Ejemplo 2	131,4	122,9	108,2	97,3	91,3	80,1	3,8
Ejemplo 3	128,3	119,8	107,5	95,1	88,7	79,6	3,8
Ejemplo comparativo 1	117,7	110,8	91,3	92,7	87,2	71,9	3,7
Ejemplo comparativo 2	117,5	109,1	93,2	92,5	86,3	70,8	3,6
Ejemplo comparativo 3	115,6	107,6	89,8	91,0	88,0	73,5	3,7

10

En la Tabla 1, la primera capacidad de descarga de los ejemplos 1-3 fue de 128,3-132,6 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ y el voltaje de la plataforma en la primera descarga fue de 3,8 V, mientras que la primera capacidad de descarga de los Ejemplos comparativos 1-3 fue de 115,6-117,7 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ y el voltaje de la plataforma en la primera descarga fue de 3,6-3,7 V. Además, en la descarga 100^{ma}, la capacidad de descarga de los Ejemplos 1-3 era todavía de 107,5-108,7 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, y

15

la primera capacidad de descarga de los Ejemplos comparativos 1-3 fue de 89,8-93,2 mAh·g⁻¹. La eficiencia de descarga de la batería obtenida del material de electrodo positivo preparado en los Ejemplos 1-3 también fue mayor que la de la batería obtenida del material de electrodo positivo preparado en los Ejemplos comparativos 1-3 en la primera, 10^{ma}, 100^{ma} descarga, respectivamente. Esto muestra que el rendimiento electroquímico del material de electrodo positivo de iones de sodio de alto voltaje rico en níquel se ha mejorado después del tratamiento hidrotermal de microondas, la adición de estabilizador y el remojo con agente de lavado de sodio.

De la FIGURA 2 y la FIGURA 4, la superficie del material de electrodo positivo de iones de sodio preparado en el ejemplo 1 fue recubierta con una capa de óxido de aluminio, que se combinó estrechamente con el material de electrodo positivo de iones de sodio. En la FIGURA 3, la superficie del material de electrodo positivo de iones de sodio de alto voltaje rico en níquel era relativamente áspera, y el tamaño de partícula era de aproximadamente 12 µm.

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 material de electrodo positivo de iones de sodio con una fórmula general de $\text{Na}_s\text{Ni}_t(\text{PO}_4)(\text{SO}_4)/\text{F}@M\text{-C}$; donde M es óxido de al menos uno de zinc, níquel, aluminio, manganeso, cromo, molibdeno, manganeso, cobre y calcio, y $2 \leq s \leq 4$, $0,5 \leq t \leq 1,5$.
2. El material de electrodo positivo de iones de sodio de acuerdo con la reivindicación 1, donde un rango de valor de s es $2,5 \leq s \leq 3,5$, y un rango de valor de t es $0,5 \leq t \leq 1,2$.
3. Un método de preparación del material de electrodo positivo de iones de sodio de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-2, que comprende los pasos de:
 - mezclar una solución de fuente de níquel, una fuente de ácido sulfúrico, una fuente de ácido fosfórico y una fuente de flúor para una reacción hidrotermal de microondas, y realizar una concentración para obtener un precursor de sal de triácido;
 - mezclar el precursor de sal de triácido con una fuente de sodio y un estabilizador, y calentar para la reacción para obtener $\text{Na}_s\text{Ni}_t(\text{PO}_4)(\text{SO}_4)/\text{F}$; y
 - agregar un agente de lavado de sodio al $\text{Na}_s\text{Ni}_t(\text{PO}_4)(\text{SO}_4)/\text{F}$ para remojo, y sinterizar para obtener el material de electrodo positivo de iones de sodio.
4. El método de preparación de acuerdo con la reivindicación 3, donde la solución de la fuente de níquel se obtiene disolviendo la fuente de níquel en un ácido orgánico; el ácido orgánico es al menos uno de ácido tartárico, ácido oxálico, ácido cítrico, ácido fórmico y ácido acético; y la fuente de níquel es al menos uno de sulfato de níquel, hidróxido de níquel, nitrato de níquel, cloruro de níquel y carbonato de níquel.
5. El método de preparación de acuerdo con la reivindicación 3, donde la fuente de ácido sulfúrico es al menos uno de ácido sulfúrico, sulfato de sodio, sulfato de amonio, hidrógeno sulfato de amonio, hidrógeno sulfato de sodio y sulfato de níquel.
6. El método de preparación de acuerdo con la reivindicación 3, donde la fuente de ácido fosfórico es al menos uno de ácido fosfórico, fosfato de sodio, fosfato de amonio, hidrógeno fosfato diamónico, dihidrógeno fosfato de amonio, hidrógeno fosfato de sodio y fosfato de níquel.

7. El método de preparación de acuerdo con la reivindicación 3, donde la fuente de flúor es al menos uno de fluoruro de amonio, fluoruro de potasio, fluoruro de sodio y fluoruro de hidrógeno; la fuente de sodio es al menos uno de hidróxido de sodio, citrato de sodio, oxalato de sodio, acetato de sodio, fosfato de sodio, sulfato de sodio, carbonato de sodio y cloruro de sodio; el estabilizador es al menos uno de ácido 1,4-benzenodicarboxílico 2,5-dipropoxi-1,4-dihidrazida, N,N',N',N'-tetrakis(4-metoxifenil)-9H-carbazol-3,6-diamina, y 4,4',4'-trimetil-2,2':6',2'-terpiridina.
8. El método de preparación de acuerdo con la reivindicación 3, donde una temperatura de la reacción hidrotermal de microondas es de 100-300 °C, y una duración de la reacción hidrotermal de microondas es de 1-60 min; y una relación sólido-líquido de $\text{Na}_8\text{Ni}_2(\text{PO}_4)_2(\text{SO}_4)_2/\text{F}$ al agente de lavado sódico es (0,1-3): (1-5) g/ml.
9. El método de preparación de acuerdo con la reivindicación 3, donde el agente de lavado de sodio es al menos uno de sulfato de zinc, sulfato de níquel, sulfato de aluminio, sulfato de manganeso, sulfato de cromo, sulfato de molibdeno, sulfato de cobre y sulfato de calcio.
10. Una batería, que comprende el material del electrodo positivo de iones de sodio de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-2.

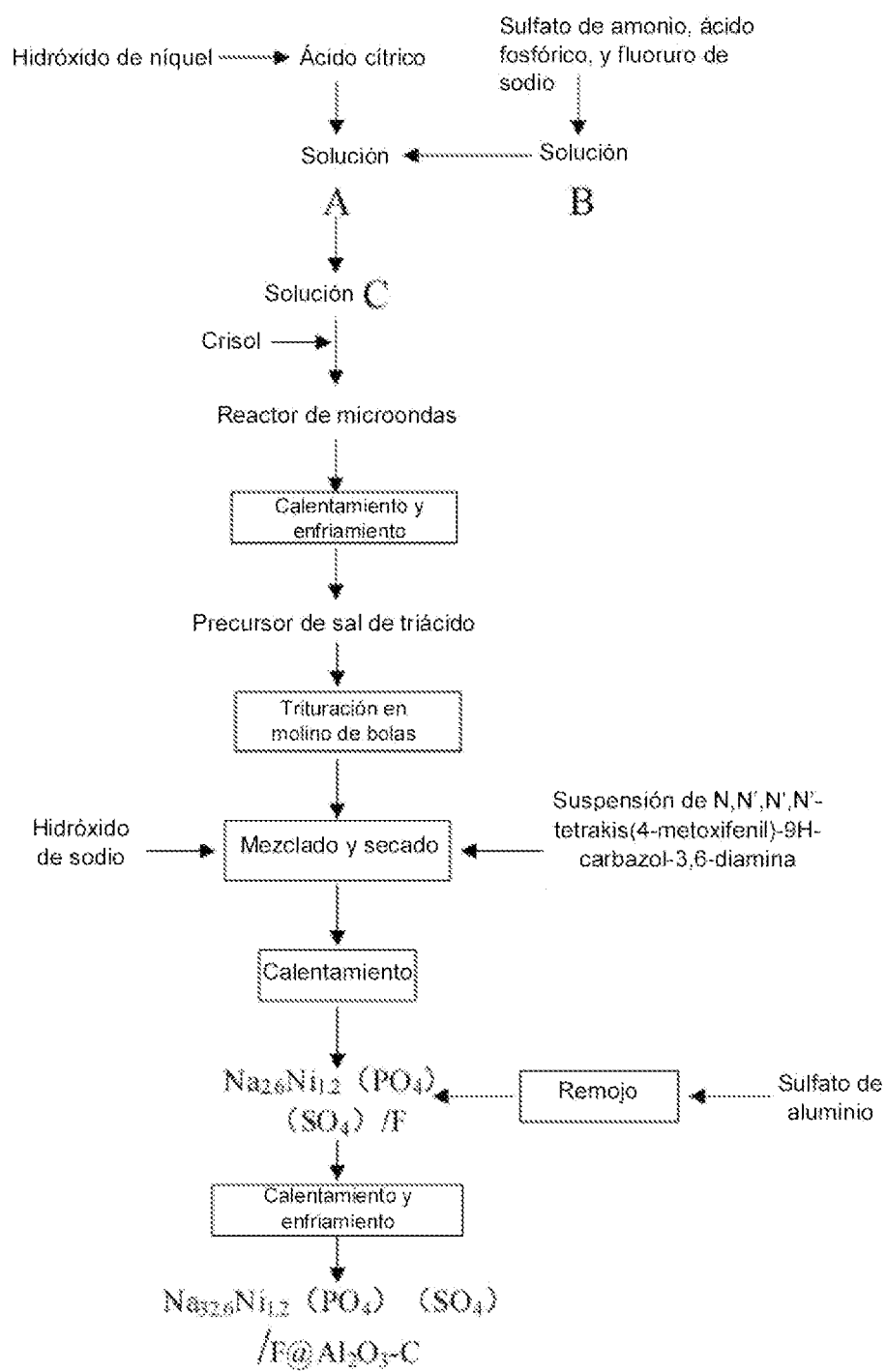


FIGURA 1

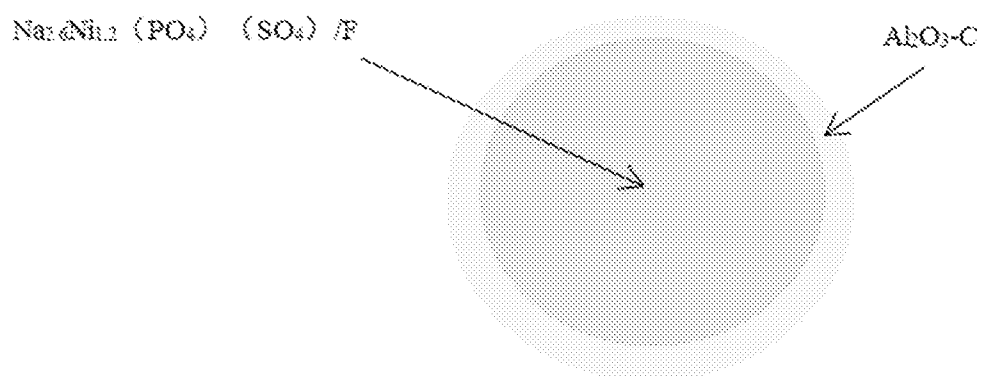


FIGURA 2

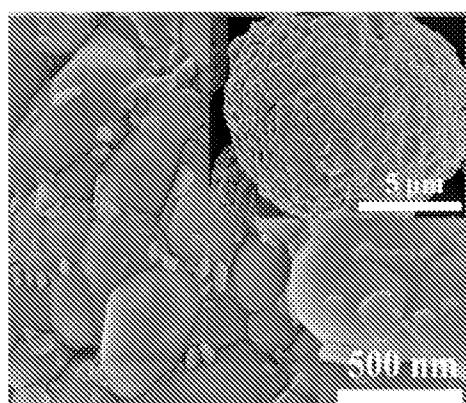


FIGURA 3

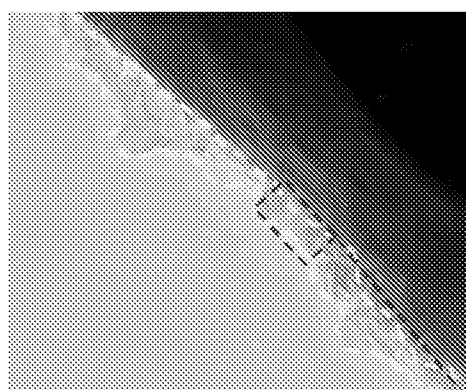


FIGURA 4