

19

OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 976 911**

21 Número de solicitud: 202390198

51 Int. Cl.:

H01M 4/505 (2010.01)**H01M 4/525** (2010.01)**C01G 53/00** (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A2

22 Fecha de presentación:

31.08.2022

30 Prioridad:

26.11.2021 CN 202111424143

43 Fecha de publicación de la solicitud:

12.08.2024

71 Solicitantes:

**GUANGDONG BRUNP RECYCLING
TECHNOLOGY CO., LTD. (33.3%)
Block 2, 7 And 9, No.6, Zhixin Avenue, Leping
Town, Sanshui District
528137 Foshan, Guangdong CN;
HUNAN BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY CO.,
LTD. (33.3%) y
HUNAN BRUNP EV RECYCLING CO., LTD. (33.3%)**

72 Inventor/es:

**ZHONG, Yingsheng;
YU, Haijun;
XIE, Yinghao;
LI, Aixia;
LIN, Bo y
LI, Changdong**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

54 Título: **MATERIAL DE ELECTRODO POSITIVO DEPOSITADO EN NANOPOLVO POROSO DOPADO
CON NITRÓGENO POLIMERIZADO, MÉTODO DE PREPARACIÓN PARA EL MISMO Y
APLICACIÓN DEL MISMO**

57 Resumen:

La presente invención se refiere al campo técnico de las baterías de iones de sodio. Se divulga un material de electrodo positivo depositado en nanopolvo poroso dopado con nitrógeno polimerizado, un método de preparación para el mismo y una aplicación del mismo. La fórmula general del material es $\text{Na}_t\text{Li}_f\text{Ni}_s\text{Z}_{1-s}\text{O}_2@n\text{NMC-Y}$, donde $0,8 \leq t < 1$, $0 \leq f < 0,3$, $0,5 \leq s < 1$, $0 < a < 0,1$, Z es al menos uno de Mn, Mo, Co, Mg y Al, e Y es al menos uno de Cu, Ga, Zn, Cr y Zr. De acuerdo con el material de electrodo positivo depositado en nanopolvo poroso dopado con nitrógeno polimerizado preparado por la presente invención, se obtiene una película densa multicapa depositando NMC-Y en la superficie de un material $\text{Na}_t\text{Li}_f\text{Ni}_s\text{Z}_{1-s}\text{O}_2$; y después de que se deposite el nanopolvo poroso dopado con nitrógeno polimérico, el nanopolvo poroso dopado con nitrógeno polimérico puede proporcionar un área superficial específica considerable, y también puede acortar una trayectoria de migración de iones en el material, mejorando así el rendimiento electroquímico.

ES 2 976 911 A2

DESCRIPCIÓN

Material de electrodo positivo depositado en nanopolvo poroso dopado con nitrógeno polimerizado, método de preparación para el mismo y aplicación del mismo

Campo de la invención

- 5 La presente divulgación pertenece al campo técnico de las baterías de iones de sodio, y se refiere específicamente a un material de electrodo positivo nano depositado poroso dopado con nitrógeno polimerizado y un método de preparación y aplicación del mismo.

Antecedentes de la invención

- 10 Los óxidos en capas de níquel, cuya densidad de energía aumenta con el aumento del alto contenido de níquel en el material de electrodo positivo, siempre han sido favorecidos por los fabricantes de baterías. Además, el cobalto es un metal raro, que representa solo el 0,0025 % de la corteza terrestre, mucho menor que el contenido de níquel en la corteza terrestre, y en la actualidad, el precio del cobalto es mucho más alto que el precio del níquel. Por lo tanto, el uso de óxidos en capas de alto níquel y bajo cobalto como materiales de electrodo positivo
15 para baterías es la principal dirección actual de investigación y desarrollo de los fabricantes.

- El desarrollo de óxidos en capas sin cobalto y alto contenido de níquel debe basarse en el comportamiento químico del cobalto y el níquel, y luego explorar el papel del cobalto y el níquel en la estructura y la estabilidad electroquímica, con el fin de proponer soluciones viables. Infortunadamente, la solución de estos materiales todavía enfrenta problemas y las
20 aplicaciones prácticas son limitadas, lo que sigue siendo un desafío. Por ejemplo, el material de electrodo positivo de óxido en capas sin cobalto y alto contenido de níquel induce una transición de fase de una estructura espinela en capas a una estructura espinela desordenada durante el proceso de carga y descarga. Sin embargo, tanto esta transición de fase como la desintercalación de los iones de sodio causarán tensión de micro-escala en el material de electrodo positivo, lo que dará lugar a micro-grietas en la superficie y el interior del material de electrodo positivo, lo que dificultará el transporte normal de iones de sodio, reduciendo así la retención de capacidad, lo cual es un problema serio para los materiales. Además, la nueva interfase de la reacción entre el material de electrodo positivo y el electrolito hace que los iones de flúor en el electrolito reaccionen con el níquel y sodio expuestos para formar sales
25 de flúor, algunas de las cuales existen en el electrolito, y algunas migran al electrodo negativo con los iones de sodio cargados, agravando el colapso de la estructura, acelerando la
- 30

inmersión del canal por electrolito y destruyendo la integridad mecánica, lo que conducirá a la descomposición del material del electrodo, conduciendo a un mayor deterioro del rendimiento del ciclo.

Con el fin de superar tales problemas intratables, el material de electrodo positivo se ha mejorado de la composición y la superficie para preparar un material de electrodo positivo de iones de sodio con alta capacidad y propiedades mecánicas estables para la descarga del ciclo largo.

Breve descripción de la invención

La presente divulgación tiene como objetivo resolver al menos uno de los problemas técnicos existentes en la técnica anterior mencionada. Para este fin, la presente divulgación propone un material de electrodo positivo nano depositado poroso dopado con nitrógeno polimerizado y un método de preparación y aplicación del mismo, y el material de electrodo positivo nano depositado poroso con dopado con nitrógeno polimerizado tiene un excelente rendimiento de ciclo.

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

Un material de electrodo positivo nano depositado poroso dopado con nitrógeno polimerizado, con una fórmula general de $\text{Na}_t\text{Li}_i\text{Ni}_s\text{Z}_{1-s}\text{O}_2@a\text{NMC-Y}$, donde, $0,8 \leq t < 1$, $0 \leq f < 0,3$, $0,5 \leq s < 1$, $0 < a < 0,1$, Z es al menos uno de Mn, Mo, Co, Mg, y Al, e Y es al menos uno de Cu, Ga, Zn, Cr y Zr; NMC-Y es nanopolvo poroso dopado con nitrógeno polimerizado.

Preferiblemente, el NMC es carbono mesoporoso dopado con nitrógeno.

Preferiblemente, para el $\text{Na}_t\text{Li}_i\text{Ni}_s\text{Z}_{1-s}\text{O}_2@a\text{NMC-Y}$, donde $0,8 \leq t < 1$, $0 \leq f < 0,2$, $0,7 \leq s < 1$, $0 < a < 0,1$, Z es al menos uno de Mn, Mo, Co, Mg y Al, e Y es al menos uno de Cu, Ga, Zn, Cr y Zr.

Además, preferiblemente, el $\text{Na}_t\text{Li}_i\text{Ni}_s\text{Z}_{1-s}\text{O}_2@a\text{NMC-Y}$ es uno de $\text{Na}_{0,8}\text{Li}_{0,2}\text{Ni}_{0,7}\text{Co}_{0,05}\text{Mg}_{0,05}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_2@0,05\text{NMC-Cu}$, $\text{Na}_{0,75}\text{Li}_{0,25}\text{Ni}_{0,60}\text{Co}_{0,025}\text{Mg}_{0,025}\text{Mn}_{0,35}\text{O}_2@0,025\text{NMC-Cu}$, $\text{Na}_{0,88}\text{Li}_{0,12}\text{Ni}_{0,68}\text{Co}_{0,065}\text{Al}_{0,05}\text{Mo}_{0,023}\text{Mn}_{0,182}\text{O}_2@0,0625\text{NMC-Cu}$, y $\text{Na}_{0,88}\text{Li}_{0,12}\text{Ni}_{0,765}\text{Co}_{0,065}\text{Al}_{0,05}\text{Mo}_{0,023}\text{Mn}_{0,097}\text{O}_2@0,0875\text{NMC-Zr}$.

Un método de preparación de un material de electrodo positivo nano depositado poroso dopado con nitrógeno polimerizado, y el método de preparación se utiliza para preparar el

material de electrodo positivo nano depositado poroso dopado con nitrógeno polimerizado mencionado anteriormente.

Específicamente, un método de preparación de un material de electrodo positivo nano depositado poroso dopado con nitrógeno polimerizado comprende los pasos de:

- 5 (1) mezclar sal de níquel y sal Z, agregar carbonato para la reacción de precipitación y realizar la separación sólido-líquido; agregar fuente de sodio y fuente de litio a la fase sólida, mezclar y sinterizar para obtener un material de electrodo positivo de iones de sodio $\text{Na}_t\text{Li}_r\text{Ni}_s\text{Z}_{1-s}\text{O}_2$;
- (2) mezclar politiofeno 3-hexil sustituido, un disolvente, y una sal de metal de transición, revolver, hacer reaccionar, y carbonizar para obtener el nanopolvo poroso dopado con
10 nitrógeno polimerizado NMC-Y;
- (3) introducir gas protector y gas reductor en el material de electrodo positivo de iones de sodio para la purga, y luego depositar con la nanopartícula porosa dopada con nitrógeno polimerizado soportada con HE para obtener el material de electrodo positivo nano depositado poroso dopado con nitrógeno polimerizado; la sal Z es al menos una de cloruro, nitrato y
15 sulfato de Mn, Mo, Co, Mg y Al.

Preferiblemente, en el paso (1), la sal de níquel es al menos uno de sulfato de níquel, nitrato de níquel y cloruro de níquel.

Preferiblemente, en el paso (1), la fuente de sodio es al menos uno de hidróxido de sodio, acetato de sodio, oxalato de sodio, fosfato de sodio o citrato de sodio.

- 20 Preferiblemente, en el paso (1), la fuente de litio es al menos uno de hidróxido de litio, acetato de litio, oxalato de litio, nitrato de litio, carbonato de litio o cloruro de litio.

Preferiblemente, en el paso (1), el carbonato es al menos uno de carbonato de sodio, bicarbonato de sodio, carbonato de potasio, carbonato de magnesio, carbonato de calcio o carbonato de litio.

- 25 Preferiblemente, en el paso (1), una temperatura de la reacción es de 35-95 °C.

Preferiblemente, en el paso (1), una temperatura de la sinterización es de 400-1100 °C, y una duración de la sinterización es de 3-12 h.

Preferiblemente, en el paso (2), el disolvente es al menos uno de polietilenglicol, etilenglicol, etanol, metanol, ácido acético, ácido fórmico o trietanolamina.

Preferiblemente, en el paso (2), la sal de metal de transición es al menos una de cloruro, nitrato, sulfato, bromuro y yoduro de Cu, Ga, Zn, Cr y Zr.

Preferiblemente, en el paso (2), una relación sólido-líquido del politiofeno 3-hexil-sustituido, la sal de metal de transición y el disolvente es (1-3) g: (0,01-0,5) g: (10-50) ml.

- 5 Preferiblemente, el paso (2) comprende además permitir que el material reaccionado se coloque y se seque antes de carbonizar.

Además, preferiblemente, una temperatura de secado es de 80-200 °C.

Preferiblemente, en el paso (2), una temperatura de la carbonización es de 200-900 °C.

- 10 Preferiblemente, en el paso (3), D_{50} del material de electrodo positivo nano depositado poroso dopado con nitrógeno polimerizado es 5-20 μm , y D_{max} es 10-50 μm .

Preferiblemente, en el paso (3), una relación de masa del material de electrodo positivo de iones de sodio $\text{Na}_t\text{Li}_i\text{Ni}_s\text{Z}_{1-s}\text{O}_2$ al nanopolvo poroso dopado con nitrógeno polimerizado es (70-150): (1-10).

- 15 La presente divulgación también proporciona una batería, que comprende el material de electrodo positivo nano depositado poroso dopado con nitrógeno polimerizado.

Con respecto a la técnica anterior, los efectos beneficiosos de la presente divulgación son los siguientes:

1. El material de electrodo positivo nano depositado poroso dopado con nitrógeno polimerizado preparado por la presente divulgación obtiene una película densa multicapa
20 mediante el depósito de NMC-Y en la superficie del material $\text{Na}_t\text{Li}_i\text{Ni}_s\text{Z}_{1-s}\text{O}_2$. Después de la deposición de nanopartículas porosas dopadas con nitrógeno polimerizado, las nanopartículas porosas dopadas con nitrógeno polimerizado pueden contribuir con un área superficial específica considerable, por un lado, y por otro lado, pueden acortar la trayectoria de migración de iones dentro del material, mejorando el rendimiento electroquímico. Después
25 de 200 ciclos de carga y descarga, un material con deposición en la superficie de $\text{Na}_t\text{Li}_i\text{Ni}_s\text{Z}_{1-s}\text{O}_2$ tiene una mayor eficiencia coulombica, cerca del 100 %, demostrando así que este material con deposición de NMC-Y puede suprimir eficazmente las microgrietas en la superficie o dentro del material de electrodo positivo de iones de sodio, y también mejorar correspondientemente el rendimiento del reciclaje del material de electrodo positivo de iones
30 de sodio.

2. El NMC-Y en el material de electrodo positivo nano depositado poroso dopado con nitrógeno polimerizado de la presente divulgación no solo tiene alta conductividad eléctrica y alta estabilidad química, sino que también tiene fabricación de bajo costo y síntesis simple para nanopartículas porosas dopadas con nitrógeno polimerizado, por lo que tiene un impacto positivo en la mejora del material de electrodo positivo de iones de sodio, lo cual es beneficioso para la aplicación comercial del material de electrodo positivo de iones de sodio.

Breve descripción de los dibujos

LA FIGURA 1 es la imagen SEM del material de electrodo positivo preparado en el Ejemplo 2 de la presente divulgación;

10 LA FIGURA 2 es la imagen SEM del material de electrodo positivo preparado por el Ejemplo Comparativo 1 de la presente divulgación;

LA FIGURA 3 es la imagen SEM de NMC-Cu preparada en el ejemplo 2 de la presente divulgación;

15 LA FIGURA 4 es un gráfico que muestra la capacidad de velocidad de los materiales de electrodos positivos preparados en el Ejemplo 2, Ejemplo 4, y el Ejemplo Comparativo 1 de la presente divulgación.

Descripción detallada de la invención

20 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 que se pueda comprender plenamente la finalidad, las características y los efectos de la presente divulgación. Al parecer, los ejemplos descritos son solo una parte de los ejemplos de la presente divulgación, en lugar de todos los ejemplos. Sobre la base de los ejemplos de la presente divulgación, otros ejemplos obtenidos por personas expertas en la técnica sin esfuerzos creativos están todos dentro del ámbito de protección de la presente divulgación.

25 Ejemplo 1

El material de electrodo positivo nano depositado poroso dopado con nitrógeno polimerizado de este ejemplo tiene una fórmula de $\text{Na}_{0,8}\text{Li}_{0,2}\text{Ni}_{0,7}\text{Co}_{0,05}\text{Mg}_{0,05}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_2@0,05\text{NMC-Cu}$.

Para el método de preparación del material de electrodo positivo nano depositado poroso dopado con nitrógeno polimerizado de este ejemplo, los pasos específicos son los siguientes:

(1) 140 ml de nitrato de níquel de 0,5 mol/L, 20 ml de nitrato de manganeso de 1,0 mol/L, 10 ml de nitrato de cobalto de 0,5 mol/L y 20 ml de nitrato de magnesio de 0,25 mol/L fueron mezclados en un vaso de precipitado. El vaso de precipitado se colocó en un baño de aceite a 55 °C, y luego se añadió y revolvió carbonato de sodio. La separación se llevó a cabo para
 5 obtener un precipitado que contenía níquel. Se mezclaron 80 ml de hidróxido de sodio de 1,01 mol/L y 20 ml de hidróxido de litio de 1,0 mol/L para preparar una mezcla de sodio-litio. La mezcla sodio-litio y el precipitado que contiene níquel fueron mezclados, agitados, secados, enviados a un horno de tubo a 670 °C para calcinación durante 10 h, y molidos en molino de
 10 bolas para obtener un material de electrodo positivo de iones de sodio de alto níquel $\text{Na}_{0,8}\text{Li}_{0,2}\text{Ni}_{0,7}\text{Co}_{0,05}\text{Mg}_{0,05}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_2$.

(2) Una taza de PTFE se colocó en un baño de aceite a 65 °C. Se añadieron 0,5 g de politiofeno 3-hexil-sustituido a la copa de PTFE que contenía 15 mL de polietilenglicol, y luego se añadieron 3 ml de nitrato de cobre de 0,43 mol/L. La mezcla fue agitada, dejada en pie, enviada a un horno de tubo, introducida con nitrógeno, secada a 105 °C durante 2 h, y
 15 calentada a 620 °C para carbonización para obtener 0,7g de nanopolvo poroso dopado con nitrógeno polimerizado marrón oscuro NMC-Cu.

(3) se cargaron 6 g de $\text{Na}_{0,8}\text{Li}_{0,2}\text{Ni}_{0,7}\text{Co}_{0,05}\text{Mg}_{0,05}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_2$ en un reactor de lecho fijo con N_2 introducido para eliminar el aire, se calentó a 125 °C, y se purgó con $\text{N}_2\text{-H}_2$ a 50 mL/min. se añadieron 0,3 g de nanopolvo poroso dopado con nitrógeno polimerizado NMC-Cu cargado
 20 por He, se hizo reaccionar durante 60 min, se lavó, desmagnetizó con una barra magnética, y se secó en un horno a 95 °C para obtener depósito de nanopolvo poroso dopado con nitrógeno polimerizado ($\text{Na}_{0,8}\text{Li}_{0,2}\text{Ni}_{0,7}\text{Co}_{0,05}\text{Mg}_{0,05}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_2@0,05\text{NMC-Cu}$).

Ejemplo 2

El material de electrodo positivo nano depositado poroso dopado con nitrógeno polimerizado
 25 de este ejemplo tiene una fórmula de $\text{Na}_{0,75}\text{Li}_{0,25}\text{Ni}_{0,60}\text{Co}_{0,025}\text{Mg}_{0,025}\text{Mn}_{0,35}\text{O}_2@0,025\text{NMC-Cu}$.

Para el método de preparación del material de electrodo positivo nano depositado poroso dopado con nitrógeno polimerizado de este ejemplo, los pasos específicos son los siguientes:

(1) 120 ml de sulfato de níquel de 0,5 mol/L, 35 ml de sulfato de manganeso de 1,0 mol/L, 5 ml de sulfato de cobalto de 0,5 mol/L y 10 ml de sulfato de magnesio de 0,25 mol/L fueron
 30 mezclados en un vaso de precipitado. El vaso de precipitado se colocó en un baño de aceite a 55 °C, y luego se añadió y revolvió carbonato de sodio. La separación se llevó a cabo para obtener un precipitado que contenía níquel. Se mezclaron 75 ml de hidróxido de sodio de 1,01

mol/L y 25 ml de hidróxido de litio de 1,0 mol/L para preparar una mezcla de sodio-litio. La mezcla sodio-litio y el precipitado que contiene níquel fueron mezclados, agitados, secados, enviados a un horno de tubo a 670 °C para calcinación durante 10 h, y molido en molino de bolas para obtener un material de electrodo positivo de iones de sodio de alto níquel

5 $\text{Na}_{0,75}\text{Li}_{0,25}\text{Ni}_{0,60}\text{Co}_{0,025}\text{Mg}_{0,025}\text{Mn}_{0,35}\text{O}_2$.

(2) Una taza de PTFE se colocó en un baño de aceite a 65 °C. Se añadieron 0,8 g de politiofeno 3-hexil-sustituido a la copa de PTFE que contenía 25 mL de polietilenglicol, y luego se añadieron 5 ml de nitrato de cobre de 0,43 mol/L. La mezcla fue agitada, dejada en pie, enviada a un horno de tubo, introducida con nitrógeno, secada a 105 °C durante 2 h, y

10 calentada a 620 °C para carbonización para obtener 0,8g de nanopolvo poroso dopado con nitrógeno polimerizado marrón oscuro NMC-Cu.

(3) 10 g de $\text{Na}_{0,75}\text{Li}_{0,25}\text{Ni}_{0,60}\text{Co}_{0,025}\text{Mg}_{0,025}\text{Mn}_{0,35}\text{O}_2$ se cargaron en un reactor de lecho fijo con N_2 introducido para eliminar el aire, se calentaron a 125 °C, y se purgaron con $\text{N}_2\text{-H}_2$ a 60 mL/min. se añadió 0,25 g de nanopolvo poroso dopado con nitrógeno polimerizado NMC-Cu

15 cargado por He, se hizo reaccionar durante 60 min, se lavó, desmagnetizó con una barra magnética, y se secó en un horno a 95 °C para obtener deposición de nanopolvo poroso dopado con nitrógeno polimerizado ($\text{Na}_{0,75}\text{Li}_{0,25}\text{Ni}_{0,60}\text{Co}_{0,025}\text{Mg}_{0,025}\text{Mn}_{0,35}\text{O}_2@0,025\text{NMC-Cu}$).

Ejemplo 3

El material de electrodo positivo nano depositado poroso dopado con nitrógeno polimerizado

20 de este ejemplo tiene una fórmula de $\text{Na}_{0,88}\text{Li}_{0,12}\text{Ni}_{0,68}\text{Co}_{0,065}\text{Al}_{0,05}\text{Mo}_{0,023}\text{Mn}_{0,182}\text{O}_2@0,0625\text{NMC-Cu}$.

Para el método de preparación del material de electrodo positivo nano depositado poroso dopado con nitrógeno polimerizado de este ejemplo, los pasos específicos son los siguientes:

(1) 80 ml de sulfato de níquel de 0,85 mol/L, 14 ml de sulfato de manganeso de 1,3 mol/L, 10

25 ml de sulfato de cobalto de 0,65 mol/L, 10 ml de cloruro de aluminio de 0,5 mol/L y 3 ml de molibdato de amonio de 0,74 mol/L fueron mezclados en un vaso de precipitado. El vaso de precipitado se colocó en un baño de aceite a 60 °C, y luego se añadió y revolvió carbonato de sodio. La separación se llevó a cabo para obtener un precipitado que contenía níquel. Se mezclaron 195 ml de acetato sódico de 0,45 mol/L y 20 ml de hidróxido de litio de 0,61 mol/L

30 para preparar una mezcla sodio-litio. La mezcla sodio-litio y el precipitado que contiene níquel fueron mezclados, agitados, secados, enviados a un horno de tubo a 730 °C para calcinación durante 8 h, y molidos en molino de bolas para obtener un material de electrodo positivo de

iones de sodio de alto níquel $\text{Na}_{0,88}\text{Li}_{0,12}\text{Ni}_{0,68}\text{Co}_{0,065}\text{Al}_{0,05}\text{Mo}_{0,023}\text{Mn}_{0,182}\text{O}_2$.

(2) Una taza de PTFE se colocó en un baño de aceite a 70 °C. Se añadieron 0,5 g de politiofeno 3-hexil sustituido a la copa de PTFE que contenía 40 mL de polietilenglicol, y luego se añadieron 8 ml de sulfato de circonio de 0,66 mol/L. La mezcla fue agitada, dejada en pie, enviada a un horno de tubo, introducida con nitrógeno, secada a 105 °C durante 2 h, y calentada a 570 °C para carbonización para obtener 2,8 g de nanopolvo poroso dopado con nitrógeno polimerizado marrón oscuro NMC-Zr.

(3) 8 g de $\text{Na}_{0,88}\text{Li}_{0,12}\text{Ni}_{0,68}\text{Co}_{0,065}\text{Al}_{0,05}\text{Mo}_{0,023}\text{Mn}_{0,182}\text{O}_2$ se cargaron en un reactor de lecho fijo con N_2 introducido para eliminar el aire, se calentaron a 135 °C, y se purgaron con $\text{N}_2\text{-H}_2$ a 50 mL/min. 0,5 g de nanopolvo poroso dopado con nitrógeno polimerizado NMC-Zr cargado por He fueron añadidos, se hicieron reaccionar durante 60 min, se lavaron, desmagnetizaron con una barra magnética, y se secaron en un horno a 95 °C para obtener deposición de nanopolvo poroso dopado con nitrógeno polimerizado ($\text{Na}_{0,88}\text{Li}_{0,12}\text{Ni}_{0,68}\text{Co}_{0,065}\text{Al}_{0,05}\text{Mo}_{0,023}\text{Mn}_{0,182}\text{O}_{22}\text{@}0,0625\text{NMC-Zr}$).

Ejemplo 4

El material de electrodo positivo nano depositado poroso dopado con nitrógeno polimerizado de este ejemplo tiene una fórmula de $\text{Na}_{0,88}\text{Li}_{0,12}\text{Ni}_{0,765}\text{Co}_{0,065}\text{Al}_{0,05}\text{Mo}_{0,023}\text{Mn}_{0,097}\text{O}_2\text{@}0,0875\text{NMC-Zr}$.

Para el método de preparación del material de electrodo positivo nano depositado poroso dopado con nitrógeno polimerizado de este ejemplo, los pasos específicos son los siguientes:

(1) 90 ml de sulfato de níquel de 0,85 mol/L, 7,5 ml de sulfato de manganeso de 1,3 mol/L, 10 ml de sulfato de cobalto de 0,65 mol/L, 10 ml de cloruro de aluminio de 0,5 mol/L y 3 ml de molibdato de amonio de 0,74 mol/L fueron mezclados en un vaso de precipitado. El vaso de precipitado se colocó en un baño de aceite a 60 °C, y luego se añadió y revolvió carbonato de sodio. La separación se llevó a cabo para obtener un precipitado que contenía níquel. Se mezclaron 8,5 ml de hidróxido de sodio de 1,02 mol/L y 1,5 ml de hidróxido de litio de 1,0 mol/L para preparar una mezcla de sodio-litio. La mezcla sodio-litio y el precipitado que contiene níquel fueron mezclados, agitados, secados, enviados a un horno de tubo a 730 °C para calcinación durante 8 h, y molidos en molino de bolas durante 6 h para obtener un material de electrodo positivo de iones de sodio alto en níquel $\text{Na}_{0,8}\text{Li}_{0,2}\text{Ni}_{0,7}\text{Co}_{0,05}\text{Mg}_{0,05}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_2$.

(2) Una taza de PTFE se colocó en un baño de aceite a 70 °C. Se añadió 1,0 g de politiofeno

3-hexil sustituido a la copa de PTFE que contenía 40 mL de polietilenglicol, y luego se añadieron 10 ml de sulfato de circonio 0,66M. La mezcla fue agitada, dejada en pie, enviada a un horno de tubo, introducida con nitrógeno, secada a 105 °C durante 2 h, y calentada a 570 ° C para carbonización para obtener 3,9 g de nanopolvo poroso dopado con nitrógeno polimerizado marrón oscuro NMC-Zr.

(3) 8 g de $\text{Na}_{0,8}\text{Li}_{0,2}\text{Ni}_{0,7}\text{Co}_{0,05}\text{Mg}_{0,05}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_2$ se cargaron en un reactor de lecho fijo con N_2 introducido para eliminar el aire, se calentaron a 155 °C, y se purgaron con $\text{N}_2\text{-H}_2$ a 60 mL/min. se añadieron 0,7 g de nanopolvo poroso dopado con nitrógeno polimerizado NMC-Zr cargado por HE, se hicieron reaccionar durante 60 min, se lavaron, desmagnetizaron con una barra magnética, y se secaron en un horno a 95 °C para obtener deposición de nanopolvo poroso dopado con nitrógeno polimerizado ($\text{Na}_{0,88}\text{Li}_{0,12}\text{Ni}_{0,765}\text{Co}_{0,065}\text{Al}_{0,05}\text{Mo}_{0,023}\text{Mn}_{0,097}\text{O}_2@0,0875\text{NMC-Zr}$).

Ejemplo comparativo 1

El material de electrodo positivo de iones de sodio de este ejemplo comparativo tiene una fórmula de $\text{Na}_{0,8}\text{Li}_{0,2}\text{Ni}_{0,7}\text{Co}_{0,05}\text{Mg}_{0,05}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_2$.

Para el método de preparación del material de electrodo positivo nano depositado poroso dopado con nitrógeno polimerizado de este ejemplo comparativo, los pasos específicos son los siguientes:

(1) 140 ml de nitrato de níquel de 0,5 mol/L, 20 ml de nitrato de manganeso de 1,0 mol/L, 10 ml de nitrato de cobalto de 0,5 mol/L y 20 ml de nitrato de magnesio de 0,25 mol/L fueron mezclados en un vaso de precipitado. El vaso de precipitado se colocó en un baño de aceite a 55 °C, y luego se añadió y revolvió carbonato de sodio. La separación se llevó a cabo para obtener un precipitado que contenía níquel. Se mezclaron 80 ml de hidróxido de sodio de 1,01 mol/L y 20 ml de hidróxido de litio de 1,0 mol/L para preparar una mezcla de sodio-litio. La mezcla sodio-litio y el precipitado que contiene níquel fueron mezclados, agitados, secados, enviados a un horno de tubo a 670 °C para calcinación durante 10 h, y molidos en molino de bolas para obtener un material de electrodo positivo de iones de sodio de alto níquel $\text{Na}_{0,8}\text{Li}_{0,2}\text{Ni}_{0,7}\text{Co}_{0,05}\text{Mg}_{0,05}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_2$.

Ejemplo comparativo 2

El material de electrodo positivo de iones de sodio de este ejemplo comparativo tiene una fórmula de $\text{Na}_{0,88}\text{Li}_{0,12}\text{Ni}_{0,68}\text{Co}_{0,065}\text{Al}_{0,05}\text{Mo}_{0,023}\text{Mn}_{0,182}\text{O}_2$.

Para el método de preparación del material de electrodo positivo nano depositado poroso dopado con nitrógeno polimerizado de este ejemplo comparativo, los pasos específicos son los siguientes:

- (1) 80 ml de sulfato de níquel de 0,85 mol/L, 14 ml de sulfato de manganeso de 1,3 mol/L, 10 ml de sulfato de cobalto de 0,65 mol/L, 10 ml de cloruro de aluminio de 0,5 mol/L y 3 ml de molibdato de amonio de 0,74 mol/L fueron mezclados en un vaso de precipitado. El vaso de precipitado se colocó en un baño de aceite a 60 °C, y luego se añadió y revolvió carbonato de sodio. La separación se llevó a cabo para obtener un precipitado que contenía níquel. Se mezclaron 195 ml de acetato sódico de 0,45 mol/L y 20 ml de hidróxido de litio de 0,61 mol/L para preparar una mezcla sodio-litio. La mezcla sodio-litio y el precipitado que contiene níquel fueron mezclados, agitados, secados, enviados a un horno de tubo a 730 °C para calcinación durante 8 h, y molidos en molino de bolas para obtener un material de electrodo positivo de iones de sodio de alto níquel $\text{Na}_{0,88}\text{Li}_{0,12}\text{Ni}_{0,68}\text{Co}_{0,065}\text{Al}_{0,05}\text{Mo}_{0,023}\text{Mn}_{0,182}\text{O}_2$.

Análisis de Ejemplos 1-4 y Ejemplos comparativos 1-2:

- El área de superficie específica (BET) del material de electrodo positivo en los Ejemplos 1-4 y los Ejemplos comparativos 1-2 fue determinada por un analizador de tamaño de poro de área de superficie específica, y el D_{10} , D_{50} , D_{90} , y D_{max} del material de electrodo positivo se midieron mediante un analizador de tamaño de partícula. Los resultados de la prueba se muestran en la Tabla 1.
- Composición de la batería: La batería comprendía principalmente láminas de electrodo positivo y negativo, separador Celgard, electrolito (soluto: 1,2 mol/L NAPF_6 , disolvente: una mezcla de 5 ml CE y 5 ml EMC), juntas, metralla y cortezas de electrodos positivos y negativos. La lámina de electrodo positivo se hizo de la siguiente manera: el material de electrodo positivo preparado en los Ejemplos 1-4 y los Ejemplos comparativos 1-2, acetileno negro y PVDF se prepararon en una suspensión en una relación de masa de 80:10:10, y luego se recubrieron sobre papel de aluminio para hacer una lámina de electrodo positivo, que se secó en un horno a 80 °C, y luego se enrolló. Las escamas de sodio se utilizaron como láminas de electrodo negativo. El montaje de la batería se realizó en una guantera de vacío bajo una atmósfera de argón. El rendimiento del ciclo fue probado con una estación de trabajo electroquímica. La temperatura de prueba fue temperatura ambiente. Antes de la prueba, la batería se activó con 30 mAh/g de carga y descarga. La prueba se realizó a tasas de 0,1C, 0,2C, 0,5C, 1C, 2C, y 5C con un rango de descarga de 2,5-4,2 V. Los resultados se muestran en la FIGURA 4 (1C fue de 150 mAh/g por defecto), y el número de ciclos fue de 40 veces.

Los resultados de las pruebas a la tasa de 1C se muestran en la Tabla 2, y el número de ciclos fue de 200 veces.

Se puede ver en las FIGURAS 1-3 que el material del electrodo positivo de iones de sodio $\text{Na}_{0,8}\text{Li}_{0,2}\text{Ni}_{0,7}\text{Co}_{0,05}\text{Mg}_{0,05}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_2$ preparado en la FIGURA 2 tenía una forma de partícula clara.

- 5 El material de electrodo positivo del iones de sodio después de la deposición de nanopolvo poroso dopado con nitrógeno polimerizado NMC-Cu en la FIGURA 1, $\text{Na}_{0,75}\text{Li}_{0,25}\text{Ni}_{0,60}\text{Co}_{0,025}\text{Mg}_{0,025}\text{Mn}_{0,35}\text{O}_2@0,025\text{NMC-Cu}$, fue más rugoso, cubierto por películas multicapa, y ninguna estructura granular visible. Se indica que, por un lado, la película multicapa puede proporcionar más área, y la superficie de contacto también aumentará.
- 10 Aunque la deposición de nanopolvo poroso dopado con nitrógeno polimerizado NMC-Cu tuvo una gran influencia en la morfología del material del electrodo positivo de iones de sodio, la cubierta de película multicapa puede suprimir las microgrietas en la superficie o dentro del material del electrodo positivo de iones de sodio, mejorando la estabilidad del material. La FIGURA 3 muestra el nanopolvo poroso dopado con nitrógeno polimerizado NMC-Cu con
- 15 estructura porosa polimerizada en la superficie, y las partículas estaban relativamente cerca.

Tabla 1 BET y distribución de tamaño de partícula de los Ejemplos 1-4 y Ejemplos Comparativos 1-2

Ítem	BET (m^2/g)	D ₁₀ (μm)	D ₅₀ (μm)	D ₉₀ (μm)	D _{máx} (μm)
Ejemplo 1	0,34	7,8	16,3	28,8	46,9
Ejemplo 2	0,38	7,4	16,9	26,3	46,6
Ejemplo 3	0,39	7,4	17,1	28,0	49,3
Ejemplo 4	0,37	7,6	17,3	27,6	48,4
Ejemplo comparativo 1	0,31	7,4	15,3	25,3	43,9
Ejemplo comparativo 2	0,33	7,2	14,6	25,2	44,6

- 20 En la Tabla 1, el BET de los Ejemplos 1-4 estaba entre 0,34-0,39 m^2/g , mientras que el BET del Ejemplo Comparativo 1-2 estaba entre 0,31-0,34 m^2/g . Después de la deposición de nanopolvo poroso dopado con nitrógeno polimerizado, los valores de BET de los ejemplos 1-4 aumentaron, los valores de D₁₀, D₅₀, D₉₀ y D_{max} de los ejemplos 1-4 aumentaron, y el tamaño de partícula de los ejemplos 1-4 aumentó en cierta medida.

Tabla 2 Desempeño de descarga de los Ejemplos 1-4 y Ejemplos comparativos 1-2

Ítem	Capacidad específica de descarga (mAh/g)			Relación de eficiencia de descarga/carga (%)		
	1°	100°	200°	1°	100°	200°
Ejemplo 1	139,3	128,7	113,5	88,4	93,4	99,9
Ejemplo 2	138,1	129,8	115,7	87,8	94,5	99,9
Ejemplo 3	143,7	133,5	117,3	91,0	93,7	99,9
Ejemplo 4	141,3	132,6	115,8	91,3	94,3	99,9
Ejemplo comparativo 1	132,4	116,3	107,0	86,2	91,8	99,3
Ejemplo comparativo 2	134,9	117,2	102,6	87,5	92,5	99,2

La Tabla 2 y la FIGURA 4 muestran la capacidad de tasa de los materiales de electrodo positivo preparados en el Ejemplo 2, Ejemplo 4, y Ejemplo comparativo 1. En la Tabla 2, las capacidades específicas de los vertidos 1°, 100° y 200° de los Ejemplos 1-4 fueron superiores a las de los Ejemplos Comparativos 1-2, y las relaciones de eficiencia de descarga/carga de los ejemplos 1°, 100° y 200° también fueron superiores. También en la FIGURA 4, a 0,1C y 0,2C, la capacidad de tasa del Ejemplo 2, Ejemplo 4 y Ejemplo Comparativo 1 no se distinguió claramente, pero a una tasa de 0,5C, 1C, 2C, y 5C, la capacidad de tasa del Ejemplo 2 y Ejemplo 4 fue significativamente superior a la del Ejemplo Comparativo 1. Esto indica que después de la deposición de nanopolvo poroso dopado con nitrógeno polimerizado, se reduce la resistencia de transferencia de carga del material de electrodo positivo de iones de sodio, se mejora la estabilidad de descarga del material y se mejora la capacidad de tasa del material.

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

REIVINDICACIONES

1. Un material de electrodo positivo de iones de sodio nano depositado poroso dopado con nitrógeno polimerizado con una fórmula general de $\text{Na}_t\text{Li}_i\text{Ni}_s\text{Z}_{1-s}\text{O}_2@\text{aNMC-Y}$, donde, $0,8 \leq t < 1$, $0 \leq f < 0,3$, $0,5 \leq s < 1$, $0 < a < 0,1$, Z es al menos uno de Mn, Mo, Co, Mg y Al, e Y es al menos uno de Cu, Ga, Zn, Cr y Zr; NMC-Y es nanopolvo poroso dopado con nitrógeno polimerizado.
2. El material del electrodo positivo de iones de sodio nano depositado poroso dopado con nitrógeno polimerizado de acuerdo con la reivindicación 1, donde para el $\text{Na}_t\text{Li}_i\text{Ni}_s\text{Z}_{1-s}\text{O}_2@\text{NMC-Y}$, $0,8 \leq t < 1$, $0 \leq f < 0,2$, $0,7 \leq s < 1$, $0 < a < 0,1$, Z es al menos uno de Mn, Mo, Co, Mg y Al, e Y es al menos uno de Cu, Ga, Zn, Cr y Zr.
3. El material del electrodo positivo de iones de sodio nano depositado poroso dopado con nitrógeno polimerizado de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el material de electrodo positivo de iones de sodio nano depositado poroso dopado con nitrógeno polimerizado $\text{Na}_t\text{Li}_i\text{Ni}_s\text{Z}_{1-s}\text{O}_2@\text{aNMC-Y}$ es uno de $\text{Na}_{0,8}\text{Li}_{0,2}\text{Ni}_{0,7}\text{Co}_{0,05}\text{Mg}_{0,05}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_2@0,05\text{NMC-Cu}$, $\text{Na}_{0,75}\text{Li}_{0,25}\text{Ni}_{0,60}\text{Co}_{0,025}\text{Mg}_{0,025}\text{Mn}_{0,35}\text{O}_2@0,025\text{NMC-Cu}$, $\text{Na}_{0,88}\text{Li}_{0,12}\text{Ni}_{0,68}\text{Co}_{0,065}\text{Al}_{0,05}\text{Mo}_{0,023}\text{Mn}_{0,182}\text{O}_2@0,0625\text{NMC-Cu}$, y $\text{Na}_{0,88}\text{Li}_{0,12}\text{Ni}_{0,765}\text{Co}_{0,065}\text{Al}_{0,05}\text{Mo}_{0,023}\text{Mn}_{0,097}\text{O}_2@0,0875\text{NMC-Zr}$.
4. Un método de preparación de un material de electrodo positivo nano depositado poroso dopado con nitrógeno polimerizado, donde el método de preparación se utiliza para preparar el material de electrodo positivo nano depositado poroso dopado con nitrógeno polimerizado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-3.
5. El método de preparación de acuerdo con la reivindicación 4, que comprende los pasos de:
 - (1) mezclar sal de níquel y sal Z, agregar carbonato para la reacción de precipitación y realizar la separación sólido-líquido; agregar fuente de sodio y fuente de litio a la fase sólida, mezclar y sinterizar para obtener un material de electrodo positivo de iones de sodio $\text{Na}_t\text{Li}_i\text{Ni}_s\text{Z}_{1-s}\text{O}_2$;
 - (2) mezclar politiofeno 3-hexil-sustituido, un disolvente, y una sal de metal de transición, revolver, hacer reaccionar, y carbonizar para obtener el nanopolvo poroso dopado con nitrógeno polimerizado NMC-Y;
 - (3) introducir gas protector y gas reductor en el material de electrodo positivo de iones de sodio para la purga, y luego depositar con nanopolvo poroso dopado con nitrógeno polimerizado soportado por HE para obtener el material de electrodo positivo nano depositado

poroso dopado con nitrógeno polimerizado; la sal Z es al menos una de cloruro, nitrato y sulfato de Mn, Mo, Co, Mg y Al.

5 6. El método de preparación de acuerdo con la reivindicación 5, donde en el paso (1), la sal de níquel es al menos uno de sulfato de níquel, nitrato de níquel y cloruro de níquel; en el paso (1), el carbonato es al menos uno de carbonato de sodio, bicarbonato de sodio, carbonato de potasio, carbonato de magnesio, carbonato de calcio o carbonato de litio.

10 7. El método de preparación de acuerdo con la reivindicación 5, donde en el paso (1), la fuente de sodio es al menos uno de hidróxido de sodio, acetato de sodio, oxalato de sodio, fosfato de sodio o citrato de sodio; la fuente de litio es al menos uno de hidróxido de litio, acetato de litio, oxalato de litio, nitrato de litio, carbonato de litio o cloruro de litio.

8. El método de preparación de acuerdo con la reivindicación 5, donde en el paso (2), la sal de metal de transición es al menos uno de cloruro, nitrato, sulfato, bromuro y yoduro de Cu, Ga, Zn, Cr y Zr.

15 9. El método de preparación de acuerdo con la reivindicación 5, donde en el paso (2), una relación sólido-líquido del politiofeno 3-hexil sustituido, la sal de metal de transición y el disolvente es (1-3) g: (0,01-0,5) g: (10-50) ml; en el paso (3), una relación de masa del material de electrodo positivo de iones de sodio $\text{Na}_t\text{Li}_i\text{Ni}_s\text{Z}_{1-s}\text{O}_2$ y el nanopolvo poroso dopado con nitrógeno polimerizado es (70-150): (1-10).

20 10. Una batería, que comprende el material de electrodo positivo nano depositado poroso dopado con nitrógeno polimerizado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-3.

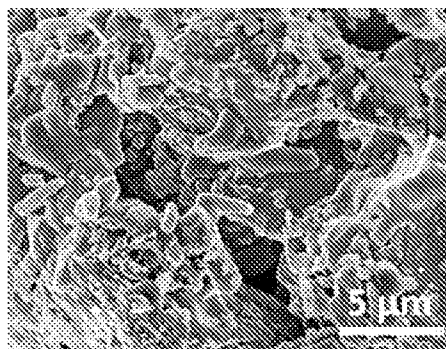


FIGURA 1

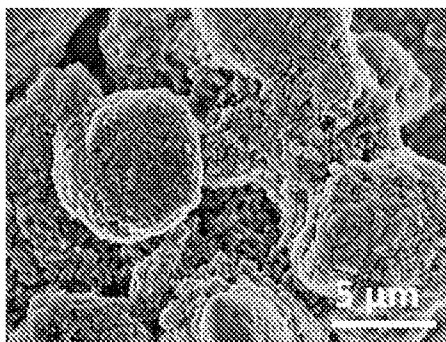


FIGURA 2

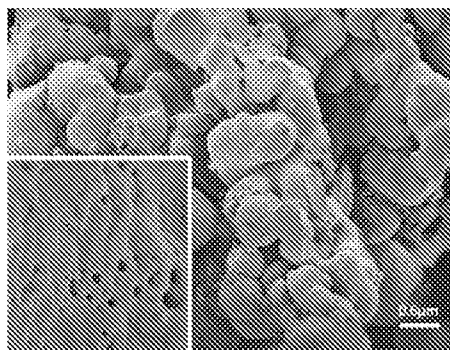


FIGURA 3

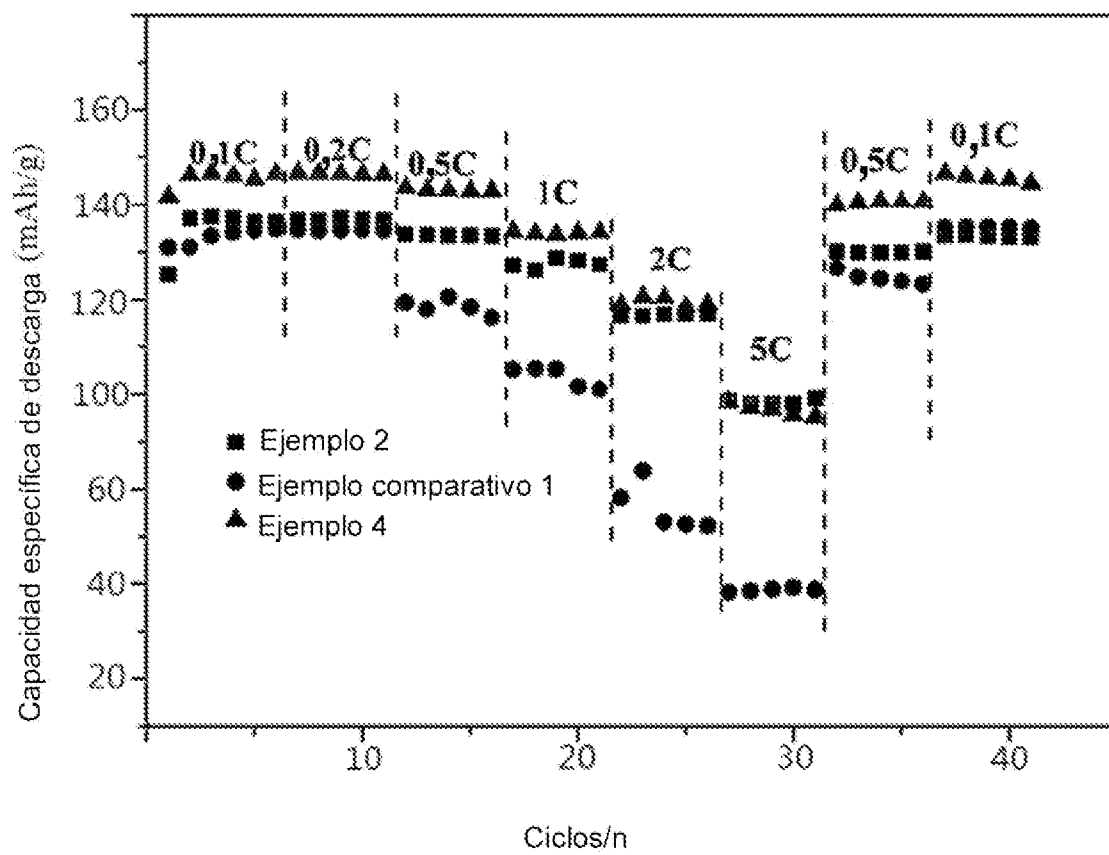


FIGURA 4