

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 981 012**

21 Número de solicitud: 202390175

51 Int. Cl.:

C01G 45/12 (2006.01)

H01M 4/505 (2010.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

H01M 10/054 (2010.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A2

22 Fecha de presentación:

25.08.2022

30 Prioridad:

24.11.2021 CN 2021114117932

43 Fecha de publicación de la solicitud:

04.10.2024

71 Solicitantes:

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

72 Inventor/es:

**YU, Haijun;
XIE, Yinghao;
LI, Aixia;
ZHANG, Xuemei y
LI, Changdong**

74 Agente/Representante:

GONZÁLEZ POVEDA, Sara

54 Título: **Método de preparación para material de electrodo negativo de manganato de zinc**

57 Resumen:

Un método de preparación para un material de electrodo negativo de manganato de zinc, método que comprende las siguientes etapas: (1) preparar una solución A que contiene iones manganeso y una solución B que contiene hidróxido de zinc; (2) dispersar un portador de adsorción en la solución B; (3) usar una solución alcalina como solución base y añadir la solución A, la solución B y una solución oxidante a la solución base mientras se agita; (4) someter el material reaccionado a separación sólido-líquido para obtener un sólido; y (5) lavar, secar y calcinar el sólido para obtener un material de electrodo negativo de manganato de zinc. El material de electrodo negativo de manganato de zinc preparado mediante el método de preparación tiene un buen rendimiento de ciclo.

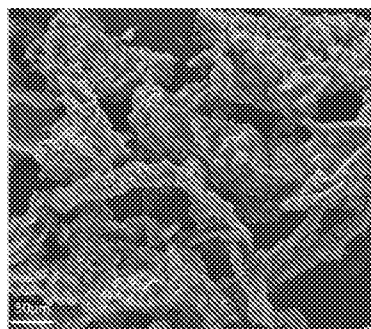


FIG. 1

ES 2 981 012 A2

DESCRIPCIÓN

MÉTODO DE PREPARACIÓN PARA MATERIAL DE ELECTRODO NEGATIVO DE
MANGANATO DE ZINC

5

CAMPO TÉCNICO

La presente invención pertenece al campo técnico de los materiales de electrodo de batería y en particular se refiere a un método para preparar un material de ánodo de manganato de zinc.

ANTECEDENTES

Las baterías de iones litio/sodio se han utilizado como una nueva energía alternativa debido a sus amplias ventajas de rendimiento de alta densidad de energía, alta tensión, larga vida, etc. Un material de ánodo aplicado en el mercado actualmente es principalmente carbono grafito. Sin embargo, El carbono grafito no puede satisfacer los requisitos continuamente en aumento de las baterías de iones litio/sodio de alta eficiencia debido a defectos del carbono grafito. Para lograr una mayor capacidad específica, ciclo de vida más largo y mayor seguridad de las baterías de iones litio, es necesario desarrollar materiales de electrodo con mejores rendimientos. Actualmente, la mayoría de los materiales de ánodo de las baterías de iones litio/sodio producidas industrialmente son materiales de carbono, pero los materiales de carbono sólo tienen una capacidad específica teórica de $372 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ como ánodo y son difíciles de satisfacer la búsqueda de mayor capacidad por parte de las personas. En un proceso de búsqueda de materiales con una alta capacidad específica, los óxidos de metales de transición se han convertido en un foco de investigación.

Los óxidos de metales de transición tienen una alta capacidad teórica entre muchos candidatos a ánodos de batería y han recibido amplia atención desde que se informó. Un material de electrodo de manganato de zinc (ZnMn_2O_4) se considera un nuevo material de ánodo de baterías de iones litio con un gran valor de investigación y perspectivas de aplicación debido a sus excelentes características de alta capacidad específica, abundantes recursos naturales, respetuoso con el medio ambiente, tensión de trabajo más baja y similares.

Sin embargo, el material de ánodo de manganato de zinc preparado mediante la tecnología

existente tiene un gran cambio de volumen y es fácil de pulverizar en procesos de carga y descarga, de modo que el efecto de contacto de una sustancia activa y un colector de corriente es deficiente, el rendimiento de ciclo del electrodo se deteriora rápidamente y el rendimiento de ciclo de una batería se ve afectado.

5

SUMARIO

La presente invención pretende solucionar al menos uno de los problemas técnicos existentes en la tecnología existente. Por este motivo, la presente invención proporciona un método para preparar un material de ánodo de manganato de zinc. El material de ánodo de manganato de zinc preparado mediante el método tiene un rendimiento de ciclo excelente.

10

El objetivo técnico de la presente invención se consigue mediante la siguiente solución técnica:

15

Un método para preparar un material de ánodo de manganato de zinc incluye las siguientes etapas: (1) preparar una solución A que contiene un ion manganeso y una solución B que contiene zinc alcalino; (2) dispersar un portador de adsorción en la solución B; (3) usar una solución alcalina como solución base y añadir la solución A, la solución B y una solución oxidante a la solución base mientras se agita; (4) realizar una separación sólido-líquido de los materiales después de la reacción para obtener un sólido; y (5) lavar, secar y calcinar el sólido para obtener un material de ánodo de manganato de zinc.

20

Preferentemente, en la etapa (2), el portador de adsorción puede ser fibra de algodón.

25

Preferentemente, una proporción de una masa del portador de adsorción con respecto a un volumen de la solución B (es decir, una proporción de sólido con respecto a líquido) puede ser de 25-100 g:1 l.

Preferentemente, en la etapa (3), un recipiente de reacción utilizado para la agitación puede estar provisto de un tubo de rebose y conectado con un tanque de recogida a través del tubo de rebose.

30

Preferentemente, en la etapa (3), después de añadir los materiales, el envejecimiento puede realizarse durante 1-2 h.

35

Preferentemente, en la etapa (1), la solución A puede contener además un ion plata.

Preferentemente, en la etapa (1), el ion manganeso en la solución A puede tener una concentración molar de 0,1-2,0 mol/l y una proporción de concentración molar del ion manganeso con respecto al ion plata en la solución A puede ser 100:0,8-4.

Preferentemente, en la etapa (1), un ion zinc en la solución B puede tener una concentración de 0,05-1,0 mol/l y un ion hidróxido puede tener una concentración de 0,33-6,1 mol/l.

Preferentemente, en la etapa (3), la solución base puede tener un pH de 10,5-11,8, el pH en un reactor puede ajustarse mediante la solución oxidante de manera que el pH en el reactor pueda mantenerse siempre en 10,5-11,8.

Preferentemente, en la etapa (3), durante el proceso de adición de material, los caudales de la solución A y la solución B pueden mantenerse con una proporción molar de un ion manganeso con respecto a un ion zinc de 1,5-2,5:1.

Preferentemente, la solución oxidante puede ser una solución de peróxido de hidrógeno.

Más preferentemente, el peróxido de hidrógeno en la solución de peróxido de hidrógeno puede tener una concentración del 10-30 %.

Preferentemente, en la etapa (5), el secado puede realizarse a vacío a 50 °C-90 °C durante 2-6 h.

Preferentemente, en la etapa (5), la calcinación puede realizarse de la siguiente manera: calentar el sólido secado hasta 250 °C-300 °C a una velocidad de calentamiento de 1 °C-3 °C/min, mantener la temperatura durante 1-2 h, luego calentar el sólido hasta 500 °C-600 °C a una velocidad de calentamiento de 2 °C-5 °C/min y mantener la temperatura durante 2-4 h.

La presente invención tiene los siguientes efectos positivos:

1. Un material de ánodo de manganato de zinc preparado mediante un método para preparar un material de ánodo de manganato de zinc de la presente invención tiene una capacidad inicial por gramo de 553 mAh.g⁻¹ o más, una capacidad por gramo de batería de 495 mAh.g⁻¹ o más después de 350 ciclos, y una tasa máxima de pérdida de capacidad de

batería de solo el 10,49 %, indicando que el material de ánodo de manganato de zinc preparado mediante el método tiene un rendimiento de ciclo excelente;

5 2. De acuerdo con un método para preparar un material de ánodo de manganato de zinc de la presente invención, un ion manganeso reacciona con una solución alcalina de zinc para generar un coprecipitado de hidróxido de zinc-manganeso, de modo que el zinc y el manganeso se mezclen a nivel atómico, se evite la primera precipitación del ion zinc y se garantice una estabilidad en la circulación del material;

10 3. De acuerdo con un método para preparar un material de ánodo de manganato de zinc de la presente invención, cuando una solución A contiene además un ion plata, el hidróxido de plata puede generarse en un proceso de coprecipitación y descomponerse en una sustancia simple de plata en un proceso de calcinación posterior para mejorar aún más la conductividad y el rendimiento de ciclo del material;

15 4. De acuerdo con un método para preparar un material de ánodo de manganato de zinc de la presente invención, se dispersa una fibra de algodón en una solución alcalina de zinc y, bajo la acción de un ion hidróxido, se promueve una modificación por hidrólisis de la fibra de algodón y se mejora la capacidad de adsorción del algodón;

20 5. De acuerdo con un método para preparar un material de ánodo de manganato de zinc de la presente invención, sobre un recipiente de reacción de coprecipitación está dispuesto un tubo de rebose, las partículas de precipitado de hidróxido de zinc y manganeso generadas no siempre pueden permanecer en un reactor en un proceso de reacción, de modo
25 que se evita el crecimiento de las partículas de precipitado y el material de ánodo de manganato de zinc final sea también una partícula de tamaño pequeño; cuando se utiliza como material de ánodo de baterías, el material del ánodo de manganato de zinc puede aumentar el área de contacto de un electrolito, reduce una ruta de desintercalación de iones, puede evitar los efectos adversos causados por la expansión del volumen y mejora el
30 rendimiento de ciclo; y

 6. De acuerdo con un método para preparar un material de ánodo de manganato de zinc de la presente invención, se utiliza una fibra de algodón como portador de adsorción, cuando se cocalcina con un precipitado, la fibra de algodón se carboniza, de modo que el
35 material de carbono se combina con manganato de zinc para soportar la partícula de manganato de zinc, se mejora aún más la estabilidad del ciclo del material y se mejora la

conductividad del material.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

5

FIG. 1 es una imagen de microscopía electrónica de barrido (SEM) de un material de ánodo de manganato de zinc preparado en la Realización 1; y

10

FIG. 2 es un diagrama esquemático de un recipiente de reacción en la etapa (3) de la Realización 1.

Números de referencia:

15

101. reactor; 102. tubo de rebose; 103. tanque de recogida; 104. paleta agitadora; 105. motor.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

20

La presente invención se describe con más detalle a continuación con referencia a realizaciones específicas.

Realización 1

25

Un método para preparar un material de ánodo de manganato de zinc incluía las siguientes etapas:

30

(1) se prepararon una solución A que contenía nitrato de manganeso y nitrato de plata y una solución B que contenía álcali de zinc; donde en la solución A, el nitrato de manganeso tenía una concentración de 0,1 mol/l y una proporción de concentración molar del nitrato de manganeso con respecto al nitrato de plata era 100:0,8; y la solución B era una solución mixta de tetrahidroxozincato de sodio e hidróxido de sodio, un ion zinc tenía una concentración de 0,05 mol/l y un ion hidróxido tenía una concentración de 0,33 mol/l;

35

(2) se dispersó una fibra de algodón en la solución B de acuerdo con una proporción sólido-líquido de 25 g:1 l;

(3) como se muestra en la figura 2, se añadió una solución de hidróxido de sodio a un

reactor 101 con un tubo de rebose 102 como solución base, donde el pH de la solución base era 11,5-11,8, se puso en marcha un motor 105 para hacer girar una paleta agitadora 104 para agitar, se añadieron la solución A, la solución B y una solución de peróxido de hidrógeno al reactor 101, donde los caudales de la solución A y la solución B siempre se mantuvieron con una proporción molar de un ion manganeso con respecto a un ion zinc de 2:1, el peróxido de hidrógeno tenía una concentración en masa del 10 % y el pH en el reactor se ajustó mediante la solución de peróxido de hidrógeno de modo que el pH en el reactor siempre se mantuvo en 11,5-11,8;

(4) el nivel de líquido del reactor 101 aumentó y la solución mezclada entró en un tanque de recogida 103 a través del tubo de rebose 102;

(5) después de añadir los materiales, el envejecimiento se realizó durante 1-2 h;

(6) los materiales en el tanque de recogida 103 y el reactor 101 se sometieron a una separación sólido-líquido para obtener un sólido;

(7) después de lavar el sólido con agua, el sólido se secó a vacío a 50 °C durante 6 h;

y

(8) el sólido secado se colocó en un horno tubular para calentarlo hasta 250 °C a una velocidad de calentamiento de 1 °C/min, la temperatura se mantuvo durante 2 h, luego el sólido calentado se calentó hasta 600 °C a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min, la temperatura se mantuvo durante 2 h, y así se obtuvo un material de ánodo de manganato de zinc.

Realización 2

Un método para preparar un material de ánodo de manganato de zinc incluía las siguientes etapas:

(1) se prepararon una solución A que contenía nitrato de manganeso y nitrato de plata y una solución B que contenía álcali de zinc; donde en la solución A, el nitrato de manganeso tenía una concentración de 1,0 mol/l y una proporción de concentración molar del nitrato de manganeso con respecto al nitrato de plata era 100:2; y la solución B era una solución mixta de tetrahidroxozincato de sodio e hidróxido de sodio, un ion zinc tenía una concentración de 0,5 mol/l y un ion hidróxido tenía una concentración de 3,25 mol/l;

(2) se dispersó una fibra de algodón en la solución B de acuerdo con una proporción sólido-líquido de 50g:1 l;

5 (3) se añadió una solución de hidróxido de sodio a un reactor con un tubo de rebose como solución base, donde el pH de la solución base era 11,0-11,4, se puso en marcha un motor para hacer girar una paleta agitadora para agitar, se añadieron la solución A, la solución B y una solución de peróxido de hidrógeno al reactor, donde los caudales de la solución A y la solución B siempre se mantuvieron con una proporción molar de un ion manganeso con respecto a un ion zinc de 2:1, el peróxido de hidrógeno tenía una concentración en masa del 10 15 % y el pH en el reactor se ajustó mediante la solución de peróxido de hidrógeno de modo que el pH en el reactor siempre se mantuvo en 11,0-11,4;

(4) el nivel de líquido del reactor aumentó y la solución mezclada entró en un tanque de recogida a través del tubo de rebose;

15 (5) después de añadir los materiales, el envejecimiento se realizó durante 1-2 h;

(6) los materiales en el tanque de recogida y el reactor se sometieron a una separación sólido-líquido para obtener un sólido;

20 (7) después de lavar el sólido con agua, el sólido se secó a vacío a 70 °C durante 4 h; y

(8) el sólido secado se colocó en un horno tubular para calentarlo hasta 280 °C a una velocidad de calentamiento de 2 °C/min, la temperatura se mantuvo durante 1,5 h, luego el 25 sólido calentado se calentó hasta 550 °C a una velocidad de calentamiento de 3 °C/min, la temperatura se mantuvo durante 3 h, y así se obtuvo un material de ánodo de manganato de zinc.

Realización 3

30 Un método para preparar un material de ánodo de manganato de zinc incluía las siguientes etapas:

(1) se prepararon una solución A que contenía nitrato de manganeso y nitrato de plata 35 y una solución B que contenía álcali de zinc; donde en la solución A, el nitrato de manganeso tenía una concentración de 2,0 mol/l y una proporción de concentración molar del nitrato de

manganeso con respecto al nitrato de plata era 100:4; y la solución B era una solución mixta de tetrahidroxozincato de sodio e hidróxido de sodio, un ion zinc tenía una concentración de 1,0 mol/l y un ion hidróxido tenía una concentración de 6,1 mol/l;

5 (2) se dispersó una fibra de algodón en la solución B de acuerdo con una proporción sólido-líquido de 100g:1 l;

(3) se añadió una solución de hidróxido de sodio a un reactor con un tubo de rebose como solución base, donde el pH de la solución base era 10,5-10,9, se puso en marcha un motor para hacer girar una paleta agitadora para agitar, se añadieron la solución A, la solución
10 B y una solución de peróxido de hidrógeno al reactor, donde los caudales de la solución A y la solución B siempre se mantuvieron con una proporción molar de un ion manganeso con respecto a un ion zinc de 2:1, el peróxido de hidrógeno tenía una concentración en masa del 30 % y el pH en el reactor se ajustó mediante la solución de peróxido de hidrógeno de modo que el pH en el reactor siempre se mantuvo en 10,5-10,9;

15 (4) el nivel de líquido del reactor aumentó y la solución mezclada entró en un tanque de recogida a través del tubo de rebose;

(5) después de añadir los materiales, el envejecimiento se realizó durante 1-2 h;
20

(6) los materiales en el tanque de recogida y el reactor se sometieron a una separación sólido-líquido para obtener un sólido;

(7) después de lavar el sólido con agua, el sólido se secó a vacío a 90 °C durante 2 h;
25 y

(8) el sólido secado se colocó en un horno tubular para calentarlo hasta 300 °C a una velocidad de calentamiento de 3 °C/min, la temperatura se mantuvo durante 1 h, luego el sólido calentado se calentó hasta 600 °C a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min, la temperatura se mantuvo durante 2 h, y así se obtuvo un material de ánodo de manganato de
30 zinc.

Realización 4

Un método para preparar un material de ánodo de manganato de zinc incluía las siguientes
35 etapas:

(1) se prepararon una solución A que contenía nitrato de manganeso y una solución B que contenía álcali de zinc; donde en la solución A, el nitrato de manganeso tenía una concentración de 2,0 mol/l; y la solución B era una solución mixta de tetrahidroxozincato de sodio e hidróxido de sodio, un ion zinc tenía una concentración de 1,0 mol/l y un ion hidróxido tenía una concentración de 6,1 mol/l;

(2) se dispersó una fibra de algodón en la solución B de acuerdo con una proporción sólido-líquido de 100g:1 l;

(3) se añadió una solución de hidróxido de sodio a un reactor con un tubo de rebose como solución base, donde el pH de la solución base era 10,5-10,9, se puso en marcha un motor para hacer girar una paleta agitadora para agitar, se añadieron la solución A, la solución B y una solución de peróxido de hidrógeno al reactor, donde los caudales de la solución A y la solución B siempre se mantuvieron con una proporción molar de un ion manganeso con respecto a un ion zinc de 2:1, el peróxido de hidrógeno tenía una concentración en masa del 30 % y el pH en el reactor se ajustó mediante la solución de peróxido de hidrógeno de modo que el pH en el reactor siempre se mantuvo en 10,5-10,9;

(4) el nivel de líquido del reactor aumentó y la solución mezclada entró en un tanque de recogida a través del tubo de rebose;

(5) después de añadir los materiales, el envejecimiento se realizó durante 1-2 h;

(6) los materiales en el tanque de recogida y el reactor se sometieron a una separación sólido-líquido para obtener un sólido;

(7) después de lavar el sólido con agua, el sólido se secó a vacío a 90 °C durante 2 h; y

(8) el sólido secado se colocó en un horno tubular para calentarlo hasta 300 °C a una velocidad de calentamiento de 3 °C/min, la temperatura se mantuvo durante 1 h, luego el sólido calentado se calentó hasta 600 °C a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min, la temperatura se mantuvo durante 2 h, y así se obtuvo un material de ánodo de manganato de zinc.

Realización 5

Un método para preparar un material de ánodo de manganato de zinc incluía las siguientes etapas:

5

(1) se prepararon una solución A que contenía nitrato de manganeso y nitrato de plata y una solución B que contenía álcali de zinc; donde en la solución A, el nitrato de manganeso tenía una concentración de 2,0 mol/l y una proporción de concentración molar del nitrato de manganeso con respecto al nitrato de plata era 100:4; y la solución B era una solución mixta de tetrahidroxozincato de sodio e hidróxido de sodio, un ion zinc tenía una concentración de 1,0 mol/l y un ion hidróxido tenía una concentración de 6,1 mol/l;

10

(2) se dispersó una fibra de algodón en la solución B de acuerdo con una proporción sólido-líquido de 100g:1 l;

15

(3) se añadió una solución de hidróxido de sodio a un reactor con una única cámara contenedora como solución base, donde el pH de la solución base era 10,5-10,9, se puso en marcha un motor para hacer girar una paleta agitadora para agitar, se añadieron la solución A, la solución B y una solución de peróxido de hidrógeno al reactor, donde los caudales de la solución A y la solución B siempre se mantuvieron con una proporción molar de un ion manganeso con respecto a un ion zinc de 2:1, el peróxido de hidrógeno tenía una concentración en masa del 30 % y el pH en el reactor se ajustó mediante la solución de peróxido de hidrógeno de modo que el pH en el reactor siempre se mantuvo en 10,5-10,9;

20

(4) después de añadir los materiales, el envejecimiento se realizó durante 1-2 h;

25

(5) los materiales en el reactor se sometieron a una separación sólido-líquido para obtener un sólido;

(6) después de lavar el sólido con agua, el sólido se secó a vacío a 90 °C durante 2 h;

30

y

(7) el sólido secado se colocó en un horno tubular para calentarlo hasta 300 °C a una velocidad de calentamiento de 3 °C/min, la temperatura se mantuvo durante 1 h, luego el sólido calentado se calentó hasta 600 °C a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min, la temperatura se mantuvo durante 2 h, y así se obtuvo un material de ánodo de manganato de zinc.

35

Ejemplo comparativo 1

Un método para preparar un material de ánodo de manganato de zinc incluía las siguientes etapas:

(1) se prepararon una solución A que contenía nitrato de manganeso y nitrato de plata y una solución B que contenía álcali de zinc; donde en la solución A, el nitrato de manganeso tenía una concentración de 2,0 mol/l y una proporción de concentración molar del nitrato de manganeso con respecto al nitrato de plata era 100:4; y la solución B era una solución mixta de tetrahidroxozincato de sodio e hidróxido de sodio, un ion zinc tenía una concentración de 1,0 mol/l y un ion hidróxido tenía una concentración de 6,1 mol/l;

(2) se añadió una solución de hidróxido de sodio a un reactor con un tubo de rebose como solución base, donde el pH de la solución base era 10,5-10,9, se puso en marcha un motor para hacer girar una paleta agitadora para agitar, se añadieron la solución A, la solución B y una solución de peróxido de hidrógeno al reactor, donde los caudales de la solución A y la solución B siempre se mantuvieron con una proporción molar de un ion manganeso con respecto a un ion zinc de 2:1, el peróxido de hidrógeno tenía una concentración en masa del 30 % y el pH en el reactor se ajustó mediante la solución de peróxido de hidrógeno de modo que el pH en el reactor siempre se mantuvo en 10,5-10,9;

(3) el nivel de líquido del reactor aumentó y la solución mezclada entró en un tanque de recogida a través del tubo de rebose;

(4) después de añadir los materiales, el envejecimiento se realizó durante 1-2 h;

(5) los materiales en el tanque de recogida y el reactor se sometieron a una separación sólido-líquido para obtener un sólido;

(6) después de lavar el sólido con agua, el sólido se secó a vacío a 90 °C durante 2 h; y

(7) el sólido secado se colocó en un horno tubular para calentarlo hasta 300 °C a una velocidad de calentamiento de 3 °C/min, la temperatura se mantuvo durante 1 h, luego el sólido calentado se calentó hasta 600 °C a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min, la temperatura se mantuvo durante 2 h, y así se obtuvo un material de ánodo de manganato de zinc.

Experimento:

La morfología del material de ánodo de manganato de zinc preparado en la Realización 1 se observó a través de un microscopio electrónico de barrido y el resultado se mostró en la figura 1.

Los materiales de ánodo de manganato de zinc preparados en las Realizaciones 1-5 y el Ejemplo comparativo 1 se tomaron y ensamblaron respectivamente en medias baterías de iones litio. Se sometió a prueba el rendimiento de ciclo con una alta densidad de corriente de 1.000 mA/g y un intervalo de tensión de trabajo de 0,01-3,0 V. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1 Rendimiento de ciclo de batería

Artículo	Capacidad por gramo inicial (mAh.g-1)	Capacidad por gramo después de 350 ciclos (mAh g-1)	Tasa de pérdida de capacidad por gramo de batería (%)
Realización 1	593	537	9,44
Realización 2	605	549	9,26
Realización 3	621	566	8,86
Realización 4	562	506	9,96
Realización 5	553	495	10,49
Ejemplo comparativo 1	389	290	25,45

Puede verse en la Tabla 1 que las medias baterías de iones litio ensambladas con el material de ánodo de manganato de zinc preparado mediante el método de la presente invención tenían una capacidad por gramo inicial de 553 mAh.g-1 o más, tenía una capacidad por gramo de batería de 495 mAh.g-1 o más después de 350 ciclos, y tenía una tasa máxima de pérdida de capacidad de batería de solo el 10,49 %.

Comparando la Realización 3 y la Realización 4, puede observarse que bajo otras condiciones sin cambios, cuando la solución A no contenía un ion plata, las medias baterías de ion litio finalmente preparadas ensambladas con el material de ánodo de manganato de zinc habían reducido la capacidad por gramo inicial y el rendimiento de ciclo.

Comparando la Realización 3 y la Realización 5, puede observarse que bajo otras condiciones

sin cambios, cuando se utilizó el reactor con una única cámara contenedora y no se contuvo adicionalmente ningún tubo de rebose ni tanque de recogida, las medias baterías de ion litio finalmente preparadas ensambladas con el material de ánodo de manganato de zinc habían reducido la capacidad por gramo inicial y el rendimiento de ciclo.

5

Comparando la Realización 3 y el Ejemplo Comparativo 1, puede observarse que bajo otras condiciones sin cambios, cuando no se utilizó ningún portador de adsorción durante un proceso de preparación, las medias baterías de ion litio finalmente preparadas ensambladas con el material de ánodo de manganato de zinc habían reducido la capacidad por gramo inicial y el rendimiento de ciclo.

10

Las realizaciones anteriores son implementaciones preferidas de la presente invención. Sin embargo, las implementaciones de la presente invención no están limitadas por las realizaciones anteriores. Cualquier cambio, modificación, sustitución, combinación y simplificación realizadas sin apartarse de la esencia espiritual y el principio de la presente invención deben ser una manera de reemplazo equivalente, y todas están incluidas en un alcance de protección de la presente invención.

15

REIVINDICACIONES

1. Un método para preparar un material de ánodo de manganato de zinc, que comprende las siguientes etapas:
 - 5 (1) preparar una solución A que contiene un ion manganeso y una solución B que contiene zinc alcalino;
 - (2) dispersar un portador de adsorción en la solución B;
 - (3) usar una solución alcalina como solución base y añadir la solución A, la solución B y una solución oxidante a la solución base mientras se agita;
 - 10 (4) realizar una separación sólido-líquido de los materiales después de la reacción para obtener un sólido; y
 - (5) lavar, secar y calcinar el sólido para obtener un material de ánodo de manganato de zinc.
- 15 2. El método para preparar un material de ánodo de manganato de zinc de la reivindicación 1, en donde en la etapa (2), el portador de adsorción es fibra de algodón.
3. El método para preparar un material de ánodo de manganato de zinc de la reivindicación 2, en donde una proporción de una masa del portador de adsorción con
20 respecto al volumen de la solución B es 25-100 g:1 l.
4. El método para preparar un material de ánodo de manganato de zinc de la reivindicación 1, en donde en la etapa (3), un recipiente de reacción utilizado para la agitación está provisto de un tubo de rebose y conectado con un tanque de recogida a través del tubo
25 de rebose.
5. El método para preparar un material de ánodo de manganato de zinc de la reivindicación 1, en donde en la etapa (1), la solución A contiene además un ion plata.
- 30 6. El método para preparar un material de ánodo de manganato de zinc de la reivindicación 5, en donde en la etapa (1), el ion manganeso en la solución A tiene una concentración molar de 0,1-2,0 mol/l y una proporción de concentración molar del ion manganeso con respecto al ion plata en la solución A es 100:0,8-4.
- 35 7. El método para preparar un material de ánodo de manganato de zinc de la reivindicación 1, en donde en la etapa (1), un ion zinc en la solución B tiene una concentración

de 0,05-1,0 mol/l y un ion hidróxido tiene una concentración de 0,33-6,1 mol/l.

8. El método para preparar un material de ánodo de manganato de zinc de la reivindicación 1, en donde en la etapa (3), la solución base tiene un pH de 10,5-11,8, el pH en un reactor se ajusta mediante la solución oxidante de manera que el pH en el reactor se mantiene siempre en 10,5-11,8.

9. El método para preparar un material de ánodo de manganato de zinc de la reivindicación 8, en donde la solución oxidante es una solución de peróxido de hidrógeno.

10. El método para preparar un material de ánodo de manganato de zinc de la reivindicación 1, en donde en la etapa (5), la calcinación se realiza de la siguiente manera: calentar el sólido secado hasta 250 °C-300 °C a una velocidad de calentamiento de 1 °C-3 °C/min, mantener la temperatura durante 1-2 h, luego calentar el sólido hasta 500 °C-600 °C a una velocidad de calentamiento de 2 °C-5 °C/min y mantener la temperatura durante 2-4 h.

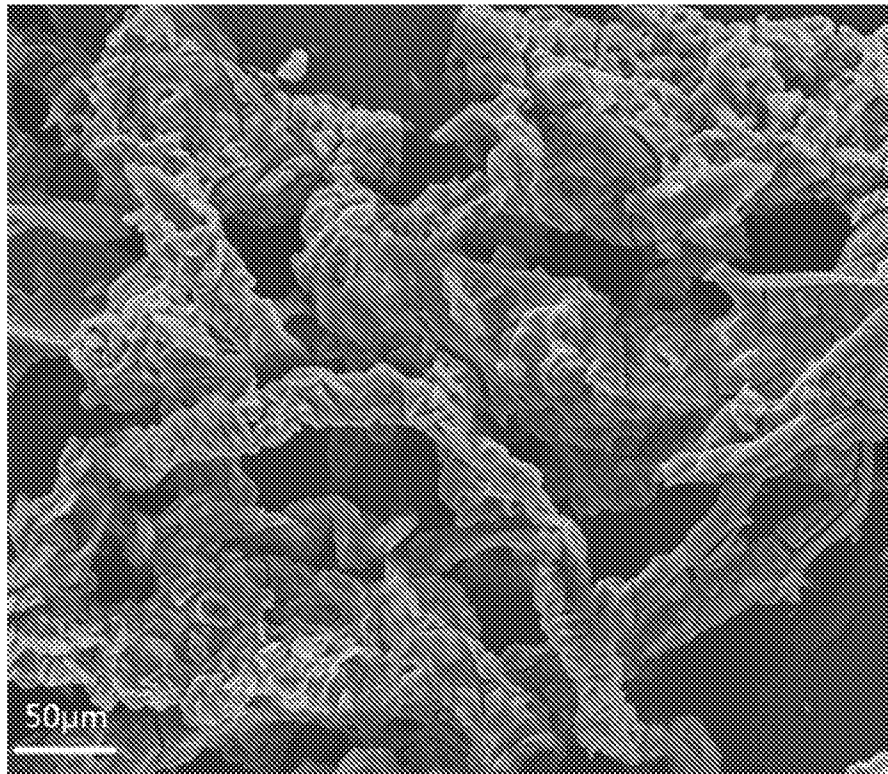


FIG. 1

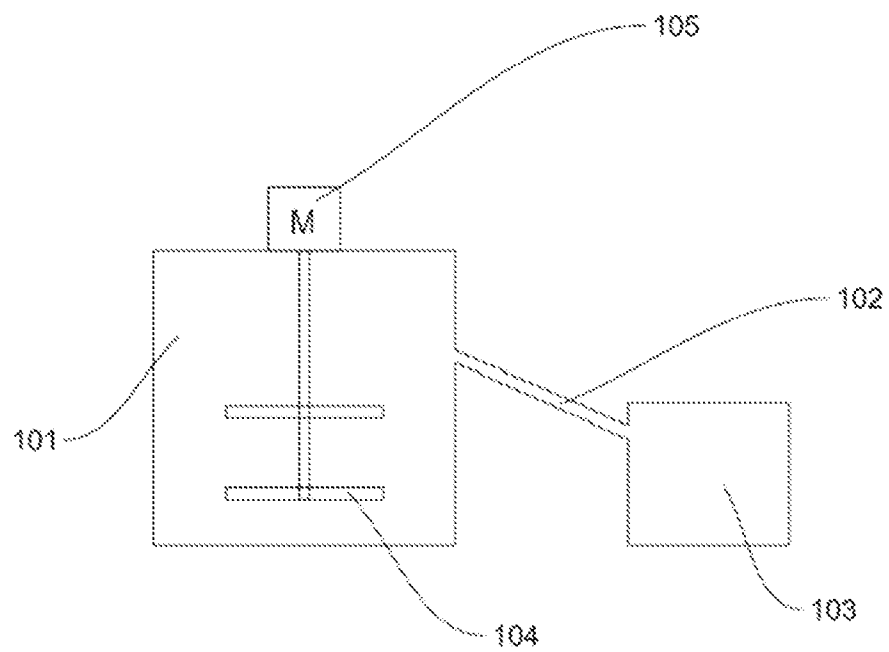


FIG. 2