

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 977 608**

21 Número de solicitud: 202390054

51 Int. Cl.:

C01B 25/45 (2006.01)

C01G 39/02 (2006.01)

H01M 10/054 (2010.01)

H01M 4/58 (2010.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A2

22 Fecha de presentación:

12.08.2022

30 Prioridad:

29.10.2021 CN 202111272724

43 Fecha de publicación de la solicitud:

27.08.2024

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;

ZHONG, Yingsheng;

LI, Aixia;

XIE, Yinghao;

ZHANG, Xuemei y

LI, Changdong

74 Agente/Representante:

MANRESA MEDINA, José Manuel

54 Título: **FOSFATO DE VANADIO Y SODIO DOPADO, MÉTODO DE PREPARACIÓN Y APLICACIÓN
DEL MISMO**

57 Resumen:

La invención pertenece al campo técnico de las baterías de iones de sodio, y divulga un fosfato de vanadio y sodio dopado y un método de preparación y aplicación del mismo. Los pasos de preparación de un óxido de molibdeno en forma de peonía dopado con nitrógeno en materias primas del fosfato de vanadio y sodio dopado son los siguientes: adición de un regulador a una solución que contiene molibdeno para reacción, concentración y tratamiento térmico para obtener un óxido de molibdeno en forma de peonía; y disolución del óxido de molibdeno en forma de peonía en un agente acondicionador, y adición de una fuente de amina para reposo, centrifugado, lavado y tratamiento térmico, obteniéndose así el óxido de molibdeno en forma de peonía dopado con nitrógeno. El óxido de molibdeno en forma de peonía dopado con nitrógeno de la invención se prepara añadiendo el regulador, y se dopa en el fosfato de vanadio y sodio, de modo que el fosfato de vanadio y sodio tiene abundantes puntos de unión de iones de sodio y una estructura estable. Esto puede ampliar el rango de contacto entre el fosfato de vanadio y sodio y un electrolito, aumentar correspondientemente los puntos de almacenamiento de sodio del fosfato de vanadio y sodio sintetizado, acortar simultáneamente el camino de difusión de los iones de sodio y mejorar la velocidad de desintercalación de los iones de sodio durante la carga y la descarga.

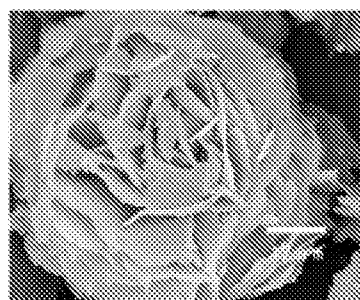


FIG. 2

ES 2 977 608 A2

DESCRIPCIÓN

Fosfato de vanadio y sodio dopado, método de preparación y aplicación del mismo

5 CAMPO TÉCNICO

La presente invención pertenece al campo técnico de las baterías de iones de sodio, y en particular se refiere a un fosfato de vanadio y sodio dopado, y a un método de preparación y aplicación del mismo.

10

ANTECEDENTES

Dado que en la corteza terrestre hay una gran cantidad de sodio, las baterías de iones de sodio (BIS) se consideran las baterías secundarias con mayor potencial para sustituir a las baterías de iones de litio (BIL). En los últimos años, se han realizado grandes esfuerzos para desarrollar las tecnologías clave de las BIS, como los materiales negativos, los materiales positivos y los electrolitos. Sin embargo, los materiales positivos de las BIS tienen desventajas inevitables, como un peso atómico mayor que el del sodio y un potencial electroquímico estándar más bajo, y desempeñan el papel más importante en la determinación de la densidad energética del sodio. Hasta ahora, se han descubierto y desarrollado diversos materiales positivos para las baterías de iones de sodio, como óxidos de metales de transición estratificados, óxidos de túnel de metales de transición, compuestos de polianiones, compuestos de polianiones mixtos, compuestos de azul de Prusia, compuestos amorfos y similares. Los materiales de polianiones y positivos de polianiones mixtos para baterías de iones de sodio tienen una buena estabilidad de ciclo debido a su escaso cambio estructural, un buen rendimiento y un alto voltaje de salida. Sin embargo, debido a las características de los grupos polianiónicos, la densidad de masa de los compuestos polianiónicos es menor, la densidad de capacidad por peso y la densidad de energía por volumen de las baterías de iones de sodio son relativamente bajas, y la tasa de rendimiento es pobre, lo que limita en gran medida el desarrollo y la aplicación de las baterías de iones de sodio. Por lo tanto, el desarrollo de nuevos polianiones de sodio un material positivo de iones con mejores actuaciones sigue siendo el foco de la investigación actual.

35

RESUMEN

La presente invención pretende resolver al menos uno de los problemas técnicos mencionados en la tecnología existente. Por lo tanto, la presente invención proporciona un fosfato de vanadio y sodio dopado y un método de preparación y aplicación del mismo. El fosfato de vanadio y sodio tiene puntos de unión de iones de sodio ricos y una estructura estable, que puede ampliar un rango de contacto entre el fosfato de vanadio y sodio y un electrolito, aumentar correspondientemente los puntos de almacenamiento de sodio del fosfato de vanadio y sodio sintetizado, acortar simultáneamente una ruta de difusión de iones de sodio y mejorar una tasa de desintercalación de los iones de sodio durante la carga y descarga.

Para lograr el objeto anterior, la presente invención adopta las siguientes soluciones técnicas.

Un método de preparación de un óxido de molibdeno en forma de peonía dopado con nitrógeno incluye los siguientes pasos de:

(1) adición de un regulador a una solución que contiene molibdeno para su reacción, concentración y tratamiento térmico con el fin de obtener un óxido de molibdeno en forma de peonía; y

(2) disolución del óxido de molibdeno con forma de peonía en un agente acondicionador, y adición de una fuente de amina para el reposo, centrifugado, lavado y tratamiento térmico, obteniéndose así el óxido de molibdeno con forma de peonía dopado con nitrógeno; en el que, el regulador es al menos uno de los siguientes: ácido nítrico, nitrato amónico, persulfato sódico, persulfato amónico, ácido nítrico, ácido sulfúrico concentrado, H_2O_2 , ozono o hipoclorito sódico.

Preferentemente, en la etapa (1), la solución que contiene molibdeno se obtiene disolviendo una fuente de molibdeno en un disolvente.

Más preferentemente, la fuente de molibdeno es al menos una de las siguientes: molibdato de sodio, acetato de molibdeno, formiato de molibdeno, citrato de molibdeno, molibdato de amonio, óxido de molibdeno y molibdeno en polvo.

Más preferentemente, el disolvente es al menos uno de los siguientes: metanol, etanol, n-propanol n-propanol, isopropanol, etilenglicol, propilenglicol, propanetriol, acetona, etilcetona,

butanona, dietilcetona, dimetiléter, éter etílico o éter dietílico.

Además, preferentemente, en la etapa (1), la relación sólido-líquido de la fuente de molibdeno con respecto al disolvente es de (0,5 a 20): (10 a 40) g/mL; y preferentemente de (0,5 a 2) (10 a 15) g/mL.

Además, el regulador es al menos uno de H_2O_2 y ácido nítrico.

Preferiblemente, en el paso (1), una concentración del regulador oscila entre 5 % en peso y 45 % en peso y preferiblemente entre 25 % en peso y 35 % en peso.

Preferentemente, en el paso (1), la cantidad de adición del regulador es de 0,01 v/v% a 25 v/v% de la solución que contiene molibdeno y preferentemente de 0,01 v/v% a 15 v/v% de la solución que contiene molibdeno.

Preferiblemente, en el paso (1), la reacción se lleva a cabo a una temperatura de 200°C a 900°C, y dura de 8 horas a 36 horas.

Preferiblemente, en la etapa (1), la concentración se refiere a evaporar y deshidratar la solución después de la reacción.

Preferiblemente, en el paso (1), el tratamiento térmico se realiza a una temperatura de 400°C a 600°C, y dura de 3 horas a 8 horas.

Preferiblemente, en la etapa (1), tras el tratamiento térmico, el método incluye además las etapas de enfriamiento, lavado y secado del producto tras el tratamiento térmico.

Preferentemente, en el paso (2), el agente acondicionador es al menos uno de los siguientes: acetato de sodio, acetato de amonio, formiato de sodio, diaminoetano, oxalato de sodio, acetato de sodio, acetato de amonio, benzoato de amonio, fenilacetato de sodio, propionato de sodio, tartrato de sodio, citrato de sodio o citrato de amonio.

Preferentemente, en el paso (2), la fuente de amina es al menos una de las siguientes: anilina, dimetilamina, trimetilamina, bencilamina, fenetilamina, etamina, dietilamina, propilamina, fenilendiamina, bencilamina, benceno dimetilamina o bencedrina.

Preferiblemente, en el paso (2), una concentración de una sustancia reguladora en el regulador oscila entre 0,001 mol/L y 2,0 mol/L.

- 5 Preferentemente, en el paso (2), una relación sólido-líquido del óxido de molibdeno en forma de peonía con respecto al agente acondicionador y la fuente de amina es de (0,1 a 10): (50 a 200): (0,01 a 5) g/mL/g.

- 10 Preferiblemente, en el paso (2), una atmósfera del tratamiento térmico es una de Ne, Ar, Kr y Xe.

Preferiblemente, en el paso (2), el tratamiento térmico se realiza a una temperatura de 300°C a 700°C, y dura de 8 horas a 72 horas. Preferiblemente, el tratamiento térmico se realiza a una temperatura de 300°C a 500°C y dura de 24 horas a 36 horas.

- 15 Un óxido de molibdeno en forma de peonía dopado con nitrógeno preparado por el método de preparación anterior, en el que una fórmula química del óxido de molibdeno en forma de peonía dopado con nitrógeno es $N\text{-MoO}_3$.

- 20 Un método de preparación de un fosfato de vanadio y sodio dopado incluye las siguientes etapas de:

- (1) mezclar una fuente de vanadio, una fuente de sodio, una fuente de fósforo y el óxido de molibdeno en forma de peonía dopado con nitrógeno para molerlo con bolas, lavarlo y
25 concentrarlo para obtener un precursor; y

(2) calcinar el precursor para obtener el fosfato de vanadio y sodio dopado $\text{Na}_3 \text{V}_2 (\text{PO}_4)_3 \cdot n\text{N-MoO}_3$.

- 30 Preferentemente, en la etapa (1), la fuente de vanadio es al menos una de las siguientes: ácido metavanádico, metavanadato sódico, metavanadato amónico, ortovanadato sódico u ortovanadato amónico.

- Preferentemente, en la etapa (1), la fuente de sodio es al menos una de las siguientes:
35 hidróxido de sodio, carbonato de sodio, hidrógeno fosfato de sodio, dihidrógeno fosfato de

sodio, oxalato de sodio, formiato de sodio, citrato de sodio, metanosulfonato de sodio o acetato de sodio.

Además, preferentemente, en la etapa (1), la fuente de sodio es al menos una de las
5 siguientes: hidróxido sódico y formiato sódico.

Preferentemente, en la etapa (1), la fuente de fósforo es al menos una de las siguientes: fosfato sódico, hidrógeno fosfato sódico, fosfato ferroso, ácido fosfórico, dihidrógeno fosfato amónico y fosfato diamónico.

10

Además, preferentemente, en la etapa (1), la fuente de fósforo es al menos uno de los siguientes: dihidrógeno fosfato de amonio y ácido fosfórico.

15

Preferiblemente, en el paso (1), la mezcla incluye además el paso de añadir un agente dispersante para mezclar.

Más preferentemente, el agente dispersante es al menos uno de trietanolamina, propanetriol, metanol, etanol y polialcohol amina.

20 Preferentemente, en la etapa (1), la relación molar entre la fuente de sodio, la fuente de vanadio y la fuente de fósforo es de (0,01 a 60): (0,01 a 40): (0,01 a 60).

Preferiblemente, en el paso (1), una cantidad de adición del óxido de molibdeno en forma de peonía dopado con nitrógeno es del 0,01% al 10% de una masa total de la fuente de sodio, la
25 fuente de vanadio y la fuente de fósforo.

Preferiblemente, en el paso (1), un tamaño de partícula de descarga de la molienda por bolas es inferior a 50 μm , y preferiblemente inferior a 10 μm .

30 Preferentemente, en el paso (1), la molienda por bolas se realiza a una velocidad de rotación que oscila entre 100 r/min y 2.000 r/min, y dura de 4 horas a 48 horas; y la velocidad de rotación es de 600 r/min a 1.000 r/min preferentemente.

Preferiblemente, en el paso (1), la calcinación se realiza a una temperatura de 300°C a
35 1.000°C, y dura de 3 horas a 24 horas; y la calcinación se realiza preferiblemente a una

temperatura de 400°C a 600°C, y dura de 4 horas a 10 horas.

Preferiblemente, una atmósfera de la calcinación es gas inerte; y el gas inerte es Ne, Ar, Kr y Xe.

5

Un fosfato de vanadio y sodio dopado preparado por el método de preparación anterior, en el que una fórmula química del fosfato de vanadio y sodio dopado es $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3 \cdot m\text{N-MoO}_3$, y $0,0001 \leq m \leq 0,1$.

10 Una batería incluye el fosfato de vanadio y sodio dopado.

En comparación con la tecnología existente, la presente invención tiene los siguientes efectos beneficiosos.

15 1. El óxido de molibdeno en forma de peonía dopado con nitrógeno de la presente invención se prepara añadiendo el regulador. El óxido de molibdeno tridimensional en forma de peonía puede aumentar la superficie específica de un material positivo y los puntos de reacción química de una reacción electroquímica, mejorando así eficazmente la capacidad reversible del material de electrodo. Por lo tanto, el óxido de molibdeno en forma de peonía dopado con
20 nitrógeno está dopado en el fosfato de vanadio y sodio, de modo que el fosfato de vanadio y sodio es rico en puntos de unión de iones de sodio y una estructura estable, que puede ampliar un rango de contacto entre el fosfato de vanadio y sodio y el electrolito, aumentar correspondientemente los puntos de almacenamiento de sodio del fosfato de vanadio y sodio sintetizado, acortar simultáneamente una ruta de difusión de iones de sodio, y mejorar una
25 tasa de desintercalación de los iones de sodio durante la carga y descarga.

2. Al dopar el óxido de molibdeno en forma de peonía dopado con nitrógeno en el fosfato de vanadato sódico, en primer lugar, la presente invención puede ralentizar la distorsión cristalina del fosfato de vanadato sódico, mejorar la estabilidad estructural y facilitar la estabilidad del
30 material en condiciones de ciclo largo y descarga de alto voltaje. En segundo lugar, mediante la modificación, puede reducirse una pérdida superficial de desintercalación de iones de sodio durante la carga y descarga, y puede mejorarse una estabilidad cíclica de la superficie del material de fosfato de vanadato sódico, mejorando así una resistencia al fosfato de vanadato sódico de superficie reducida durante la carga y descarga y mejorando las prestaciones
35 electroquímicas del fosfato de vanadato sódico.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

La FIG. 1 es un diagrama de flujo del proceso de la realización 1 de la presente invención;

5

La FIG. 2 es un gráfico SEM de un óxido de molibdeno en forma de peonía de la realización 3;

La FIG. 3 es un gráfico SEM de un fosfato de vanadio y sodio de la realización 3; y

10

La FIG. 4 es un gráfico SEM de un fosfato de vanadio y sodio del Ejemplo Comparativo 1.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

15 Los conceptos y los efectos técnicos producidos por la presente invención se describirán de forma clara y completa junto con las realizaciones, con el fin de comprender suficientemente los objetos, las características y los efectos de la presente invención. Obviamente, las realizaciones descritas son simplemente algunas realizaciones de la invención, en lugar de todas las realizaciones. Otras realizaciones obtenidas por los expertos en la materia sin
20 ningún esfuerzo creativo entrarán dentro del ámbito de protección de la invención.

Realización 1

Un método de preparación de un fosfato de vanadio y sodio dopado de esta realización incluyó
25 los siguientes pasos de:

(1) Óxido de molibdeno tridimensional en forma de peonía: disolver 60 g de acetato de molibdeno en 400 mL de acetona, añadir 25 mL de H_2O_2 con una fracción másica del 28% para la reacción, eliminar los gases en la reacción, evaporar y deshidratar la solución
30 reaccionada, después calentar la solución a 460°C durante 6 horas, enfriar, lavar y secar para obtener 21 g de óxido de molibdeno en forma de peonía;

(2) Óxido de molibdeno en forma de peonía dopado con nitrógeno (óxido de molibdeno tridimensional en forma de peonía dopado con nitrógeno): añadir 8,3 g de óxido de molibdeno
35 en forma de peonía a 100 mL de una solución de acetato de amonio 0,012 mol/L (con un pH

de acetato de amonio = 7,8), añadir 1,5 mL de bencilamina, dejar en reposo, centrifugar, lavar y secar la mezcla, enviar la mezcla a un horno de calentamiento con atmósfera de Ar para un tratamiento a alta temperatura a 440°C durante 10 horas, y después enfriar, lavar y secar para obtener 8,4 g de óxido de molibdeno en forma de peonía dopado con nitrógeno;

5

(3) síntesis: mezcla de 23,5 g de metavanadato de amonio, 12 g de hidróxido de sodio, 300 mL de ácido fosfórico al 11,5% en peso y 20 mL de metanol, y a continuación adición de 1,2 g de óxido de molibdeno en forma de peonía dopado con nitrógeno (la cantidad añadida de óxido de molibdeno en forma de peonía dopado con nitrógeno era del 1,7% de la masa total de metavanadato de amonio, hidróxido de sodio y ácido fosfórico) para obtener una mezcla, moler la mezcla con bolas a 840 r/min en atmósfera de Ar (con un tamaño de partícula de descarga que era inferior a 50 µm) durante 8 horas, lavar y secar la mezcla para eliminar el metanol, y a continuación evaporar y secar la mezcla para obtener un precursor $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$; y

15

(4) enviar el precursor a un horno de calentamiento, introducir Ar, calcinar a 550°C durante 8 horas y enfriar a continuación para obtener el fosfato de vanadato sódico dopado $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3 \cdot 0,017\text{N-MoO}_3$.

20 Realización 2

Un método de preparación de un fosfato de vanadio y sodio dopado de esta realización incluyó los siguientes pasos de:

(1) Óxido de molibdeno tridimensional en forma de peonía: disolver 60 g de acetato de molibdeno en 400 mL de acetona, añadir 25 mL de H_2O_2 con una fracción másica del 28% para la reacción, eliminar los gases en la reacción, evaporar y deshidratar la solución reaccionada, después calentar la solución a 460°C durante 6 horas, enfriar, lavar y secar para obtener 21 g de óxido de molibdeno en forma de peonía;

30

(2) Óxido de molibdeno en forma de peonía dopado con nitrógeno (óxido de molibdeno tridimensional en forma de peonía dopado con nitrógeno): añadir 10 g de óxido de molibdeno en forma de peonía a 120 mL de solución de acetato de amonio 0,012 mol/L (pH del acetato de amonio = 7,8), añadir 1,5 mL de bencilamina y dejar en reposo, centrifugar, lavar y secar la mezcla, enviar la mezcla a un horno de calentamiento con atmósfera de Ar para un

35

tratamiento a alta temperatura a 485°C durante 10 horas, y después enfriar, lavar y secar para obtener 10,3 g de óxido de molibdeno en forma de peonía dopado con nitrógeno;

(3) síntesis: mezcla de 23,5 g de metavanadato de amonio, 12 g de hidróxido de sodio, 300 mL de ácido fosfórico al 11,5% en peso y 25 mL de metanol, y a continuación adición de 1,8 g de óxido de molibdeno en forma de peonía dopado con nitrógeno (la cantidad añadida de óxido de molibdeno en forma de peonía dopado con nitrógeno fue del 2,6% de la masa total de metavanadato de amonio, hidróxido de sodio y ácido fosfórico) para obtener una mezcla, moler la mezcla con bolas a 900 r/min en atmósfera de Ar durante 8 horas (un tamaño de partícula de descarga era inferior a 50 µm), lavar y secar la mezcla para eliminar el metanol y, a continuación, evaporar y secar la mezcla para obtener un precursor $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$; y

(4) enviar el precursor a un horno de calentamiento, introducir Ar, calcinar a 550°C durante 8 horas y enfriar a continuación para obtener el fosfato de vanadato sódico dopado $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3 \cdot 0,026\text{N-MoO}_3$.

Realización 3

Un método de preparación de un fosfato de vanadio y sodio dopado de esta realización incluyó los siguientes pasos de:

(1) Óxido de molibdeno tridimensional en forma de peonía: disolver 25 g de acetato de molibdeno en 240 mL de propanetriol, añadir 18 mL de H_2O_2 con una fracción másica del 28% para la reacción, eliminar los gases en la reacción, evaporar y deshidratar la solución reaccionada, calentar la solución a 530°C durante 8 horas, enfriar, lavar y secar para obtener 25 g de óxido de molibdeno en forma de peonía;

(2) óxido de molibdeno en forma de peonía dopado con nitrógeno (óxido de molibdeno tridimensional en forma de peonía dopado con nitrógeno): añadir 10 g de óxido de molibdeno en forma de peonía a 100 mL de solución de citrato de sodio 0,034 mol/L (el pH de la solución de citrato de sodio se reguló a 8,1), añadir 1,5 mL de bencilamina, dejar reposar, centrifugar, lavar y secar la mezcla, se envió la mezcla a un horno de calentamiento con atmósfera de Ar para su tratamiento a alta temperatura a 440°C durante 10 horas, y a continuación se enfrió, se lavó y se secó para obtener 10,3 g de óxido de molibdeno en forma de peonía dopado con nitrógeno;

(3) síntesis: mezcla de 23,5 g de metavanadato de amonio, 20,4 g de formiato de sodio, 35 g de dihidrógeno fosfato de amonio y 20 mL de trietanolamina, y a continuación adición de 1,7 g de óxido de molibdeno en forma de peonía dopado con nitrógeno (una cantidad de adición de óxido de molibdeno en forma de peonía dopado con nitrógeno que era del 2,5% de la masa total de metavanadato de amonio, formiato de sodio y dihidrógeno fosfato de amonio) para obtener una mezcla, moler la mezcla a 840 r/min en atmósfera de Ar durante 10 horas (un tamaño de partícula de descarga fue inferior a 50 μm), lavar y secar la mezcla para eliminar la trietanolamina y, a continuación, evaporar y secar la mezcla para obtener un precursor $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$; y

(4) enviar el precursor a un horno de calentamiento, introducir Ar, calcinar a 660°C durante 8 horas y enfriar a continuación para obtener el fosfato de vanadato sódico dopado $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3 \cdot 0,022\text{N-MoO}_3$.

Realización 4

Un método de preparación de un fosfato de vanadio y sodio dopado de esta realización incluyó los siguientes pasos de:

(1) Óxido de molibdeno tridimensional en forma de peonía: disolver 25 g de acetato de molibdeno en 240 mL de propanetriol, añadir 20 mL de H_2O_2 con una fracción másica del 28% para la reacción, eliminar los gases en la reacción, evaporar y deshidratar la solución reaccionada, calentar la solución a 530°C durante 8 horas, enfriar, lavar y secar para obtener 25 g de óxido de molibdeno en forma de peonía;

(2) óxido de molibdeno en forma de peonía dopado con nitrógeno (óxido de molibdeno tridimensional en forma de peonía dopado con nitrógeno): añadir 8,3 g de óxido de molibdeno en forma de peonía a 100 mL de solución de citrato de sodio 0,034 mol/L (el pH de la solución de citrato de sodio se reguló para que fuera 8,1), añadir 1,5 mL de bencilamina, dejar reposar, centrifugar, lavar y secar la mezcla, se envió la mezcla a un horno de calentamiento con atmósfera de Ar para tratarla a alta temperatura a 440°C durante 10 horas, y después se enfrió, se lavó y se secó para obtener 8,8 g de óxido de molibdeno en forma de peonía dopado con nitrógeno;

(3) síntesis: mezcla de 35 g de metavanadato de amonio, 20,4 g de formiato de sodio, 35 g de dihidrógeno fosfato de amonio y 25 mL de trietanolamina, y adición de 2,0 g de óxido de molibdeno en forma de peonía dopado con nitrógeno (la cantidad añadida de óxido de molibdeno en forma de peonía dopado con nitrógeno era del 2,5% de la masa total de metavanadato de amonio, formiato de sodio y dihidrógeno fosfato de amonio) para obtener una mezcla, moler la mezcla a 720 r/min en atmósfera de Ar durante 12 horas (un tamaño de partícula de descarga era inferior a 50 μm), lavar y secar la mezcla para eliminar la trietanolamina y, a continuación, evaporar y secar la mezcla para obtener un precursor $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$; y

(4) enviar el precursor a un horno de calentamiento, introducir Ar, calcinar a 660°C durante 8 horas y enfriar a continuación para obtener el fosfato de vanadato sódico dopado $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3 \cdot 0,025\text{N-MoO}_3$.

Ejemplo comparativo 1

Un método de preparación de un fosfato de vanadio y sodio de este ejemplo comparativo incluía los siguientes pasos de:

(1) síntesis: mezclar 23,5 g de metavanadato de amonio, 12 g de hidróxido de sodio, 300 mL de ácido fosfórico al 11,5 % en peso y 9 mL de metanol, y moler la mezcla con bolas a 840 r/min en atmósfera de Ar durante 8 horas (un tamaño de partícula de descarga era inferior a 50 μm), lavar y secar la mezcla para eliminar el metanol, y a continuación evaporar y secar la mezcla para obtener un precursor $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$; y

(2) enviar el precursor a un horno de calentamiento, introducir Ar, calcinar a 550°C durante 8 horas y enfriar a continuación para obtener el fosfato de vanadato sódico $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$.

Ejemplo comparativo 2

Un método de preparación de un fosfato de vanadio y sodio dopado de este ejemplo comparativo incluía los siguientes pasos de:

(1) síntesis: mezclar 35 g de metavanadato de amonio, 20.4 g de formiato de sodio, 35 g de dihidrógeno fosfato de amonio y 25 mL de trietanolamina, y moler la mezcla con bolas a 840

r/min en atmósfera de Ar durante 8 horas (un tamaño de partícula de descarga fue inferior a 50 μm), lavar y secar la mezcla para eliminar los 25 mL de trietanolamina, y a continuación evaporar y secar la mezcla para obtener un precursor $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$; y

- 5 (2) enviar el precursor a un horno de calentamiento, introducir Ar, calcinar a 660°C durante 8 horas y enfriar a continuación para obtener el fosfato de vanadato sódico $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$.

Análisis de las realizaciones 1 a 4 y de los ejemplos comparativos 1 a 2:

- 10 Los fosfatos de vanadio sódico dopados o los fosfatos de vanadato sódico obtenidos en las realizaciones 1 a 4 y en los ejemplos comparativos 1 a 2, el negro de acetileno y el PVDF se disolvieron en agua desionizada en una proporción de masa de 90: 5: 5 y se agitaron hasta formar una pasta. y luego la pasta se recubrió uniformemente sobre una lámina de aluminio mediante un revestimiento, se secó y se formaron placas positivas con hexafluorofosfato de sodio 1,1 mol/L, disolventes DMC/EMC/PC y otros aditivos como electrolitos, y grafito como
- 15 ánodos para preparar las pilas de botón. Para comprobar el rendimiento cíclico de las pilas se utilizó un comprobador de baterías BTS, en el que la tensión de prueba oscilaba entre 3,0 V y 4,2 V, la densidad de corriente era de $25 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, y para comprobar los valores BET se utilizó un método de un punto FBT-9A.

20

Tabla 1 Datos de las realizaciones 1 a 4 y de los ejemplos comparativos 1 a 2:

Muestra	Capacidad específica ($\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)/ciclos				Eficiencia coulombica (%)/ciclos				BET (m^2 /g)
	1	20	50	100	1	20	50	100	
Realización 1	138.8	134.9	117.5	104.6	91.5	88.1	83.4	77.3	1.38
Realización 2	146.9	132.6	120.2	105.0	91.0	87.9	79.6	75.4	1.20
Realización 3	154.3	153.6	121.3	107.8	92.8	86.5	81.3	75.9	1.65
Realización 4	151.0	146.1	122.8	108.	92.3	88.3	80.4	76.1	1.31
Ejemplo comparativo 1	90.3	86.8	73.5	58.6	74.5	70.7	71.9	56.3	0.77
Ejemplo comparativo 2	95.6	88.3	78.2	57.5	76.2	73.8	68.4	54.4	0.92

Puede observarse en la Tabla 1 que, en comparación con los Ejemplos comparativos 1 a 2, la disminución de los índices de retención de la capacidad de las realizaciones 1 a 4 en los tiempos de descarga 1°, 20°, 50° y centésima no son evidentes, las eficiencias coulombicas son todas altas, y los valores BET de las realizaciones 1 a 4 son 1,38 m² /g, 1,20 m² /g, 1,65 m² /g y 1,31 m² /g respectivamente. Los valores BET de los Ejemplos comparativos 1-2 son 0,77 y 0,92 respectivamente, y los valores BET de los Ejemplos comparativos son inferiores.

La FIG. 1 es un diagrama de flujo del proceso de la realización 1: adición de acetato de molibdeno en acetona, adición de H₂O₂ para la reacción, eliminación de gases en la reacción, evaporación y deshidratación de la solución después de la reacción, a continuación calentamiento, enfriamiento, lavado y secado para obtener un óxido de molibdeno en forma de peonía, añadir el óxido de molibdeno en forma de peonía a una solución de acetato de amonio, añadir bencilamina para reposar, centrifugar, lavar y secar, después del tratamiento a alta temperatura, enfriar, lavar y secar para obtener un óxido de molibdeno en forma de peonía dopado con nitrógeno; mezclar metavanadato de amonio, hidróxido de sodio, ácido fosfórico y metanol, añadir a continuación el óxido de molibdeno en forma de peonía dopado con nitrógeno para moler, lavar y secar para obtener una mezcla, enviar la mezcla a un horno de calentamiento, calcinar y enfriar para obtener un fosfato de vanadio y sodio dopado Na₃V₂(PO₄)₃/N-MoO₃.

La FIG. 2 es el óxido de molibdeno en forma de peonía preparado en el paso (1) de la realización 3, con un tamaño de aproximadamente 48 µm.

La FIG. 3 es el fosfato de vanadio y sodio dopado Na₃V₂(PO₄)₃/N-MoO₃ preparado en el paso (4) de la realización 3, y la mayoría de los óxidos de molibdeno en forma de peonía tienen un tamaño de 40 µm a 60 µm.

La FIG. 4 es el fosfato de vanadio y sodio granular Na₃V₂(PO₄)₃ preparado en el paso (2) del ejemplo comparativo, con un tamaño de aproximadamente 2 µm.

Las realizaciones de la presente invención se describen en detalle con referencia a los dibujos anteriores, pero la presente invención no se limita a las realizaciones anteriores, y también se pueden hacer varios cambios dentro del alcance del conocimiento de aquellos con habilidades ordinarias en la técnica sin apartarse del propósito de la presente invención. Además, en caso

de que no haya conflicto, las realizaciones de la solicitud y las características de las realizaciones pueden combinarse entre sí.

REIVINDICACIONES

1. Un método de preparación de un óxido de molibdeno en forma de peonía dopado con nitrógeno, que comprende las siguientes etapas de:

5

(1) adición de un regulador a una solución que contiene molibdeno para su reacción, concentración y tratamiento térmico con el fin de obtener un óxido de molibdeno en forma de peonía; y

10

(2) disolución del óxido de molibdeno con forma de peonía en un agente acondicionador, y adición de una fuente de amina para el reposo, centrifugado, lavado y tratamiento térmico, obteniéndose así el óxido de molibdeno con forma de peonía dopado con nitrógeno; en el que, el regulador es al menos uno de los siguientes: ácido nítrico, nitrato amónico, persulfato sódico, persulfato amónico, ácido nítrico, ácido sulfúrico concentrado, H_2O_2 , ozono o hipoclorito sódico.

15

2. El método de preparación según la reivindicación 1, en el que en el paso (1), la solución que contiene molibdeno se obtiene disolviendo una fuente de molibdeno en un disolvente; y la fuente de molibdeno es al menos una de entre molibdato de sodio, acetato de molibdeno, formiato de molibdeno, citrato de molibdeno, molibdato de amonio, óxido de molibdeno o polvo de molibdeno.

20

3. El método de preparación según la reivindicación 1, en el que en el paso (2), el agente acondicionador es al menos uno de acetato de sodio, acetato de amonio, formiato de sodio, diaminoetano, oxalato de sodio, acetato de sodio, acetato de amonio, benzoato de amonio, fenilacetato de sodio, propionato de sodio, tartrato de sodio, citrato de sodio o citrato de amonio; y la fuente de amina es al menos una de las siguientes: anilina, dimetilamina, trimetilamina, bencilamina, fenetilamina, etamina, dietilamina, propilamina, fenilendiamina, bencilamina, benceno dimetilamina o bencedrina.

25

30

4. El método de preparación según la reivindicación 1, en el que en el paso (2), una relación sólido-líquido del óxido de molibdeno en forma de peonía con respecto al agente acondicionador y la fuente de amina es de (0,1 a 10): (50 a 200): (0,01 a 5) g/mL/g.

35

5. Un óxido de molibdeno con forma de peonía dopado con nitrógeno preparado por el

método de preparación según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que una fórmula química del óxido de molibdeno con forma de peonía dopado con nitrógeno es $N\text{-MoO}_3$.

5 6. Método de preparación de un fosfato de vanadio y sodio dopado, que comprende las etapas siguientes

(1) mezclar una fuente de vanadio, una fuente de sodio, una fuente de fósforo y el óxido de molibdeno con forma de peonía dopado con nitrógeno según la reivindicación 5
10 para molerlo con bolas, lavarlo y concentrarlo para obtener un precursor; y

(2) calcinar el precursor para obtener el fosfato de vanadato sódico dopado $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3 \cdot N\text{-MoO}_3$.

15 7. El método de preparación según la reivindicación 6, en el que en la etapa (1), la fuente de vanadio es al menos una de ácido metavanádico, metavanadato sódico, metavanadato amónico, ortovanadato sódico u ortovanadato amónico; y la fuente de sodio es al menos una de hidróxido sódico, carbonato sódico, hidrógeno fosfato sódico, dihidrógeno fosfato sódico, oxalato sódico, formiato sódico, citrato sódico, metanosulfonato sódico y acetato
20 sódico.

8. El método de preparación según la reivindicación 6, en el que en la etapa (1), la fuente de fósforo es al menos una de fosfato sódico, hidrógeno fosfato sódico, fosfato ferroso, ácido fosfórico, dihidrógeno fosfato amónico y fosfato diamónico; y una relación molar de
25 la fuente de sodio con la fuente de vanadio y la fuente de fósforo es (0,01 a 60): (0,01 a 40): (0,01 a 60).

9. Un fosfato de vanadio y sodio dopado preparado por el método de preparación según una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 8, en el que una fórmula química del fosfato de vanadio y sodio dopado es $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3 \cdot mN\text{-MoO}_3$, y $0,0001 \leq m \leq 0,1$.
30

10. Una batería, que comprende el fosfato de vanadio y sodio dopado según la reivindicación 9.

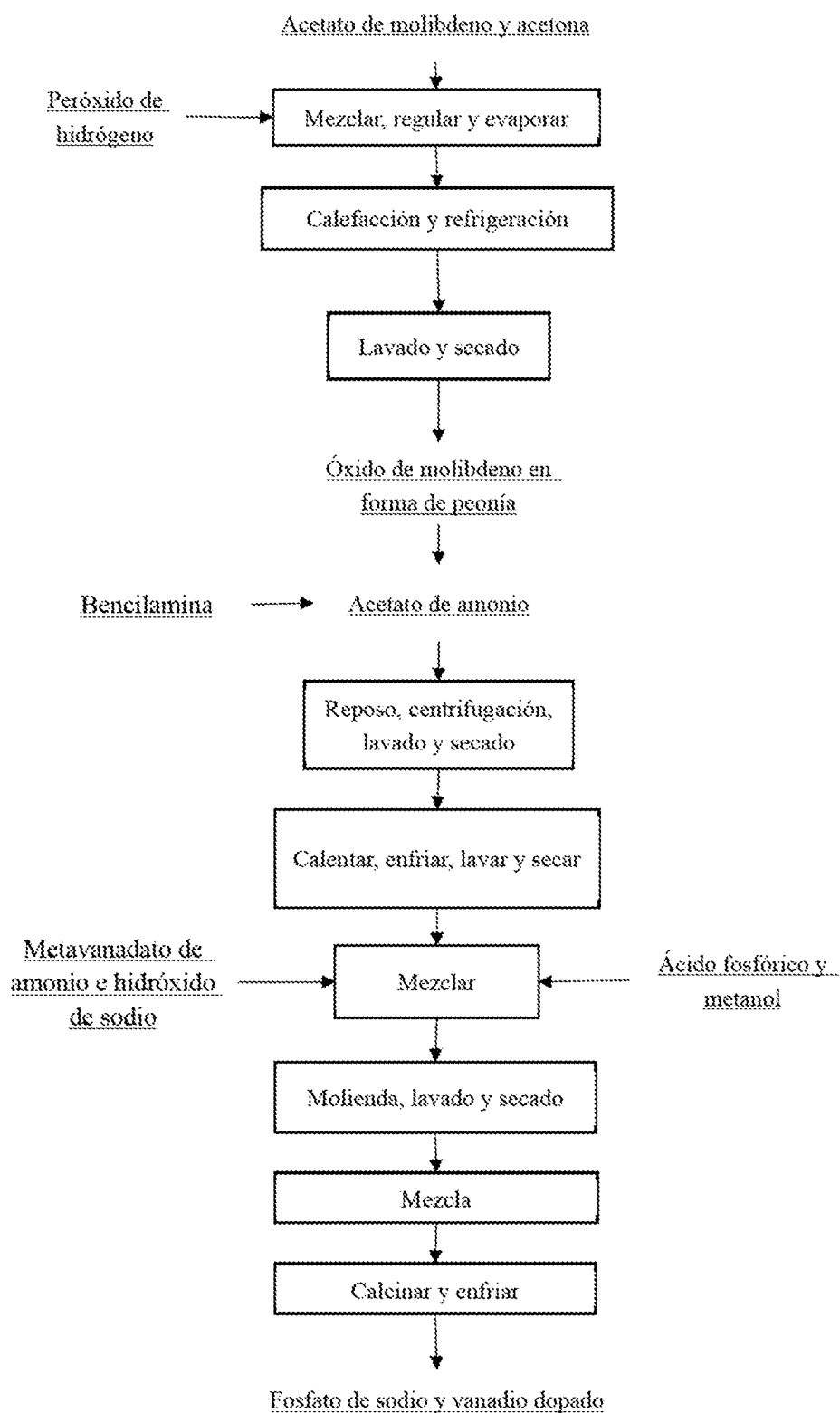


FIG. 1

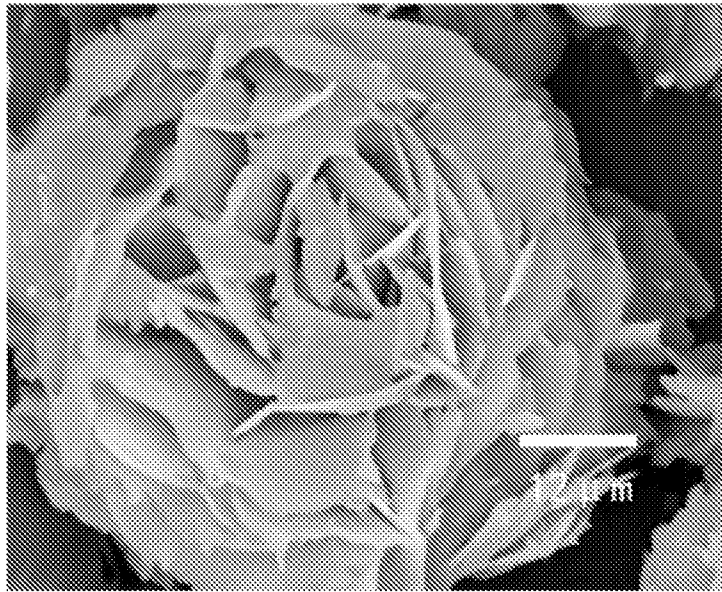


FIG. 2



FIG. 3

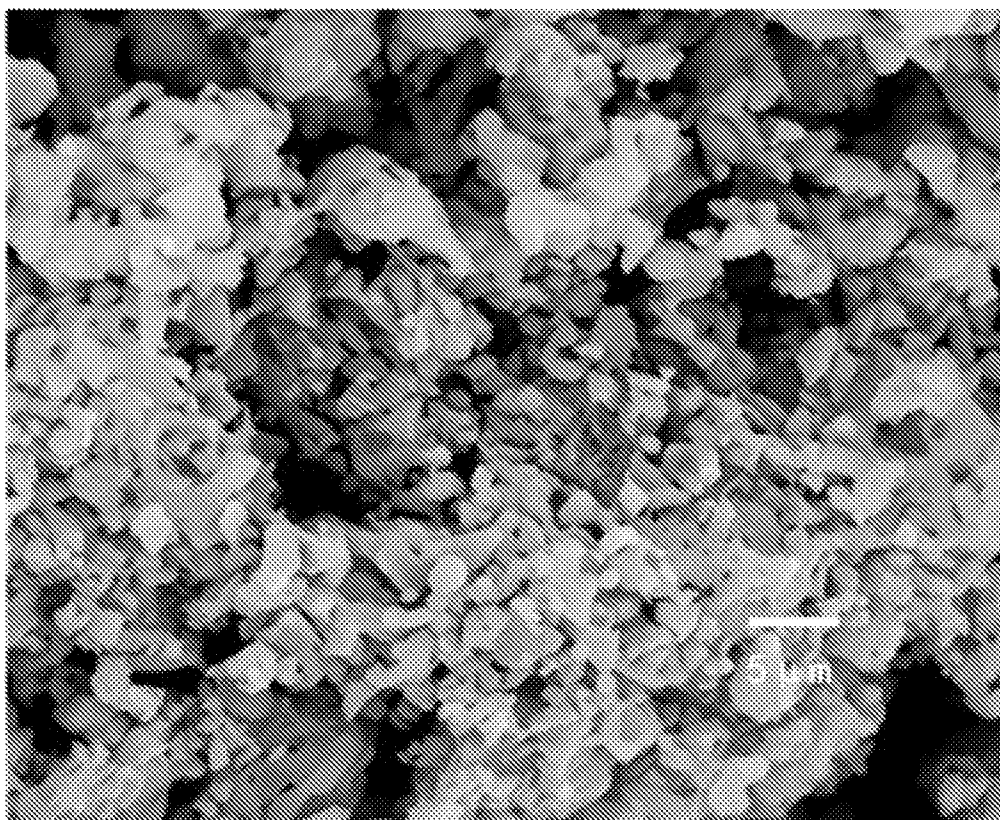


FIG. 4