

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 989 244**

21 Número de solicitud: 202390246

51 Int. Cl.:

H01M 4/62 (2006.01)
C01D 15/08 (2006.01)
C01G 25/00 (2006.01)
C01G 45/02 (2006.01)
C22B 26/12 (2006.01)
C22B 47/00 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A2

22 Fecha de presentación:

12.08.2022

30 Prioridad:

29.10.2021 CN 202111272725

43 Fecha de publicación de la solicitud:

25.11.2024

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:

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

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

54 Título: **Material de electrodo positivo de baterías de iones de sodio, y método de preparación y uso del mismo**

57 Resumen:

La presente invención pertenece al campo técnico de las baterías de iones de sodio. Se da a conocer un material de electrodo positivo para baterías de iones de sodio, así como un método de preparación del mismo y su uso. La fórmula química del material del electrodo positivo de la batería de iones de sodio es $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_a\text{Zr}_b\text{F}_c\text{O}_2$, donde $0 < a < 1$, $0 < b < 1$, $0 < c < 1$, y $a+b+c = 1$. Los iones de flúor están dopados en el material del electrodo positivo de la batería de iones de sodio preparado en la presente invención. Los iones de flúor pueden aumentar la distancia entre las capas de difusión de Na^+ , de modo que se mejora la conductividad electrónica del material del electrodo positivo. Además, se introduce Zr^{4+} para evitar el colapso de la estructura cristalina causado por la disolución de Mn^{3+} en el material del electrodo positivo. Además, el Zr^{4+} sustituye algunos de los iones de manganeso en el material del electrodo positivo, de modo que el volumen del material del electrodo positivo durante un proceso de carga y descarga es relativamente pequeño, se reduce la distorsión del material y se mejora el rendimiento del ciclo.

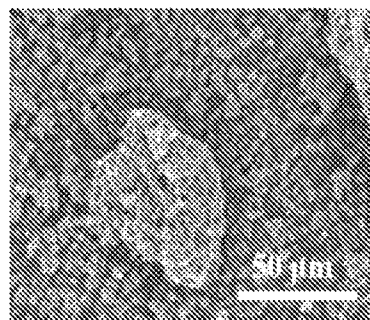


FIGURA 2

ES 2 989 244 A2

DESCRIPCIÓN

Material de electrodo positivo de baterías de iones de sodio, y método de preparación y uso 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 material catódico de batería de iones de sodio y a un método de preparación y aplicación del mismo.

10

Antecedentes

El manganato de litio (LiMn_2O_4), como material catódico para las baterías de iones de litio, es famoso por su bajo precio, su alto potencial, su respeto al medio ambiente y su alto desempeño de seguridad. En la actualidad, las baterías de manganato de litio se utilizan ampliamente en el campo de las nuevas energías. Según las estadísticas, la vida útil de las baterías de litio es de 3 a 5 años, y la chatarra de baterías alcanzó el primer pico en 2018, donde la chatarra de baterías de manganato de litio superó las 10.000 toneladas. Los materiales catódicos de las baterías de manganato de litio contienen muchos elementos de Li y Mn, que causarán una grave contaminación del medio acuático si estos elementos no se tratan de forma segura y eficaz. Por lo tanto, el reciclaje de diversos materiales de las baterías no sólo puede ahorrar los costos de producción de las empresas y promover el desarrollo sostenible de la industria de las nuevas energías, sino también reducir la contaminación medioambiental causada por los materiales de desecho de las baterías.

15

20

25

En la actualidad, muchas empresas tienen capacidad para reciclar baterías, pero aún quedan muchos problemas por resolver con urgencia. Las baterías de manganato de litio tienen una capacidad específica y un rendimiento de tasa pobres, mientras que las baterías de iones de sodio tienen las características de una alta capacidad específica y un bajo costo. Sin embargo, los materiales catódicos de las baterías de iones de sodio también presentan algunas deficiencias, como su escasa conductividad.

30

Por lo tanto, es urgente proporcionar un material catódico de batería de iones de sodio y un método de preparación, que no sólo puedan realizar el reciclado de las baterías de manganato de litio, sino también mejorar el problema de rendimientos insuficientes del material catódico

35

de la batería de iones de sodio.

Breve Descripción de la Invención

5 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 material catódico de batería de iones de sodio y un método de preparación y aplicación del mismo. El material catódico de la batería de iones de sodio tiene una alta capacidad específica y un excelente rendimiento cíclico.

10

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

Un material catódico de batería de iones de sodio tiene una fórmula química de
15 $\text{Na}_{0,67}\text{Mn}_a\text{Zr}_b\text{F}_c\text{O}_2$, en la que $0 < a < 1$, $0 < b < 1$, $0 < c < 1$, y $a + b + c = 1$.

Un método de preparación del material catódico de la batería de iones de sodio incluye los siguientes pasos de:

20 (1) someter un polvo de batería a una lixiviación ácida, añadir un agente reductor para reacción, añadir un licor alcalino para ajustar un pH, someter la mezcla a una reacción de precipitación y filtrar a continuación para obtener un precipitado y un filtrado;

(2) añadir permanganato de potasio al filtrado, realizar una reacción de precipitación primaria
25 y una separación sólido-líquido para obtener dióxido de manganeso y un filtrado, ajustar un pH del filtrado e introducir dióxido de carbono, realizar una reacción de precipitación secundaria y una separación sólido-líquido para obtener carbonato de litio y una solución que contenga flúor;

30 (3) añadir una fuente de sodio, una sal de circonio y un agente complejante a la solución que contiene flúor para hacerla reaccionar y sinterizarla con el fin de obtener un precursor de $\text{Na}_{0,67}\text{Zr}_a\text{F}_b\text{O}_2$; y

(4) mezclar el precursor $\text{Na}_{0,67}\text{Zr}_a\text{F}_b\text{O}_2$ con el dióxido de manganeso del paso (2), y calcinar
35 para obtener el material catódico de batería de iones de sodio $\text{Na}_{0,67}\text{Mn}_a\text{Zr}_b\text{F}_c\text{O}_2$.

Preferiblemente, en el paso (1), el polvo de batería se obtiene descargando, triturando, calcinando a alta temperatura y tamizando los residuos de manganato de litio.

5 Más preferiblemente, la descarga se refiere a un tratamiento de descarga realizado en una solución saturada de cloruro de sodio.

Más preferiblemente, la calcinación se realiza a una temperatura de 600 °C a 900 °C, y dura de 2 horas a 6 horas.

10 Más preferiblemente, la malla del tamizado oscila entre 100 µm y 200 µm.

Preferiblemente, en el paso (1), el ácido utilizado en el proceso de lixiviación ácida es al menos uno de ácido málico o ácido cítrico.

15 Preferiblemente, en el paso (1), la lixiviación ácida dura de 4 horas a 12 horas.

Preferiblemente, en el paso (1), el agente reductor es al menos uno de polvo de hierro o polvo de aluminio.

20 Preferiblemente, en la etapa (1), el licor alcalino es hidróxido de sodio.

Preferiblemente, en el paso (1), el ajuste del pH se refiere a ajustar el pH de la solución para que sea de 3 a 5.

25 Además, preferiblemente, en el paso (1), una concentración del licor alcalino oscila entre 0,5 mol/L y 3 mol/L.

Preferentemente, en el paso (2), una relación de concentración de iones de manganeso en el permanganato de potasio con respecto a los iones de manganeso en la solución es de (2 a 30 3): 1.

Preferiblemente, en el paso (2), el pH del filtrado se ajusta para que sea de 9 a 10.

35 Preferiblemente, en el paso (2), el licor alcalino utilizado para ajustar el pH del filtrado es hidróxido de sodio.

Preferiblemente, en el paso (3), la fuente de sodio es al menos uno de Na_2CO_3 , NaNO_3 o Na_2SO_4 .

5 Preferiblemente, en el paso (3), la sal de circonio es al menos una de nitrato de circonio, acetato de circonio o citrato de circonio.

Preferiblemente, en el paso (3), el agente complejante es al menos uno de glucosa o sacarosa.

10 Además, en el paso (3), la sinterización se realiza a una temperatura de 350°C a 450°C y dura de 4 horas a 8 horas.

Preferentemente, en el paso (4), la relación molar del precursor $\text{Na}_{0,67}\text{Zr}_a\text{F}_b\text{O}_2$ al dióxido de manganeso es 1: 0,7 0,9.

15 Además, en el paso (4), la calcinación se realiza a una temperatura de 300°C a 400°C y dura de 6 horas a 12 horas.

Una batería incluye el material catódico de la batería de iones de sodio.

20 En comparación con la técnica existente, la presente divulgación tiene los siguientes efectos beneficiosos.

1. El material catódico de la batería de iones de sodio preparado por la presente invención está dopado con iones de flúor, que puede aumentar una distancia entre las capas de difusión de Na^+ , mejorando así una conductividad electrónica del material catódico; y a continuación se introduce Zr^{4+} para evitar el colapso de una estructura cristalina causado por la disolución de Mn^{3+} en el material catódico, y Zr^{4+} sustituye parte de los iones de manganeso en el material catódico, de modo que un volumen del material catódico es pequeño durante el proceso de carga y descarga, lo que reduce la distorsión del material y mejora un rendimiento de ciclo.

30 2. En el método de preparación de la presente invención, el manganato de litio residual se utiliza como materia prima, y se añade a la solución ácida para su disolución, y el filtrado final sólo contiene iones de flúor mediante la eliminación de impurezas, y los iones de flúor pueden utilizarse para la modificación posterior del material catódico de la batería de iones de sodio.

35 En el método de preparación, la calcinación se realiza a una temperatura de 300°C a 400°C . En estas condiciones, la estructura cristalina del dióxido de manganeso es $\alpha\text{-MnO}_2$. El $\alpha\text{-MnO}_2$

tiene una gran superficie específica y una buena resistencia a la corrosión, lo que no sólo favorece la transmisión de electrones, sino que también impide que las sustancias activas del electrolito y el material catódico reaccionen entre sí.

- 5 3. Una parte de las materias primas de la presente invención se extraen de las baterías usadas, lo que no sólo resuelve la amenaza de las baterías usadas para el medio ambiente, sino que también contribuye al desarrollo sostenible de la industria y concuerda con el concepto de desarrollo ecológico.

10 Breve descripción de los dibujos

La FIGURA 1 es un diagrama de flujo de una realización de la presente invención;

La FIGURA 2 es un gráfico SEM de la realización 1 de la presente invención; y

15

La FIGURA 3 es un gráfico SEM de la realización 2 de la presente invención.

Descripción detallada

- 20 Los conceptos y los efectos técnicos producidos de la presente invención se describirán de forma clara y completa junto con las realizaciones para que se comprendan suficientemente los objetivos, las características y los efectos de la presente invención. Obviamente, las realizaciones descritas son solo una parte de las realizaciones de la presente invención, en lugar de todas las realizaciones. Otras realizaciones obtenidas por los expertos en la materia
- 25 sin pasar por ningún esfuerzo creativo entrarán todas dentro del ámbito de protección de la presente invención.

Realización 1

- 30 Una fórmula química de un material catódico de batería de iones de sodio de esta realización fue $\text{Na}_{0,67}\text{Mn}_{0,87}\text{Zr}_{0,10}\text{F}_{0,03}\text{O}_2$.

Un método de preparación del material catódico de la batería de iones de sodio de esta realización incluía los siguientes pasos de:

35

- (1) descargar y triturar un residuo de material de batería de manganato de litio, y calcinar a

900 °C durante 2 horas para obtener un polvo de batería;

(2) añadir 10 g del polvo de batería anterior en 100 mL de solución de ácido málico con una concentración de 1 mol/L y hacer reaccionar durante 12 horas, añadir 1 g de polvo de hierro, añadir a continuación una solución de NaOH con una concentración de 0,5 mol/L, ajustar un pH de la solución a 4, y filtrar para obtener un filtrado;

(3) añadir 1 g de permanganato de potasio en el filtrado anterior, realizar la reacción de precipitación primaria y la separación sólido-líquido para obtener dióxido de manganeso y un filtrado, añadir una solución de NaOH con una concentración de 1 mol/L en el filtrado para ajustar un pH del filtrado a 10 e introducir dióxido de carbono, realizar la reacción de precipitación secundaria durante 3 horas y, a continuación, realizar la separación sólido-líquido para obtener una solución que contenga flúor y carbonato de litio;

(4) mezclar 0,5 mol de NaNO_3 , 0,1 mol de $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y 1 g de glucosa, añadir la mezcla a la solución que contiene flúor de la etapa (3), agitar y hacer reaccionar en un baño de agua a 30 °C durante 24 horas y, a continuación, calcinar a 300 °C durante 4 horas para obtener un material de $\text{Na}_{0,67}\text{Zr}_a\text{F}_b\text{O}_2$; y

(5) alimentar el material $\text{Na}_{0,67}\text{Zr}_a\text{F}_b\text{O}_2$ y el dióxido de manganeso del paso (3) en un horno de mufla para calcinarlos a 300 °C durante 12 horas, y generar finalmente un material catódico de batería de iones de sodio ($\text{Na}_{0,67}\text{Mn}_{0,87}\text{Zr}_{0,10}\text{F}_{0,03}\text{O}_2$) con una forma cristalina de $\alpha\text{-MnO}_2$.

Realización 2

Una fórmula química de un material catódico de batería de iones de sodio de esta realización fue $\text{Na}_{0,67}\text{Mn}_{0,83}\text{Zr}_{0,10}\text{F}_{0,07}\text{O}_2$.

Un método de preparación del material catódico de la batería de iones de sodio de esta realización incluía los siguientes pasos de:

(1) descargar y triturar un residuo de material de batería de manganato de litio, y calcinar a 900 °C durante 2 horas para obtener un polvo de batería;

(2) añadir 12 g del polvo de batería anterior en 100 mL de solución de ácido málico con una concentración de 1,5 mol/L y hacer reaccionar durante 12 horas, añadir 1,5 g de polvo de

hierro, añadir a continuación una solución de NaOH con una concentración de 0,5 mol/L, ajustar un pH de la solución a 4, y filtrar para obtener un filtrado;

(3) añadir 1,5 g de permanganato de potasio en el filtrado anterior, realizar la reacción de precipitación primaria y la separación sólido-líquido para obtener dióxido de manganeso y un filtrado, añadir una solución de NaOH con una concentración de 1,5 mol/L en el filtrado para ajustar un pH del filtrado a 10 e introducir dióxido de carbono, realizar la reacción de precipitación secundaria durante 3 horas y, a continuación, realizar la separación sólido-líquido para obtener una solución que contenga flúor y carbonato de litio;

(4) mezclar 0,6 mol de Na_2SO_4 , 0,1 mol de $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y 1,5 g de glucosa, añadir la mezcla a la solución que contiene flúor de la etapa (3), agitar y hacer reaccionar en un baño de agua a 30 °C durante 24 horas y, a continuación, calcinar a 300 °C durante 4 horas para obtener un material de $\text{Na}_{0,67}\text{Zr}_a\text{F}_b\text{O}_2$; y

(5) alimentar el material $\text{Na}_{0,67}\text{Zr}_a\text{F}_b\text{O}_2$ y el dióxido de manganeso del paso (3) en un horno de mufla para calcinarlos a 300 °C durante 12 horas, y generar finalmente un material catódico de batería de iones de sodio ($\text{Na}_{0,67}\text{Mn}_{0,83}\text{Zr}_{0,10}\text{F}_{0,07}\text{O}_2$) con una forma cristalina de $\alpha\text{-MnO}_2$.

Realización 3

Una fórmula química de un material catódico de batería de iones de sodio de esta realización fue $\text{Na}_{0,67}\text{Mn}_{0,8}\text{Zr}_{0,1}\text{F}_{0,1}\text{O}_2$.

Un método de preparación del material catódico de la batería de iones de sodio de esta realización incluía los siguientes pasos de:

(1) descargar y triturar un residuo de material de batería de manganato de litio, y calcinar a 900 °C durante 2 horas para obtener un polvo de batería;

(2) añadir 14 g del polvo de batería anterior en 100 mL de solución de ácido málico con una concentración de 2 mol/L y hacer reaccionar durante 12 horas, añadir 2 g de polvo de hierro, añadir a continuación una solución de NaOH con una concentración de 0,5 mol/L, ajustar un pH de la solución a 4, y filtrar para obtener un filtrado;

(3) añadir 1,5 g de permanganato de potasio en el filtrado anterior, realizar la reacción de

precipitación primaria y la separación sólido-líquido para obtener dióxido de manganeso y un filtrado, añadir una solución de NaOH con una concentración de 2 mol/L en el filtrado para ajustar un pH del filtrado a 10 e introducir dióxido de carbono, realizar la reacción de precipitación secundaria durante 3 horas y, a continuación, realizar la separación sólido-líquido para obtener una solución que contenga flúor y carbonato de litio;

(4) mezclar 0,6 mol de NaNO_3 , 0,1 mol de $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y 2,5 g de glucosa, añadir la mezcla a la solución que contiene flúor de la etapa (3), agitar y hacer reaccionar en un baño de agua a 30 °C durante 24 horas y, a continuación, calcinar a 300 °C durante 4 horas para obtener un material de $\text{Na}_{0,67}\text{Zr}_a\text{F}_b\text{O}_2$; y

(5) introducir el material $\text{Na}_{0,67}\text{Zr}_a\text{F}_b\text{O}_2$ y el dióxido de manganeso del paso (3) en un horno de mufla para calcinarlos a 300 °C durante 12 horas, y generar finalmente un material catódico de batería de iones de sodio ($\text{Na}_{0,67}\text{Mn}_{0,8}\text{Zr}_{0,1}\text{F}_{0,1}\text{O}_2$) con una forma cristalina de $\alpha\text{-MnO}_2$.

Realización 4

Una fórmula química de un material catódico de batería de iones de sodio de esta realización fue $\text{Na}_{0,67}\text{Mn}_{0,75}\text{Zr}_{0,1}\text{F}_{0,15}$.

Un método de preparación del material catódico de la batería de iones de sodio de esta realización incluía los siguientes pasos de:

(1) descargar y triturar un residuo de material de batería de manganato de litio, y calcinar a 900 °C durante 2 horas para obtener un polvo de batería;

(2) añadir 16 g del polvo de batería anterior en 100 mL de solución de ácido málico con una concentración de 2,5 mol/L y hacer reaccionar durante 12 horas, añadir 2 g de polvo de hierro para agitar, después añadir una solución de NaOH con una concentración de 0,5 mol/L, ajustar el pH de la solución a 4, y filtrar para eliminar el hierro y el aluminio, y obtener un filtrado;

(3) añadir 2 g de permanganato de potasio en el filtrado anterior, realizar la reacción de precipitación primaria y la separación sólido-líquido para obtener dióxido de manganeso y un filtrado, añadir una solución de NaOH con una concentración de 2 mol/L en el filtrado para ajustar un pH del filtrado a 10 e introducir dióxido de carbono, realizar la reacción de precipitación secundaria durante 3 horas y, a continuación, realizar la separación sólido-

líquido para obtener una solución que contenga flúor y carbonato de litio;

(4) mezclar 0,7 mol de NaNO_3 , 0,1 mol de $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y 2 g de glucosa, añadir la mezcla a la solución que contiene flúor de la etapa (3), agitar y hacer reaccionar en un baño de agua a 30 °C durante 24 horas y, a continuación, calcinar a 300 °C durante 4 horas para obtener un material de $\text{Na}_{0,67}\text{Zr}_a\text{F}_b\text{O}_2$; y

(5) introducir el material $\text{Na}_{0,67}\text{Zr}_a\text{F}_b\text{O}_2$ y el dióxido de manganeso del paso (3) en un horno de mufla para calcinar a 300 °C durante 12 horas, y generar finalmente un material catódico de batería de iones de sodio ($\text{Na}_{0,67}\text{Mn}_{0,75}\text{Zr}_{0,1}\text{F}_{0,15}$) con una forma cristalina de $\alpha\text{-MnO}_2$.

Realización 5

Una fórmula química de un material catódico de batería de iones de sodio de esta realización fue $\text{Na}_{0,67}\text{Mn}_{0,7}\text{Zr}_{0,1}\text{F}_{0,2}\text{O}_2$.

Un método de preparación del material catódico de la batería de iones de sodio de esta realización incluía los siguientes pasos de:

(1) descargar y triturar un residuo de material de batería de manganato de litio, y calcinar a 800 °C durante 5 horas para obtener un polvo de batería y un polvo de placa de electrodo;

(2) añadir 18 g del polvo de batería anterior en 100 mL de solución de ácido cítrico con una concentración de 2 mol/L y hacer reaccionar durante 10 horas, añadir un polvo de hierro, añadir después una solución de NaOH con una concentración de 2 mol/L, ajustar un pH de la solución a 4, y filtrar para obtener un filtrado y un residuo de filtrado;

(3) añadir 3 g de permanganato de potasio en el filtrado anterior, realizar la reacción de precipitación primaria y la separación sólido-líquido para obtener dióxido de manganeso y un filtrado, añadir una solución de NaOH con una concentración de 2 mol/L en el filtrado para ajustar un pH del filtrado a 10 e introducir dióxido de carbono, realizar la reacción de precipitación secundaria durante 6 horas y, a continuación, realizar la separación sólido-líquido para obtener una solución que contenga flúor y carbonato de litio;

(4) mezclar 0,75 mol de Na_2CO_3 , 0,1 mol de $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y 3 g de glucosa, añadir la mezcla a la solución que contiene flúor de la etapa (3), agitar y hacer reaccionar en un baño de agua

a 55 °C durante 18 horas y, a continuación, calcinar a 400 °C durante 8 horas para obtener un material de $\text{Na}_{0,67}\text{Zr}_a\text{F}_b\text{O}_2$; y

- 5 (5) introducir el material $\text{Na}_{0,67}\text{Zr}_a\text{F}_b\text{O}_2$ y el dióxido de manganeso del paso (3) en un horno de mufla para calcinarlos a 400 °C durante 9 horas, y generar finalmente un material catódico de batería de iones de sodio ($\text{Na}_{0,67}\text{Mn}_{0,7}\text{Zr}_{0,1}\text{F}_{0,2}\text{O}_2$) con una forma cristalina de $\alpha\text{-MnO}_2$.

Ejemplo comparativo 1

- 10 La fórmula química de un material catódico de batería de iones de sodio de este ejemplo comparativo fue $\text{Na}_{0,67}\text{Mn}_{0,87}\text{F}_{0,13}\text{O}_2$.

El método de preparación del material catódico de la batería de iones de sodio de este ejemplo comparativo difería de la realización 1 en que: no se añadió $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en el paso (4).

15

Ejemplo comparativo 2

Una fórmula química de un material catódico de batería de iones de sodio del ejemplo comparativo era $\text{Na}_{0,67}\text{Mn}_{0,87}\text{Zr}_{0,13}\text{O}_2$.

20

El método de preparación del material catódico de la batería de iones de sodio de este ejemplo comparativo difería de la realización 1 en que: en el paso (4), no se añadía ninguna solución que contuviera flúor para reaccionar y obtener $\text{Na}_{0,67}\text{Zr}_a\text{O}_2$.

25 Ejemplo comparativo 3

Una fórmula química de un material catódico de batería de iones de sodio del ejemplo comparativo era $\text{Na}_{0,67}\text{MnO}_2$.

- 30 Análisis de las Realizaciones 1 a 4 y Ejemplos comparativos 1 a 3:

Tabla 1 Parámetros reticulares de los materiales catódicos en diferentes condiciones

Tipo de muestra/constante de retícula	a (Å)	b (Å)	c (Å)
Ejemplo comparativo 3 $\text{Na}_{0,67}\text{MnO}_2$	9,0621	26,312	2,794
Ejemplo comparativo 2 $\text{Na}_{0,67}\text{Mn}_a\text{Zr}_b\text{O}_2$	9,0814	26,426	2,814
Ejemplo comparativo 1 $\text{Na}_{0,67}\text{Mn}_a\text{F}_b\text{O}_2$	9,0945	26,481	2,864

Realización 1	9,124	26,578	2,951
Realización 2	9,209	26,541	2,959
Realización 3	9,212	26,612	2,961
Realización 4	9,159	26,498	2,952
Realización 5	9,189	26,512	2,941

Como se muestra en la tabla 1, cuando una materia prima contiene iones de flúor, la constante reticular de la materia prima es mayor que la de una materia prima sin iones de flúor, lo que demuestra que los iones de flúor aumentan la distancia de las capas de difusión del Na⁺.

5

Tabla 2 Propiedades físicas de los materiales catódicos en diferentes condiciones

Tipo de muestra	Impedancia de transferencia de carga (Ω)	Capacidad específica (mAhg ⁻¹)	Conductividad electrónica (S/cm)	Capacidad tras 100 ciclos	Tasa de retención de capacidad (%)
NaMnO ₂	241	134	$3,8 \cdot 10^{-6}$	128,6	96,1
Na _{0,67} Mn _{0,87} Zr _{0,10} F _{0,03} O ₂	198	151	$4,5 \cdot 10^{-5}$	146,7	97,2
Na _{0,67} Mn _{0,83} Zr _{0,10} F _{0,07} O ₂	175	162	$8,2 \cdot 10^{-4}$	156,9	96,9
Na _{0,67} Mn _{0,8} Zr _{0,1} F _{0,1} O ₂	152	172	$9,1 \cdot 10^{-4}$	167,8	97,6
Na _{0,67} Mn _{0,75} Zr _{0,1} F _{0,15} O ₂	164	162	$7,6 \cdot 10^{-4}$	157,4	97,2
Na _{0,67} Mn _{0,7} Zr _{0,1} F _{0,2} O ₂	180	158	$6,9 \cdot 10^{-4}$	153,4	97,1

De la tabla anterior se desprende que las Realizaciones 1 a 5 de la presente invención tienen altas capacidades específicas, que pueden alcanzar los 172 mAhg⁻¹, y aún pueden mantener altas capacidades después de 100 ciclos, y tienen buenos rendimientos de ciclo y tasas de retención de capacidad.

10

La Figura 1 es un diagrama de flujo de una realización de la presente invención. Puede verse en la FIGURA 1 que el polvo de batería se somete a lixiviación ácida para eliminar el polvo negro, y después se añade con el polvo de hierro para que reaccione y elimine el cobre, y después se añade con el carbonato de sodio para ajustar el pH. Tras eliminar el hierro y el aluminio, se añade permanganato de potasio para que reaccione y se obtenga el dióxido de manganeso y el filtrado; a continuación, se ajusta el pH del filtrado y se introduce dióxido de carbono para precipitar el litio y obtener el carbonato de litio y la solución que contiene flúor. A continuación, se añaden la sal de sodio, la sal de circonio y el agente complejante para hacerlos reaccionar y sinterizarlos, y después se mezclan con dióxido de manganeso para

15

20

calcinarlos y obtener el material del ánodo de la batería de iones de sodio.

La FIGURA 2 es un gráfico SEM de la realización 1 de la presente invención. En la FIGURA 2 puede verse que las partículas son uniformes en tamaño y lisas en superficie.

5

La FIGURA 3 es un gráfico SEM de la realización 2 de la presente invención. En la FIGURA 3 puede verse que el cambio de dosificación de los elementos dopados no afectará de forma evidente a la morfología básica del material.

10 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 realizar diversos cambios dentro del ámbito de conocimiento de aquellos expertos en la técnica sin apartarse del propósito de la presente invención. Además, en caso de no haber conflicto, las realizaciones de la presente divulgación y los atributos en las realizaciones se
15 pueden combinar entre sí.

REIVINDICACIONES

1. Un material catódico de batería de iones de sodio, donde una fórmula química del material catódico de batería de iones de sodio es $\text{Na}_{0,67}\text{Mn}_a\text{Zr}_b\text{F}_c\text{O}_2$, y donde $0 < a < 1$, $0 < b < 1$, $0 < c < 1$, y $a+b+c=1$.
5
2. Un método de preparación del material catódico de la batería de iones de sodio de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende los siguientes pasos:
 - 10 (1) someter un polvo de batería a una lixiviación ácida, añadir un agente reductor para reacción, añadir un licor alcalino para ajustar un pH, someter la mezcla a una reacción de precipitación y filtrar a continuación para obtener un precipitado y un filtrado;
 - (2) añadir permanganato de potasio al filtrado, realizar una reacción de precipitación primaria
15 y una separación sólido-líquido para obtener dióxido de manganeso y un filtrado, ajustar un pH del filtrado e introducir dióxido de carbono, realizar una reacción de precipitación secundaria y una separación sólido-líquido para obtener carbonato de litio y una solución que contenga flúor;
 - 20 (3) añadir una fuente de sodio, una sal de circonio y un agente complejante a la solución que contiene flúor para hacerla reaccionar y sinterizarla con el fin de obtener un precursor de $\text{Na}_{0,67}\text{Zr}_a\text{F}_b\text{O}_2$; y
 - (4) mezclar el precursor $\text{Na}_{0,67}\text{Zr}_a\text{F}_b\text{O}_2$ con el dióxido de manganeso del paso (2), y calcinar
25 para obtener el material catódico de batería de iones de sodio $\text{Na}_{0,67}\text{Mn}_a\text{Zr}_b\text{F}_c\text{O}_2$.
3. El método de preparación de acuerdo con la reivindicación 2, donde en el paso (1), el ácido utilizado en el proceso de lixiviación ácida es al menos uno de ácido málico o ácido cítrico.
- 30 4. El método de preparación de acuerdo con la reivindicación 2, donde en el paso (1), el agente reductor es al menos uno de polvo de hierro o polvo de aluminio.
5. El método de preparación de acuerdo con la reivindicación 2, donde en el paso (2), una relación de concentración de iones de manganeso en el permanganato de potasio a iones de
35 manganeso en el filtrado es de (2 a 3): 1.

6. El método de preparación de acuerdo con la reivindicación 2, donde en el paso (3), la sal de circonio es al menos una de nitrato de circonio, acetato de circonio y citrato de circonio.
7. El método de preparación de acuerdo con la reivindicación 2, donde en el paso (3), la fuente de sodio es al menos una de Na_2CO_3 , NaNO_3 y Na_2SO_4 .
8. El método de preparación de acuerdo con la reivindicación 2, donde en el paso (3), el agente complejante es al menos uno de glucosa o sacarosa.
9. El método de preparación de acuerdo con la reivindicación 2, donde en el paso (4), la calcinación se realiza a una temperatura de 300 °C a 400 °C, y dura de 6 horas a 12 horas.
10. Una batería, que comprende el material catódico de batería de iones de sodio de acuerdo con la reivindicación 1.

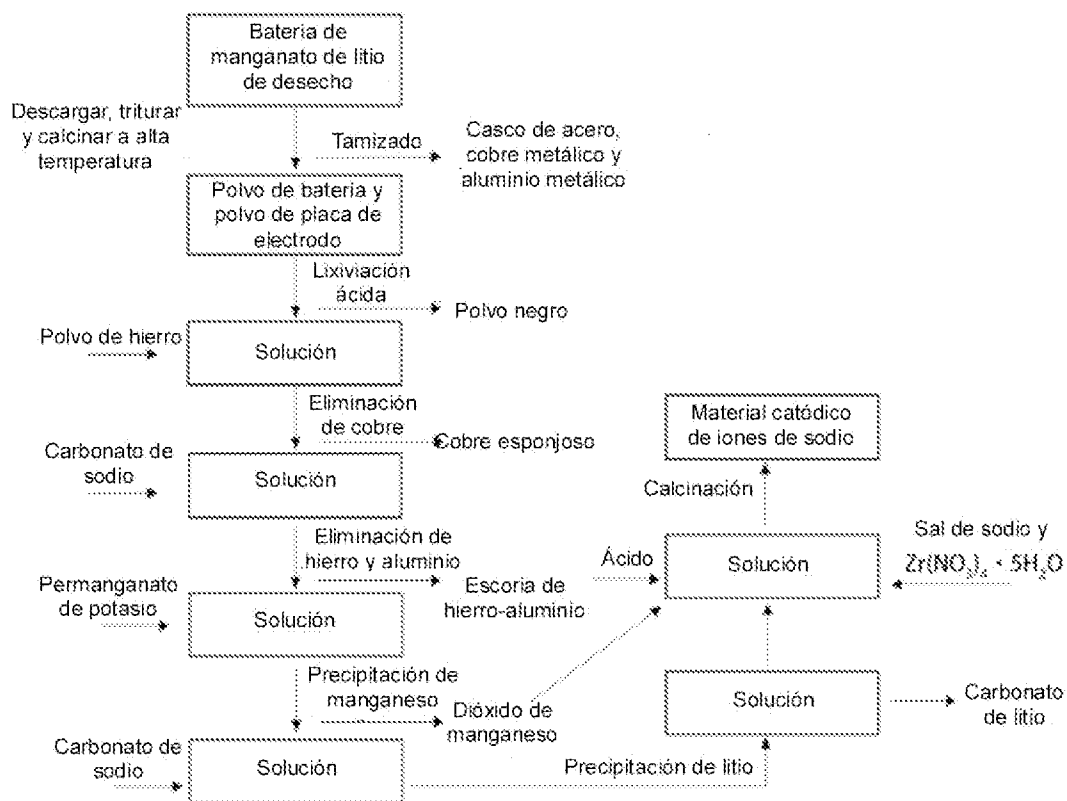


FIGURA 1

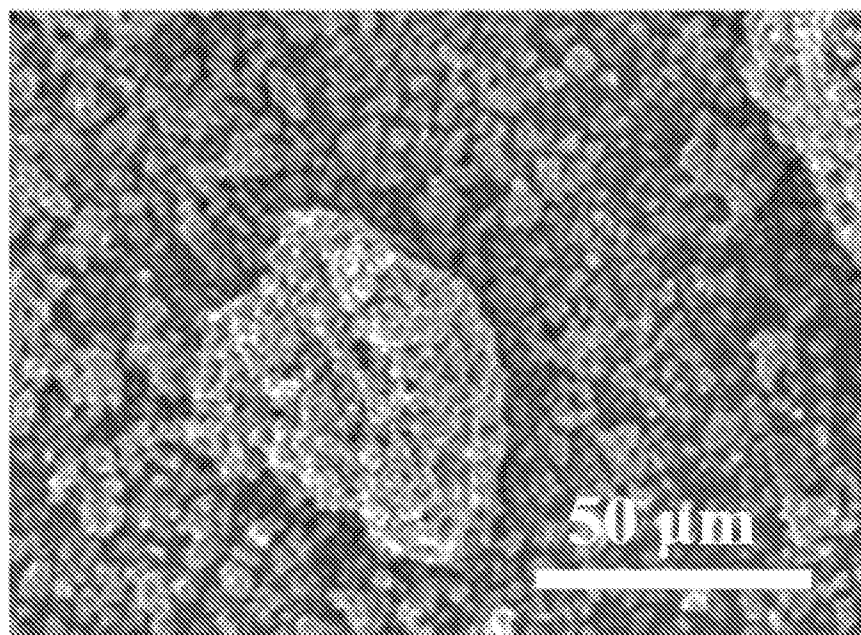


FIGURA 2

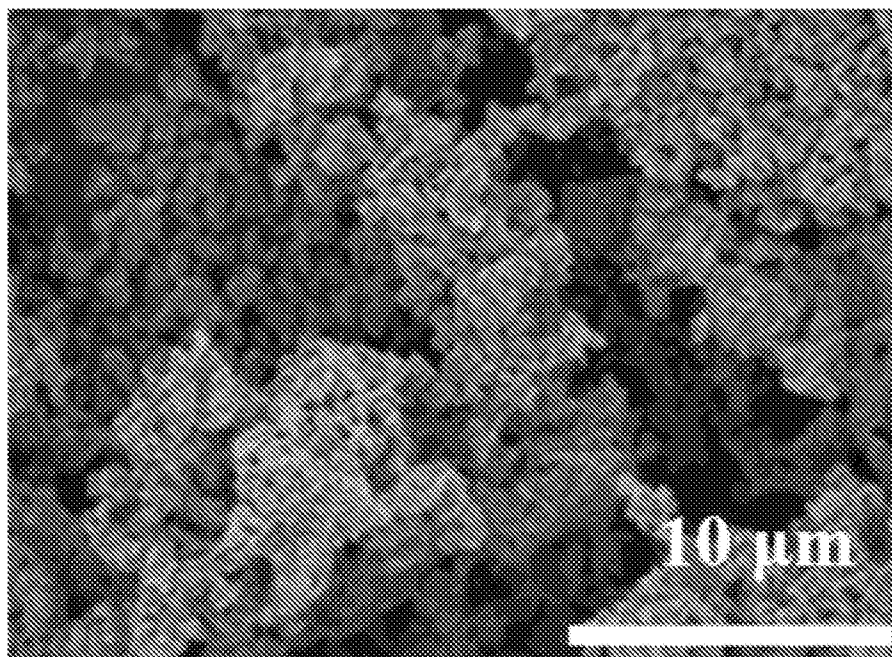


FIGURA 3