

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 995 807**

21 Número de solicitud: 202390135

51 Int. Cl.:

C01B 32/05 (2007.01)

H01M 4/583 (2010.01)

H01M 10/054 (2010.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A2

22 Fecha de presentación:

11.11.2022

30 Prioridad:

15.03.2022 CN 202210253128

43 Fecha de publicación de la solicitud:

11.02.2025

71 Solicitantes:

**GUANGDONG BRUNP RECYCLING
TECHNOLOGY CO., LTD. (33.33%)
No.6, Zhixin Avenue, Leping Town
Sanshui District,
528137 Foshan, Guangdong CN;
HUNAN BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY CO.,
LTD. (33.33%) y
HUNAN BRUNP EV RECYCLING CO., LTD.
(33.33%)**

72 Inventor/es:

**ZHENG, Shuang;
LI, Changdong;
MAO, Linlin y
RUAN, Dingshan**

74 Agente/Representante:

MANRESA MEDINA, José Manuel

54 Título: **Método de preparación de material de ánodo de carbono duro y uso del mismo**

57 Resumen:

La invención pertenece al campo técnico de los materiales para baterías de iones de sodio, y divulga un método de preparación de un material de ánodo de carbono duro y el uso del mismo. El método de preparación incluye los siguientes pasos: realizar una primera sinterización del almidón, triturarlo e introducir aire y nitrógeno para una segunda sinterización con el fin de obtener gránulos porosos de bloque duro; y realizar una tercera sinterización de los gránulos porosos de bloque duro y, a continuación, calentarlos continuamente para realizar una cuarta sinterización con el fin de obtener el material de ánodo de carbono duro. El material de ánodo de carbono duro preparado por la invención tiene una capacidad reversible no inferior a 330 mAh/g, una excelente estabilidad de ciclo y una eficiencia de coulomb inicial.

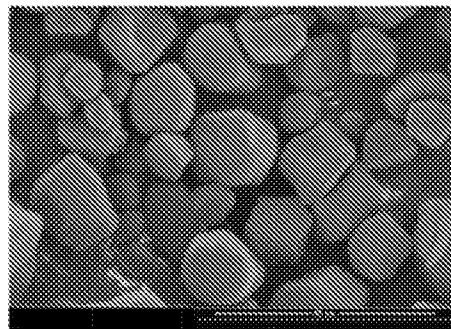


FIG. 1

DESCRIPCIÓN

Método de preparación de material de ánodo de carbono duro y uso del mismo

5 CAMPO TÉCNICO

La presente invención pertenece al campo técnico de los materiales para baterías de iones de sodio, y en particular se refiere a un método de preparación de un material de ánodo de carbono duro (también conocido como "hard carbon") y a su uso.

10

ANTECEDENTES

Con la popularización de los vehículos de nueva energía, el consumo de baterías de iones de litio ha aumentado considerablemente. En consecuencia, el níquel, el cobalto y el manganeso, que son recursos importantes en las baterías de litio, escasean progresivamente, y sus precios han aumentado gradualmente. Para aliviar la presión de la extracción de recursos minerales, las baterías de iones de sodio, con mecanismos de carga y descarga similares a los de las baterías de litio, han vuelto a atraer la atención de la gente. Las sales de sodio se distribuyen por todo el mundo, lo que puede aliviar eficazmente la presión causada por la escasez de recursos de níquel, cobalto y manganeso. Sin embargo, el ánodo de grafito utilizado habitualmente en las baterías de iones de litio, no es adecuado para las baterías de iones de sodio, porque el diámetro de los iones de sodio es mayor que el de los iones de litio, lo que hace imposible que se desintercalen entre las capas de grafito. Además, los iones de sodio no pueden formar una estructura de fase estable con el grafito. También se han estudiado al mismo tiempo otros materiales de ánodo de las baterías de iones de sodio, como el carbono duro grafitizado, las aleaciones, los óxidos y los compuestos orgánicos. Sin embargo, en la actualidad, la mayoría de los materiales de ánodo presentan una gran expansión de volumen en el proceso de intercalación de iones de sodio, lo que provoca una disminución irreversible de la capacidad.

30

BREVE DESCRIPCIÓN

La presente invención tiene por objeto resolver al menos uno de los problemas técnicos mencionados en la técnica anterior. Por lo tanto, la presente invención proporciona un método de preparación de un material de ánodo de carbono duro y el uso del mismo. El material de ánodo de carbono duro preparado por el método de preparación tiene una capacidad reversible no inferior a 350 mAh/g, una excelente estabilidad de ciclo y una eficiencia de

35

coulomb inicial.

Con el fin de lograr el objeto anterior, las siguientes soluciones técnicas se utiliza en la presente invención.

5

Un método de preparación de un material de ánodo de carbono duro, incluye los siguientes pasos de:

10 (1) realizar una primera sinterización del almidón, triturarlo e introducir aire y nitrógeno para una sinterización secundaria con el fin de obtener gránulos porosos de bloque duro; y

(2) realizar la tercera sinterización en los gránulos porosos de bloque duro y, a continuación, calentar continuamente para realizar la cuarta sinterización y obtener el material de ánodo de carbono duro.

15

Para la etapa de introducción de aire y nitrógeno para la sinterización secundaria: la concentración de oxígeno en el aire es de aproximadamente 20,7%, y después de ser comprimido por un compresor de aire, la concentración de oxígeno es de aproximadamente 16%. En la presente invención, el nitrógeno y el aire se introducen al mismo tiempo para diluir la concentración de oxígeno en el aire, de modo que se pueda controlar la concentración de oxígeno. Controlando la concentración de oxígeno en un rango adecuado, por un lado, se mejora el problema de seguridad en el proceso de sinterización, y por otro lado, se introducen moléculas de oxígeno para que las moléculas de oxígeno reaccionen completamente. Parte de las moléculas de oxígeno reacciona con el carbono para formar grupos funcionales que contienen oxígeno como sitios activos, mientras que otra parte de las moléculas de oxígeno reacciona con parte del carbono para formar CO y CO₂, lo que conduce a la formación de poros en la superficie y en el interior del material. Los poros contribuyen al almacenamiento de iones de sodio y mejoran así las prestaciones electroquímicas del material.

30 Preferiblemente, en el paso (1), el almidón es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en almidón de maíz, almidón de judía mungo, almidón de patata, almidón de trigo, almidón de tapioca o almidón de raíz de loto.

Preferiblemente, en la etapa (1), la primera sinterización se realiza en atmósfera de nitrógeno.

35

Preferiblemente, en el paso (1), la primera sinterización se realiza a una temperatura de 180°C

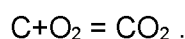
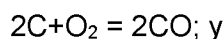
a 240°C, y la primera sinterización dura de 8 horas a 48 horas.

La primera sinterización se realiza en atmósfera de nitrógeno para hacer que los enlaces de hidrógeno entre las cadenas de glucosa del almidón se rompan para generar enlaces de éter y provocar una reacción de reticulación, lo que hace que la estructura química de los sólidos duros sea estable y no puedan pirolizarse y expandirse a una temperatura superior.

Preferiblemente, en el paso (1), un contenido en volumen del oxígeno en la sinterización secundaria es del 4% al 10%.

Preferiblemente, en el paso (1), la sinterización secundaria se realiza a una temperatura de 200°C a 250°C, y la sinterización secundaria dura de 3 horas a 12 horas.

La sinterización secundaria se realiza bajo el oxígeno:



En el proceso de sinterización secundaria, las moléculas de oxígeno reaccionan completamente con el material para formar los grupos funcionales que contienen oxígeno como sitios activos y, al mismo tiempo, el oxígeno reacciona con parte del carbono para formar CO y CO₂, lo que conduce a la formación de los poros en la superficie y en el interior del material. Los poros contribuyen al almacenamiento de los iones de sodio y mejoran así las prestaciones electroquímicas del material.

Preferentemente, en la etapa (2), antes de la tercera sinterización, el método comprende además la etapa de triturar los gránulos porosos de bloque duro hasta obtener gránulos con un tamaño de partícula Dv50 de 5 µm a 6 µm.

Preferiblemente, en el paso (2), la tercera sinterización se realiza a una temperatura de 400°C a 500°C, y la tercera sinterización dura de 2 horas a 4 horas.

Preferentemente, en la etapa (2), la tercera sinterización se realiza en atmósfera de nitrógeno.

En el tercer proceso de sinterización, los sólidos duros porosos se aromatizan.

Preferentemente, en el paso (2), la cuarta sinterización se realiza a una temperatura de

1.200°C a 1.400°C, y la cuarta sinterización dura de 2 horas a 4 horas.

Preferentemente, en la etapa (2), la cuarta sinterización se realiza en atmósfera de nitrógeno.

- 5 En el cuarto proceso de sinterización, el grupo funcional que contiene oxígeno y el agua ligada del material de carbono duro pueden eliminarse, de modo que la estructura puede reorganizarse aún más, y el diámetro y el área de superficie específica de los poros causados por la sinterización con poco oxígeno pueden reducirse. El exceso de poros y de área superficial específica puede dar lugar a un exceso de películas SEI y, por tanto, reducir la
10 eficacia coulomb inicial.

Preferiblemente, en el paso (2), el material de ánodo de carbono duro tiene un tamaño de partícula Dv50 de 4 µm a 6 µm, y un Dv90 de 9 µm a 12 µm.

- 15 Un material de ánodo de carbono duro, que se prepara por el método antes mencionado, y tiene una capacidad reversible no inferior a 330 mAh/g.

- Preferiblemente, el componente principal del material de ánodo de carbono duro es C, que es uno de los carbonos amorfos, pero es difícil de grafitizar a una temperatura elevada superior
20 a 2500°C. La morfología del material de ánodo de carbono duro es un gránulo en bloque con un borde liso.

- Preferiblemente, el material del ánodo de carbono duro tiene una superficie específica de 0,8 m² /g a 1,2 m² /g, una Dv50 de 4 µm a 6 µm, y una Dv90 de 9 µm a 12 µm.
25

Una batería de iones de sodio, comprende el material de ánodo de carbono duro preparado por el método de preparación anterior.

- Preferiblemente, la pila de iones de sodio comprende además carboximetilcelulosa sódica ,
30 un agente conductor y un aglutinante.

Más preferiblemente, el agente conductor es el negro de acetileno.

- Más preferiblemente, el aglutinante es fluoruro de polivinilideno.
35

En comparación con la técnica anterior, la presente invención tiene los siguientes efectos

beneficiosos.

(1) De acuerdo con la presente invención, el almidón se utiliza como materia prima del material de ánodo de carbono duro, y después de cuatro veces de sinterización, los enlaces de hidrógeno entre las cadenas de glucosa en el almidón se rompen para generar los enlaces de éter y causar la reacción de reticulación. A continuación, la sinterización secundaria se lleva a cabo en una atmósfera que contiene oxígeno, en la que las moléculas de oxígeno reaccionan completamente con el material para formar los grupos funcionales que contienen oxígeno como los sitios activos, y al mismo tiempo, el oxígeno reacciona con algo de carbono para formar CO y CO₂, lo que conduce a la formación de los poros en la superficie y en el interior del material. Los poros contribuyen al almacenamiento de los iones de sodio y mejoran así las prestaciones electroquímicas del material. A continuación, se continúa con la tercera sinterización para que los sólidos duros porosos se aromaticen. Por último, en el cuarto proceso de sinterización, se eliminan los grupos funcionales que contienen oxígeno y el agua ligada de los materiales de carbono duro, de modo que la estructura se reorganiza aún más, el diámetro y el área de superficie específica de los poros causados por la sinterización con bajo contenido de oxígeno pueden reducirse, y se mejora la eficiencia inicial del coulomb. El material de ánodo de carbono duro preparado por la presente invención tiene una capacidad reversible no inferior a 330 mAh/g, y una eficiencia coulomb inicial no inferior al 88%.

(2) El método de sinterización multietapa de la presente invención puede preparar materiales de carbono duro de alto rendimiento, y el método de síntesis de la presente invención es simple y fácil de operar. La materia prima es el almidón, que tiene una amplia fuente y es más barato que el azúcar y la celulosa materias primas comúnmente utilizadas en la actualidad.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

La FIG. 1 es el gráfico SEM del material de ánodo de carbono duro preparado en el Ejemplo 1 de la presente invención;

La FIG. 2 es el gráfico de distribución de aperturas del material de ánodo de carbono duro preparado en el Ejemplo 1 de la presente invención;

La FIG. 3 es el gráfico XRD del material de ánodo de carbono duro preparado en el Ejemplo 1 de la presente invención; y

La FIG. 4 es la curva de carga-descarga del material de ánodo de carbono duro del Ejemplo 2 de la presente invención.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

5

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

10

Ejemplo 1

15

El método de preparación del material de ánodo de carbono duro de este ejemplo, comprendía los siguientes pasos.

20

(1) pesar 500 g de almidón de maíz, y colocar el almidón de maíz en un horno de baja temperatura de 220°C bajo la atmósfera de nitrógeno para la primera sinterización durante 8 horas para provocar una reacción de reticulación y obtener sólidos duros;

25

(2) triturar los sólidos duros, introducirlos en un horno de baja temperatura de 205°C introducido con nitrógeno y aire comprimido para su sinterización secundaria durante 12 horas, y mantener el contenido de oxígeno en el horno al 5% para obtener gránulos negros porosos; y

30

(3) triturar los gránulos negros porosos en polvos con Dv_{50} de 5 μm de 6 μm , colocar los polvos en la atmósfera de nitrógeno para la tercera sinterización a 400°C durante 2 horas primero, y luego calentar a 1.400°C para la cuarta sinterización durante 2 horas para obtener el material de ánodo de carbono duro.

35

El material de ánodo de carbono duro del Ejemplo 1, la carboximetilcelulosa sódica, un agente conductor negro de acetileno y un aglutinante de PVDF (fluoruro de polivinilideno) se disolvieron en agua desionizada en una proporción de 95: 2: 1: 2 para preparar una pasta. A continuación, la pasta se recubrió sobre una lámina de cobre para obtener una placa de

electrodo, y luego la placa de electrodo se secó en un armario de secado a 80°C durante 8 horas. Por último, se montó una pila de botón en una guantera llena de atmósfera de argón. El electrolito utilizado se preparó disolviendo NaClO₄ en carbonato de etileno y carbonato de propileno en la proporción de volumen de 1: 1, y se utilizó una lámina metálica de sodio como
5 contraelectrodo y electrodo de referencia.

La FIG. 1 es el gráfico SEM del material de ánodo de carbono duro del Ejemplo 1. De la figura se desprende que la morfología del material era un gránulo en bloque con borde liso.

10 La FIG. 2 es el gráfico de distribución de aperturas del material de ánodo de carbono duro del Ejemplo 1. De la figura se desprende que la anchura de los poros del material se concentró por debajo de 3 nm.

15 La FIG. 3 es el gráfico XRD del material de ánodo de carbono duro del Ejemplo 1. En la figura puede verse que el pico de difracción (002) tiene una anchura de semipico mayor y un ángulo menor, lo que indica que el grado de desorden del material es mayor y que el espaciado entre capas es mayor.

Ejemplo 2

20 El método de preparación del material de ánodo de carbono duro de este ejemplo, comprendía los siguientes pasos.

(1) pesar 500 g de almidón de maíz, y colocar el almidón de maíz en un horno de baja
25 temperatura de 220°C bajo la atmósfera de nitrógeno para la primera sinterización durante 8 horas para provocar una reacción de reticulación y obtener sólidos duros;

(2) triturar los sólidos duros, introducirlos en un horno de baja temperatura de 205°C introducido con nitrógeno y aire comprimido para su sinterización secundaria durante 12
30 horas, y mantener el contenido de oxígeno en el horno al 7% para obtener gránulos negros porosos; y

(3) triturar los gránulos negros porosos en polvos con Dv50 de 5 µm de 6 µm, colocar los polvos en la atmósfera de nitrógeno para la tercera sinterización a 400°C durante 2 horas
35 primero, y luego calentar hasta 1.400°C para la cuarta sinterización durante 2 horas para obtener el material de ánodo de carbono duro.

El material de ánodo de carbono duro del Ejemplo 2, la carboximetilcelulosa sódica, un agente conductor negro de acetileno y un aglutinante de PVDF (fluoruro de polivinilideno) se disolvieron en agua desionizada en una proporción de 95: 2: 1: 2 para preparar una pasta. A
5 continuación, la pasta se recubrió sobre una lámina de cobre para obtener una placa de electrodo, y luego la placa de electrodo se secó en un armario de secado a 80°C durante 8 horas. Por último, se montó una pila de botón en una guantera llena de atmósfera de argón. El electrolito utilizado se preparó disolviendo NaClO₄ en carbonato de etileno y carbonato de propileno en la proporción de volumen de 1: 1, y se utilizó una lámina metálica de sodio como
10 contraelectrodo y electrodo de referencia.

La FIG. 4 es la curva de carga-descarga del material de ánodo de carbono duro del Ejemplo 2 de la presente invención. De la figura se desprende que la capacidad de carga específica del material era de 336,7 mAh/g, y la eficiencia inicial de 88,19%, lo que indica que el material
15 de ánodo de carbono duro preparado en el Ejemplo 2 tenía una capacidad reversible y una eficiencia inicial elevadas.

Ejemplo 3

20 El método de preparación del material de ánodo de carbono duro de este ejemplo, comprendía los siguientes pasos.

(1) pesar 500 g de almidón de maíz, y colocar el almidón de maíz en un horno de baja temperatura de 220°C bajo la atmósfera de nitrógeno para la primera sinterización durante 8
25 horas para provocar una reacción de reticulación y obtener sólidos duros;

(2) triturar los sólidos duros, introducirlos en un horno de baja temperatura de 205°C introducido con nitrógeno y aire comprimido para su sinterización secundaria durante 12 horas, y mantener el contenido de oxígeno en el horno al 9% para obtener gránulos negros
30 porosos; y

(3) triturar los gránulos negros porosos en polvos con Dv50 de 5 µm de 6 µm, colocar los polvos en la atmósfera de nitrógeno para la tercera sinterización a 400°C durante 2 horas primero, y luego calentar hasta 1.400°C para la cuarta sinterización durante 2 horas para
35 obtener el material de ánodo de carbono duro.

El material de ánodo de carbono duro del Ejemplo 3, la carboximetilcelulosa sódica, un agente conductor negro de acetileno y un aglutinante de PVDF (fluoruro de polivinilideno) se disolvieron en agua desionizada en una proporción de 95: 2: 1: 2 para preparar una pasta. A continuación, la pasta se recubrió sobre una lámina de cobre para obtener una placa de electrodo, y luego la placa de electrodo se secó en un armario de secado a 80°C durante 8 horas. Por último, se montó una pila de botón en una guantera llena de atmósfera de argón. El electrolito utilizado se preparó disolviendo NaClO_4 en carbonato de etileno y carbonato de propileno en la proporción de volumen de 1: 1, y se utilizó una lámina metálica de sodio como contraelectrodo y electrodo de referencia.

Ejemplo comparativo 1 (sin la tercera y la cuarta sinterización)

El método de preparación del material de ánodo de carbono duro de este ejemplo comparativo, comprendía los siguientes pasos.

(1) pesar 500 g de almidón de maíz, y colocar el almidón de maíz en un horno de baja temperatura de 220°C bajo la atmósfera de nitrógeno para una primera sinterización durante 8 horas para provocar una reacción de reticulación y obtener sólidos duros; y

(2) triturar los sólidos duros, colocar los sólidos duros en un horno de baja temperatura de 205°C introducido con nitrógeno y aire comprimido para la sinterización secundaria durante 12 horas, y mantener el contenido de oxígeno en el horno al 5% para obtener el material de ánodo de carbono duro.

El material de carbono duro del Ejemplo comparativo 1, la carboximetilcelulosa sódica, un agente conductor negro de acetileno y un aglutinante de PVDF (fluoruro de polivinilideno) se disolvieron en agua desionizada en una proporción de 95: 2: 1: 2 para preparar una pasta. A continuación, la pasta se recubrió sobre una lámina de cobre para obtener una placa de electrodo, y luego la placa de electrodo se secó en un armario de secado a 80°C durante 8 horas. Por último, se montó una pila de botón en una guantera llena de atmósfera de argón. El electrolito utilizado se preparó disolviendo NaClO_4 en carbonato de etileno y carbonato de propileno en la proporción de volumen de 1: 1, y se utilizó una lámina metálica de sodio como contraelectrodo y electrodo de referencia.

Ejemplo comparativo 2 (sin la sinterización aeróbica)

El método de preparación del material de ánodo de carbono duro de este ejemplo comparativo, comprendía los siguientes pasos.

5 (1) pesar 500 g de almidón de maíz, y colocar el almidón de maíz en un horno de baja temperatura de 220°C bajo atmósfera de nitrógeno para sinterizarlo durante 8 horas a fin de provocar una reacción de reticulación y obtener sólidos duros; y

10 (2) triturar los sólidos duros en polvos con Dv50 de 5 µm de 6 µm, colocar los polvos en la atmósfera de nitrógeno para la sinterización secundaria a 400°C durante 2 horas primero, y luego calentar a 1.400°C para la tercera sinterización durante 2 horas para obtener el material de ánodo de carbono duro.

15 El material de carbono duro del Ejemplo comparativo 2, la carboximetilcelulosa sódica, un agente conductor negro de acetileno y un aglutinante de PVDF (fluoruro de polivinilideno) se disolvieron en agua desionizada en una proporción de 95: 2: 1: 2 para preparar una pasta. A continuación, la pasta se recubrió sobre una lámina de cobre para obtener una placa de electrodo, y luego la placa de electrodo se secó en un armario de secado a 80°C durante 8 horas. Por último, se montó una pila de botón en una guantera llena de atmósfera de argón. El electrolito utilizado se preparó disolviendo NaClO₄ en carbonato de etileno y carbonato de 20 propileno en la proporción de volumen de 1: 1, y se utilizó una lámina metálica de sodio como contraelectrodo y electrodo de referencia.

Prestaciones fisicoquímicas:

25 La Tabla 1 mostraba la comparación de las áreas superficiales específicas entre las muestras preparadas en los Ejemplos 1, 2 y 3 y los Ejemplos Comparativos 1 y 2, encontrándose que con el aumento del contenido de oxígeno en el proceso de sinterización, el área superficial específica del material aumentaba ligeramente, mientras que el proceso de carbonización reordenaba la estructura del material, llenaba los poros y reducía el área superficial específica. 30 La superficie específica del ejemplo comparativo 1 era demasiado grande porque el material de carbono no se había aromatizado y carbonizado. La superficie específica del material de carbono duro del Ejemplo comparativo 2 era muy baja porque no se llevó a cabo la sinterización aeróbica.

35 Tabla 1 Datos de ensayo de las superficies específicas de los materiales de carbono duro preparados en los Ejemplos 1, 2 y 3 y en los Ejemplos comparativos 1 y 2

Muestra	Superficie específica (m ² /g)
Ejemplo 1	0.83
Ejemplo 2	1.02
Ejemplo 3	1.17
Ejemplo comparativo 1	18.16
Ejemplo comparativo 2	0.15

Rendimientos electroquímicos:

- 5 La Tabla 2 muestra la comparación de los rendimientos electroquímicos entre las muestras preparadas en los Ejemplos 1, 2 y 3 y los Ejemplos Comparativos 1 y 2, encontrándose que con el aumento del contenido de oxígeno en el proceso de sinterización, tanto la capacidad específica como la eficiencia inicial de los materiales preparados aumentaron, pero la excesiva superficie específica condujo a un gran aumento de las películas SEI, lo que llevó a
- 10 la disminución de la capacidad específica y la eficiencia inicial.

Tabla 2 Datos de ensayo de las prestaciones electroquímicas de los materiales de carbono duro preparados en los Ejemplos 1, 2 y 3 y en los Ejemplos comparativos 1 y 2

Muestra	Capacidad de carga específica (mAh g ⁻¹)	Eficacia de Coulomb (%)
Ejemplo 1	331.2	85.75
Ejemplo 2	336.7	88.19
Ejemplo 3	337.1	86.29
Ejemplo comparativo 1	269.2	66.12
Ejemplo comparativo 2	285.3	74.69

- 15 La presente invención no se limita a las realizaciones anteriores, y pueden introducirse diversos cambios dentro de los conocimientos de los expertos en la materia sin apartarse del objetivo de la presente invención. Además, en caso de que no haya conflicto, las realizaciones de la presente invención y las características de las realizaciones pueden combinarse entre
- 20 sí.

REIVINDICACIONES

1. Un método de preparación de un material de ánodo de carbono duro, que comprende las siguientes etapas de:

5 (1) realizar una primera sinterización del almidón, triturarlo e introducir aire y nitrógeno para una sinterización secundaria con el fin de obtener gránulos porosos de bloque duro; y

10 (2) realizar la tercera sinterización en los gránulos porosos de bloque duro y, a continuación, calentar continuamente para realizar la cuarta sinterización y obtener el material de ánodo de carbono duro.

15 2. El método de preparación según la reivindicación 1, en el que en el paso (1), el almidón es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en almidón de maíz, almidón de judía mungo, almidón de patata, almidón de trigo, almidón de tapioca o almidón de raíz de loto.

3. El método de preparación según la reivindicación 1, en el que en el paso (1), la primera sinterización se realiza a una temperatura de 180°C a 240°C, y la primera sinterización dura de 8 horas a 48 horas.

20 4. El método de preparación según la reivindicación 1, en el que en el paso (1), un contenido en volumen de oxígeno en una atmósfera de la sinterización secundaria es del 4% al 10%.

25 5. El método de preparación según la reivindicación 1, en el que en el paso (1), la sinterización secundaria se realiza a una temperatura de 200°C a 250°C, y la sinterización secundaria dura de 3 horas a 12 horas.

30 6. El método de preparación según la reivindicación 1, en el que en el paso (2), la tercera sinterización se realiza a una temperatura de 400°C a 500°C, y la tercera sinterización dura de 2 horas a 4 horas; y la tercera sinterización se realiza en una atmósfera de nitrógeno.

7. El método de preparación según la reivindicación 1, en el que en el paso (2), la cuarta sinterización se realiza a una temperatura de 1.200°C a 1.400°C, y la cuarta sinterización dura de 2 horas a 4 horas.

35 8. Un material de ánodo de carbono duro preparado por el método de preparación según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el material de ánodo de carbono duro tiene

una capacidad reversible no inferior a 330 mAh/g.

9. El material de ánodo de carbono duro según la reivindicación 8, en el que el material de ánodo de carbono duro tiene una superficie específica de $0,8 \text{ m}^2/\text{g}$ a $1,2 \text{ m}^2/\text{g}$, una $Dv50$ de 4 μm a 6 μm , y una $Dv90$ de 9 μm a 12 μm .
10. Una batería de iones de sodio, que comprende el material de ánodo de carbono duro según una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 9.

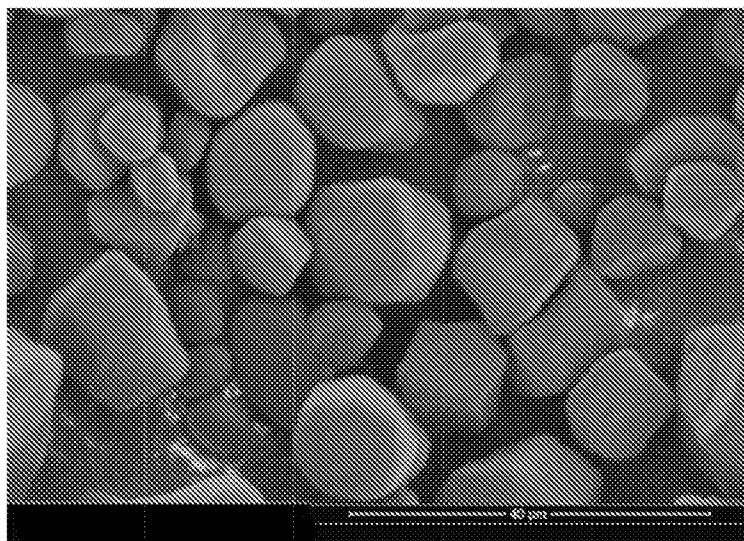


FIG. 1

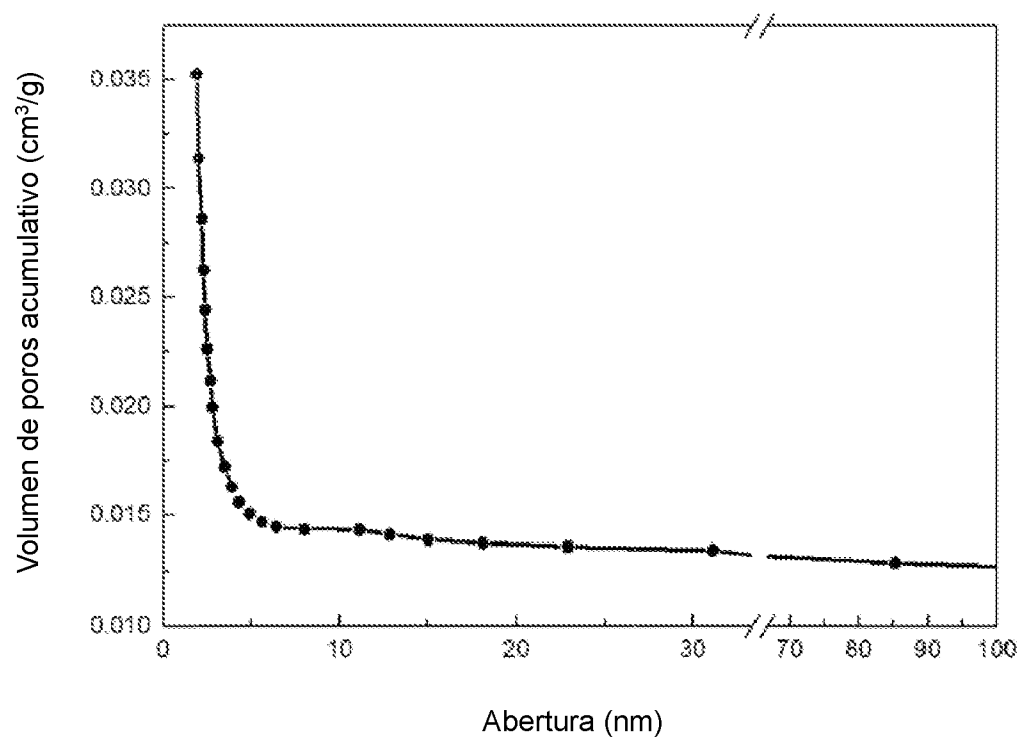


FIG. 2

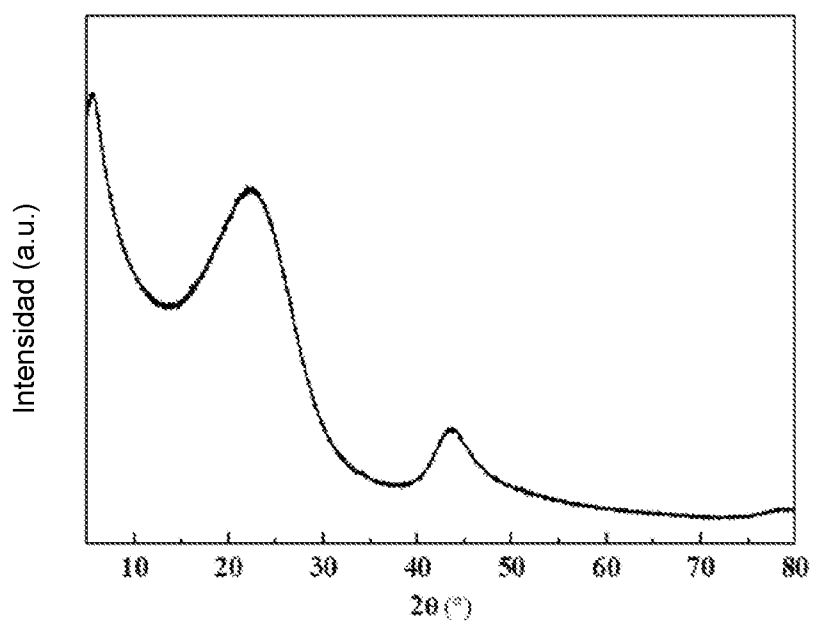


FIG.3

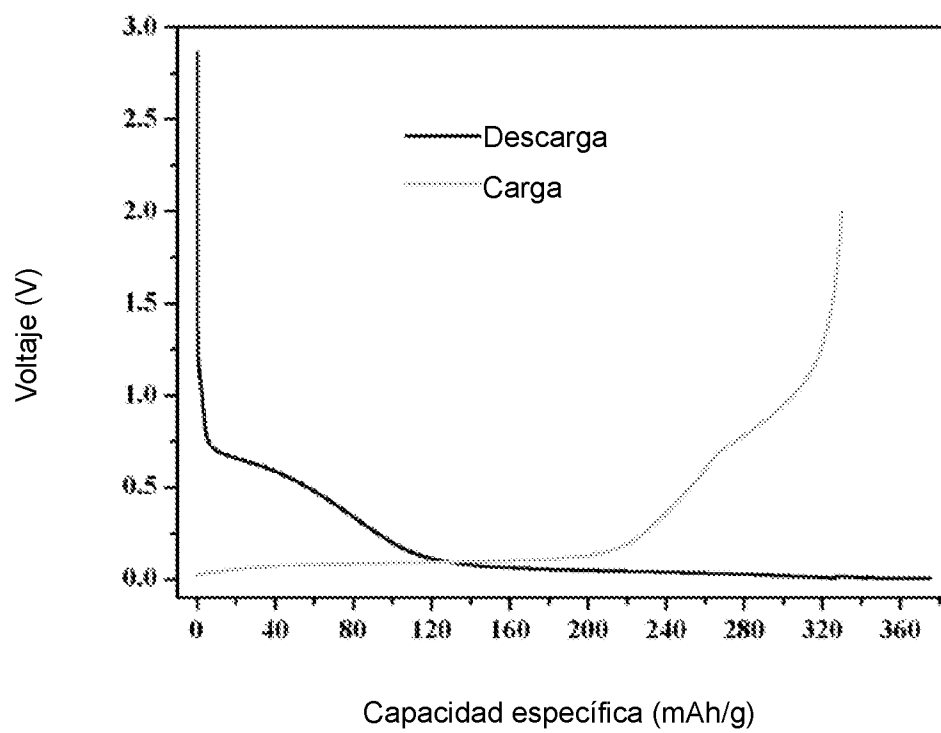


FIG. 4