

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 947 099**

21 Número de solicitud: 202390112

51 Int. Cl.:

H01M 4/58

(2010.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A2

22 Fecha de presentación:

28.04.2022

30 Prioridad:

30.09.2021 CN 202111164539

43 Fecha de publicación de la solicitud:

01.08.2023

71 Solicitantes:

**GUANGDONG BRUNP RECYCLING
TECHNOLOGY CO., LTD (33.3%)**

**No. 6, Zhixin Avenue, Leping Town
528137 Sanshui District 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;
ZHONG, Yingsheng;
LI, Aixia;
XIE, Yinghao;
ZHANG, Xuemei y
LI, Changdong**

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

54 Título: **MÉTODO DE PREPARACIÓN DE UN MATERIAL DE CÁTODO DE FOSFATO DE HIERRO Y SODIO DOPADO CON CARBONO EN CAPAS**

57 Resumen:

Método de preparación de un material de cátodo de fosfato de hierro y sodio dopado con carbono en capas. La presente invención describe un método de preparación de un material de cátodo de fosfato de hierro y sodio dopado con carbono en capas, que incluye: colocar un polvo de carbonato en una atmósfera inerte, introducir una materia orgánica gaseosa y calentar para permitir una reacción a fin de obtener un material de carbono en capas MCO_3/C ; y mezclar el material de carbono en capas MCO_3/C , una fuente de sodio, fosfato ferroso, y un agente dispersante en una atmósfera inerte, triturar la mezcla resultante, lavar y secar para eliminar el agente dispersante, y calentar para permitir una reacción en una atmósfera inerte a fin de obtener el material de cátodo de fosfato de hierro y sodio dopado con carbono en capas. En la presente invención, se introduce un polvo de MCO_3 para preparar el carbono en capas. En comparación con el material de cátodo de NaFePO_4 sintetizado sin introducir el carbono en capas, el material de cátodo de NaFePO_4 dopado con carbono en capas implica una distancia de difusión más corta y una mayor velocidad de transmisión de iones de sodio durante la carga y descarga de una batería, lo que mejora la transición de fase de los iones de sodio en un proceso de desintercalación de iones de sodio, aumenta la capacidad específica de descarga y mejora la estabilidad de ciclo de la estructura cristalina del fosfato de hierro y sodio.

ES 2 947 099 A2

DESCRIPCIÓN

**MÉTODO DE PREPARACIÓN DE UN MATERIAL DE CÁTODO DE FOSFATO DE
HIERRO Y SODIO DOPADO CON CARBONO EN CAPAS**

5

CAMPO TÉCNICO

La presente invención pertenece al campo técnico de las baterías de iones de sodio (NIB), y se refiere específicamente a un material de cátodo de fosfato de hierro y sodio dopado con carbono en capas, y a un método de preparación y uso.

10

ANTECEDENTES

Las baterías de iones de litio (LIB) se han utilizado ampliamente en aparatos electrónicos portátiles, vehículos propulsados por energías alternativas y otros campos debido a su alta densidad de energía, su elevado número de ciclos, su protección del medio ambiente y otras ventajas. Sin embargo, con el rápido crecimiento de la nueva industria energética, continúa aumentando el desfase entre la demanda de consumo y la oferta de las LIB. En la actualidad, la falta de recursos minerales de litio, el alto precio de los materiales de las baterías de litio y similares están dificultando una mayor expansión de la producción y aplicación de las LIB. El sodio es el segundo elemento del grupo IA de la tabla periódica y se encuentra inmediatamente después del litio, por lo que sus propiedades físicas y químicas son similares a las del litio. El sodio representa no menos del 2,7 % de la masa de la corteza terrestre. Con reservas muy abundantes y bajo precio, el sodio es uno de los nuevos materiales de almacenamiento de energía más prometedores para reemplazar al litio.

15

20

25

30

35

Entre los tipos de NIB actualmente en estudio, el NaFePO_4 (NFP) de tipo olivino tiene una alta capacidad teórica (154 mAh/g) y una densidad de energía teórica de 446 Wh/kg, lo que representa un enorme valor de aplicación potencial. En comparación con el material de cátodo de iones de sodio de tipo óxido en capas $\text{Na}_a[\text{N}_b\text{M}_c\text{Q}_d]\text{O}_2$ (en donde N, M, y Q son tales como Ni, Cu, Ti, Mn, y similares; y a, b, c, y d son de 0 a 1) que libera fácilmente oxígeno y es propenso al colapso de la estructura cristalina durante la carga y descarga, el material de electrodo de NaFePO_4 de tipo olivino tiene una estabilidad estructural y una estabilidad térmica excelentes y, por lo tanto, muestra una alta estabilidad durante el proceso de carga y descarga. Sin embargo, en comparación con

el LiFePO_4 (LFP) de tipo olivino, el NaFePO_4 de tipo olivino tiene deficiencias tales como un radio de los iones de sodio mayor que el radio de los iones de litio y una capacidad específica baja, lo que da como resultado un rendimiento de ciclo y un rendimiento de velocidad de descarga deficientes de los NIB, y se ha convertido en el principal factor
5 que restringe la aplicación de los materiales de NaFePO_4 de tipo olivino.

DESCRIPCION DE LA INVENCION

La presente invención pretende resolver al menos uno de los problemas técnicos que
10 existen en el estado de la técnica. En vista de esto, la presente invención proporciona un método de preparación de un material de cátodo de fosfato de hierro y sodio dopado con carbono en capas.

De acuerdo con un aspecto de la presente invención, se proporciona un método de
15 preparación de un material de cátodo de fosfato de hierro y sodio dopado con carbono en capas, que incluye las siguientes etapas:

E1: colocar un polvo de carbonato en una atmósfera inerte, introducir una materia orgánica gaseosa y calentar para permitir una reacción a fin de obtener un material de carbono en capas MCO_3/C ; y

20 E2: mezclar el material de carbono en capas MCO_3/C , una fuente de sodio, fosfato ferroso, y un agente dispersante en una atmósfera inerte, triturar la mezcla resultante, lavar y secar para eliminar el agente dispersante, y calentar para permitir una reacción en una atmósfera inerte a fin de obtener el material de cátodo de fosfato de hierro y sodio dopado con carbono en capas.

25 En algunas realizaciones de la presente invención, en E1, el carbonato puede ser uno o más seleccionados entre el grupo que consiste en carbonato de sodio, carbonato de níquel, carbonato de litio y bicarbonato de sodio.

30 En algunas realizaciones de la presente invención, en E1, la materia orgánica gaseosa puede ser una o más seleccionadas entre el grupo que consiste en formaldehído, acetaldehído, propilaldehído, poliacetaldehído, tolueno, metanol, etanol, polietilenglicol (PEG) y propanol.

35 En algunas realizaciones de la presente invención, en E1, la reacción se puede llevar a cabo a una temperatura de 200 °C a 850 °C durante un periodo de 1 h a 15 h. Más

preferentemente, la reacción se puede llevar a cabo a una temperatura de 400 °C a 750 °C durante un periodo de 4 h a 8 h.

En algunas realizaciones de la presente invención, en E1, el polvo de carbonato puede tener un tamaño de partícula < 100 µm.

En algunas realizaciones de la presente invención, en E2, el fosfato ferroso se puede preparar mediante el método siguiente: añadir una primera solución ácida a un polvo de ferroníquel para lixiviar a fin de obtener una solución de sal de níquel y hierro; ajustar el pH de la solución de sal de níquel y hierro con un álcali para obtener un precipitado de hidróxido de hierro; añadir un álcali diluido para purificar el precipitado de hidróxido de hierro, disolver el hidróxido de hierro purificado resultante en una segunda solución ácida y añadir un agente reductor para obtener una sal ferrosa; y añadir ácido fosfórico a la sal ferrosa para preparar el fosfato ferroso. El pH se puede ajustar de 1,5 a 4,0 para obtener el precipitado de hidróxido de hierro y, preferentemente, el pH se puede ajustar de 2,0 a 2,8.

En algunas realizaciones de la presente invención, el ajuste del pH de la solución de sal de níquel y hierro con un álcali también puede dar lugar a un precipitado de hidróxido de níquel, y se puede añadir un álcali diluido para purificar el precipitado de hidróxido de níquel. El pH se puede ajustar de 7,0 a 9,0 para obtener el precipitado de hidróxido de níquel y, preferentemente, el pH se puede ajustar de 7,0 a 7,5.

En algunas realizaciones preferentes de la presente invención, el polvo de ferroníquel puede tener un tamaño de partícula < 300 µm.

En algunas realizaciones preferentes de la presente invención, la primera solución ácida puede ser una mezcla de un ácido oxidante y ácido fosfórico o un solo ácido oxidante; una relación en volumen del ácido fosfórico con respecto al ácido oxidante puede ser de 30:(0,1-100); y el ácido oxidante puede ser al menos uno seleccionado entre el grupo que consiste en ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido hipocloroso, ácido clórico y ácido perclórico. Más preferentemente, la primera solución ácida puede ser una mezcla de ácido fosfórico y ácido sulfúrico o una mezcla de ácido fosfórico y ácido nítrico.

En algunas realizaciones preferentes de la presente invención, una relación sólido-líquido del polvo de ferroníquel con respecto a la primera solución ácida puede ser de

1:(3-30) g/ml.

En algunas realizaciones preferentes de la presente invención, el álcali puede ser al menos uno seleccionado entre el grupo que consiste en hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de calcio, hidróxido de magnesio e hidróxido de litio.

En algunas realizaciones preferentes de la presente invención, una relación sólido-líquido del hidróxido de hierro con respecto a la segunda solución ácida puede ser de 10:(15-120) g/ml; y la segunda solución ácida puede ser al menos una seleccionada entre el grupo que consiste en ácido sulfúrico, ácido clorhídrico y ácido nítrico.

En algunas realizaciones preferentes de la presente invención, el agente reductor se puede seleccionar entre el grupo que consiste en polvo de hierro, sulfito de sodio, sulfito de hierro y bisulfito de sodio; y la relación molar del hidróxido de hierro con respecto al agente reductor puede ser de (0,001-150):(0,001-300).

En algunas realizaciones de la presente invención, en E2, el agente dispersante puede ser uno o más seleccionados entre el grupo que consiste en óxido de polietileno (PEO), resina fenólica, metanol, poliol y polialcoholamina (PAA); y el poliol puede incluir un monómero de poliol o un poliol polimérico. El agente dispersante puede ser preferentemente PEO, metanol o poliol.

En algunas realizaciones de la presente invención, en E2, en el proceso de mezclar el material de carbono en capas MCO_3/C , una fuente de sodio, fosfato ferroso, y un agente dispersante en una atmósfera inerte, también se puede añadir una fuente de níquel; y preferentemente, la fuente de níquel puede ser una o más seleccionadas entre el grupo que consiste en hidróxido de níquel, fosfato de níquel, oxalato de níquel y carbonato de níquel. El hidróxido de níquel mencionado anteriormente preparado a partir de polvo de ferroníquel se puede utilizar como fuente de níquel. Se puede añadir níquel para preparar NaFePO_4 dopado con carbono en capas con alto contenido de níquel. Después de dopar con níquel el material de cátodo de NaFePO_4 dopado con carbono en capas, el sitio de dopado y el efecto de compensación de carga espacial del níquel mejoran significativamente la energía de enlace y la estabilidad de la estructura reticular del material de cátodo de NaFePO_4 dopado con carbono en capas durante los ciclos, mejorando así significativamente la estabilidad de ciclo de la red del material de cátodo de NaFePO_4 dopado con carbono en capas.

En algunas realizaciones de la presente invención, en E2, la reacción se puede llevar a cabo a una temperatura de 200 °C a 850 °C durante un periodo de 3 h a 24 h.

5 En algunas realizaciones de la presente invención, en E2, la reacción se puede llevar a cabo mediante calentamiento con microondas y, preferentemente, el calentamiento con microondas se puede llevar a cabo a una temperatura de 200 °C a 850 °C durante un periodo de 0,1 h a 12 h. Debido a sus características de calentamiento uniforme, fácil control de la temperatura y alta velocidad de calentamiento, el calentamiento con microondas puede lograr fácilmente un calentamiento rápido, acortar el tiempo de
10 síntesis, reducir la temperatura de síntesis y conllevar menos defectos intercrystalinos durante un proceso de síntesis del sistema de NaFePO₄ dopado con carbono en capas. En comparación con un material sintetizado con un dispositivo de calentamiento habitual, el material de cátodo sintetizado mediante calentamiento con microondas muestra una capacidad específica de descarga y una estabilidad de ciclo mejoradas.

15 En algunas realizaciones de la presente invención, en E2, se puede añadir el material de carbono en capas MCO₃/C en una masa del 0,05 % al 8 % de la masa total de la fuente de sodio y el fosfato ferroso.

20 En algunas realizaciones de la presente invención, en E2, la fuente de sodio puede ser al menos una seleccionada entre el grupo que consiste en carbonato de sodio, fosfato disódico (DSP), fosfato monosódico (MSP), oxalato de sodio, fosfato de sodio, formiato de sodio, hidróxido de sodio, acetato de sodio y citrato de sodio; y la fuente de sodio puede ser preferentemente hidróxido de sodio o citrato de sodio.

25 En algunas realizaciones de la presente invención, en E2, una relación sólido-líquido de la cantidad total de la fuente de sodio, el material de carbono en capas MCO₃/C y el fosfato ferroso con respecto al agente dispersante puede ser de 1:(0,2-8) g/ml.

30 En algunas realizaciones de la presente invención, en E2, la trituration puede referirse a una molienda en un molino de bolas a una velocidad de 100 rpm a 2000 rpm durante un periodo de 5 h a 24 h, y el material obtenido después de la molienda en un molino de bolas puede tener un tamaño de partícula < 50 µm y preferentemente < 10 µm.

35 En algunas realizaciones de la presente invención, la atmósfera inerte puede estar formada por al menos uno seleccionado entre el grupo que consiste en neón, argón y

helio.

De acuerdo con una implementación preferente de la presente invención, la presente invención tiene al menos los siguientes efectos beneficiosos:

- 5 La presente invención introduce un carbono en capas preparado a partir de un polvo de carbonato superfino en un material de NaFePO_4 de tipo olivino. En comparación con el material de cátodo de NaFePO_4 sintetizado sin introducir el carbono en capas, el material de cátodo de NaFePO_4 dopado con carbono en capas implica una distancia de difusión más corta y una mayor velocidad de transmisión de iones de sodio durante la
- 10 carga y descarga de una batería, lo que mejora la transición de fase de los iones de sodio en un proceso de desintercalación de iones de sodio, aumenta la capacidad específica de descarga y mejora la estabilidad de ciclo de la estructura cristalina del fosfato de hierro y sodio.

15 **BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS**

La presente invención se describe adicionalmente a continuación con referencia a los ejemplos y dibujos adjuntos.

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

- 20 FIG. 2 muestra la capacidad específica de descarga durante 100 ciclos para los ejemplos 1 a 4 y el ejemplo comparativo 1 de la presente invención; y

FIG. 3 es una imagen de microscopía electrónica de barrido (SEM) del material de carbono en capas de $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{C}$ preparado en el ejemplo 1 de la presente invención con un aumento de 8600.

25

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE EJEMPLOS ILUSTRADOS

Los conceptos y efectos técnicos de la presente invención se describen clara y completamente a continuación junto con ejemplos, para permitir que los objetos,

30 características y efectos de la presente invención se entiendan completamente. Evidentemente, los ejemplos descritos son solo algunos y no todos los ejemplos de la presente invención. Todos los demás ejemplos obtenidos por los expertos en la técnica basados en los ejemplos de la presente invención sin un esfuerzo creativo deben estar dentro del alcance de protección de la presente invención.

35

Ejemplo 1

En este ejemplo, se preparó un material de cátodo de fosfato de hierro y sodio dopado con carbono en capas, y el proceso de preparación específico fue el siguiente:

(1) El ferroníquel se trituró y molió en un polvo de ferroníquel y un ácido mixto (ácido fosfórico y ácido sulfúrico en una relación en volumen de 30:30, H^+ : aproximadamente 14,5 mol/l) se añadió para lixiviar a fin de obtener una solución de sal de níquel y hierro, en donde la relación sólido-líquido del polvo de ferroníquel con respecto al ácido mixto era de 1:8,5 g/ml; se ajustó a 2,4 el pH de la solución de sal de níquel y hierro con hidróxido de sodio 0,050 mol/l para obtener un precipitado de hidróxido de hierro, y después se añadió un álcali diluido para purificar a fin de obtener hidróxido de hierro; y el hidróxido de hierro se separó, se secó y se almacenó.

(2) Se disolvieron 3,83 mol del hidróxido de hierro en 7,1 l de ácido sulfúrico 0,30 mol/l, se añadieron 8,4 mol de un polvo de hierro para efectuar la reducción con agitación, y se añadieron después 3,5 l de ácido fosfórico 1,21 mol/l para obtener un precipitado de fosfato ferroso; y el precipitado de fosfato ferroso se separó, se purificó, se secó y se sometió a un tratamiento antioxidante.

(3) Se colocaron 160 g de un polvo de carbonato de sodio ultrafino en un recipiente resistente a altas temperaturas y después se transfirió el recipiente a un dispositivo de calentamiento cerrado; se introdujo de manera continua acetaldehído gaseoso durante 15 min en atmósfera de argón, y el sistema de reacción se mantuvo a 480 °C durante 7 h y 12 min; y el producto de reacción se enfrió, se lavó, se filtró y se secó para obtener un material de carbono en capas de Na_2CO_3/C .

(4) Síntesis de $NaFePO_4$ dopado con carbono en capas: 1,27 mol de hidróxido de sodio, 1,27 mol de fosfato ferroso, 20 g de Na_2CO_3/C , y 155 ml de PEO se mezclaron en atmósfera de argón, después se molió en un molino de bolas durante 8 h, y se lavó y se secó para eliminar el PEO; y el sistema de reacción resultante se sometió a una reacción a 660 °C durante 7 h y 44 min en una atmósfera de argón, y se enfrió después para obtener el material de cátodo de fosfato de hierro y sodio dopado con carbono en capas ($Na_2CO_3/C-NaFePO_4$).

30

La FIG. 3 es una imagen SEM del material de carbono en capas de Na_2CO_3/C preparado en este ejemplo con un aumento de 8600, y se puede observar que se ha preparado un material en capas.

Ejemplo 2

En este ejemplo, se preparó un material de cátodo de fosfato de hierro y sodio dopado

con carbono en capas, y el proceso de preparación específico fue el siguiente:

(1) El ferroníquel se trituró y molió en un polvo de ferroníquel y un ácido mixto (ácido fosfórico y ácido sulfúrico en una relación en volumen de 30:45, H^+ : aproximadamente 16,5 mol/l) se añadió para lixiviar a fin de obtener una solución de
5 sal de níquel y hierro, en donde la relación sólido-líquido del polvo de ferroníquel con respecto al ácido mixto era de 1:8,8 g/ml; se ajustó a 2,7 el pH de la solución de sal de níquel y hierro con hidróxido de sodio 0,20 mol/l para obtener un precipitado de hidróxido de hierro, y después a 7,9 para obtener un precipitado de hidróxido de níquel, y después se añadió un álcali diluido correspondientemente para purificar a fin de obtener hidróxido
10 de hierro e hidróxido de níquel, por separado; y el hidróxido de hierro y el hidróxido de níquel se secaron y almacenaron.

(2) Se disolvieron 4,73 mol del hidróxido de hierro en 6,7 l de ácido sulfúrico 0,60 mol/l, se añadieron 9,50 mol de un polvo de hierro para efectuar la reducción con agitación, y se añadieron después 3,5 l de ácido fosfórico 1,0 mol/l para obtener un
15 precipitado de fosfato ferroso; y el precipitado de fosfato ferroso se separó, se purificó, se secó y se sometió a un tratamiento antioxidante.

(3) Se colocaron 140 g de un polvo de carbonato de sodio ultrafino en un recipiente resistente a altas temperaturas y después se transfirió el recipiente a un dispositivo de calentamiento cerrado; se introdujo de manera continua acetaldehído
20 gaseoso durante 13 min en atmósfera de argón, y el sistema de reacción se mantuvo a 510°C durante 8 horas y 23 minutos; y el producto de reacción se enfrió, se lavó, se filtró y se secó para obtener un material de carbono en capas de Na_2CO_3/C .

(4) Síntesis de $NaFeNiPO_4$ dopado con carbono en capas con alto contenido de níquel: 0,90 mol de citrato de sodio, 1,80 mol de fosfato ferroso, 25 g de Na_2CO_3/C ,
25 0,30 mol de hidróxido de níquel y 210 ml de PEO se mezclaron en una atmósfera de argón, después se molió en un molino de bolas durante 6,5 h, y se lavó y se secó para eliminar el PEO; y el sistema de reacción resultante se sometió a una reacción a 640°C durante 7 h y 18 min en una atmósfera de argón, y se enfrió después para obtener el material de cátodo de fosfato de hierro y sodio dopado con carbono en capas con alto
30 contenido de níquel (Na_2CO_3/C - $NaFeNiPO_4$).

Ejemplo 3

En este ejemplo, se preparó un material de cátodo de fosfato de hierro y sodio dopado con carbono en capas, y el proceso de preparación específico fue el siguiente:

(1) El ferroníquel se trituró y molió en un polvo de ferroníquel y un ácido mixto (ácido fosfórico y ácido sulfúrico en una relación en volumen de 30:30, H^+ :

aproximadamente 14,5 mol/l) se añadió para lixiviar a fin de obtener una solución de sal de níquel y hierro, en donde la relación sólido-líquido del polvo de ferroníquel con respecto al ácido mixto era de 1:10,0 g/ml; se ajustó a 2,6 el pH de la solución de sal de níquel y hierro con hidróxido de sodio 0,050 mol/l para obtener un precipitado de hidróxido de hierro, y después se añadió un álcali diluido para purificar a fin de obtener hidróxido de hierro; y el hidróxido de hierro se separó, se secó y se almacenó.

(2) Se disolvieron 3,96 mol del hidróxido de hierro en 4,5 l de ácido sulfúrico 0,50 mol/l, se añadieron 8,4 mol de un polvo de hierro para efectuar la reducción con agitación, y se añadieron después 3,5 l de ácido fosfórico 1,21 mol/l para obtener un precipitado de fosfato ferroso; y el precipitado de fosfato ferroso se separó, se purificó, se secó y se sometió a un tratamiento antioxidante.

(3) Se colocaron 140 g de un polvo de carbonato de sodio ultrafino en un recipiente resistente a altas temperaturas y después se transfirió el recipiente a un dispositivo de calentamiento cerrado; se introdujo de manera continua acetaldehído gaseoso durante 10 min en atmósfera de argón, y el sistema de reacción se mantuvo a 570°C durante 8 h y 43 min; y el producto de reacción se enfrió, se lavó, se filtró y se secó para obtener un material de carbono en capas de $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{C}$.

(4) Síntesis de NaFePO_4 dopado con carbono en capas: 1,40 mol de hidróxido de sodio, 1,40 mol de fosfato ferroso, 26 g de $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{C}$, y 155 ml de PEO se mezclaron en atmósfera de argón, después se molió en un molino de bolas durante 6,0 h, y se lavó y se secó para eliminar el PEO; y el sistema de reacción resultante se sometió a una reacción a 540°C durante 70 min en un reactor de microondas con atmósfera de argón, y se enfrió después para obtener el material de cátodo de fosfato de hierro y sodio dopado con carbono en capas ($\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{C}-\text{NaFePO}_4$).

Ejemplo 4

En este ejemplo, se preparó un material de cátodo de fosfato de hierro y sodio dopado con carbono en capas, y el proceso de preparación específico fue el siguiente:

(1) El ferroníquel se trituró y molió en un polvo de ferroníquel y un ácido mixto (ácido fosfórico y ácido sulfúrico en una relación en volumen de 30:45, H^+ : aproximadamente 16,5 mol/l) se añadió para lixiviar a fin de obtener una solución de sal de níquel y hierro, en donde la relación sólido-líquido del polvo de ferroníquel con respecto al ácido mixto era de 1:10,0 g/ml; se ajustó a 2,7 el pH de la solución de sal de níquel y hierro con hidróxido de sodio 0,20 mol/l para obtener un precipitado de hidróxido de hierro, y después a 7,4 para obtener un precipitado de hidróxido de níquel, y después se añadió un álcali diluido correspondientemente para purificar a fin de obtener hidróxido

de hierro e hidróxido de níquel, por separado; y el hidróxido de hierro y el hidróxido de níquel se secaron y almacenaron.

(2) Se disolvieron 4,73 mol del hidróxido de hierro en 4,2 l de ácido sulfúrico 0,60 mol/l, se añadieron 9,50 mol de un polvo de hierro para efectuar la reducción con agitación, y se añadieron después 3,5 l de ácido fosfórico 1,0 mol/l para obtener un precipitado de fosfato ferroso; y el precipitado de fosfato ferroso se separó, se purificó, se secó y se sometió a un tratamiento antioxidante.

(3) Se colocaron 120 g de un polvo de carbonato de sodio ultrafino en un recipiente resistente a altas temperaturas y después se transfirió el recipiente a un dispositivo de calentamiento cerrado; se introdujo de manera continua acetaldehído gaseoso durante 12 min en atmósfera de argón, y el sistema de reacción se mantuvo a 630°C durante 8 h y 14 min; y el producto de reacción se enfrió, se lavó, se filtró y se secó para obtener un material de carbono en capas de $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{C}$.

(4) Síntesis de NaFeNiPO_4 dopado con carbono en capas con alto contenido de níquel: 1,37 mol de hidróxido de sodio, 34 g de $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{C}$, 1,37 mol de fosfato ferroso, 0,41 mol de hidróxido de níquel y 240 ml de PEO se mezclaron en una atmósfera de argón, después se molió en un molino de bolas durante 6,0 h, y se lavó y se secó para eliminar el agente dispersante; y el sistema de reacción resultante se sometió a una reacción a 580°C durante 110 min en un reactor de microondas con atmósfera de argón, y se enfrió después para obtener el material de cátodo de fosfato de hierro y sodio dopado con carbono en capas con alto contenido de níquel ($\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{C}-\text{NaFeNiPO}_4$).

Ejemplo comparativo 1

En este ejemplo comparativo se preparó un material de cátodo de NaFePO_4 , y el proceso de preparación específico fue el siguiente:

(1) El ferroníquel se trituró y molió en un polvo de ferroníquel y un ácido mixto (ácido fosfórico y ácido sulfúrico en una relación en volumen de 30:30, H^+ : aproximadamente 14,5 mol/l) se añadió para lixiviar a fin de obtener una solución de sal de níquel y hierro, en donde la relación sólido-líquido del polvo de ferroníquel con respecto al ácido mixto era de 1:8,5 g/ml; se ajustó a 2,4 el pH de la solución de sal de níquel y hierro con hidróxido de sodio 0,050 mol/l para obtener un precipitado de hidróxido de hierro, y después se añadió un álcali diluido para purificar a fin de obtener hidróxido de hierro; y el hidróxido de hierro se separó, se secó y se almacenó.

(2) Se disolvieron 3,85 mol del hidróxido de hierro en 3,0 l de ácido sulfúrico 0,30 mol/l, se añadieron 8,4 mol de un polvo de hierro para efectuar la reducción con agitación, y se añadieron después 3,5 l de ácido fosfórico 1,21 mol/l para obtener un

precipitado de fosfato ferroso; y el precipitado de fosfato ferroso se separó, se purificó, se secó y se sometió a un tratamiento antioxidante.

(3) Síntesis de NaFePO_4 : 1,23 mol de citrato de sodio, 0,61 mol de fosfato ferroso y 150 ml de PEO se mezclaron en una atmósfera de argón, después se molió en un
5 molino de bolas durante 6,0 h, y se lavó y se secó para eliminar el PEO; y el sistema de reacción resultante se sometió a una reacción a 690 °C durante 9 h y 41 min en una atmósfera de argón, y se enfrió después para obtener el material de cátodo de fosfato de hierro y sodio (NaFePO_4).

10 Ejemplo comparativo 2

En este ejemplo comparativo se preparó un material de cátodo de NaFePO_4 , y el proceso de preparación específico fue el siguiente:

(1) El ferroníquel se trituró y molió en un polvo de ferroníquel y un ácido mixto (ácido fosfórico y ácido sulfúrico en una relación en volumen de 30:30, H^+ :
15 aproximadamente 14,5 mol/l) se añadió para lixiviar a fin de obtener una solución de sal de níquel y hierro, en donde la relación sólido-líquido del polvo de ferroníquel con respecto al ácido mixto era de 1:8,5 g/ml; se ajustó a 2,4 el pH de la solución de sal de níquel y hierro con hidróxido de sodio 0,050 mol/l para obtener un precipitado de hidróxido de hierro, y después se añadió un álcali diluido para purificar a fin de obtener
20 hidróxido de hierro; y el hidróxido de hierro se separó, se secó y se almacenó.

(2) Se disolvieron 3,85 mol del hidróxido de hierro en 3,4 l de ácido sulfúrico 0,30 mol/l, se añadieron 8,4 mol de un polvo de hierro para efectuar la reducción con agitación, y se añadieron después 3,5 l de ácido fosfórico 1,21 mol/l para obtener un precipitado de fosfato ferroso; y el precipitado de fosfato ferroso se separó, se purificó,
25 se secó y se sometió a un tratamiento antioxidante.

(3) Síntesis de NaFePO_4 : 1,20 mol de hidróxido de sodio, 1,20 mol de fosfato ferroso y 160 ml de PEO se mezclaron en una atmósfera de argón, después se molió en un molino de bolas durante 6,5 h, y se lavó y se secó para eliminar el PEO; y el sistema de reacción resultante se sometió a una reacción a 740°C durante 6 h y 50 min
30 en una atmósfera de argón, y se enfrió después para obtener el material de cátodo de fosfato de hierro y sodio (NaFePO_4).

Ejemplo de ensayo

Cada uno de los materiales de cátodo de los ejemplos 1 a 4 y los ejemplos comparativos
35 1 a 2, un aditivo conductor de negro de humo y politetrafluoroetileno (PTFE) se mezclaron en una relación en masa de 70:20:10 y se disolvieron en agua desionizada

para obtener una suspensión, a continuación se recubrió un colector de corriente con la suspensión para formar una lámina de electrodo, y la lámina de electrodo se secó a 65 °C durante 10 h en un horno de secado. Se adoptó una lámina de sodio como contraelectrodo, se adoptó un sistema de NaClO_4 1,2 mol/l-carbonato de propileno (PC) como electrolito y se adoptó Celgard 2400 como separador. Los componentes anteriores se ensamblaron en una batería en una guantera de vacío en una atmósfera de argón. El rendimiento de ciclo se ensayó con una estación de trabajo electroquímica a una densidad de corriente de 250 mA g^{-1} , un intervalo de carga-descarga de 2,25 V a 3,0 V, y una velocidad de 0,5 C, y los resultados se muestran en la tabla 1.

10 Tabla 1

Muestra	Capacidad específica de descarga ($\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)			Eficiencia culómbica (%)		
	ciclo 1	ciclo 30	ciclo 200	ciclo 1	ciclo 30	ciclo 200
Ejemplo 1	106,8	88,6	80,6	58,1	86,4	99,6
Ejemplo 2	114,3	103,9	86,7	60,8	92,5	99,4
Ejemplo 3	108,7	94,2	81,8	59,4	89,7	99,5
Ejemplo 4	116,4	106,7	87,5	63,6	93,4	99,6
Ejemplo comparativo 1	86,3	73,1	62,3	53,2	81,8	99,2
Ejemplo comparativo 2	87,9	72,4	60,3	53,5	82,3	99,3

En la Tabla 1 se puede ver que los materiales de cátodo de NaFePO_4 dopado con carbono en capas de los ejemplos muestran una capacidad específica de descarga y una estabilidad de ciclo más elevadas que las de los materiales de cátodo de NaFePO_4 preparados en los ejemplos comparativos, lo que indica que el material de cátodo de NaFePO_4 dopado con carbono en capas puede reducir la distancia de difusión de los iones de sodio y aumentar la velocidad de transmisión de los iones de sodio durante la carga y descarga de una batería, lo que mejora la transición de fase de los iones de sodio en un proceso de desintercalación de iones de sodio, aumenta la capacidad específica de descarga y mejora la estabilidad de ciclo de la estructura cristalina del fosfato de hierro y sodio. Adicionalmente, entre los cuatro ejemplos, el ejemplo 4 tiene

la capacidad específica de descarga más alta, lo cual se debe a la introducción de níquel en el ejemplo 4 y al uso de calentamiento con microondas para la síntesis. El sitio de dopado y el efecto de compensación de carga espacial del níquel mejoran significativamente la energía de enlace y la estabilidad de ciclo de la estructura reticular del material de cátodo de NaFePO_4 dopado con carbono en capas, mejorando así significativamente la estabilidad de ciclo de la red del material de cátodo de NaFePO_4 dopado con carbono en capas. Debido a sus características de calentamiento uniforme, fácil control de la temperatura y alta velocidad de calentamiento, el calentamiento con microondas puede promover fácilmente el calentamiento rápido, acortar el tiempo de síntesis, reducir la temperatura de síntesis y conllevar pocos defectos intercrystalinos durante el proceso de síntesis del sistema de NaFePO_4 dopado con carbono en capas. En comparación con un material sintetizado con un dispositivo de calentamiento habitual, el material de cátodo sintetizado mediante calentamiento con microondas muestra una capacidad específica de descarga y una estabilidad de ciclo mejoradas.

La presente invención se describirá con detalle con referencia a los ejemplos y dibujos adjuntos, si bien la presente invención no se limita a los ejemplos anteriores. Dentro del alcance del conocimiento que poseen los expertos habituales en la técnica, también se pueden realizar varias modificaciones sin apartarse del propósito de la presente invención. Adicionalmente, los ejemplos de la presente invención y las características de los ejemplos pueden combinarse entre sí en una situación no de conflicto.

REIVINDICACIONES

1. Un método de preparación de un material de cátodo de fosfato de hierro y sodio dopado con carbono en capas, que comprende las siguientes etapas:
 5 E1: colocar un polvo de carbonato en una atmósfera inerte, introducir una materia orgánica gaseosa y calentar para permitir una reacción a fin de obtener un material de carbono en capas MCO_3/C ; y
 E2: mezclar el material de carbono en capas MCO_3/C , una fuente de sodio, fosfato ferroso, y un agente dispersante en una atmósfera inerte, triturar la mezcla
 10 resultante, lavar y secar para eliminar el agente dispersante, y calentar para permitir una reacción en una atmósfera inerte a fin de obtener el material de cátodo de fosfato de hierro y sodio dopado con carbono en capas.
2. El método de preparación de acuerdo con la reivindicación 1, donde, en E1, el
 15 carbonato es uno o más seleccionados entre el grupo que consiste en carbonato de sodio, carbonato de níquel, carbonato de litio y bicarbonato de sodio.
3. El método de preparación de acuerdo con la reivindicación 1, donde, en E1, la
 20 materia orgánica gaseosa es una o más seleccionadas entre el grupo que consiste en formaldehído, acetaldehído, propilaldehído, poliacetaldehído, tolueno, metanol, etanol, polietilenglicol y propanol.
4. El método de preparación de acuerdo con la reivindicación 1, donde, en E1, la
 25 reacción se lleva a cabo a una temperatura de 200 °C a 850 °C durante un periodo de 1 h a 15 h.
5. El método de preparación de acuerdo con la reivindicación 1, donde, en E2, el
 fosfato ferroso se prepara mediante el método siguiente: añadir una primera solución
 30 ácida a un polvo de ferroníquel para lixiviar a fin de obtener una solución de sal de níquel y hierro; ajustar el pH de la solución de sal de níquel y hierro con un álcali para obtener un precipitado de hidróxido de hierro; añadir un álcali diluido para purificar el precipitado de hidróxido de hierro, disolver el hidróxido de hierro purificado resultante en una segunda solución ácida y añadir un agente reductor para obtener una sal ferrosa; y
 35 añadir ácido fosfórico a la sal ferrosa para preparar el fosfato ferroso.

6. El método de preparación de acuerdo con la reivindicación 5, donde el ajuste del pH de la solución de sal de níquel y hierro con un álcali también produce un precipitado de hidróxido de níquel, y el álcali diluido se añade para purificar el precipitado de hidróxido de níquel.

5

7. El método de preparación de acuerdo con la reivindicación 1, donde, en E2, el agente dispersante es uno o más seleccionados entre el grupo que consiste en óxido de polietileno, resina fenólica, metanol, poliol y polialcoholamina; y el poliol comprende un monómero de poliol o un poliol polimérico.

10

8. El método de preparación de acuerdo con la reivindicación 1 o 6, donde, en E2, en el proceso de mezclar el material de carbono en capas MCO_3/C , una fuente de sodio, fosfato ferroso, y un agente dispersante en una atmósfera inerte, se añade también una fuente de níquel; y preferentemente, la fuente de níquel es una o más seleccionadas entre el grupo que consiste en hidróxido de níquel, fosfato de níquel, oxalato de níquel y carbonato de níquel.

15

9. El método de preparación de acuerdo con la reivindicación 1, donde, en E2, la reacción se lleva a cabo a una temperatura de 200 °C a 850 °C durante un periodo de 3 h a 24 h.

20

10. El método de preparación de acuerdo con la reivindicación 1, donde, en E2, la reacción se lleva a cabo mediante calentamiento con microondas, y preferentemente, el calentamiento con microondas se lleva a cabo a una temperatura de 200 °C a 850 °C durante un periodo de 0,1 h a 12 h.

25

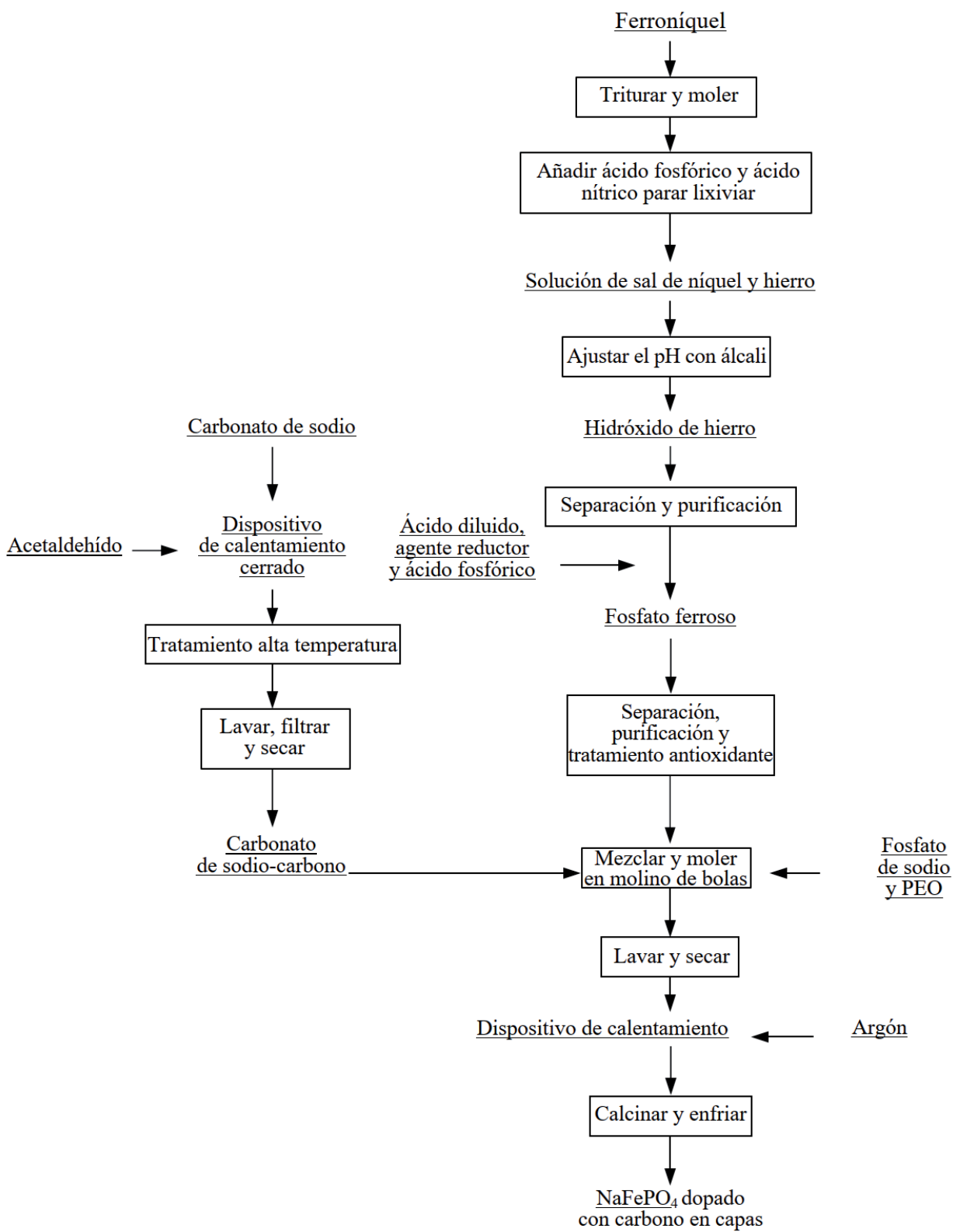


FIG. 1

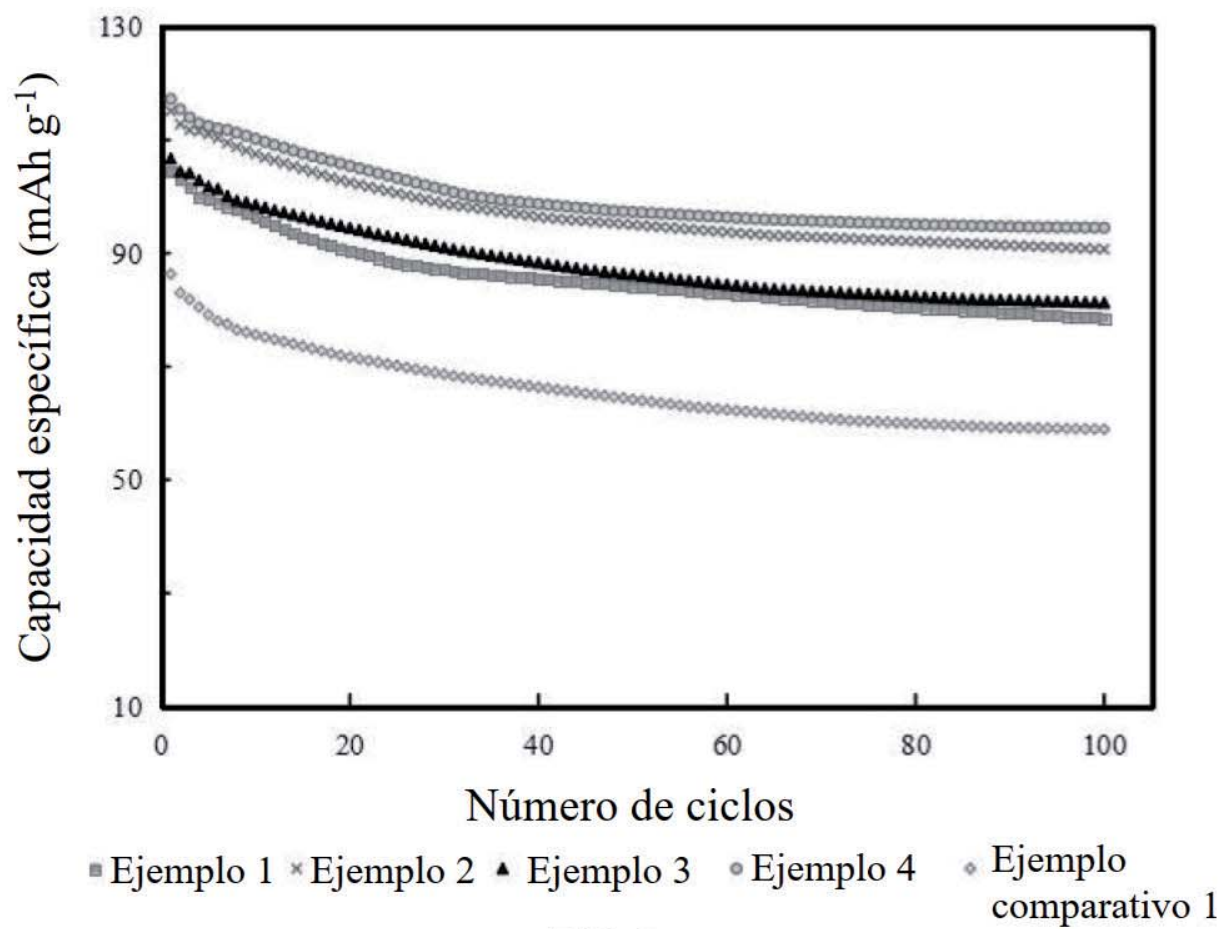


FIG. 2

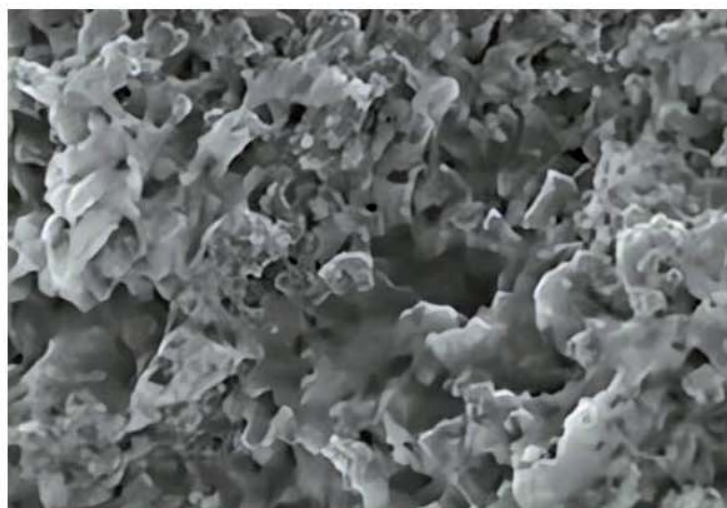


FIG. 3