

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 992 521**

21 Número de solicitud: 202390134

51 Int. Cl.:

C01B 32/05 (2007.01)

C01G 51/04 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A2

22 Fecha de presentación:

11.11.2022

30 Prioridad:

11.03.2022 CN 202210241239

43 Fecha de publicación de la solicitud:

13.12.2024

71 Solicitantes:

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

**WU, Xingyu;
LI, Changdong;
FENG, Maohua;
RUAN, Dingshan;
LI, Bin y
LIU, Baoye**

74 Agente/Representante:

MANRESA MEDINA, José Manuel

54 Título: **ÓXIDO COBALTÓSICO HUECO DOPADO CON NITRÓGENO Y MÉTODO DE PREPARACIÓN Y USO DEL MISMO**

57 Resumen:

La invención pertenece al campo técnico de la síntesis de materiales, y da a conocer un óxido cobaltósico hueco dopado con nitrógeno y un método de preparación y aplicación del mismo. La fórmula química del óxido cobaltósico hueco dopado con nitrógeno es $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-COF-T-D@C-N}$; y el COF-T-D es un marco orgánico covalente. Debido a una estructura hueca abierta, el óxido cobaltósico hueco dopado con nitrógeno de la invención tiene una gran superficie específica, por lo que tiene una gran área de contacto con un electrolito, que es conveniente para los iones de litio para el transporte en el mismo. La estructura hueca abierta también evita que se genere un efecto de volumen durante la carga y la descarga, y se introduce nitrógeno para el dopaje, de modo que los gránulos pueden activarse gradualmente para aumentar el área superficial específica y los sitios activos, se mejora la estabilidad de descarga (ciclo) del material y se mejora el rendimiento de velocidad del material.

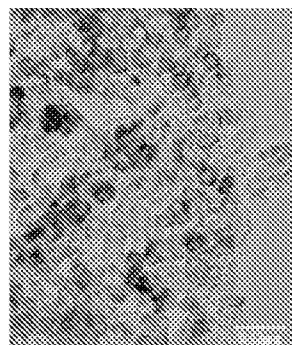


FIG. 1

DESCRIPCIÓN

Óxido cobaltósico hueco dopado con nitrógeno y método de preparación y uso del mismo

5 CAMPO TÉCNICO

La invención pertenece al campo técnico de la síntesis de materiales, y en particular se refiere a un óxido cobaltósico hueco dopado con nitrógeno y a un método de preparación y uso del mismo.

10

ANTECEDENTES

El óxido cobaltósico pertenece a un óxido típico de los metales de transición, que presenta las ventajas de la abundancia de recursos, la alta eficiencia del almacenamiento de energía, la buena actividad catalítica y el respeto por el medio ambiente. El óxido cobaltósico a nanoescala puede utilizarse ampliamente en baterías de iones de litio, condensadores, materiales magnéticos, catalizadores, sensores de gas, tintes, materiales cerámicos sensibles a la presión y otros campos. Por lo tanto, preparar un material de Co_3O_4 con morfología uniforme, rendimiento superior y características sobresalientes se ha convertido en un punto caliente de investigación en todo el mundo, y tiene grandes potenciales de investigación y aplicación.

20

El óxido cobaltósico es un material traslacional, con una capacidad teórica de 890 mAh/g, pero genera un efecto de volumen durante la carga y la descarga, por lo que la estructura del producto es fácil de colapsar, lo que conduce a una mala estabilidad del ciclo y rendimiento de la tasa del producto, y restringe la futura aplicación comercial del producto.

25

RESUMEN

La invención pretende resolver al menos uno de los problemas técnicos mencionados en el estado de la técnica. Por lo tanto, la invención proporciona un óxido cobaltósico hueco dopado con nitrógeno, y un método de preparación y uso del mismo. El óxido cobaltósico hueco dopado con nitrógeno tiene una alta estabilidad de descarga de material (ciclo) y rendimiento de tasa.

35

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

Un óxido cobaltósico hueco dopado con nitrógeno tiene una fórmula química de Co_3O_4 -COF-T-D@C-N; y el COF-T-D es un marco orgánico covalente.

- 5 Preferentemente, el óxido cobaltósico hueco dopado con nitrógeno tiene una superficie específica de $320 \text{ m}^2/\text{g}$ a $346 \text{ m}^2/\text{g}$; y el óxido cobaltósico hueco dopado con nitrógeno tiene una D50 de 80 nm a 150 nm.

- 10 Preferentemente, una relación carbono-nitrógeno en el óxido cobaltósico hueco dopado con nitrógeno es de (80 a 150): (0,1 a 5).

Un método de preparación de un óxido cobaltósico hueco dopado con nitrógeno comprende las siguientes etapas de:

- 15 (1) mezclar adamantano que contenga un grupo amino, naftaleno que contenga un grupo aldehído y un grupo hidroxilo, y un cosolvente, añadir un fluido acidificante para acidificar, y calentar para reaccionar para obtener un primer COF-T-D sólido;

- 20 (2) añadir un disolvente orgánico y una sal de cobalto al primer sólido COF-T-D para mezclar y agitar, hacer reaccionar, llevar a cabo la separación sólido-líquido y tomar una fase sólida para obtener un segundo sólido Co-COF-T-D; y

- 25 (3) lavado del segundo sólido Co-COF-T-D, adición de nitrógeno, tratamiento térmico, enfriamiento y adición de oxígeno para la oxidación a fin de obtener el óxido cobaltósico hueco dopado con nitrógeno Co_3O_4 -COF-T-D@C-N.

- 30 Preferentemente, en el paso (1), el adamantano que contiene el grupo amino es 1,3,5,7-tetraaminoadamantano; y el naftaleno que contiene el grupo aldehído y el grupo hidroxilo es 2,6-dialdehído-1,5-dihidroxinaftaleno.

- Más preferiblemente, la relación molar entre el 1,3,5,7-tetraaminoadamantano y el 2,6-dialdehído-1,5-dihidroxinaftaleno es de 1: (1,2 a 3).

- 35 Preferiblemente, en la etapa (1), el cosolvente es trietanolamina.

Preferentemente, en el paso (1), una cantidad de adición del cosolvente es de 0,15 a 0,4 de

una cantidad total del adamantano que contiene el grupo amino y del naftaleno que contiene los grupos aldehído e hidroxilo.

Preferiblemente, en la etapa (1), el fluido acidificante es ácido acético.

5

Más preferiblemente, una fracción de masa del ácido acético es de 5% en peso a 45% en peso.

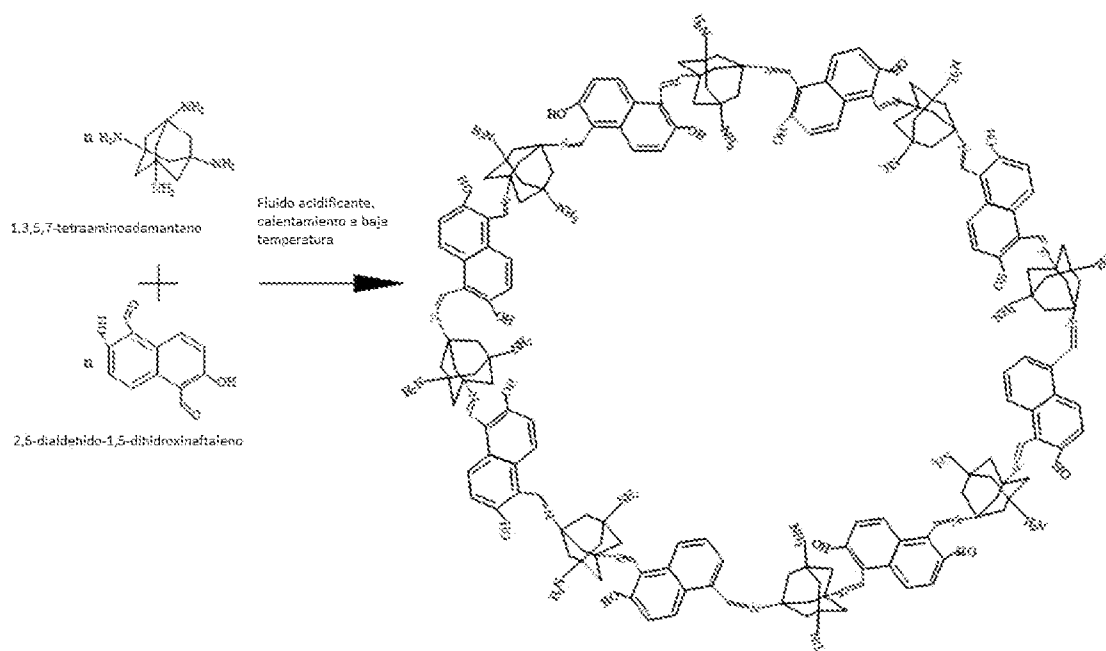
Preferentemente, en el paso (1), una cantidad de adición del fluido acidificante es de 0,075 a 0,2 de una cantidad total del adamantano que contiene el grupo amino y del naftaleno que contiene los grupos aldehído e hidroxilo.

10

Preferiblemente, en el paso (1), el calentamiento para la reacción se realiza a una temperatura de 100°C a 200°C, y un tiempo de reacción del calentamiento es de 8 horas a 24 horas.

15

Preferentemente, en el paso (1), un principio de reacción del calentamiento para la reacción es (deshidratación para generar un doble enlace carbono-nitrógeno):



20

Preferiblemente, en la etapa (2), el disolvente orgánico es uno de los siguientes: metanol, etanol y propanol.

Preferiblemente, en la etapa (2), la sal de cobalto es al menos una de las siguientes: sulfato de cobalto, nitrato de cobalto, cloruro de cobalto y bromuro de cobalto.

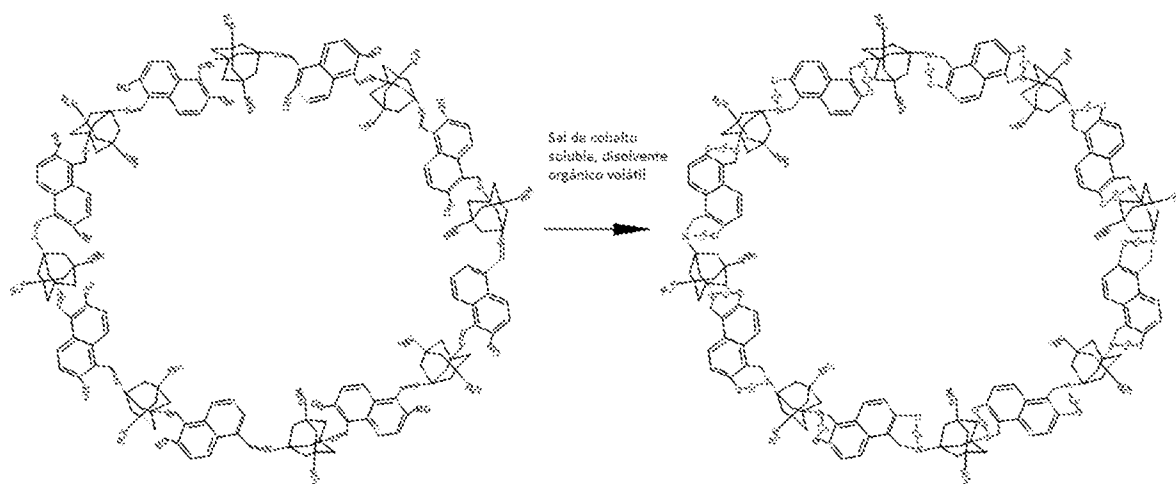
5 Preferentemente, en el paso (2), antes de añadir el disolvente orgánico y la sal de cobalto al primer sólido COF-T-D para mezclar y agitar, el método comprende además el paso de: lavar el primer sólido COF-T-D, y un disolvente utilizado en el lavado es acetona.

Más preferentemente, una relación líquido-sólido de la acetona con el primer sólido COF-T-D es de (0,2 a 0,6) ml: 1 g.

10

Preferentemente, en el paso (2), la proporción sólido-líquido-sólido del primer sólido COF-T-D con respecto al disolvente orgánico y la sal de cobalto es de (10 a 20) g: (20 a 40) mL: (0,1 a 0,3) g.

15 Preferentemente, en el paso (2), un principio de reacción para preparar el segundo sólido Co-COF-T-D mediante el primer sólido COF-T-D es el siguiente: (un grupo hidroxilo y un doble enlace carbono-nitrógeno se combinan con cobalto para fijar iones de cobalto):



20

Los principales cambios anteriores son los siguientes: bajo la condición del disolvente orgánico y la sal de cobalto, el doble enlace carbono-nitrógeno y el grupo hidroxilo del primer sólido COF-T-D se combinan con el cobalto para fijar los iones de cobalto en el primer sólido COF-T-D y generar el segundo sólido Co-COF-T-D.

25

Preferentemente, en el paso (3), antes de añadir nitrógeno y realizar el tratamiento térmico, el método comprende además el paso de evaporar el segundo sólido Co-COF-T-D lavado a una

temperatura de 60°C a 100°C.

Preferiblemente, en el paso (3), el tratamiento térmico se realiza a una temperatura de 500°C a 800°C, y el tratamiento térmico dura de 1 hora a 6 horas.

5

Preferiblemente, en la etapa (3), el tratamiento térmico se realiza en una atmósfera de gas nitrógeno.

Preferiblemente, en el paso (3), la adición de nitrógeno consiste en añadir gas nitrógeno.

10

Preferiblemente, en el paso (3), el enfriamiento consiste en reducir la temperatura de 200°C a 400°C.

Preferiblemente, en el paso (3), la adición de oxígeno para la oxidación dura de 1 hora a 2 horas.

15

La invención también proporciona un uso del óxido cobaltósico hueco dopado con nitrógeno en la preparación de una batería de iones de litio, un condensador, un material magnético, un catalizador, un sensor de gas, un tinte o un material cerámico sensible a la presión.

20

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

(1) Debido a su estructura hueca abierta, el óxido cobaltósico hueco dopado con nitrógeno (Co_3O_4 -COF-T-D@C-N) de la invención tiene una gran superficie específica, por lo que tiene una gran superficie de contacto con un electrolito, lo que es conveniente para que los iones de litio se transporten en él, la estructura hueca abierta también evita que se genere un efecto de volumen durante la carga y la descarga, y se introduce nitrógeno para doparlo, de modo que los gránulos pueden activarse gradualmente para aumentar el área superficial específica y los sitios activos, se mejora la estabilidad de descarga (ciclo) del producto que contiene el óxido cobaltósico hueco dopado con nitrógeno y se mejora el rendimiento del producto.

25

30

(2) En la invención, se obtiene un material COF mediante condensación por deshidratación del adamantano que contiene el grupo amino y el naftaleno que contiene los grupos aldehído e hidroxilo primero, después se obtiene el Co-COF-T-D mediante la combinación de iones de cobalto y, por último, se obtiene el material compuesto Co_3O_4 -COF-T-D@C-N mediante la introducción de nitrógeno para el dopaje. El compuesto de Co_3O_4 -COF-T-D@C-N presenta

35

poros estratificados únicos en su estructura hueca, lo que puede conferir al material una capacidad específica y una estabilidad excelentes.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

5

La FIG. 1 es un gráfico TEM de un óxido cobaltósico hueco dopado con nitrógeno preparado en el Ejemplo 1 de la invención;

10

La FIG. 2 es un gráfico XRD del óxido cobaltósico hueco dopado con nitrógeno preparado en el Ejemplo 1 de la invención;

La FIG. 3 es un gráfico XPS del óxido cobaltósico hueco dopado con nitrógeno preparado en el Ejemplo 1 de la invención; y

15

La FIG. 4 es un gráfico que muestra el rendimiento del óxido cobaltósico hueco dopado con nitrógeno preparado mediante los Ejemplos 1 a 4 de la invención.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

20

Los conceptos y los efectos técnicos producidos por la invención se describirán de forma clara y completa en conjunción con los ejemplos y los dibujos adjuntos, con el fin de comprender suficientemente los objetos, las características y los efectos de la invención. Obviamente, los ejemplos descritos son meramente algunos ejemplos de la invención, y no todos los ejemplos. Otros ejemplos obtenidos por los expertos en la materia sin realizar ningún esfuerzo creativo

25

entrarán dentro del ámbito de protección de la invención.

Ejemplo 1

30

Un método de preparación de un óxido cobaltósico hueco dopado con nitrógeno de este ejemplo comprendía los siguientes pasos de:

35

(1) colocando 0,05 mol de 1,3,5,7-tetraaminoadamantano (TTDA) y 0,06 mol de 2,6-dialdehído-1,5-dihidroxinaftaleno (DHDA) en un recipiente ultrasónico para mezclar, y añadiendo a continuación 4 mL de trietanolamina cosolvente para mezclar por ultrasonidos durante 10 minutos y obtener una primera solución mezclada;

(2) añadir 2 mL de ácido acético al 16,4% en peso a la primera solución mezclada para acidificarla, y transportar la mezcla a un recipiente de reacción resistente a la presión a 105°C para calentarla durante 24 horas y obtener 13,4 g de un primer COF-T-D sólido;

- 5 (3) añadir 3 g de acetona en el primer sólido COF-T-D cada vez para lavarlo durante cinco veces, después del lavado, distribuir uniformemente el primer sólido COF-T-D en 30 mL de etanol y añadir 3 mL de solución de sulfato de cobalto 0,72 mol/L para mezclarlo uniformemente y dejarlo reposar, y a continuación realizar la separación sólido-líquido y tomar una fase sólida para obtener un segundo sólido CO-COF-T-D; y

10

(4) lavar el segundo sólido Co-COF-T-D con 20 mL de etanol durante cinco veces, transportar la mezcla a un horno de calentamiento para calentar a 100°C y eliminar el líquido, calentar a continuación a 550°C y añadir gas nitrógeno y tratar durante 3 horas y 40 minutos, a continuación, enfriar a 330°C a una velocidad de 10°C/min a 15°C/min y añadir oxígeno para la oxidación durante 1 hora y 13 minutos para obtener el óxido cobaltósico hueco dopado con nitrógeno (Co_3O_4 -COF-T-D@C-N).

15

La FIG. 1 es un gráfico TEM del óxido cobaltósico hueco dopado con nitrógeno preparado en el Ejemplo 1 de la invención. Puede verse en la FIG. 1 que el tamaño del óxido cobaltósico hueco dopado con nitrógeno preparado oscila entre 1 μm y 2 μm , y la mayoría de los gránulos de óxido cobaltósico hueco dopado con nitrógeno tienen una estructura hueca en el centro y una capa de carbono en el exterior.

20

La FIG. 2 es un gráfico XRD del óxido cobaltósico hueco dopado con nitrógeno preparado en el Ejemplo 1 de la invención. Se puede ver en la FIG. 2 que una muestra preparada es óxido cobaltósico comparando una carta estándar del óxido cobaltósico en combinación con una posición de un pico de difracción.

25

La FIG. 3 es un gráfico XPS del óxido cobaltósico hueco dopado con nitrógeno preparado en el Ejemplo 1 de la invención. Puede verse en la FIG. 3 que después del ajuste, 287,9 eV y 285,4 eV tienen enlaces covalentes C=N y C-N respectivamente, y 284,8 eV tienen enlaces covalentes C-C, lo que indica que el nitrógeno coexiste con enlaces covalentes C=N y C-N después del dopaje con nitrógeno.

30

Ejemplo 2

Un método de preparación de un óxido cobaltósico hueco dopado con nitrógeno de este ejemplo comprendía los siguientes pasos de:

(1) colocando 0,05 mol de 1,3,5,7-tetraaminoadamantano (TTDA) y 0,08 mol de 2,6-dialdehído-1,5-dihidroxinaftaleno (DHDA) en un recipiente ultrasónico para mezclar, y añadiendo a continuación 5 mL de trietanolamina cosolvente para mezclar por ultrasonidos durante 10 minutos y obtener una primera solución mezclada;

(2) añadir 3 mL de ácido acético al 16,4% en peso a la primera solución mezclada para acidificarla, y transportar la mezcla a un recipiente de reacción resistente a la presión a 145°C para calentarla durante 18 horas y obtener 14,6 g de un primer COF-T-D sólido;

(3) añadir 4 g de acetona en el primer sólido COF-T-D cada vez para lavarlo durante cuatro veces, después del lavado, distribuir uniformemente el primer sólido COF-T-D en 30 mL de etanol y añadir 3,5 mL de solución de sulfato de cobalto 0,72 mol/L para mezclarlo uniformemente y dejarlo reposar, y a continuación realizar la separación sólido-líquido y tomar una fase sólida para obtener un segundo sólido CO-COF-T-D; y

(4) lavar el segundo sólido Co-COF-T-D con 25 mL de etanol durante cuatro veces, transportar la mezcla a un horno de calentamiento para calentar 100°C y eliminar el líquido, calentar a continuación hasta 560°C y añadir gas nitrógeno y tratar durante 3 horas y 40 minutos, a continuación, enfriar a 330°C a una velocidad de 10°C/min a 15°C/min y añadir oxígeno para la oxidación durante 1 hora y 13 minutos para obtener el óxido cobaltósico hueco dopado con nitrógeno (Co_3O_4 -COF-T-D@C-N).

Ejemplo 3

Un método de preparación de un óxido cobaltósico hueco dopado con nitrógeno de este ejemplo comprendía los siguientes pasos de:

(1) colocando 0,05 mol de 1,3,5,7-tetraaminoadamantano (TTDA) y 0,06 mol de 2,6-dialdehído-1,5-dihidroxinaftaleno (DHDA) en un recipiente ultrasónico para mezclar, y añadiendo a continuación 4 mL de trietanolamina cosolvente para mezclar por ultrasonidos durante 10 minutos y obtener una primera solución mezclada;

(2) añadir 2 mL de ácido acético al 33,8% en peso a la primera solución mezclada para

acidificarla, y transportar la mezcla a un recipiente de reacción resistente a la presión a 125°C para calentarla durante 20 horas y obtener 13,7 g de un primer COF-T-D sólido;

- 5 (3) añadir 4 g de acetona al primer sólido COF-T-D para lavarlo durante cinco veces, después del lavado, distribuir uniformemente el primer sólido COF-T-D en 35 mL de etanol y añadir 4 mL de solución de sulfato de cobalto 0,79 mol/L para mezclarlo uniformemente y dejarlo reposar, y a continuación realizar la separación sólido-líquido y tomar una fase sólida para obtener un segundo sólido CO-COF-T-D; y
- 10 (4) lavar el segundo sólido Co-COF-T-D con 30 mL de etanol durante cinco veces, transportar la mezcla a un horno de calentamiento para calentar 100°C y eliminar el líquido, calentar a continuación hasta 630°C y añadir gas nitrógeno y tratar durante 2 horas y 10 minutos, a continuación, enfriar a 220°C a una velocidad de 10°C/min a 15°C/min y añadir oxígeno para la oxidación durante 1 hora y 57 minutos para obtener el óxido cobaltósico hueco dopado con
- 15 nitrógeno (Co_3O_4 -COF-T-D@C-N).

Ejemplo 4

- Un método de preparación de un óxido cobaltósico hueco dopado con nitrógeno de este
- 20 ejemplo comprendía los siguientes pasos de:

- (1) colocando 0,05 mol de 1,3,5,7-tetraaminoadamantano (TTDA) y 0,12 mol de 2,6-dialdehído-1,5-dihidroxinaftaleno (DHDA) en un recipiente ultrasónico para mezclar, y añadiendo a continuación 4 mL de trietanolamina cosolvente para mezclar por ultrasonidos
- 25 durante 10 minutos y obtener una primera solución mezclada;

- (2) añadir 2 mL de ácido acético al 16,4% en peso a la primera solución mezclada para acidificarla, y transportar la mezcla a un recipiente de reacción resistente a la presión a 189°C para calentarla durante 10 horas y obtener 15,3 g de un primer COF-T-D sólido;

- 30 (3) añadir 5 g de acetona en el primer sólido COF-T-D cada vez para lavarlo durante cinco veces, después del lavado, distribuir uniformemente el primer sólido COF-T-D en 30 mL de etanol y añadir 3,5 mL de solución de sulfato de cobalto 0,79 mol/L para mezclarlo uniformemente y dejarlo reposar, y a continuación realizar la separación sólido-líquido y tomar
- 35 una fase sólida para obtener un segundo sólido CO-COF-T-D; y

- (4) lavar el segundo sólido Co-COF-T-D con 20 mL de etanol durante cuatro veces, transportar la mezcla a un horno de calentamiento para calentar 100°C y eliminar el líquido, calentar a continuación hasta 754°C y añadir gas nitrógeno y tratar durante 3 horas y 40 minutos, a continuación, enfriar a 257°C a una velocidad de 10°C/min a 15°C/min y añadir oxígeno para la oxidación durante 1 hora y 13 minutos para obtener el óxido cobaltósico hueco dopado con nitrógeno (Co₃O₄ -COF-T-D@C-N).

Preparación de la pila de botón:

- Se utilizó Co₃O₄ -COF-T-D@C-N (preparado en los Ejemplos 1 a 4) como material catódico, y una lámina de litio como ánodo para ensamblar pilas de botón CR2025, y se probaron los rendimientos electroquímicos de las pilas a densidades de corriente de 0,1 A/g, 0,2 A/g, 0,5 A/g, 1 A/g y 2 A/g y voltajes de 0,01 V a 3 V. Con una proporción de masa de 8: 1: 1, se mezclaron un material compuesto de electrodo, un fluoruro de polivinilideno adhesivo y negro de acetileno en N-metilpirrolidona (NMP), se recubrieron sobre una lámina de aluminio, se secaron en un horno de secado al vacío a 60°C, se cortaron en rodajas y se ensamblaron en medias pilas en una guantera con gas inerte. El electrolito era LiPF₆/EC (carbonato de etileno) + DEC (carbonato de dimetilo) + EMC (carbonato de metilo y etilo), y las composiciones del electrolito eran EC, DMC y EMC en la proporción de masa de 1: 1: 1. Los resultados son los que se muestran en la FIG. 4. La FIG. 4 es un gráfico de rendimiento de velocidad que muestra el rendimiento de velocidad del óxido cobaltósico hueco dopado con nitrógeno preparado mediante los Ejemplos 1 a 4 de la invención. Puede verse en la FIG. 4 que, con una densidad de corriente de 0,1 A/g, la primera capacidad específica de carga-descarga del óxido cobaltósico hueco dopado con nitrógeno preparado por la invención es superior a 1.550 mAh/g, que es mucho mayor que la capacidad teórica del óxido cobaltósico de 890 mAh/g, y el rendimiento de la velocidad es bueno.

Tabla 1. Superficies específicas de los óxidos cobaltósicos huecos dopados con nitrógeno preparados en los Ejemplos 1 a 4

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4
BET (m ² /g)	344.3	329.2	321.6	320.7

De la FIG. 4 y de la Tabla 1 se desprende que el Ejemplo 1 tiene una elevada área superficial específica, y la capacidad específica de descarga a diferentes velocidades es superior a la de los Ejemplos 2, 3 y 4. Y las áreas superficiales específicas de los óxidos cobaltósicos huecos dopados con nitrógeno preparados en los Ejemplos 2 a 4 también son excelentes, lo que

puede satisfacer los requisitos de rendimiento de la batería.

La invención no se limita a los ejemplos anteriores, y se pueden realizar varios cambios dentro del conocimiento de aquellos con habilidades ordinarias en el arte sin apartarse del objetivo de la invención. Además, en caso de que no haya conflicto, los ejemplos de la invención y las características de los ejemplos pueden combinarse entre sí.

REIVINDICACIONES

1. Un óxido cobaltósico hueco dopado con nitrógeno, en el que una fórmula química del óxido cobaltósico hueco dopado con nitrógeno es $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-COF-T-D@C-N}$; y el COF-T-D es un marco orgánico covalente.

2. El óxido cobaltósico hueco dopado con nitrógeno según la reivindicación 1, en el que el óxido cobaltósico hueco dopado con nitrógeno tiene una superficie específica de $320\text{ m}^2/\text{g}$ a $346\text{ m}^2/\text{g}$; y el óxido cobaltósico hueco dopado con nitrógeno tiene una D50 de 80 nm a 150 nm.

3. El óxido cobaltósico hueco dopado con nitrógeno según la reivindicación 1, en el que una relación carbono-nitrógeno en el óxido cobaltósico hueco dopado con nitrógeno es de (80 a 150): (0,1 a 5).

4. Un método de preparación del óxido cobaltósico hueco dopado con nitrógeno según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que comprende las siguientes etapas de:

(1) mezclar adamantano que contenga un grupo amino, naftaleno que contenga un grupo aldehído y un grupo hidroxilo, y un cosolvente, añadir un fluido acidificante para acidificar, y calentar para reaccionar para obtener un primer COF-T-D sólido;

(2) añadir un disolvente orgánico y una sal de cobalto al primer sólido COF-T-D para mezclar y agitar, hacer reaccionar, llevar a cabo la separación sólido-líquido y tomar una fase sólida para obtener un segundo sólido Co-COF-T-D; y

(3) lavar el segundo sólido Co-COF-T-D, añadir nitrógeno, realizar un tratamiento térmico, enfriar y añadir oxígeno para la oxidación para obtener el óxido cobaltósico hueco dopado con nitrógeno $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-COF-T-D@C-N}$.

5. El método de preparación según la reivindicación 4, en el que en el paso (1), el adamantano que contiene el grupo amino es 1,3,5,7-tetraaminoadamantano; el naftaleno que contiene el grupo aldehído y el grupo hidroxilo es 2,6-dialdehído-1,5-dihidroxinaftaleno; el cosolvente es trietanolamina; y el fluido acidulante es ácido acético.

6. El método de preparación según la reivindicación 4, en el que en el paso (2), el disolvente orgánico es uno de metanol, etanol y propanol.

7. El método de preparación según la reivindicación 4, en el que en el paso (2), la sal de cobalto es al menos una de sulfato de cobalto, nitrato de cobalto, cloruro de cobalto y bromuro de cobalto.

5

8. El método de preparación según la reivindicación 4, en el que en el paso (2), antes de añadir el disolvente orgánico y la sal de cobalto al primer COF-T-D sólido para mezclar y agitar, el método comprende además el paso de: lavar el primer COF-T-D sólido, en el que un disolvente utilizado en el lavado es acetona.

10

9. El método de preparación según la reivindicación 4, en el que en el paso (3), el tratamiento térmico se realiza a una temperatura de 500°C a 800°C, y el tratamiento térmico dura de 1 hora a 6 horas.

15

10. Uso del óxido cobaltósico hueco dopado con nitrógeno según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 en la preparación de una batería de iones de litio, un condensador, un material magnético, un catalizador, un sensor de gas, un tinte o un material cerámico sensible a la presión.

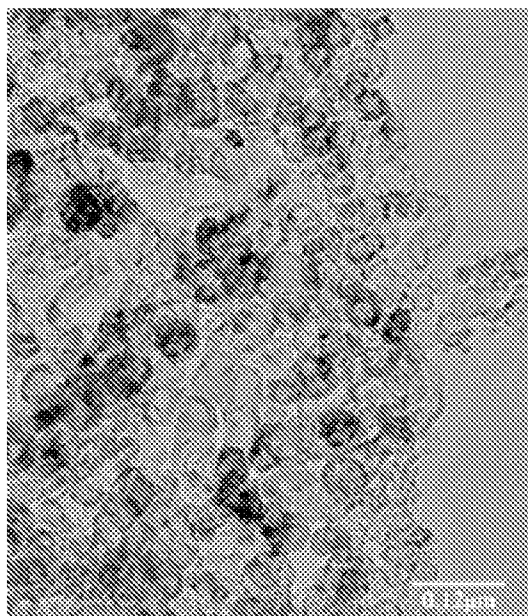


FIG. 1

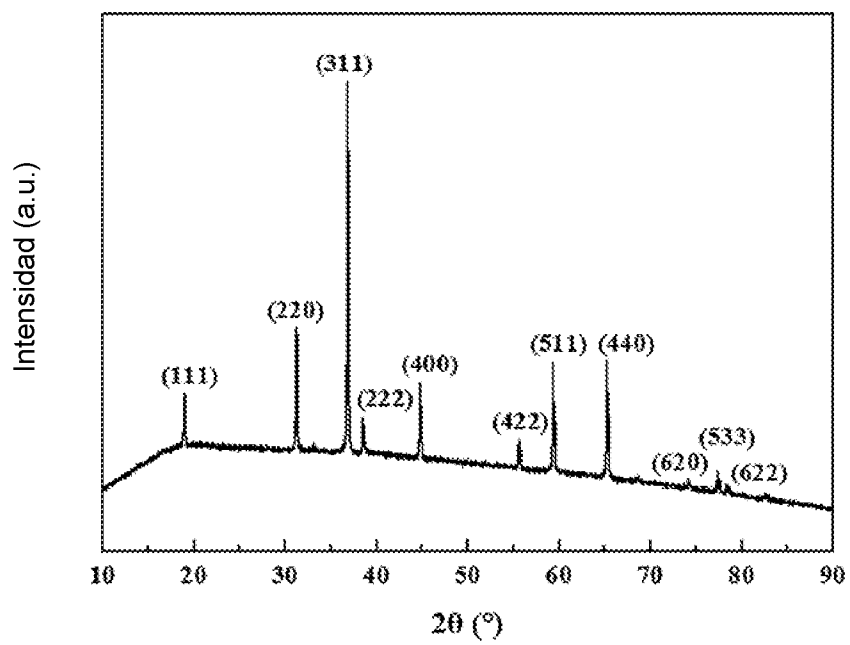


FIG. 2

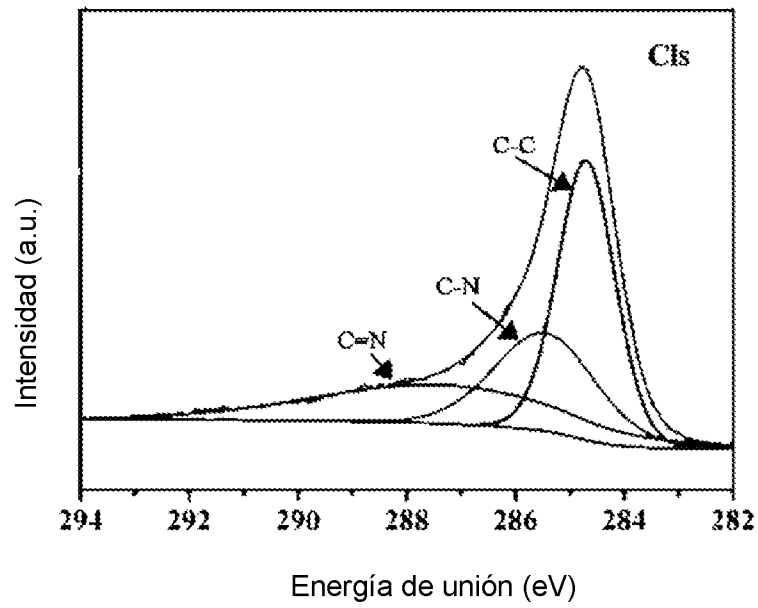


FIG.3

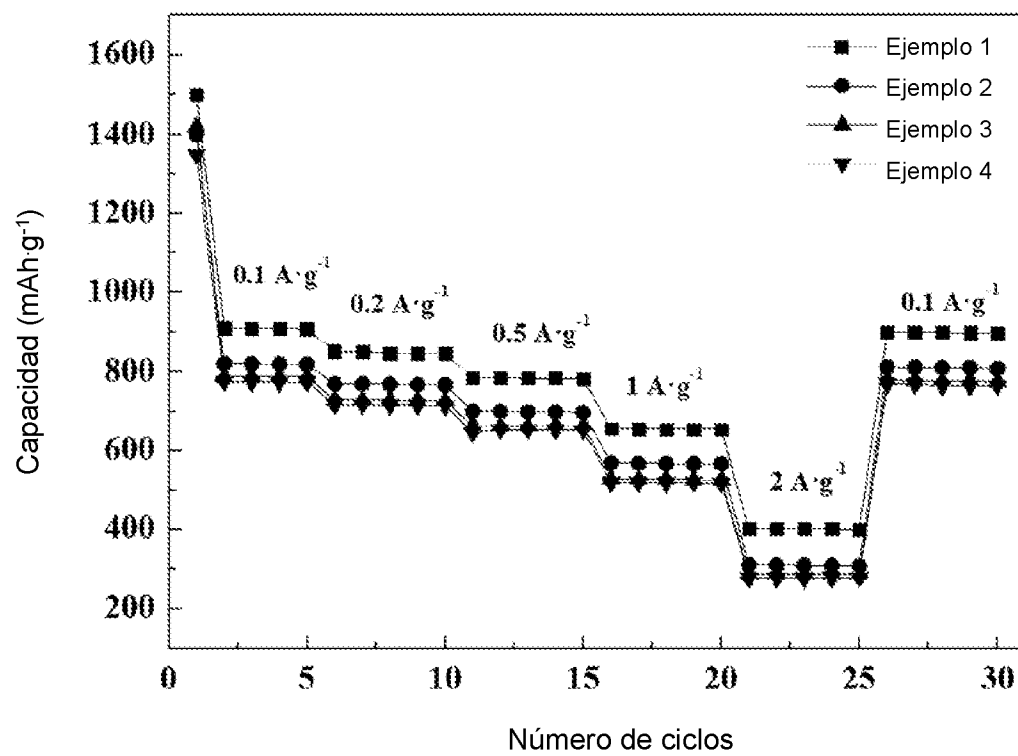


FIG. 4