

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 977 623**

21 Número de solicitud: 202390177

51 Int. Cl.:

C01B 32/198 (2007.01)

C01G 51/04 (2006.01)

H01M 4/1393 (2010.01)

H01M 4/583 (2010.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A2

22 Fecha de presentación:

28.07.2022

30 Prioridad:

28.10.2021 CN 2021112599606

43 Fecha de publicación de la solicitud:

27.08.2024

71 Solicitantes:

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

**No.6, Zhixin Avenue, Leping Town, Sanshui
District**

528137 Foshan City, Guangdong CN;

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

**HUNAN BRUNP EV RECYCLING CO., LTD.
(33.3%)**

72 Inventor/es:

YU, Haijun;

XIE, Yinghao;

LI, Aixia;

ZHANG, Xuemei y

LI, Changdong

74 Agente/Representante:

GONZÁLEZ POVEDA, Sara

54 Título: **UN MÉTODO DE PREPARACIÓN DE UN MATERIAL DE ELECTRODO NEGATIVO DE
BATERÍA DE IONES DE SODIO A BASE DE GRAFENO**

57 Resumen:

Método para preparar material de electrodo negativo de batería de iones sodio a base de grafeno.

Se divulga un método para preparar un material de electrodo negativo de batería de iones sodio a base de grafeno, que comprende añadir óxido de grafeno a etanol absoluto, realizar un tratamiento ultrasónico a una determinada temperatura para obtener una dispersión de óxido de grafeno en etanol, preparar una solución de hexanitritocobaltato de sodio, añadir la dispersión de óxido de grafeno en etanol a la solución de hexanitritocobaltato de sodio, realizar la separación sólido-líquido para obtener un sólido, calcinar el sólido bajo aislamiento de oxígeno y lavar y secar para obtener un material de electrodo negativo de batería de iones sodio a base de grafeno.

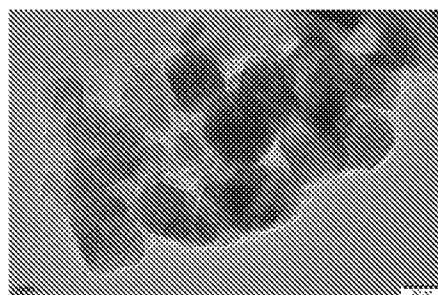


FIG. 1

ES 2 977 623 A2

DESCRIPCIÓN

UN MÉTODO DE PREPARACIÓN DE UN MATERIAL DE ELECTRODO NEGATIVO DE BATERÍA DE IONES SODIO A BASE DE GRAFENO

5

CAMPO TÉCNICO

La presente invención pertenece al campo técnico de las baterías de iones sodio y específicamente se refiere a un método de preparación de un material de electrodo negativo de batería de iones sodio a base de grafeno.

10

ANTECEDENTES

El sodio y el litio pertenecen al mismo grupo principal y, por tanto, tienen muchas propiedades químicas similares. Las baterías de iones litio se han desarrollado rápidamente debido a una característica de alta energía específica superior a las baterías de iones sodio. Por lo tanto, la investigación sobre las baterías de iones sodio es bastante lenta. En los últimos años, con el desarrollo del almacenamiento de energía a gran escala y de los automóviles eléctricos, las baterías de iones sodio están recibiendo atención nuevamente debido a las características de abundancia de materias primas y bajo costo, y se convierten en una de las opciones para reemplazar las baterías de iones litio. Un material de cátodo de las baterías de iones sodio consigue un gran progreso basándose en los resultados de la investigación de las baterías de iones litio.

15

20

En aplicaciones electroquímicas, el grafeno se utiliza actual y principalmente en supercondensadores y baterías de iones litio. Las baterías de iones litio tradicionales suelen utilizar grafito como material de ánodo. Sin embargo, el grafito tiene una capacidad específica teórica relativamente baja de 372 mAh/g y, por lo tanto, ya no es adecuado para las necesidades de energía y productos electrónicos emergentes. Por lo tanto, el grafeno se ha estudiado ampliamente como material de fuente de carbono más potencial. En comparación con el grafito tradicional, el grafeno tiene una estructura bidimensional perfecta y, por tanto, tiene un área de superficie específica mayor, de modo que los iones litio pueden intercalarse y desintercalarse más fácilmente y se garantizan una mayor capacidad (capacidad teórica de 740-780 mAh/g) y densidad de energía de las baterías de iones litio. De forma adicional, debido a la conductividad relativamente alta del grafeno y a una ruta de difusión relativamente corta de los iones litio, el rendimiento de las baterías se mejora hasta cierto punto.

30

35

El grafito tiene un rendimiento de ciclo excelente y una capacidad específica relativamente alta como material de electrodo negativo de batería de iones litio, pero solo tiene una capacidad específica de 35 mAh/g como material de electrodo negativo de batería de iones sodio y, por lo tanto, no se puede utilizar como electrodo negativo de batería de iones sodio.

5

El material de electrodo negativo de batería de iones sodio se utiliza como cuerpo principal de almacenamiento de sodio de las baterías de iones sodio y los iones sodio se intercalan/desintercalan durante la carga y descarga. Por lo tanto, la elección del material de ánodo desempeña un papel decisivo en el desarrollo de las baterías de iones sodio.

10

Como baterías similares a las de iones litio, las baterías de iones sodio tienen muchas similitudes con las baterías de iones litio, por tanto, las baterías de iones sodio tienen muchas referencias a la hora de elegir el material de ánodo. Sin embargo, dado que los iones sodio tienen un radio mayor (0,102 nm) que los iones litio (0,069 nm), un material de grafito como material de ánodo comercializado para las baterías de iones litio no es adecuado como material de electrodo negativo de baterías de iones sodio, mientras que un material de carbono con una distancia entre capas mayor puede convertirse en una nueva opción para el material de electrodo negativo de batería de iones sodio.

15

Actualmente, debido a una mayor estabilidad de ciclo, se presta más atención a los materiales de ánodo de almacenamiento de sodio, incluyendo principalmente carbono duro, $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ y similares. En los materiales de ánodo de almacenamiento de sodio, normalmente el $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ y el $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ tienen una capacidad específica de menos de 200 mAh/g y, por lo tanto, es difícil que cumplan los requisitos de las baterías de almacenamiento de energía de gran capacidad. Aunque el carbono duro tiene una capacidad de almacenamiento de sodio de 300 mAh/g, el carbono duro tiene un mal rendimiento. Por otra parte, la mayor parte de la capacidad se realiza en una región con una tensión de descarga inferior a 0,1 V (frente a Na/Na^+), y el potencial está muy cerca del potencial de precipitación del sodio metálico, lo que puede provocar la formación de dendritas de sodio en la superficie de un electrodo y provocar graves riesgos de seguridad. Por lo tanto, es de gran importancia la búsqueda de un nuevo material de electrodo negativo de batería de iones sodio con una alta capacidad específica, un mejor rendimiento, estabilidad de ciclo y alta seguridad.

25

30

SUMARIO

35

La presente invención pretende resolver al menos uno de los problemas técnicos anteriores

existentes en la técnica anterior. Por este motivo, la presente divulgación proporciona un método de preparación de un material de electrodo negativo de batería de iones sodio a base de grafeno.

- 5 De acuerdo con un aspecto de la presente invención, un método de preparación de un material de electrodo negativo de batería de iones sodio a base de grafeno incluye las siguientes etapas:

10 añadir óxido de grafeno a etanol anhidro y realizar un tratamiento ultrasónico a una temperatura determinada para obtener una solución de dispersión de etanol y óxido de grafeno;

disolver nitrato de cobalto y nitrito de sodio con agua para obtener una solución A;

- 15 añadir ácido acético a la solución A, añadir peróxido de hidrógeno para reaccionar y realizar una separación sólido-líquido después de la reacción para obtener una solución B; y

20 añadir la solución de dispersión de óxido de grafeno en etanol a la solución B, realizar una separación sólido-líquido para obtener un sólido, calcinar el sólido bajo aislamiento de oxígeno y lavar y secar el sólido para obtener el material de electrodo negativo de batería de iones sodio a base de grafeno. El material está compuesto de monóxido de cobalto y óxido de grafeno dopado con nitrógeno, donde el óxido de grafeno tiene una fracción de masa del 30-90 % y el resto es monóxido de cobalto.

- 25 En algunas realizaciones de la presente invención, el tratamiento ultrasónico se realiza a 30-60 °C durante 30-240 min.

En algunas realizaciones de la presente invención, el etanol anhidro y el óxido de grafeno tienen una proporción líquido-sólido de 1 ml:(0,05-0,2) g.

30

En algunas realizaciones de la presente invención, en la solución A, un ion cobalto tiene una concentración de 1-2 mol/l y el nitrito de sodio tiene una concentración de 8-12 mol/l.

- 35 En algunas realizaciones de la presente invención, el ácido acético tiene una concentración en masa del 50-60 % y el ácido acético y la solución A tienen una proporción en volumen de (1-2):5.

En algunas realizaciones de la presente invención, el peróxido de hidrógeno tiene una concentración en masa del 25-35 % y el peróxido de hidrógeno y la solución A tienen una proporción en volumen de (1-2):5.

- 5 En algunas realizaciones de la presente invención, antes de la calcinación, el sólido se lava adicionalmente con el etanol anhidro. Preferentemente, el lavado puede realizarse 2-5 veces.

En algunas realizaciones de la presente invención, la solución de dispersión de etanol y óxido de grafeno y la solución B tienen una proporción en volumen de (1,5-4):1.

10

En algunas realizaciones de la presente invención, la calcinación se realiza a 500-800 °C durante 2-8 h.

- 15 En la presente invención, la separación sólido-líquido se realiza mediante centrifugación. Con la separación centrífuga, el hexanitrocobaltato de sodio y el óxido de grafeno se mezclan uniformemente, lo cual es beneficioso para una siguiente etapa de calcinación.

En algunas realizaciones de la presente invención, después de la calcinación, el sólido se lava adicionalmente con etanol en una fracción de masa ≥ 95 % para eliminar un ion sodio inútil.

20

Una realización preferida de la presente invención tiene al menos los siguientes efectos beneficiosos:

- 25 1. El óxido de grafeno se dispersa en etanol anhidro para preparar una solución de dispersión de etanol y óxido de grafeno, el hexanitrocobaltato de sodio se prepara mediante reacción sintética, el hexanitrocobaltato de sodio se somete a precipitación con alcohol a través de la solución de dispersión de etanol y óxido de grafeno y se prepara un producto objetivo mediante una siguiente etapa de calcinación; y una ecuación de reacción para preparar el hexanitrocobaltato de sodio es la siguiente:

30



- 35 2. Dado que el hexanitrocobaltato de sodio contiene una gran cantidad de grupos nitro, el óxido de grafeno está dopado con nitrógeno a través de hexanitrocobaltato de sodio; y el cobalto en el hexanitrocobaltato de sodio es un ion trivalente, tiene una fuerte propiedad oxidante y mejora aún más la eficiencia del dopaje con nitrógeno, ampliando así la distancia

entre las capas de óxido de grafeno y facilitando la desintercalación de iones sodio.

3. Después de la calcinación, el cobalto se dispersó uniformemente sobre una superficie del óxido de grafeno en forma de monóxido de cobalto, por tanto, se inhibió eficazmente la rotura del óxido de grafeno durante la carga y descarga.

4. El óxido de grafeno está dopado con nitrógeno mediante la calcinación, el monóxido de cobalto también está mezclado, y así se mejoran la capacidad específica y el rendimiento de ciclo del material.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

La presente invención se describe con más detalle a continuación con referencia a las realizaciones y dibujos adjuntos, en los que:

FIG. 1 es una imagen de microscopía electrónica de transmisión (TEM) del material de electrodo negativo de batería de iones sodio a base de grafeno preparado mediante la Realización 2 de la presente invención.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

Los conceptos y efectos técnicos de la presente invención se describen clara y completamente a continuación junto con realizaciones, para permitir que los objetivos, las características y los efectos de la presente invención se entiendan completamente. Aparentemente, las realizaciones descritas son solamente algunas, más que la totalidad de las realizaciones de la presente invención. Todas las demás realizaciones obtenidas por los expertos en la técnica basándose en las realizaciones de la presente invención sin esfuerzos creativos deberían estar dentro del alcance de protección de la presente invención.

Realización 1

Un material de electrodo negativo de batería de iones sodio a base de grafeno se preparó mediante la realización e incluía específicamente las siguientes etapas:

(1) se añadieron 5 g de óxido de grafeno a 100 ml de etanol anhidro y se realizó un tratamiento ultrasónico a una temperatura constante de 30 °C durante 30 min para obtener

una solución de dispersión de etanol y óxido de grafeno;

(2) se prepararon 50 ml de una solución A que contenía 1 mol/l de nitrato de cobalto y 8 mol/l de nitrito de sodio;

5

(3) se añadieron lentamente 10 ml de ácido acético con una concentración en masa del 50 % a la solución A con agitación constante, se añadieron 10 ml de peróxido de hidrógeno con una concentración en masa del 30 % y, tras la reacción, se realizó una separación sólido-líquido para eliminar posibles impurezas de sales precipitadas para obtener una solución B;

10

(4) después de añadir la solución de dispersión de etanol y óxido de grafeno en la etapa (1) a la solución B, se realizó una separación centrífuga para obtener un sólido y el sólido se lavó 2-5 veces con etanol anhidro; y

15

(5) el sólido lavado se calcinó a 500 °C bajo aislamiento de oxígeno durante 8 h, después de enfriar, el sólido se lavó con etanol al 95 % durante 2-5 veces y el sólido se secó para obtener el material de electrodo negativo de la batería de iones sodio a base de grafeno.

Después de la prueba, el material de electrodo negativo de batería de iones sodio a base de grafeno tiene una masa total de 9,37 g, donde el monóxido de cobalto es 3,16 g.

20

Realización 2

Un material de electrodo negativo de batería de iones sodio a base de grafeno se preparó mediante la realización e incluía específicamente las siguientes etapas:

25

(1) se añadieron 10 g de óxido de grafeno a 120 ml de etanol anhidro y se realizó un tratamiento ultrasónico a una temperatura constante de 45 °C durante 120 min para obtener una solución de dispersión de etanol y óxido de grafeno;

30

(2) se prepararon 50 ml de una solución A que contenía 1,2 mol/l de nitrato de cobalto y 10 mol/l de nitrito de sodio;

(3) se añadieron lentamente 15 ml de ácido acético con una concentración en masa del 50 % a la solución A con agitación constante, se añadieron 15 ml de peróxido de hidrógeno con una concentración en masa del 30 % y, tras la reacción, se realizó una separación sólido-

35

líquido para eliminar posibles impurezas de sales precipitadas para obtener una solución B;

(4) después de añadir la solución de dispersión de etanol y óxido de grafeno en la etapa (1) a la solución B, se realizó una separación centrífuga para obtener un sólido y el sólido se lavó 2-5 veces con etanol anhidro; y

(5) el sólido lavado se calcinó a 600 °C bajo aislamiento de oxígeno durante 5 h, después de enfriar, el sólido se lavó con etanol al 95 % durante 2-5 veces y el sólido se secó para obtener el material de electrodo negativo de la batería de iones sodio a base de grafeno.

Después de la prueba, el material de electrodo negativo de batería de iones sodio a base de grafeno tiene una masa total de 15,42 g, donde el monóxido de cobalto es 3,66 g.

Realización 3

Un material de electrodo negativo de batería de iones sodio a base de grafeno se preparó mediante la realización e incluía específicamente las siguientes etapas:

(1) se añadieron 20 g de óxido de grafeno a 200 ml de etanol anhidro y se realizó un tratamiento ultrasónico a una temperatura constante de 30 °C durante 100 min para obtener una solución de dispersión de etanol y óxido de grafeno;

(2) se prepararon 50 ml de una solución A que contenía 2 mol/l de nitrato de cobalto y 12 mol/l de nitrito de sodio;

(3) se añadieron lentamente 20 ml de ácido acético con una concentración en masa del 50 % a la solución A con agitación constante, se añadieron 20 ml de peróxido de hidrógeno con una concentración en masa del 30 % y, tras la reacción, se realizó una separación sólido-líquido para eliminar posibles impurezas de sales precipitadas para obtener una solución B;

(4) después de añadir la solución de dispersión de etanol y óxido de grafeno en la etapa (1) a la solución B, se realizó una separación centrífuga para obtener un sólido y el sólido se lavó 2-5 veces con etanol anhidro; y

(5) el sólido lavado se calcinó a 800 °C bajo aislamiento de oxígeno durante 2 h, después de enfriar, el sólido se lavó con etanol al 95 % durante 2-5 veces y el sólido se secó

para obtener el material de electrodo negativo de la batería de iones sodio a base de grafeno.

Después de la prueba, el material de electrodo negativo de batería de iones sodio a base de grafeno tiene una masa total de 28,76 g, donde el monóxido de cobalto es 6,33 g.

5

Realización de la prueba

El material de electrodo negativo de batería de iones sodio preparado en las Realizaciones 1-3 y el óxido de grafeno no modificado se prepararon respectivamente en piezas de electrodo negativo de batería de iones sodio, las piezas de electrodo negativo de batería de iones sodio se ensamblaron en baterías de botón y las baterías de botón se sometieron a prueba a una densidad de corriente de 100 mA/g y un intervalo de tensión de 0,001-2,0 V. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1 Resultados de prueba del rendimiento del material de electrodo negativo de batería de iones sodio a base de grafeno

	Capacidad por gramo de primera carga y descarga (mAh/g)	Capacidad por gramo después de 50 cargas y descargas (mAh/g)
Realización 1	632,7	628,3
Realización 2	642,4	640,3
Realización 3	613,3	607,6
Óxido de grafeno no modificado	352,9	177,32

Puede observarse a partir de la Tabla 1 que, en comparación con el óxido de grafeno no modificado, el material de electrodo negativo de batería de iones sodio de las Realizaciones 1-3 tenía una capacidad específica y un rendimiento de ciclo significativamente mayores. Dado que el óxido de grafeno estaba dopado con nitrógeno, se amplió la distancia entre las capas de óxido de grafeno, se facilitó la desintercalación de iones sodio, se mejoró la capacidad específica, al mismo tiempo, el cobalto se dispersó uniformemente sobre una superficie del óxido de grafeno en forma de monóxido de cobalto, se inhibió eficazmente la rotura del óxido de grafeno durante la carga y descarga y se mejoró el rendimiento de ciclo.

Las realizaciones de la presente invención se han descrito en detalle anteriormente con

referencia a los dibujos adjuntos. Sin embargo, la presente invención no está limitada a las realizaciones mencionadas anteriormente. Dentro del alcance del conocimiento que posee una persona con experiencia ordinaria en la técnica, pueden realizarse diversas modificaciones sin apartarse del objetivo de la presente invención. De forma adicional, las
5 realizaciones de la presente invención y las características de las realizaciones pueden combinarse entre sí en una situación no conflictiva.

REIVINDICACIONES

1. Un método de preparación de un material de electrodo negativo de batería de iones sodio a base de grafeno comprende las siguientes etapas:
 - añadir óxido de grafeno a etanol anhidro y realizar un tratamiento ultrasónico a una temperatura determinada para obtener una solución de dispersión de óxido de grafeno en etanol;
 - disolver nitrato de cobalto y nitrito de sodio con agua para obtener una solución A;
 - añadir ácido acético a la solución A, añadir peróxido de hidrógeno para reaccionar y realizar una separación sólido-líquido después de la reacción para obtener una solución B; y
 - añadir la solución de dispersión de óxido de grafeno en etanol a la solución B, realizar una separación sólido-líquido para obtener un sólido, calcinar el sólido bajo aislamiento de oxígeno y lavar y secar el sólido para obtener el material de electrodo negativo de batería de iones sodio a base de grafeno.
2. El método de preparación de la reivindicación 1, en donde el tratamiento ultrasónico se realiza a 30-60 °C durante 30-240 min.
3. El método de preparación de la reivindicación 1, en donde el etanol anhidro y el óxido de grafeno tienen una proporción líquido-sólido de 1 ml:(0,05-0,2) g.
4. El método de preparación de la reivindicación 1, en donde en la solución A, un ion cobalto tiene una concentración de 1-2 mol/l y el nitrito de sodio tiene una concentración de 8-12 mol/l.
5. El método de preparación de la reivindicación 1, en donde el ácido acético tiene una concentración en masa del 50-60 % y el ácido acético y la solución A tienen una proporción en volumen de (1-2):5.
6. El método de preparación de la reivindicación 1, en donde el peróxido de hidrógeno tiene una concentración en masa del 25-35 % y el peróxido de hidrógeno y la solución A tienen una proporción en volumen de (1-2):5.
7. El método de preparación de la reivindicación 1, en donde antes de la calcinación, el sólido se lava adicionalmente con el etanol anhidro.

8. El método de preparación de la reivindicación 1, en donde la solución de dispersión de óxido de grafeno en etanol y la solución B tienen una proporción en volumen de (1,5-4):1.
9. El método de preparación de la reivindicación 1, en donde la calcinación se realiza a
5 500-800 °C durante 2-8 h.
10. El método de preparación de la reivindicación 1, en donde la separación sólido-líquido se realiza mediante centrifugación.

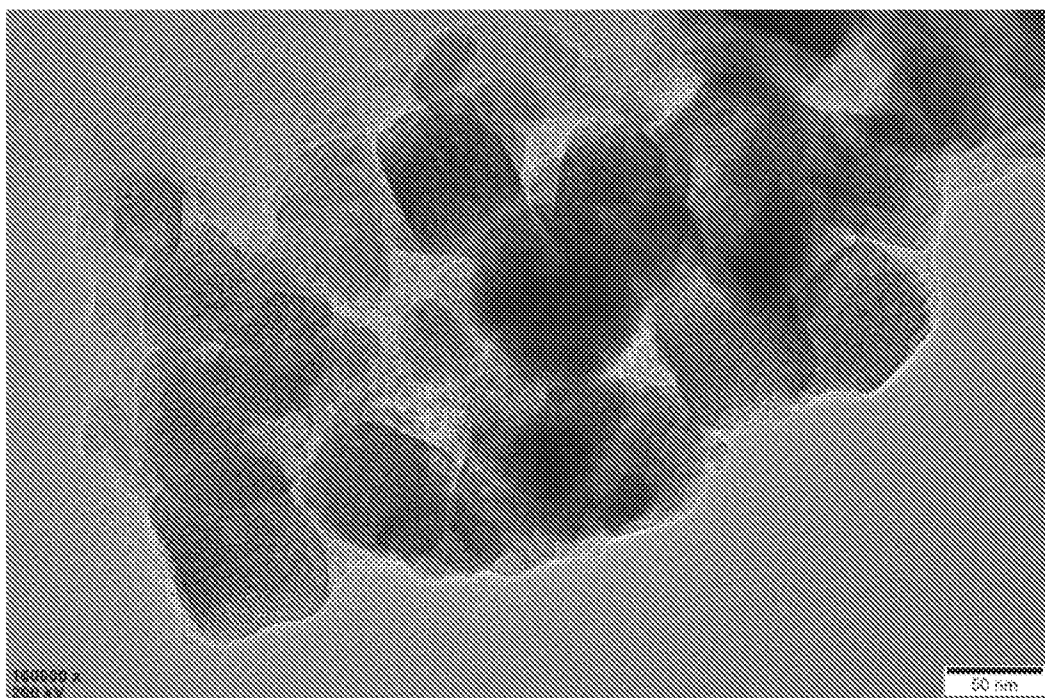


FIG.1