

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 997 160**

21 Número de solicitud: 202390053

51 Int. Cl.:

C01G 3/12 (2006.01)

C01G 9/08 (2006.01)

H01M 10/054 (2010.01)

H01M 4/58 (2010.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A2

22 Fecha de presentación:

11.08.2022

30 Prioridad:

28.10.2021 CN 202111259839

43 Fecha de publicación de la solicitud:

14.02.2025

71 Solicitantes:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

MANRESA MEDINA, José Manuel

54 Título: **MATERIAL NEGATIVO DE SULFURO METÁLICO DE BATERÍAS DE IONES DE SODIO Y
MÉTODO PARA LA PREPARACIÓN DEL MISMO**

57 Resumen:

Se da a conocer un material negativo de sulfuro metálico de una batería de iones de sodio y un método de preparación del mismo. El material tiene nanopartículas porosas con un tamaño de partícula de 5 nm a 500 nm, y el material negativo de sulfuro metálico de la batería de iones de sodio es al menos uno de sulfuro de zinc o sulfuro de cobre. El método de preparación incluye los pasos de preparar una solución mezclada de cloruro de estaño y sal metálica, añadir polivinilpirrolidona a la solución mezclada para obtener una solución A, introducir gas de reacción en la solución A, envejecer después de la reacción para obtener un precipitado, y empapar el precipitado en una solución de persulfuro para obtener el material negativo de sulfuro metálico de la batería de iones de sodio. El material negativo de sulfuro metálico de la batería de iones de sodio de la invención es de escala nanométrica y tiene una estructura porosa, y en el proceso de carga y descarga, la estructura porosa interna del material negativo no sólo puede amortiguar un cambio de volumen causado en el proceso de carga y descarga, sino también aumentar un área de contacto entre un electrodo y un electrolito, y tiene una alta capacidad y excelentes prestaciones de ciclo y tasa.

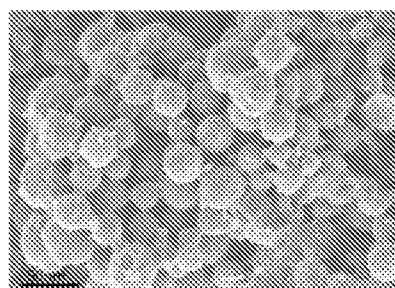


FIG. 1

ES 2 997 160 A2

DESCRIPCIÓN

Material negativo de sulfuro metálico de baterías de iones de sodio y método para la preparación del mismo

5

CAMPO TÉCNICO

La presente invención pertenece al campo técnico de las baterías de iones de sodio, y en particular se refiere a un material negativo de sulfuro metálico de una batería de iones de sodio y a un método de preparación del mismo.

10

ANTECEDENTES

Los materiales negativos son uno de los factores clave que afectan al rendimiento electroquímico de las baterías de iones de sodio. Sin embargo, cuando el grafito, ampliamente utilizado en las baterías comerciales de iones de litio, se utiliza como material negativo de la batería de iones de sodio, la capacidad de almacenamiento de sodio de la batería de iones de sodio es baja (35 mAh/g) y la estabilidad del ciclo de la batería de iones de sodio es pobre. Esto se debe principalmente a que el radio (0,102 nm) de los iones de sodio es mayor que el de los iones de litio (0,076 nm), y el proceso de intercalación/desintercalación de los iones de sodio entre las capas de grafito destruye fácilmente la estructura del grafito. Es urgente encontrar otros materiales negativos adecuados para las baterías de iones de sodio. Los óxidos metálicos y los sulfuros metálicos son materiales negativos muy utilizados actualmente en las baterías de iones de sodio. En comparación con los óxidos metálicos, el proceso de desintercalación reversible y la estabilidad de ciclo de los sulfuros son superiores. Dado que los enlaces metal-azufre de los sulfuros metálicos son más propicios para una reacción de conversión, los sulfuros metálicos favorecen el almacenamiento de sodio.

15

20

25

En los últimos años, debido a su elevada capacidad teórica, los sulfuros metálicos han atraído una gran atención como materiales negativos para las baterías de iones de sodio. Además, los sulfuros metálicos presentan algunas ventajas únicas cuando se utilizan como materiales de almacenamiento de sodio. 1. Los sulfuros metálicos pertenecen a los materiales de estructura estratificada y son fáciles de formar estructuras laminadas bidimensionales. 2. La fuerza de Van der Waals entre las capas de sulfuro metálico es débil, lo que inhibe que las capas de sulfuro metálico se apilen en la dirección de un eje c, reduciendo así el espesor del

30

35

material y acortando por tanto la distancia de difusión del Na^+ . 3. Los sulfuros metálicos tienen una gran separación entre capas, lo que favorece la difusión del Na^+ entre las capas de sulfuro metálico.

- 5 Los sulfuros de metales de transición laminados han atraído la atención y el favor de muchos investigadores debido a su alta conductividad, su elevada capacidad específica teórica y su adecuado potencial redox, así como a sus ventajas en cuanto a estabilidad mecánica, estabilidad termodinámica y estabilidad estructural. Muchos sulfuros de metales de transición se han presentado como materiales negativos uno tras otro. El disulfuro laminado
- 10 normalmente experimenta una reacción de desintercalación de Na^+ a potenciales altos, y luego experimenta una reacción de conversión a potenciales bajos, generando elementos metálicos M y Na_2S , en donde algunos materiales, como SnS_2 , también experimentan una reacción de aleación a potenciales más bajos.
- 15 Sin embargo, la baja conductividad de los sulfuros metálicos laminados y el gran cambio de volumen (alrededor del 340%) durante el proceso de carga y descarga suelen dar lugar a ciclos de bajo rendimiento.

RESUMEN

20 La presente invención pretende resolver al menos uno de los problemas técnicos mencionados anteriormente en la tecnología existente. Por lo tanto, la presente invención proporciona un material negativo de sulfuro metálico de una batería de iones de sodio y un método de preparación del mismo.

25 Según un aspecto de la presente invención, se propone un material negativo de sulfuro metálico de una batería de iones de sodio. El material tiene nanopartículas porosas con un tamaño de partícula de entre 5 nm a 500 nm, y el material negativo de sulfuro metálico de la batería de iones de sodio es al menos uno de entre el sulfuro de zinc y el sulfuro de cobre.

30 La presente invención proporciona además un método de preparación del material negativo de sulfuro metálico de la batería de iones de sodio, que incluye los siguientes pasos de:

S1: preparación de una solución mezclada de cloruro de estaño y sal metálica, en la que la

35 sal metálica es al menos una de las sales de zinc o de cobre;

S2: añadir polivinilpirrolidona a la solución mezclada para obtener una solución A;

5 S3: introducir gas de reacción en la solución A, donde el gas de reacción es un gas mezclado de sulfuro de hidrógeno y nitrógeno, envejecer después la reacción, y realizar la separación sólido-líquido para obtener un precipitado; y

10 S4: sumergir el precipitado en una solución de persulfuro, y realizar la separación sólido-líquido, lavando y secando a continuación el sólido obtenido, obteniendo así el material negativo de sulfuro metálico de la batería de iones de sodio; en la que la solución de persulfuro es una solución de uno o dos de persulfato de sodio y persulfato de amonio.

15 En algunas realizaciones de la presente invención, en el paso S1, un pH de la solución de sal metálica mezclada es menor o igual a 1.

En algunas realizaciones de la presente invención, en el paso S1, una concentración de cloruro de estaño en la solución mezclada oscila entre 0,01 mol/L y 1 mol/L, y una concentración de iones metálicos de la sal metálica oscila entre 0,1 mol/L y 2 mol/L.

20 En algunas realizaciones de la presente invención, en el paso S1, la sal metálica es al menos una de cloruro de cobre, cloruro de zinc, sulfato de cobre o sulfato de zinc.

En algunas realizaciones de la presente invención, en el paso S2, una concentración de la polivinilpirrolidona en la solución A oscila entre 5 g/L y 20 g/L.

25 En algunas realizaciones de la presente invención, en el paso S2, la polivinilpirrolidona es al menos una de K30 o K60.

30 En algunas realizaciones de la presente invención, en el paso S3, una relación de volumen del sulfuro de hidrógeno al nitrógeno es (0,001 a 1): 1; y un índice de flujo del gas mezclado es 1 veces a 5 veces de un volumen de la solución A por hora.

En algunas realizaciones de la presente invención, en el paso S3, el envejecimiento dura de 1 hora a 48 horas.

35

En algunas realizaciones de la presente invención, en el paso S4, una concentración de la solución de persulfuro oscila entre 0,1 mol/L y 1 mol/L; y el baño dura entre 1 hora y 24 horas.

5 En algunas realizaciones de la presente invención, en el paso S4, cuando el sólido no contiene cobre, después del lavado y secado, el sólido se carboniza aún más de la siguiente manera: añadiendo el sólido en una solución de fuente de carbono para la reacción hidrotérmica, y realizando el tratamiento térmico en una atmósfera inerte después de la reacción, obteniendo así el material negativo de sulfuro metálico de la batería de iones de sodio. Mediante el tratamiento de carbonización, se forma una estructura esquelética de soporte de carbono
10 dentro y fuera de la partícula, mejorando así la resistencia y conductividad de la partícula.

En algunas realizaciones de la presente invención, en el paso S4, el lavado consiste en lavar primero con agua desionizada y después con etanol o acetona.

15 En algunas realizaciones de la presente invención, en el paso S4, el secado es al vacío y se realiza a una temperatura de 50°C a 80°C, y el secado dura de 2 horas a 12 horas.

En algunas realizaciones de la presente invención, en el paso S4, una concentración de la solución de fuente de carbono oscila entre 0,05 g/mL y 2 g/mL; y la fuente de carbono en la
20 solución de fuente de carbono es al menos una de glucosa, almidón, sacarosa, fructosa, lactosa o galactosa.

En algunas realizaciones de la presente invención, en el paso S4, el tratamiento térmico se lleva a cabo a una temperatura de 200°C a 550°C; y el tratamiento térmico dura de 1 hora a 12
25 horas.

En algunas realizaciones de la presente invención, en el paso S4, una relación sólido-líquido del sólido a la solución de fuente de carbono es de 1 g: (1 a 10) mL.

30 En algunas realizaciones de la presente invención, en el paso S4, la reacción hidrotermal se lleva a cabo a una temperatura de 150°C a 200°C, y la reacción dura de 2 horas a 5 horas.

Según una realización preferida de la presente invención, la presente invención tiene al menos los siguientes efectos beneficiosos.

35

1. Según la presente invención, después de mezclar las soluciones salinas de zinc y cobre con el cloruro de estaño, se realiza la coprecipitación bajo la acción del sulfuro de hidrógeno para preparar nanopartículas eutécticas de sulfuro de estaño y sulfuro de zinc/sulfuro de cobre, y las partículas se sumergen en persulfato de sodio/persulfato de amonio para
5 eliminar el sulfuro de estaño, dejando sólo el sulfuro de zinc/sulfuro de cobre en las partículas, obteniéndose así las nanopartículas porosas. El persulfato de sodio/persulfato de amonio se utiliza para disolver el sulfuro de estaño, y la ecuación de reacción es: $\text{SnS} + (\text{NH}_4)_2 \text{S}_2 \rightarrow (\text{NH}_4)_2 \text{SnS}_3$.

2. Mediante la adición de polivinilpirrolidona, la presente invención desempeña un papel de co-complejación de los iones metálicos, de modo que Sn^{2+} y $\text{Zn}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$ logran el propósito de co-precipitación, y el rendimiento de la reacción de precipitación se ralentiza, de modo que la cristalinidad del material es mejor. Para evitar la hidrólisis del cloruro de estaño y aumentar la solubilidad del cloruro de estaño, es preferible preparar la solución mezclada a un pH más
15 bajo.

3. El gas mezclado de sulfuro de hidrógeno y nitrógeno se utiliza como gas de reacción para controlar aún más la concentración de sulfuro de hidrógeno, controlando así la velocidad de la reacción de precipitación y mejorando la cristalinidad del material.

4. El material negativo es de escala nanométrica y tiene una estructura porosa, y en el proceso de carga y descarga, la estructura porosa interna del material negativo no sólo puede amortiguar un cambio de volumen causado en el proceso de carga y descarga, sino también aumentar un área de contacto entre un electrodo y un electrolito, y tiene una alta capacidad y
25 excelentes prestaciones de ciclo y velocidad.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

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

La FIG. 1 es un gráfico SEM de un material negativo que tiene nanopartículas porosas de CuS preparadas en la realización 1 de la presente invención.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

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

Realización 1

En esta realización, se preparó un material negativo de CuS de una batería de iones de sodio. Como se muestra en la FIG. 1, el aspecto del material negativo tenía nanopartículas porosas con un tamaño de partícula de 30 nm a 50 nm. El proceso de preparación específico fue el siguiente:

(1) Preparación de una solución mezclada de cloruro de estaño y cloruro de cobre, en la que el pH de la solución mezclada es igual o inferior a 1, la concentración de cloruro de estaño es de 0,05 mol/l y la concentración de cloruro de cobre es de 0,5 mol/l;

(2) añadir polivinilpirrolidona -K30 a la solución mezclada para obtener una solución A, en la que una concentración de la polivinilpirrolidona en la solución A era de 10 g/L;

(3) bajo agitación constante, introducir gas de reacción en la solución A, donde el gas de reacción era un gas mezclado de sulfuro de hidrógeno y nitrógeno, una relación de volumen del sulfuro de hidrógeno al nitrógeno era de 0,01: 1, y una velocidad de flujo del gas de reacción era 3 veces de un volumen de la solución A por hora;

(4) una vez completada la reacción, dejar de introducir el gas de reacción, envejecer durante 24 horas y realizar la separación sólido-líquido para recoger un precipitado;

(5) sumergir el precipitado en una solución de persulfato de sodio 0,5 mol/L durante 24 horas, después de la separación sólido-líquido, lavar el sólido con agua desionizada y luego lavar con acetona; y

(6) tras el lavado, realizar el secado al vacío a 60°C durante 8 horas para preparar las

nanopartículas porosas de CuS como material negativo de la batería de iones de sodio.

Realización 2

5 En esta realización, se preparó un material negativo de ZnS de una batería de iones de sodio. El aspecto del material negativo tenía nanopartículas porosas con un tamaño de partícula de 50 nm a 80 nm. El proceso de preparación específico fue el siguiente:

10 (1) preparación de una solución mezclada de cloruro de estaño y cloruro de zinc, en la que el pH de la solución mezclada es igual o inferior a 1, la concentración de cloruro de estaño es de 0,01 mol/L y la concentración de cloruro de zinc es de 1 mol/L;

15 (2) añadir polivinilpirrolidona -K60 a la solución mezclada para obtener una solución A, en la que una concentración de la polivinilpirrolidona en la solución A era de 15 g/L;

(3) bajo agitación constante, introducir gas de reacción en la solución A, donde el gas de reacción era un gas mezclado de sulfuro de hidrógeno y nitrógeno, una relación de volumen del sulfuro de hidrógeno al nitrógeno era de 0,05: 1, y una velocidad de flujo del gas de reacción era 2 veces de un volumen de la solución A por hora;

20 (4) una vez completada la reacción, dejar de introducir el gas de reacción, envejecer durante 48 horas y realizar la separación sólido-líquido para recoger un precipitado;

25 (5) sumergir el precipitado en una solución de persulfato de amonio 1 mol/L durante 12 horas, después de la separación sólido-líquido, lavar el sólido con agua desionizada y luego lavar con acetona;

(6) tras el lavado, realizar el secado al vacío a 60°C durante 8 horas; y

30 (7) después del secado, añadir el sólido en una solución de glucosa de 2 g/mL para la reacción hidrotérmica, en la que la reacción hidrotérmica se realizó a una relación sólido-líquido de 1 g: 1 mL y una temperatura de reacción de 200°C, y duró 2 horas, y una vez finalizada la reacción, reaccionar durante 5 horas a 500°C en una atmósfera inerte para obtener el material negativo de la batería de iones de sodio con una fórmula química de ZnS/C.

35

Realización 3

En esta realización, se preparó un material negativo CuS-ZnS de una batería de iones de sodio. El aspecto del material negativo tenía nanopartículas porosas con un tamaño de partícula de 40 nm a 60 nm. El proceso de preparación específico fue el siguiente:

(1) preparación de una solución mezclada de cloruro de estaño, cloruro de cobre y cloruro de zinc, en la que el pH de la solución mezclada es igual o inferior a 1, la concentración de cloruro de estaño es de 0,05 mol/l, y las concentraciones de cloruro de cobre y cloruro de zinc son de 0,5 mol/l cada una;

(2) añadir polivinilpirrolidona -K30 a la solución mezclada para obtener una solución A, en la que una concentración de la polivinilpirrolidona en la solución A era de 20 g/L;

(3) bajo agitación constante, introducir gas de reacción en la solución A, donde el gas de reacción era un gas mezclado de sulfuro de hidrógeno y nitrógeno, una relación de volumen del sulfuro de hidrógeno al nitrógeno era de 0,02: 1, y una velocidad de flujo del gas de reacción era 1 veces de un volumen de la solución A por hora;

(4) una vez completada la reacción, dejar de introducir el gas de reacción, envejecer durante 24 horas y realizar la separación sólido-líquido para recoger un precipitado;

(5) sumergir el precipitado en una solución de persulfato de sodio 0,5 mol/L durante 24 horas, después de la separación sólido-líquido, lavar el sólido con agua desionizada y luego lavar con acetona; y

(6) tras el lavado, realizar el secado al vacío a 80°C durante 2 horas para preparar las nanopartículas porosas CuS-ZnS como material negativo de la batería de iones de sodio.

Experimento

Los materiales negativos de las baterías de iones de sodio preparadas en las realizaciones 1 a 3 y los sulfuros correspondientes se utilizaron para preparar placas negativas de baterías de iones de sodio respectivamente y se ensamblaron en baterías de botón, que se probaron bajo una densidad de corriente de 100 mA/g y un rango de voltaje de 0,4 V a 2,6 V. Los

resultados se mostraron en la Tabla 1.

Tabla 1

Realizaciones	Capacidad por gramo mAh/g tras la primera carga y descarga	Capacidad por gramo mAh/g tras la 100ª carga y descarga
Realización 1	435.1	421.6
Realización 2	546.7	533.7
Realización 3	450.5	438.3
Ejemplos comparativos	Capacidad por gramo mAh/g tras la primera carga y descarga	Capacidad por gramo mAh/g tras la 50ª carga y descarga
Sulfuro de cobre	415.6	392.9
Sulfuro de zinc	510.8	481.7

5 Las realizaciones de la presente invención se describen en detalle con referencia a los dibujos anteriores, pero la presente invención no se limita a las realizaciones anteriores, y también se pueden realizar diversos cambios dentro del ámbito de conocimiento de aquellos con conocimientos ordinarios en la técnica sin apartarse del propósito de la presente invención. Además, en caso de que no haya conflicto, las realizaciones de la solicitud y las características de las realizaciones pueden combinarse entre sí.

REIVINDICACIONES

1. Un material negativo de sulfuro metálico de una batería de iones de sodio, en el que el material tiene nanopartículas porosas con un tamaño de partícula de 5 nm a 500 nm, y el material negativo de sulfuro metálico de la batería de iones de sodio es al menos uno de sulfuro de zinc o sulfuro de cobre.
2. Un método de preparación del material negativo de sulfuro metálico de la batería de iones de sodio según la reivindicación 1, que comprende las siguientes etapas de:
 - S1: preparación de una solución mezclada de cloruro de estaño y sal metálica, en la que la sal metálica es al menos una de las sales de zinc o de cobre;
 - S2: añadir polivinilpirrolidona a la solución mezclada para obtener una solución A;
 - S3: introducir gas de reacción en la solución A, donde el gas de reacción es un gas mezclado de sulfuro de hidrógeno y nitrógeno, envejecer después de la reacción, y realizar la separación sólido-líquido para obtener un precipitado; y
 - S4: sumergir el precipitado en una solución de persulfuro, y realizar la separación sólido-líquido, lavando y secando a continuación el sólido obtenido, obteniendo así el material negativo de sulfuro metálico de la batería de iones de sodio; en la que la solución de persulfuro es una solución de uno o dos de persulfato de sodio y persulfato de amonio.
3. El método de preparación según la reivindicación 2, en el que en el paso S1, una concentración de cloruro de estaño en la solución mezclada oscila entre 0,01 mol/L y 1 mol/L, y una concentración de iones metálicos de la sal metálica oscila entre 0,1 mol/L y 2 mol/L.
4. El método de preparación según la reivindicación 2, en el que en el paso S1, la sal metálica es al menos una de cloruro de cobre, cloruro de zinc, sulfato de cobre o sulfato de zinc.
5. El método de preparación según la reivindicación 2, en el que en el paso S2, una concentración de la polivinilpirrolidona en la solución A oscila entre 5 g/L y 20 g/L.
6. El método de preparación según la reivindicación 2, en el que en el paso S3, una relación

de volumen del sulfuro de hidrógeno con respecto al nitrógeno es (0,001 a 1): 1; y un caudal del gas mezclado es de 1 veces a 5 veces de un volumen de la solución A por hora.

- 5 7. El método de preparación según la reivindicación 2, en el que en el paso S4, una concentración de la solución de persulfuro oscila entre 0,1 mol/L y 1 mol/L; y el remojo dura entre 1 hora y 24 horas.
- 10 8. El método de preparación según la reivindicación 2, en el que en el paso S4, cuando el sólido no contiene cobre, después del lavado y secado, el sólido se carboniza adicionalmente de la siguiente manera: añadiendo el sólido en una solución fuente de carbono para la reacción hidrotérmica, y realizando el tratamiento térmico en una atmósfera inerte después de la reacción, obteniendo así el material negativo de sulfuro metálico de la batería de iones de sodio.
- 15 9. El método de preparación según la reivindicación 8, en el que en el paso S4, una concentración de la solución de fuente de carbono oscila entre 0,05 g/mL y 2 g/mL; y la fuente de carbono en la solución de fuente de carbono es al menos una de glucosa, almidón, sacarosa, fructosa, lactosa o galactosa.
- 20 10. El método de preparación según la reivindicación 8, en el que en el paso S4, el tratamiento térmico se realiza a una temperatura de 200°C a 550°C; y el tratamiento térmico dura de 1 hora a 12 horas.