

19

OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 994 339**

21 Número de solicitud: 202390255

51 Int. Cl.:

C01G 3/12 (2006.01)**H01M 10/0525** (2010.01)**H01M 4/58** (2010.01)**H01M 4/62** (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A2

22 Fecha de presentación:

01.12.2022

30 Prioridad:

22.02.2022 CN 202210163634

43 Fecha de publicación de la solicitud:

22.01.2025

71 Solicitantes:

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

72 Inventor/es:

**SHENG, Tiandou;
LIU, Yongqi;
CAO, Kaifeng;
PENG, Hailong y
LI, Changdong**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel54 Título: **Cu₉S₅ DOPADO CON NITRÓGENO Y RECUBIERTO DE CARBONO, Y MÉTODO DE PREPARACIÓN Y USO DEL MISMO**

57 Resumen:

La presente invención se refiere al campo técnico de los materiales de batería. Se da a conocer un Cu₉S₅ dopado con nitrógeno y recubierto de carbono, así como un método de preparación del mismo y su utilización. La fórmula química del Cu₉S₅ dopado con nitrógeno y recubierto de carbono es Cu₉S₅@NC, y la estructura del Cu₉S₅ dopado con nitrógeno y recubierto de carbono es la de una nanoestructura hueca tipo bala. El Cu₉S₅@NC preparado mediante la presente aplicación tiene un área superficial alta y una nanoestructura hueca única tipo bala, y muestra un buen rendimiento en una batería de iones de sodio de alto rendimiento. La nanoestructura hueca puede adaptarse eficazmente al cambio de expansión de volumen en los procesos de intercalación de sodio y desintercalación de sodio; y la construcción de la nanoestructura tipo bala puede ampliar el área de contacto entre un electrodo y un electrolito, a fin de mejorar el rendimiento cinético electroquímico.

ES 2 994 339 A2

DESCRIPCIÓN

Cu₉S₅ dopado con nitrógeno y recubierto de carbono, y método de preparación y uso del mismo

5

Campo de la invención

La presente solicitud pertenece al campo técnico de los materiales para baterías, y se refiere específicamente a un Cu₉S₅ dopado con nitrógeno y recubierto de carbono, a un método de preparación y a su utilización.

10

Antecedentes

Las baterías de iones de sodio se consideran una de las alternativas más prometedoras a las baterías de iones de litio debido a los abundantes recursos de sodio, su bajo costo y su mecanismo de reacción electroquímica similar al de las baterías de iones de litio. Sin embargo, en comparación con Li⁺, el Na⁺ tiene un radio iónico mayor, un potencial redox más elevado y una cinética de reacción más lenta, por lo que existen requisitos más estrictos en cuanto a la estabilidad estructural y el rendimiento dinámico de los materiales, lo que también se ha convertido en un cuello de botella para la comercialización de las baterías de iones de sodio. Por lo tanto, sigue siendo un reto desarrollar materiales de electrodos con una alta capacidad reversible y una cinética de reacción rápida. En los últimos años, se ha informado de muchos materiales de electrodo prometedores para las baterías de iones de sodio, incluidos diversos materiales de electrodo negativo (por ejemplo, materiales de aleación, calcogenuros metálicos y materiales a base de carbono). Entre estos materiales, los calcogenuros metálicos han atraído mucha atención por su diversidad composicional y su buen rendimiento electroquímico. Sin embargo, la mayoría de ellos tienen una conductividad eléctrica pobre y un gran cambio de volumen durante la reacción electroquímica, mostrando una pobre capacidad de velocidad y rendimiento del ciclo.

15

20

25

30

Breve Descripción de la Invención

A continuación se ofrece una descripción detallada de la materia objeto del presente documento, sin que esta breve descripción pretenda limitar el alcance de las reivindicaciones.

35

La presente solicitud tiene por objeto resolver al menos uno de los problemas técnicos antes

mencionados existentes en la técnica anterior. Para ello, la presente solicitud proporciona un Cu_9S_5 dopado con nitrógeno y recubierto de carbono, un método de preparación y uso del mismo. El Cu_9S_5 dopado con nitrógeno y recubierto de carbono, que puede representarse por $\text{Cu}_9\text{S}_5@\text{NC}$, tiene una elevada área superficial y una nanoestructura hueca única "tipo bala", y muestra un buen rendimiento en baterías de iones de sodio de alto rendimiento.

Para lograr el objetivo anterior, la presente solicitud adopta las siguientes soluciones técnicas:

Un Cu_9S_5 dopado con nitrógeno y recubierto de carbono, con una fórmula química de $\text{Cu}_9\text{S}_5@\text{NC}$ y una nanoestructura hueca "tipo bala".

Preferiblemente, el Cu_9S_5 dopado con nitrógeno y recubierto de carbono tiene una impedancia de 2-6 Ω .

Preferiblemente, el Cu_9S_5 dopado con nitrógeno y recubierto de carbono tiene una capacidad reversible superior a 300 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$.

Preferiblemente, el Cu_9S_5 dopado con nitrógeno y recubierto de carbono tiene una retención de capacidad superior al 85 % tras ser sometido a ciclos durante 2000 veces.

Preferiblemente, la relación carbono/nitrógeno en el $\text{Cu}_9\text{S}_5@\text{NC}$ es de 0,01-0,5.

Un método para producir el Cu_9S_5 dopado con nitrógeno y recubierto de carbono, que comprende las etapas de:

(1) mezclar y dispersar nanopartículas de ZnO tipo bala con un disolvente, añadir un reactivo que contenga azufre para la reacción, realizar un tratamiento térmico y una separación sólido-líquido para obtener nanopartículas de ZnS tipo bala;

(2) dispersar las nanopartículas de ZnS tipo bala y el clorhidrato de dopamina en un tampón, agitar, lavar, realizar la separación sólido-líquido y calcinar la fase sólida para obtener nanopartículas huecas de $\text{ZnS}@\text{NC}$; y

(3) mezclar las nanopartículas huecas de $\text{ZnS}@\text{NC}$ y la sal de cobre, añadir un disolvente y agitar para reaccionar, realizar la separación sólido-líquido y tomar la fase sólida para obtener el Cu_9S_5 dopado con nitrógeno y recubierto de carbono.

Preferiblemente, en el paso (1), las nanopartículas de ZnO tipo bala se preparan a través de: mezclar $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ y hexametilentetramina, añadir un disolvente, agitar y refluir para reaccionar, realizar la separación sólido-líquido, y tomar la fase sólida para obtener la nanopartícula de ZnO tipo bala. La proporción molar de $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ y hexametilentetramina es de 1:(1-3).

Más preferentemente, el disolvente se selecciona del grupo que consiste en etanol, agua y una mezcla de los mismos.

Más preferiblemente, la proporción en volumen de etanol a agua es de 3: (5-7).

Más preferiblemente, la reacción de reflujo se realiza a una temperatura de 80-100 °C, y la reacción de reflujo dura un tiempo de 1-5 h.

Preferiblemente, en el paso (1), el disolvente se selecciona del grupo formado por etanol, metanol y agua.

Más preferiblemente, el disolvente es etanol.

Preferentemente, en la etapa (1), el reactivo que contiene azufre se selecciona del grupo formado por la tiourea y la tioacetamida.

Preferiblemente, en el paso (1), se obtiene una dispersión tras la dispersión, y la proporción líquido-sólido de la dispersión al reactivo que contiene azufre es de (40-60) ml: (120-140) mg.

Preferiblemente, en el paso (1), el tratamiento térmico se realiza a una temperatura de 180-200 °C, y el tratamiento térmico dura un tiempo de 8-12 h.

Preferiblemente, en el paso (2), la proporción en masa del ZnS tipo bala a clorhidrato de dopamina es de (4-5): (2-3).

Preferiblemente, en el paso (2), el tampón es tris(hidroximetil)aminometano.

Preferiblemente, en el paso (2), el tampón se añade en una cantidad de 100-120 mL.

Preferiblemente, en el paso (2), la concentración del tampón es de 8-10 mmol.

Preferiblemente, en el paso (2), el lavado consiste en lavar con agua y etanol.

Preferiblemente, en el paso (2), la fase sólida es ZnS@PDA.

5

Preferiblemente, en el paso (2), la calcinación se realiza a una temperatura de 500-600 °C, y la calcinación dura un tiempo de 2-5 h.

Preferiblemente, en el paso (2), la calcinación se realiza bajo una atmósfera de nitrógeno o argón.

10

Preferiblemente, en el paso (3), la proporción en masa de las nanopartículas huecas de ZnS@NC a sal de cobre es 1: (2,1-5,4).

Preferiblemente, en el paso (3), el disolvente se selecciona del grupo formado por metanol, agua y etanol.

15

Más preferentemente, el disolvente se selecciona del grupo formado por metanol y etanol.

Preferiblemente, en el paso (3), la agitación y la reacción se realizan a una temperatura de 60-80 °C, y la agitación dura un tiempo de 20-35 h.

20

Preferiblemente, en el paso (3), la sal de cobre se selecciona del grupo formado por $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y CuCl_2 .

25

Más preferentemente, la sal de cobre es $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

La presente solicitud también prevé el uso del mencionado Cu_9S_5 dopado con nitrógeno y recubierto de carbono en la fabricación de un material para batería de iones de sodio.

30

Preferiblemente, el material para batería de iones de sodio es un material de electrodo negativo para una batería de iones de sodio.

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

35

(1) E $\text{Cu}_9\text{S}_5@\text{NC}$ preparado mediante la presente solicitud tiene una elevada área superficial y una nanoestructura hueca única en forma de bala, y muestra un buen rendimiento en baterías de iones de sodio de alto rendimiento. La nanoestructura hueca puede acomodar eficazmente los cambios de expansión de volumen durante la intercalación y desintercalación del sodio, mientras que la nanoestructura en forma de bala puede ampliar el área de contacto entre el electrodo y el electrolito, lo que mejora el rendimiento cinético electroquímico. Además, el Cu_9S_5 recubierto de carbono y dopado con nitrógeno preparado por la presente solicitud tiene una impedancia de 2-6 Ω , una capacidad reversible superior a 300 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ a la densidad de corriente de 1 $\text{A} \cdot \text{g}^{-1}$ y una retención de la capacidad superior al 85 % tras ser sometido a ciclos durante 2000 veces.

(2) En la presente solicitud, primero se preparan las nanopartículas de ZnO tipo bala; las nanopartículas de ZnS tipo bala se preparan mediante intercambio iónico utilizando las nanopartículas de ZnO tipo bala como plantillas; después se obtienen las nanopartículas huecas de $\text{ZnS}@\text{NC}$ mediante dopaje con nitrógeno y, por último, se prepara $\text{Cu}_9\text{S}_5@\text{NC}$ mediante intercambio iónico.

(3) En la presente solicitud, el $\text{Cu}_9\text{S}_5@\text{NC}$ se prepara fácilmente mediante un método que utiliza una plantilla, y las materias primas se obtienen fácilmente. Las nanopartículas de $\text{Cu}_9\text{S}_5@\text{NC}$ obtenidas tienen un tamaño uniforme y una forma única.

Breve descripción de los dibujos

La FIGURA 1 es un patrón de DRX del $\text{Cu}_9\text{S}_5@\text{NC}$ tipo bala preparado en el Ejemplo 1 de la presente solicitud;

La FIGURA 2 es un espectro EDX del $\text{Cu}_9\text{S}_5@\text{NC}$ tipo bala preparado en el Ejemplo 1 de la presente solicitud;

La FIGURA 3 es una imagen SEM del $\text{Cu}_9\text{S}_5@\text{NC}$ tipo bala preparado en el Ejemplo 1 de la presente solicitud;

La FIGURA 4 es una imagen TEM del $\text{Cu}_9\text{S}_5@\text{NC}$ tipo bala preparado en el Ejemplo 1 de la presente solicitud;

La FIGURA 5 es un gráfico que muestra la capacidad de velocidad del material $\text{Cu}_9\text{S}_5@\text{NC}$

tipo bala preparado en el Ejemplo 1 de la presente solicitud a diferentes densidades de corriente; y

5 La FIGURA 6 es un gráfico que muestra la estabilidad de ciclo del material $\text{Cu}_9\text{S}_5@\text{NC}$ tipo bala preparado en el Ejemplo 1 de la presente solicitud a una densidad de corriente de $2 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$.

Descripción detallada

10 En adelante, el concepto de la presente solicitud y los efectos técnicos producidos se describirán clara y completamente en combinación con los ejemplos, a fin de comprender plenamente el propósito, las características y los efectos de la presente invención. Obviamente, los ejemplos descritos son solo una parte de las realizaciones de la presente solicitud, en lugar de todas las realizaciones. Basándose en las realizaciones de la presente
15 solicitud, otras realizaciones obtenidas por aquellos expertos en la técnica sin esfuerzos creativos están todas dentro del alcance de la presente divulgación.

Ejemplo 1

20 En este ejemplo, el método para producir Cu_9S_5 dopado con nitrógeno y recubierto de carbono comprende las etapas de:

(1) Se añadió 1 mmol de $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ y 1 mmol de hexametilentetramina a 100 mL de una solución mezclada (con una relación de volumen de etanol/agua de 3:7), se agitó, se calentó a 90°C
25 y se sometió a reflujo durante 1 h, se lavó con agua y etanol varias veces y se centrifugó para obtener nanopartículas de ZnO tipo de bala.

(2) Las nanopartículas de ZnO tipo bala se dispersaron en 80 ml de etanol y se sometieron a ultrasonidos durante 10 min para obtener una dispersión, después se añadieron 120 mg de tiourea a 40 ml de la dispersión para reacción y obtener una solución, y la solución se transfirió a un autoclave de acero inoxidable revestido de politetrafluoroetileno, se calentó en un horno a 180°C durante 8 h y se sometió a separación sólido-líquido. Se recogió el precipitado, se lavó con etanol y se centrifugó para obtener nanopartículas de ZnS tipo bala.

35 (3) se dispersaron 80 mg de nanopartículas de ZnS tipo bala y 40 mg de clorhidrato de dopamina en tampón Tris (10 mM, 100 mL), se agitaron con barra magnética durante 4 h, se

lavarón con agua y etanol, se centrifugaron y se sometieron a separación sólido-líquido. Se recogió el producto ZnS@PDA, se recoció a 600 °C durante 2 h en atmósfera de N₂ para obtener nanopartículas huecas de ZnS@NC.

- 5 (4) Se mezclaron 15 mg de nanopartículas huecas de ZnS@NC y 200 mg de Cu(NO₃)₂·3H₂O y se dispersaron en 15 mL de etanol, se agitaron con barra magnética a 60 °C durante 30 h, se lavaron con agua y etanol y se centrifugaron para obtener la fase sólida como Cu₉S₅ dopado con nitrógeno recubierto de carbono, es decir, Cu₉S₅@NC.
- 10 La FIGURA 1 es un patrón de DRX del Cu₉S₅@NC tipo bala preparado en el Ejemplo 1 de la presente solicitud; la FIGURA 2 es un espectro EDX del Cu₉S₅@NC tipo bala preparado en el Ejemplo 1 de la presente solicitud; la FIGURA 3 es una imagen SEM del Cu₉S₅@NC tipo bala preparado en el Ejemplo 1 de la presente solicitud; y la FIGURA 4 es una imagen TEM del Cu₉S₅@NC tipo bala preparado en el Ejemplo 1 de la presente solicitud. El análisis XRD
- 15 mostrado en la FIGURA 1 demostró que el pico de difracción del producto obtenido era hexagonal Cu₉S₅ (Ficha JCPDS No. 47-1748). El análisis EDX (FIGURA 2) confirmó además la composición de Cu, S, C y N en la estructura, lo que indica que el ZnS se convirtió completamente en Cu₉S₅ a través de un proceso de intercambio iónico. La FIGURA 3 muestra que la estructura tipo bala se mantuvo bien después del proceso de intercambio iónico. Puede
- 20 observarse claramente en la FIGURA 4 que la estructura hueca interna seguía manteniendo la estructura tipo bala.

La FIGURA 5 es un gráfico que muestra la capacidad de velocidad del material Cu₉S₅@NC tipo bala preparado en el Ejemplo 1 de la presente solicitud a diferentes densidades de corriente, concretamente la capacidad de velocidad de descarga y carga del electrodo de Cu₉S₅@NC a diferentes densidades de corriente de 0,1-5 A·g⁻¹. Las capacidades reversibles medias de este electrodo fueron de 360, 312, 306, 290, 283, 272 y 260 mAh·g⁻¹ a densidades de corriente de 0,1, 0,2, 0,3, 0,5, 1, 2 y 3 A·g⁻¹, respectivamente. Incluso a una densidad de corriente elevada de 5 A·g⁻¹, se puede mantener la capacidad reversible de 242 mAh·g⁻¹.

- 30 Cuando la densidad de corriente se redujo a 0,2 A·g⁻¹, se puede recuperar la capacidad estable reversible de 292 mAh·g⁻¹, lo que indica la buena reversibilidad del electrodo de Cu₉S₅@NC. La distribución de la tensión de descarga del electrodo de Cu₉S₅@NC a diferentes densidades de corriente también verificó su excelente capacidad de velocidad.

- 35 La FIGURA 6 es un gráfico que muestra la estabilidad de ciclo del material Cu₉S₅@NC tipo bala preparado en el Ejemplo 1 de la presente solicitud a una densidad de corriente de 2 A·g⁻¹

1. Por el contrario, la capacidad específica del electrodo de Cu_9S_5 decayó rápidamente con el aumento de la densidad de corriente, mientras que el electrodo de $\text{Cu}_9\text{S}_5@\text{NC}$ mostró una buena estabilidad cíclica. A una densidad de corriente relativamente alta de $2 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$, la retención de la capacidad seguía siendo del 85 % incluso después de 2000 ciclos, lo que
 5 corresponde a una pérdida de capacidad media de sólo el 0,0025%. El electrodo de $\text{Cu}_9\text{S}_5@\text{NC}$ preparado en el Ejemplo 1 de la presente solicitud también exhibió un excelente rendimiento de ciclo a otras densidades de corriente, mostrando una vida de ciclo ultraestable. Durante el ciclado, las eficiencias coulombicas de los electrodos se mantuvieron en torno al 100 % en todas las densidades de corriente.

10

Ejemplo 2

En este ejemplo, el método para producir un Cu_9S_5 dopado con nitrógeno y recubierto de carbono comprende las etapas de:

15

(1) Se añadió 1 mmol de $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ y 1 mmol de hexametilentetramina a 100 mL de una solución mezclada (con una relación de volumen de etanol/agua de 3:7), se agitó, se calentó a 80°C y se sometió a reflujo durante 1 h, se lavó con agua y etanol varias veces y se centrifugó para obtener nanopartículas de ZnO tipo de bala.

20

(2) Las nanopartículas de ZnO tipo bala se dispersaron en 80 ml de etanol y se sometieron a ultrasonidos durante 10 min para obtener una dispersión, después se añadieron 120 mg de tiourea a 40 ml de la dispersión para reacción y obtener una solución, y la solución se transfirió a un autoclave de acero inoxidable revestido de politetrafluoroetileno, se calentó en un horno
 25 a 180°C durante 8 h y se sometió a separación sólido-líquido. Se recogió el precipitado, se lavó con etanol y se centrifugó para obtener nanopartículas de ZnS tipo bala.

(3) se dispersaron 80 mg de nanopartículas de ZnS tipo bala y 40 mg de clorhidrato de dopamina en tampón Tris (10 mM, 100 mL), se agitaron con barra magnética durante 4 h, se lavaron con agua y etanol, se centrifugaron y se sometieron a separación sólido-líquido. Se recogió el producto $\text{ZnS}@\text{PDA}$, se recoció a 550°C durante 2 h en atmósfera de N_2 para obtener nanopartículas huecas de $\text{ZnS}@\text{NC}$.

30

(4) Se mezclaron 15 mg de nanopartículas huecas de $\text{ZnS}@\text{NC}$ y 200 mg de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ se dispersaron en 15 mL de etanol, se agitaron con barra magnética a 60°C durante 30 h, se lavaron con agua y etanol y se centrifugaron para obtener la fase sólida como el Cu_9S_5

35

(Cu₉S₅@NC) dopado con nitrógeno y recubierto de carbono.

Ejemplo 3

5 En este ejemplo, el método para producir un Cu₉S₅ dopado con nitrógeno y recubierto de carbono comprende las etapas de:

10 (1) Se añadió 1 mmol de Zn(Ac)₂ y 1 mmol de hexametilentetramina a 100 mL de una solución mezclada (con una relación de volumen de etanol/agua de 3:7), se agitó, se calentó a 100 °C y se sometió a reflujo durante 1 h, se lavó con agua y etanol varias veces y se centrifugó para obtener nanopartículas de ZnO tipo de bala.

15 (2) Las nanopartículas de ZnO tipo bala se dispersaron en 80 ml de etanol y se sometieron a ultrasonidos durante 15 min para obtener una dispersión, después se añadieron 120 mg de tiourea a 40 ml de la dispersión para reacción y obtener una solución, y la solución se transfirió a un autoclave de acero inoxidable revestido de politetrafluoroetileno, se calentó en un horno a 190 °C durante 10 h y se sometió a separación sólido-líquido. Se recogió el precipitado, se lavó con etanol y se centrifugó para obtener nanopartículas de ZnS tipo bala.

20 (3) se dispersaron 80 mg de nanopartículas de ZnS tipo bala y 40 mg de clorhidrato de dopamina en tampón Tris (10 mM, 100 mL), se agitaron con barra magnética durante 4 h, se lavaron con agua y etanol, se centrifugaron y se sometieron a separación sólido-líquido. Se recogió el producto ZnS@PDA, se recoció a 600 °C durante 2 h en atmósfera de N₂ para obtener nanopartículas huecas de ZnS@NC.

25 (4) Se mezclaron 15 mg de nanopartículas huecas de ZnS@NC y 200 mg de Cu(NO₃)₂·3H₂O se dispersaron en 15 mL de etanol, se agitaron con barra magnética a 60 °C durante 30 h, se lavaron con agua y etanol y se centrifugaron para obtener la fase sólida como el Cu₉S₅ (Cu₉S₅@NC) dopado con nitrógeno y recubierto de carbono.

30

Ejemplo comparativo 1

En este ejemplo comparativo, el método para producir CuS dopado con nitrógeno y recubierto de carbono comprende las etapas de:

35

(1) Se añadió 1 mmol de Zn(Ac)₂ y 1 mmol de hexametilentetramina a 100 mL de una solución

mezclada (con una relación de volumen de etanol/agua de 3:7), se agitó, se calentó a 100°C y se sometió a reflujo durante 2 h, se lavó con agua y etanol varias veces y se centrifugó para obtener nanopartículas de ZnO tipo bala.

- 5 (2) Las nanopartículas de ZnO tipo bala se dispersaron en 80 ml de etanol y se sometieron a ultrasonidos durante 10 min para obtener una dispersión, después se añadieron 120 mg de tiourea a 40 ml de la dispersión para reacción y obtener una solución, y la solución se transfirió a un autoclave de acero inoxidable revestido de politetrafluoroetileno, se calentó en un horno a 200 °C durante 8 h y se sometió a separación sólido-líquido. Se recogió el precipitado, se
10 lavó con etanol y se centrifugó para obtener nanopartículas de ZnS tipo bala;

- (3) se dispersaron 80 mg de nanopartículas de ZnS tipo bala y 40 mg de clorhidrato de dopamina en tampón Tris (10 mM, 100 mL), se agitaron con barra magnética durante 4 h, se lavaron con agua y etanol, se centrifugaron y se sometieron a separación sólido-líquido. Se
15 recogió el producto ZnS@PDA, se recoció a 1000 °C durante 3 h en atmósfera de N₂ para obtener nanopartículas huecas de ZnS@NC; y

- (4) Se mezclaron 15 mg de nanopartículas huecas de ZnS@NC y 200 mg de Cu(NO₃)₂·3H₂O y se dispersaron en 15 mL de etanol, se agitaron con barra magnética a 100 °C durante 30 h,
20 se lavaron con agua y etanol y se centrifugaron para obtener la fase sólida como CuS dopado con nitrógeno y recubierto de carbono (CuS@NC).

Ejemplo comparativo 2

- 25 En este ejemplo comparativo, el método para producir Cu₉S₅ comprende las etapas de:

- (1) Se añadieron 1 mmol de Zn(Ac)₂ y 1 mmol de hexametilentetramina a 100 mL de una solución mezclada (con una relación de volumen de etanol/agua de 3:7), se agitó, se calentó a 90 °C y se sometió a reflujo durante 1 h, se lavó con agua y etanol varias veces y se
30 centrifugó para obtener nanopartículas de ZnO tipo bala;

- (2) Las nanopartículas de ZnO tipo bala se dispersaron en 80 ml de etanol y se sometieron a ultrasonificación durante 10 min para obtener una dispersión, después se añadieron 120 mg de tiourea a 40 ml de la dispersión para reacción y obtener una solución, y la solución se
35 transfirió a un autoclave de acero inoxidable revestido de politetrafluoroetileno, se calentó en un horno a 180 °C durante 8 h y se sometió a separación sólido-líquido. Se recogió el

precipitado, se lavó con etanol y se centrifugó para obtener nanopartículas de ZnS tipo bala; y

- 5 (3) Se mezclaron 15 mg de nanopartículas huecas de ZnS y 200 mg de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y se dispersaron en 15 mL de etanol, se agitaron con barra magnética a 60 °C durante 30 h, se lavaron con agua y etanol y se centrifugaron para obtener la fase sólida como Cu_9S_5 .

Resultados:

- 10 Tabla 1 Fase final de los materiales Cu_xS a diferentes temperaturas de reacción y disolventes de reacción

Reactivo (relación molar)	Disolvente	Temperatura	Producto
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{ZnS}$ (5,4:1)	Agua	90	CuS
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{ZnS}$ (5,4:1)	Etilenglicol	90	Cu_8S_5
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{ZnS}$ (5,4:1)	Agua	26	Cu_9S_5
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{ZnS}$ (5,4:1)	Metanol	60	Cu_9S_5
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{ZnS}$ (2,1:1)	Etanol	80	Cu_9S_5

- 15 Como puede verse en la Tabla 1, las condiciones de reacción tuvieron una gran influencia en los materiales Cu_xS obtenidos, y bajo diferentes temperaturas de reacción y disolventes de reacción, las fases obtenidas presentaron diferencias. A través de los experimentos, se puede comprobar que las capacidades reductoras y complejantes del disolvente y la concentración de reactivos determinaron la fase final del material Cu_xS .

- 20 Tabla 2 Datos de rendimiento electroquímico de los materiales preparados en los ejemplos y ejemplos comparativos

	Capacidad reversible a una densidad de corriente de 1 A g^{-1} .	Impedancia	Retención de la capacidad tras ser sometida a ciclos (500 ciclos)	Retención de la capacidad tras ser sometida a ciclos (2000 ciclos)
Ejemplo 1	320 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$	2	95%	81%
Ejemplo 2	325 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$	4	92%	82%
Ejemplo 3	322 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$	5	93%	80%

Ejemplo Comparativo 1	146 mAh·g ⁻¹	50	55%	Menos del 10 %
Ejemplo Comparativo 2	150 mAh·g ⁻¹	60	50%	Menos del 10 %

Como puede verse en la Tabla 1, el Cu₉S₅ dopado con nitrógeno y recubierto de carbono de los Ejemplos 1-3 de la presente solicitud tuvo una capacidad reversible superior a 320 mAh·g⁻¹ a una densidad de corriente de 1 A·g⁻¹, y el Cu₉S₅ dopado con nitrógeno y recubierto de carbono de los Ejemplos 1-3 de la presente solicitud tuvo una retención de la capacidad superior al 85 % tras ser sometido a ciclos durante 2000 veces.

Las realizaciones de la presente solicitud se han descrito anteriormente en detalle junto con los dibujos. Sin embargo, la presente solicitud no se limita a las realizaciones antes mencionadas, y se pueden realizar diversas modificaciones sin apartarse del propósito de la presente solicitud dentro del alcance del conocimiento que poseen las personas expertas en la técnica. Además, en caso de no haber conflicto, las realizaciones de la presente solicitud y las características en las realizaciones se pueden combinar entre sí.

REIVINDICACIONES

1. Un Cu_9S_5 dopado con nitrógeno y recubierto de carbono, donde el Cu_9S_5 dopado con nitrógeno y recubierto de carbono tiene una fórmula química de $\text{Cu}_9\text{S}_5@\text{NC}$, y el Cu_9S_5 dopado con nitrógeno y recubierto de carbono tiene una nanoestructura hueca tipo bala.
2. El Cu_9S_5 recubierto de carbono y dopado con nitrógeno de acuerdo con la reivindicación 1, donde el Cu_9S_5 recubierto de carbono y dopado con nitrógeno tiene una impedancia de 2-6 Ω ; el Cu_9S_5 recubierto de carbono y dopado con nitrógeno tiene una capacidad reversible superior a 300 mAh g^{-1} ; y el Cu_9S_5 recubierto de carbono y dopado con nitrógeno tiene una retención de capacidad superior al 85 % tras ser sometido a ciclos durante 2000 veces.
3. El Cu_9S_5 recubierto de carbono y dopado con nitrógeno de acuerdo con la reivindicación 1, donde la relación carbono-nitrógeno en el $\text{Cu}_9\text{S}_5@\text{NC}$ es 0,01-0,5.
4. Un método para producir el Cu_9S_5 dopado con nitrógeno y recubierto de carbono de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-3, que comprende las etapas de:
 - (1) mezclar y dispersar nanopartículas de ZnO tipo bala con un disolvente, añadir un reactivo que contenga azufre para la reacción, realizar un tratamiento térmico y una separación sólido-líquido para obtener nanopartículas de ZnS tipo bala;
 - (2) dispersar las nanopartículas de ZnS tipo bala y el clorhidrato de dopamina en un tampón, agitar, lavar, realizar la separación sólido-líquido y calcinar la fase sólida para obtener nanopartículas huecas de $\text{ZnS}@\text{NC}$; y
 - (3) mezclar las nanopartículas huecas de $\text{ZnS}@\text{NC}$ y la sal de cobre, añadir un disolvente y agitar para reaccionar, realizar la separación sólido-líquido y tomar la fase sólida para obtener el Cu_9S_5 dopado con nitrógeno y recubierto de carbono.
5. El método de acuerdo con la reivindicación 4, donde en el paso (1), las nanopartículas de ZnO tipo bala se preparan: mezclando $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ y hexametilentetramina, añadiendo un disolvente, agitando y refluendo para reaccionar, realizando la separación sólido-líquido, y tomando la fase sólida para obtener la nanopartícula de ZnO tipo bala; y la proporción molar de $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ a hexametilentetramina es 1:(1-3).

6. El método de acuerdo con la reivindicación 4, donde en el paso (1), el reactivo que contiene azufre se selecciona del grupo que consiste en tiourea y tioacetamida.
- 5 7. El método de acuerdo con la reivindicación 4, donde en el paso (3), la proporción en masa de las nanopartículas huecas de ZnS@NC y la sal de cobre es de 1:(2,1-5,4); la agitación y la reacción se realizan a una temperatura de 60-80 °C, y la agitación dura un tiempo de 20-35 h.
- 10 8. El método de acuerdo con la reivindicación 4, donde en el paso (3), el disolvente se selecciona del grupo que consiste en metanol, agua y etanol.
9. El método de acuerdo con la reivindicación 4, donde en el paso (3), la sal de cobre se selecciona del grupo que consiste en $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y CuCl_2 .
- 15 10. Uso de Cu_9S_5 dopado con nitrógeno y recubierto de carbono de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 en la fabricación de un material para una batería de iones de sodio.

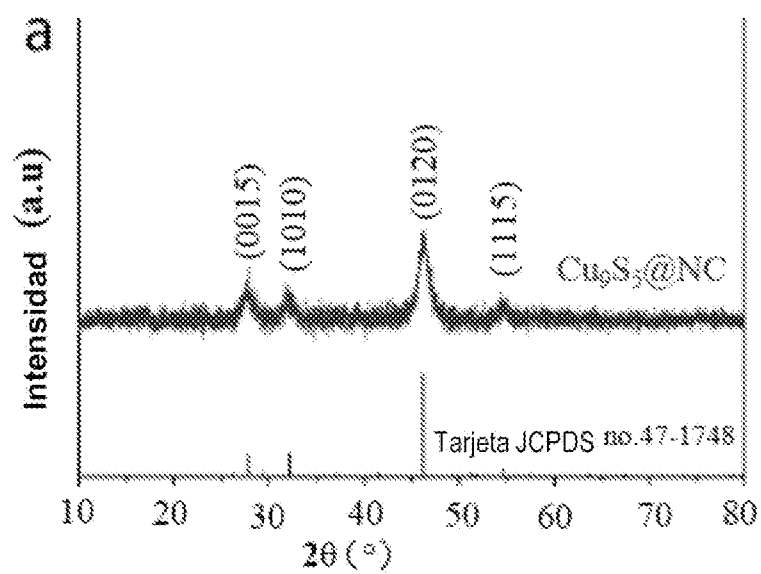


FIGURA 1

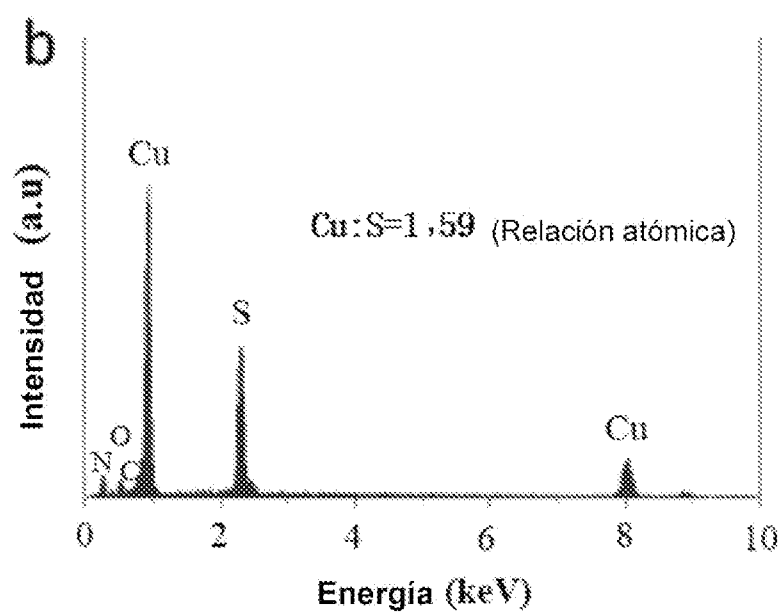


FIGURA 2

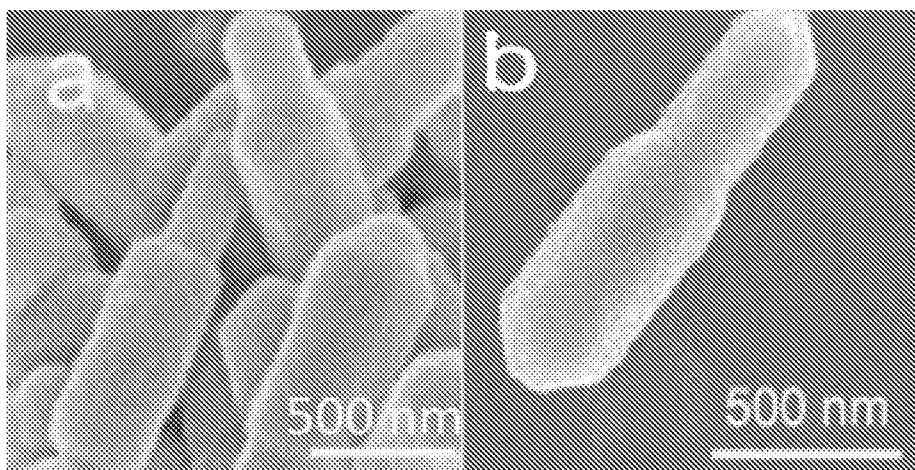


FIGURA 3

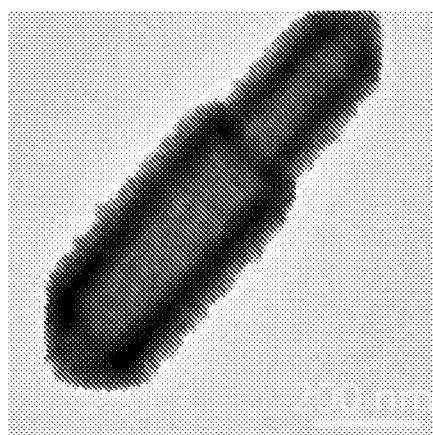


FIGURA 4

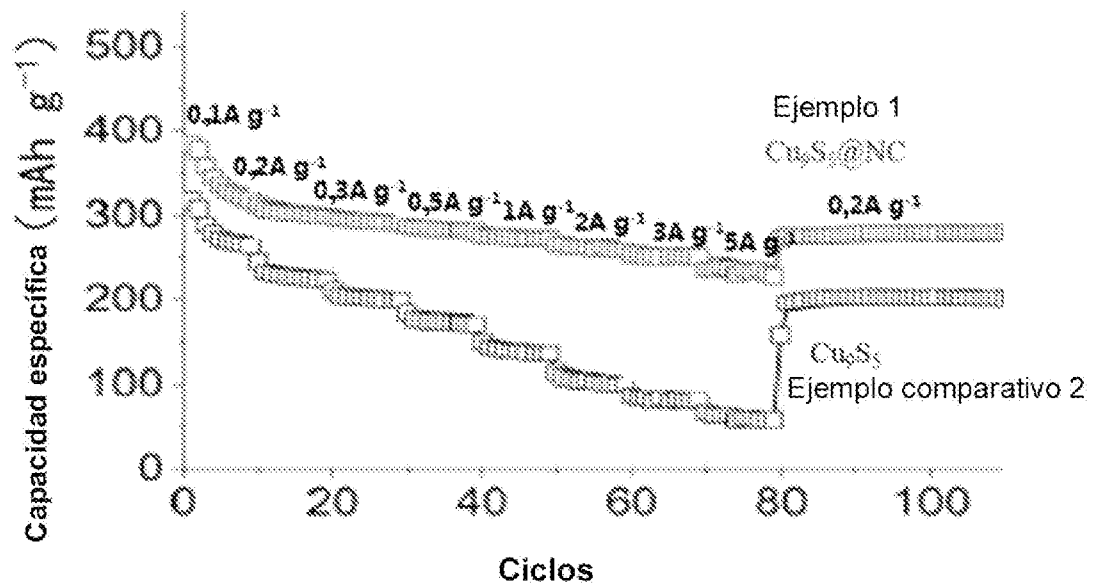


FIGURA 5

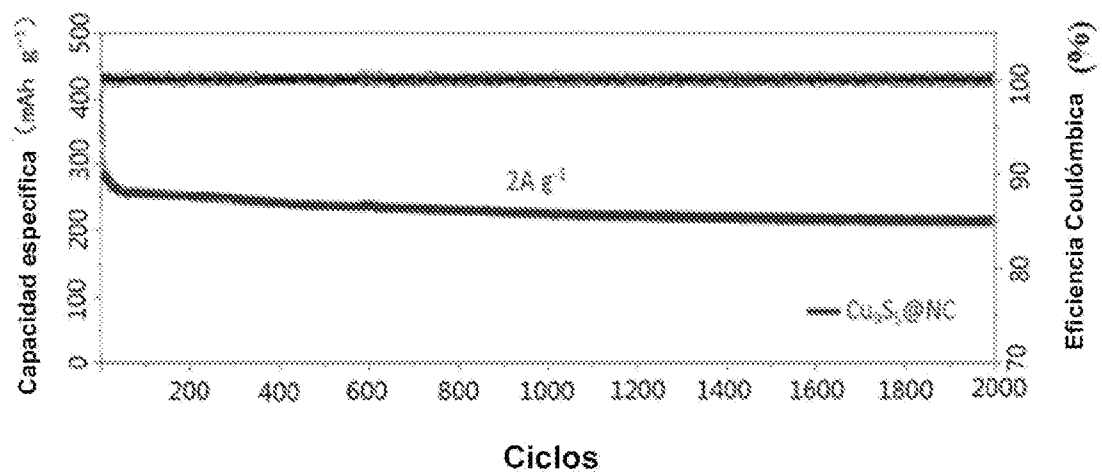


FIGURA 6