

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 981 935**

21 Número de solicitud: 202390121

51 Int. Cl.:

**C01B 32/05** (2007.01)

**H01M 4/587** (2010.01)

**H01M 10/054** (2010.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A2

22 Fecha de presentación:

**09.09.2022**

30 Prioridad:

**29.06.2022 CN 202210751507**

43 Fecha de publicación de la solicitud:

**11.10.2024**

71 Solicitantes:

**YICHANG BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY  
CO., LTD. (10.0%)**

**Room 6013, Innovation and Entrepreneurship  
Service Center, Development Avenue No. 57-5,  
Yichang Zone, China (Hubei) Free Trade Zone  
443000 Yichang, Hubei CN;**

**YICHANG BRUNP CONTEMPORARY AMPEREX  
CO., LTD. (10.0%);**

**GUANGDONG BRUNP RECYCLING  
TECHNOLOGY CO., LTD. (60.0%) y**

**HUNAN BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY CO.,  
LTD. (20.0%)**

72 Inventor/es:

**FAN, Xia;**

**LI, Changdong;**

**FENG, Maohua;**

**ZHENG, Shuang;**

**MAO, Linlin y**

**RUAN, Dingshan**

74 Agente/Representante:

**ARIAS SANZ, Juan**

54 Título: **MÉTODO DE PREPARACIÓN DE MATERIAL DE ÁNODO DE CARBONO DURO Y USO DEL  
MISMO**

ES 2 981 935 A2

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 981 935**

21 Número de solicitud: 202390121

57 Resumen:

Método de preparación de material de ánodo de carbono duro y uso del mismo.

La presente invención da a conocer un método de preparación de un material de ánodo de carbono duro y el uso del mismo. Se mezcla almidón con nanosílice, la mezcla obtenida se trata térmicamente a de 150°C a 240°C bajo una atmósfera inerte, el producto de primera sinterización obtenido se trata térmicamente a de 180°C a 220°C bajo una atmósfera que contiene oxígeno, el producto de segunda sinterización se separa ciclónicamente para retirar la nanosílice para obtener microesferas a base de almidón preoxidadas, y las microesferas a base de almidón preoxidadas se someten a un tratamiento de carbonización bajo una atmósfera inerte para obtener el material de ánodo de carbono duro. En la presente invención, las partículas de sílice pueden adsorberse sobre la superficie de la materia prima de almidón, y se produce reticulación entre las cadenas moleculares del almidón durante el proceso de tratamiento térmico, y bajo la barrera del dióxido de silicio, las partículas de almidón no se reticularán sino que se fusionarán para formar una estructura esférica. La introducción de átomos de oxígeno durante el proceso de preoxidación produce la vacante de oxígeno y aumenta los sitios activos para el almacenamiento de iones de sodio después de la carbonización, aumentando de ese modo la capacidad reversible de las baterías de iones de sodio.

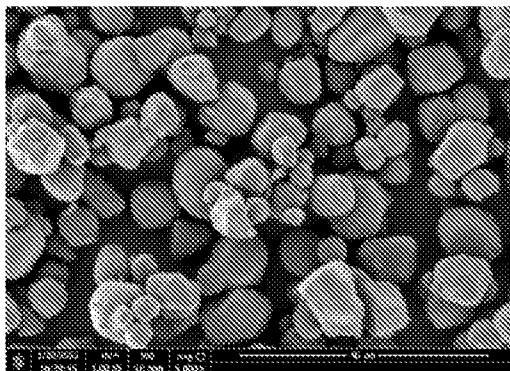


Figura 1

## DESCRIPCIÓN

Método de preparación de material de ánodo de carbono duro y uso del mismo

### 5 **Campo**

La presente solicitud se refiere al campo técnico de materiales de ánodo para baterías, en particular a un método de preparación de un material de ánodo de carbono duro y al uso del mismo.

10

### **Antecedentes**

Con el rápido desarrollo de dispositivos electrónicos móviles, el almacenamiento de energía de red y vehículos eléctricos, las baterías de iones de litio han ocupado una posición central en el nuevo mercado de la energía. Aunque las baterías de iones de litio (LiB) son actualmente las más compatibles con los requisitos de la aplicación práctica, las baterías de iones de sodio (SiB) emergentes se están convirtiendo gradualmente en una solución para reemplazar las baterías de iones de litio, considerando la escasez y limitación de recursos de litio. El sodio y el litio tienen propiedades fisicoquímicas similares, y el sodio es altamente abundante en la naturaleza y el precio es económico. En resumen, el sodio es actualmente el elemento más deseable para reemplazar el litio en baterías recargables para sistemas de almacenamiento de energía, y los materiales de electrodo avanzados son la clave para desarrollar baterías de iones de sodio.

En los últimos años, se han desarrollado muchos materiales de electrodo positivo excelentes para SiB, tales como óxidos de metales de transición dispuestos en capas, compuestos de polifosfato y análogos de azul de Prusia. Sin embargo, en cuanto a la selección del material de ánodo, el ánodo de grafito usado para la comercialización de baterías de iones de litio no es suficiente para almacenamiento de sodio. Por lo tanto, el desarrollo de materiales de ánodo excelentes se ha convertido en el desafío más importante para aplicaciones de batería de iones de sodio. Entre las tendencias más prometedoras hasta ahora, el carbono duro (no grafitizable, del inglés, *hard carbon*) tiene suficientes sitios de almacenamiento de sodio y se ha identificado como el material de ánodo preferido para baterías de iones de sodio (SiB) comerciales.

35

Sin embargo, los materiales de ánodo de carbono duro notificados en la técnica anterior

todavía sufren baja eficiencia inicial, baja capacidad, un proceso de producción complejo y un alto coste de producción, lo que limita seriamente el desarrollo y la aplicación comercial de las baterías de iones de sodio.

## 5 Sumario

El propósito de la presente solicitud es solucionar al menos uno de los problemas técnicos de la técnica anterior descritos anteriormente. Para este fin, la presente solicitud proporciona un método de preparación de un material de ánodo de carbono duro y el uso del mismo.

Según un aspecto de la presente solicitud, se proporciona un método de preparación de un material de ánodo de carbono duro, que comprende las siguientes etapas:

S1: mezclar almidón con nanosílice, y realizar un tratamiento térmico sobre la mezcla obtenida a de 150 °C a 240 °C en una atmósfera inerte para obtener un producto de primera sinterización;

S2: realizar un tratamiento térmico sobre el producto de primera sinterización a de 180 °C a 220 °C bajo una atmósfera que contiene oxígeno para obtener un producto de segunda sinterización;

S3: separar ciclónicamente el producto de segunda sinterización para retirar la nanosílice, para obtener microesferas a base de almidón preoxidadas; y

S4: realizar un tratamiento de carbonización sobre las microesferas a base de almidón preoxidadas bajo una atmósfera inerte para obtener el material de ánodo de carbono duro.

En algunas realizaciones de la presente solicitud, en la etapa S1, el almidón tiene un tamaño de partícula de 2 μm a 80 μm, y la nanosílice tiene un tamaño de partícula de 5 nm a 50 nm. Además, la nanosílice puede ser sílice pirógena.

En algunas realizaciones de la presente solicitud, en la etapa S1, la razón de masa del almidón con respecto a la nanosílice es de 100:(0,5-10).

En algunas realizaciones de la presente solicitud, en la etapa S1, el tratamiento térmico se

realiza durante de 3 h a 20 h.

En algunas realizaciones de la presente solicitud, en la etapa S1, la temperatura se eleva hasta una temperatura objetivo del tratamiento térmico a una velocidad de 0,5 °C/min a 15 °C/min.

En algunas realizaciones de la presente solicitud, el tratamiento térmico en la etapa S2 es: colocar el producto de primera sinterización en un dispositivo de reacción, introducir gas que contiene oxígeno para purgar durante de 30 min a 120 min, y luego calentar hasta una temperatura objetivo para el tratamiento térmico. Además, la temperatura se eleva hasta la temperatura objetivo del tratamiento térmico a una velocidad de 0,5 °C/min a 10 °C/min.

En algunas realizaciones de la presente solicitud, en la etapa S2, el tratamiento térmico se realiza durante de 4 h a 24 h.

En algunas realizaciones de la presente solicitud, en la etapa S3, las microesferas a base de almidón preoxidadas obtenidas después de la separación ciclónica se separan de nuevo de manera ciclónica, y la separación ciclónica se repite de 2 a 8 veces según el proceso anterior.

En algunas realizaciones de la presente solicitud, en la etapa S4, el tratamiento de carbonización se realiza a una temperatura de 1000 °C a 1600 °C. Además, la temperatura se eleva hasta la temperatura objetivo del tratamiento de carbonización a una velocidad de 0,5 °C/min a 10 °C/min.

En algunas realizaciones de la presente solicitud, en la etapa S4, el tratamiento de carbonización es: colocar las microesferas a base de almidón preoxidadas en un horno de carbonización a alta temperatura, introducir gas inerte para purgar durante de 30 min a 120 min, y luego calentar hasta una temperatura objetivo para el tratamiento de carbonización.

En algunas realizaciones de la presente solicitud, en la etapa S4, el tratamiento de carbonización se realiza durante de 1 h a 5 h.

En algunas realizaciones de la presente solicitud, el material de ánodo de carbono duro tiene un área superficial específica de 2 m<sup>2</sup>/g a 4 m<sup>2</sup>/g y un tamaño de partícula D50 de 5 µm a 10 µm.

La presente solicitud proporciona además el uso del método de preparación anterior en la preparación de baterías de iones de sodio.

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

1. En la presente solicitud, simplemente mezclando almidón con nanosílice, las partículas de sílice pueden adsorberse fácilmente en la superficie del material de almidón, formando una estructura similar a “micelas”. Durante el proceso de tratamiento térmico, el enlace de hidrógeno entre las moléculas de almidón se rompe para formar un enlace éter, que da como resultado la reticulación entre las cadenas de moléculas de almidón, pero bajo la barrera de sílice, las partículas de almidón no se reticulan ni se fusionan, y las moléculas de materia prima forman una estructura esférica con menos energía superficial a través de reordenamiento molecular. Por el contrario, si no se añade sílice, las partículas de materia prima de almidón puro carecen de interacción molecular con partículas de sílice, lo que hace que las moléculas de materia prima fluyan fácilmente y se fusionen con otras moléculas, generando un producto similar a una pila con menos energía superficial (carbono espumoso), que es fácil que produzca un aumento de la película de SEI y conduzca al problema de menor capacidad específica y eficiencia inicial.

2. En la presente solicitud, la materia prima está preoxidada, y el enlace C=O o enlace C-O se genera durante el proceso de oxidación previa, y las vacantes de oxígeno generadas por la introducción de átomos de oxígeno después de la carbonización aumentan los sitios activos para el almacenamiento de iones de sodio, aumentando de ese modo la capacidad reversible de las baterías de iones de sodio. Además, hay algunos poros en la superficie del propio polvo de almidón, y después de la preoxidación, las moléculas de oxígeno implicadas en la reacción llenarán algunos poros más grandes, reduciendo de ese modo los defectos y desempeñando un efecto de reparación, y reduciendo el área superficial específica del material de carbono duro.

3. En la presente solicitud, las microesferas a base de almidón preoxidadas y la sílice se separan mediante un método simple de separación ciclónica, el proceso de separación es simple y el efecto de separación es notable.

4. La presente solicitud tiene menos etapas de proceso, un proceso simple, bajo consumo

de energía, alto grado de operación y bajo coste de producción, que es respetuoso con el medioambiente y adecuado para la producción a gran escala.

### **Breve descripción de los dibujos**

5

La presente solicitud se describe adicionalmente a continuación junto con los dibujos y ejemplos adjuntos.

10

La figura 1 es un diagrama de SEM de un material de ánodo de carbono duro preparado según el ejemplo 1 de la presente solicitud;

la figura 2 es un diagrama de DRX del material de ánodo de carbono duro preparado según el ejemplo 1 de la presente solicitud; y

15

la figura 3 es la curva de carga y descarga del material de ánodo de carbono duro preparado según el ejemplo 1 de la presente solicitud.

### **Descripción detallada**

20

Lo siguiente será una descripción clara y completa de la concepción de la presente solicitud y los efectos técnicos producidos junto con los ejemplos, para comprender completamente el propósito, las características y los efectos de la presente solicitud. Aparentemente, los ejemplos descritos son solo una parte de los ejemplos de la presente solicitud, no todos ellos. Basándose en los ejemplos de la presente solicitud, otros ejemplos obtenidos por un experto en la técnica sin trabajo creativo se encuentran dentro del alcance de protección de la presente solicitud.

25

### **Ejemplo 1**

30

Se preparó un material de ánodo de carbono duro según el presente ejemplo, que comprendía las siguientes etapas.

35

(1) Se mezclaron almidón con un tamaño de partícula de 2  $\mu\text{m}$  a 80  $\mu\text{m}$  y nanosílice (de 5 nm a 50 nm) en una razón de masa de 100:0,5 en un mezclador de alta velocidad durante 5 minutos para obtener el almidón mezclado.

(2) El almidón mezclado con nanosílice obtenido de la etapa (1) se colocó en un horno tubular y se calentó hasta 220 °C a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min bajo la protección de N<sub>2</sub>, se trató de manera termostática térmicamente durante 8 h y se enfrió hasta temperatura ambiente para obtener un producto de primera sinterización.

5

(3) Las microesferas a base de almidón obtenidas de la etapa (2) se colocaron en un horno tubular, se purgó introduciendo aire durante 30 min y se continuó calentando hasta la temperatura objetivo de 200 °C a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min después de 30 min de purga, se trató termostáticamente a la temperatura objetivo durante 12 h y se enfrió hasta temperatura ambiente para obtener un producto de segunda sinterización mezclado con nanosílice.

10

(4) El producto de segunda sinterización obtenido de la etapa (3) se separó a través de un separador ciclónico para obtener sílice y microesferas a base de almidón preoxidadas, y las microesferas a base de almidón preoxidadas se separaron adicionalmente por separación ciclónica 2 veces para retirar la sílice de las microesferas a base de almidón preoxidadas, para obtener microesferas a base de almidón preoxidadas con una pureza del 99,7 %.

15

(5) Las microesferas a base de almidón preoxidadas obtenidas en la etapa (4) se colocaron en un horno de carbonización a alta temperatura, se purgó mediante la introducción de N<sub>2</sub> durante 30 min, se calentó hasta la temperatura objetivo de 1400 °C a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min y se trató termostáticamente a la temperatura objetivo y bajo atmósfera de N<sub>2</sub> durante 2 h para retirar los grupos funcionales que contienen oxígeno y el agua unida en el material, en el que la estructura se reorganiza adicionalmente, y se enfría hasta temperatura ambiente para obtener el material de ánodo de carbono duro.

20

25

La figura 1 muestra el diagrama de SEM del material de ánodo de carbono duro preparado según el ejemplo 1, a partir del cual puede verse que la morfología del material eran partículas esferoides con bordes redondeados.

30

La figura 2 muestra el diagrama de DRX del material de ánodo de carbono duro preparado según el ejemplo 1, a partir del cual puede verse que aproximadamente 24° se correspondía con el plano cristalino del pico de difracción (002), la anchura de mitad de pico era mayor y el ángulo era menor, lo que indica que el desorden de este material de carbono duro era mayor, y el espaciado de capas calculado  $d=0,37$  nm era favorable para

35



el almacenamiento y la liberación de iones de sodio.

## Ejemplo 2

5 Se preparó un material de ánodo de carbono duro según el presente ejemplo, que comprendía las siguientes etapas.

(1) Se mezclaron almidón con un tamaño de partícula de 2  $\mu\text{m}$  a 80  $\mu\text{m}$  y nanosílice (de 5 nm a 50 nm) en una razón de masa de 100:1 en un mezclador de alta velocidad durante  
10 5 minutos para obtener el almidón mezclado.

(2) El almidón mezclado con nanosílice obtenido de la etapa (1) se colocó en un horno tubular y se calentó hasta 220 °C a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min bajo la protección de  $\text{N}_2$ , se trató de manera termostática térmicamente durante 8 h y se enfrió  
15 hasta temperatura ambiente para obtener un producto de primera sinterización.

(3) Las microesferas a base de almidón obtenidas de la etapa (2) se colocaron en un horno tubular, se purgó introduciendo aire durante 30 min y se continuó calentando hasta la temperatura objetivo de 200 °C a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min después de  
20 30 min de purga, se trató termostáticamente a la temperatura objetivo durante 12 h y se enfrió hasta temperatura ambiente para obtener un producto de segunda sinterización mezclado con nanosílice.

(4) El producto de segunda sinterización obtenido de la etapa (3) se separó a través de un  
25 separador ciclónico para obtener sílice y microesferas a base de almidón preoxidadas, y las microesferas a base de almidón preoxidadas se separaron adicionalmente por separación ciclónica durante 4 veces para retirar la sílice de las microesferas a base de almidón preoxidadas, para obtener microesferas a base de almidón preoxidadas con una pureza del 99,6 %.

30 (5) Las microesferas a base de almidón preoxidadas obtenidas en la etapa (4) se colocaron en un horno de carbonización a alta temperatura, se purgó mediante la introducción de  $\text{N}_2$  durante 30 min, se calentó hasta la temperatura objetivo de 1400 °C a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min y se trató termostáticamente a la temperatura objetivo y bajo  
35 atmósfera de  $\text{N}_2$  durante 2 h, y se enfrió hasta temperatura ambiente para obtener el material de ánodo de carbono duro.

### Ejemplo 3

Se preparó un material de ánodo de carbono duro según el presente ejemplo, que  
5 comprendía las siguientes etapas.

(1) Se mezclaron almidón con un tamaño de partícula de 2  $\mu\text{m}$  a 80  $\mu\text{m}$  y nanosílice (de  
5 nm a 50 nm) en una razón de masa de 100:3 en un mezclador de alta velocidad durante  
5 minutos para obtener el almidón mezclado.

(2) El almidón mezclado con nanosílice obtenido de la etapa (1) se colocó en un horno  
tubular y se calentó hasta 220 °C a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min bajo la  
protección de N<sub>2</sub>, se trató de manera termostática térmicamente durante 8 h y se enfrió  
hasta temperatura ambiente para obtener un producto de primera sinterización.

(3) Las microesferas a base de almidón obtenidas de la etapa (2) se colocaron en un horno  
tubular, se purgó introduciendo aire durante 30 min y se continuó calentando hasta la  
temperatura objetivo de 200 °C a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min después de  
30 min de purga, se trató termostáticamente a la temperatura objetivo durante 12 h y se  
20 enfrió hasta temperatura ambiente para obtener el producto de segunda sinterización  
mezclado con nanosílice.

(4) El producto de segunda sinterización obtenido de la etapa (3) se separó a través de un  
separador ciclónico para obtener sílice y microesferas a base de almidón preoxidadas, y  
25 las microesferas a base de almidón preoxidadas se separaron adicionalmente por  
separación ciclónica durante 6 veces para retirar la sílice de las microesferas a base de  
almidón preoxidadas, para obtener microesferas a base de almidón preoxidadas con una  
pureza del 99,5 %.

(5) Las microesferas a base de almidón preoxidadas obtenidas en la etapa (4) se colocaron  
en un horno de carbonización a alta temperatura, se purgó mediante la introducción de N<sub>2</sub>  
durante 30 min, se calentó hasta la temperatura objetivo de 1400 °C a una velocidad de  
calentamiento de 5 °C/min y se trató termostáticamente a la temperatura objetivo y bajo  
atmósfera de N<sub>2</sub> durante 2 h, y se enfrió hasta temperatura ambiente para obtener el  
35 material de ánodo de carbono duro.

**Ejemplo de contraste 1**

Se preparó un material de ánodo de carbono duro según el presente ejemplo de contraste, que difería del ejemplo 1 en que no se añadió nanosílice. El proceso específico fue el siguiente.

(1) Se tomó almidón con un tamaño de partícula de 2  $\mu\text{m}$  a 80  $\mu\text{m}$  como materia prima, se colocó en un horno de tubo, se calentó hasta 220 °C con una velocidad de calentamiento de 5 °C/min bajo la protección de N<sub>2</sub>, se trató de manera termostática térmicamente durante 8 h y se enfrió hasta temperatura ambiente para obtener un material de primera sinterización grumoso.

(2) El material de primera sinterización grumoso obtenido de la etapa (1) se trituró en partículas de 4  $\mu\text{m}$  a 7  $\mu\text{m}$ , se purgó introduciendo aire durante 30 min y se continuó calentando hasta la temperatura objetivo de 200 °C a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min después de 30 min de purga, se trató termostáticamente a la temperatura objetivo durante 12 h y se enfrió hasta temperatura ambiente, para obtener el material de segunda sinterización grumoso preoxidado.

(3) El material de segunda sinterización grumoso preoxidado obtenido de la etapa (2) se trituró en partículas de 4  $\mu\text{m}$  a 7  $\mu\text{m}$ , se colocó en un horno de carbonización a alta temperatura, se purgó mediante la introducción de N<sub>2</sub> durante 30 min, se calentó hasta la temperatura objetivo de 1400 °C a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min y se trató termostáticamente a la temperatura objetivo y bajo atmósfera de N<sub>2</sub> durante 2 h, y se enfrió hasta temperatura ambiente, para obtener el material de ánodo de carbono duro.

**Ejemplo de contraste 2**

Se preparó un material de ánodo de carbono duro según el presente ejemplo de contraste, que difería del ejemplo 1 en que no se llevó a cabo preoxidación. El proceso específico fue el siguiente.

(1) Se mezclaron almidón con un tamaño de partícula de 2  $\mu\text{m}$  a 80  $\mu\text{m}$  y nanosílice (de 5 nm a 50 nm) en una razón de masa de 100:0,5 en un mezclador de alta velocidad durante 5 minutos para obtener el almidón mezclado.

(2) El almidón mezclado con nanosílice obtenido de la etapa (1) se colocó en un horno tubular y se calentó hasta 220 °C a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min bajo la protección de N<sub>2</sub>, se trató de manera termostática térmicamente durante 8 h y se enfrió hasta temperatura ambiente para obtener microesferas a base de almidón de primera sinterización.

(3) Las microesferas a base de almidón de primera sinterización obtenidas de la etapa (2) se separaron a través de un separador ciclónico para obtener sílice y microesferas a base de almidón, y las microesferas a base de almidón se separaron adicionalmente por separación ciclónica 2 veces para retirar la sílice de las microesferas a base de almidón, para obtener microesferas a base de almidón con una pureza del 99,4 %.

(4) Las microesferas a base de almidón obtenidas en la etapa (3) se colocaron en un horno de carbonización a alta temperatura, se purgó mediante la introducción de N<sub>2</sub> durante 30 min, se calentó hasta la temperatura objetivo de 1400 °C a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min y se trató termostáticamente a la temperatura objetivo y bajo atmósfera de N<sub>2</sub> durante 2 h, y se enfrió hasta temperatura ambiente para obtener el material de ánodo de carbono duro.

## Propiedades fisicoquímicas

La tabla 1 muestra la comparación del área superficial específica de las muestras preparadas según el ejemplo 1, 2 y 3 y el ejemplo de contraste 1 y 2. En el ejemplo de contraste 1, no se realizó mezclado con nanosílice, la fusión entre las partículas de material se produjo durante el primer y segundo proceso de sinterización, produciendo de ese modo carbono grumoso o incluso carbono espumoso. Con el fin de preparar un polvo, es necesario que el carbono grumoso o el carbono espumoso se triture repetidamente, y esto provocará defectos en la superficie de las partículas de material durante el proceso de trituración, aumentando de ese modo el área superficial específica. La diferencia entre el ejemplo de contraste 2 y el ejemplo 1 fue que las microesferas a base de almidón después de la primera sinterización no se preoxidaron y se carbonizaron directamente a alta temperatura, y algunos defectos del polvo no se repararon en ausencia de tratamiento de preoxidación, y el área superficial específica del producto terminado correspondiente fue mayor que la del producto preoxidado.

Tabla 1 Datos de prueba de tamaño de partícula y de área superficial específica de los

materiales de ánodo de carbono duro según los ejemplos y las muestras según los ejemplos de contraste

| Muestra                | Tamaño de partícula D50<br>( $\mu\text{m}$ ) | Área superficial específica<br>( $\text{m}^2/\text{g}$ ) |
|------------------------|----------------------------------------------|----------------------------------------------------------|
| Ejemplo 1              | 8,51                                         | 3,53                                                     |
| Ejemplo 2              | 7,98                                         | 2,93                                                     |
| Ejemplo 3              | 8,58                                         | 2,68                                                     |
| Ejemplo de contraste 1 | 5,25                                         | 11,27                                                    |
| Ejemplo de contraste 2 | 8,13                                         | 23,35                                                    |

## 5 Ejemplo de prueba

Las muestras preparadas según los ejemplos 1, 2 y 3 y los ejemplos de contraste 1 y 2 se ensamblaron respectivamente en una celda de botón para someter a prueba las propiedades electroquímicas de las muestras. El electrodo positivo de la celda era escamas de sodio, el ánodo de la celda era todo material activo, la razón del material del ánodo fue material activo (90 % en volumen), negro de acetileno (5 % en volumen), poli(fluoruro de vinilideno) (5% en volumen) (PVDF), [PVDF:NMP (N-metilpirrolidona) = 1:10, el disolvente era un sistema triple de EC (carbonato de etileno), DMC (carbonato de dimetilvinilo) y EMC (carbonato de metiletilo), el electrolito era una disolución con una concentración de  $\text{LiPF}_6$  de 1 mol/l (donde la razón en volumen de EC, DMC y EMC era de 1:1:1), y la celda de botón se preparó en una caja de guantes llena de gas argón. Las pruebas de carga y descarga de las celdas se realizaron en el sistema de baterías LAND con un intervalo de voltaje de carga y descarga de 0 a 2 V. Los resultados de prueba se muestran en la tabla 2.

Tabla 2 Datos de prueba de rendimiento electroquímico del material de ánodo de carbono duro según los ejemplos y las muestras según los ejemplos de contraste

| Muestra   | Capacidad específica de<br>descarga de 0,05 C<br>(mAh/g) | Eficiencia de<br>Coulomb<br>(%) | Retención de<br>capacidad de 200<br>ciclos<br>(%) |
|-----------|----------------------------------------------------------|---------------------------------|---------------------------------------------------|
| Ejemplo 1 | 329,3                                                    | 86,75                           | 91                                                |

|                           |       |       |    |
|---------------------------|-------|-------|----|
| Ejemplo 2                 | 326,8 | 86,23 | 91 |
| Ejemplo 3                 | 323,7 | 85,94 | 90 |
| Ejemplo de<br>contraste 1 | 313,3 | 84,55 | 88 |
| Ejemplo de<br>contraste 2 | 270,6 | 76,9  | 82 |

Como puede verse en la tabla 2, el rendimiento electroquímico del ejemplo de contraste 1 es algo peor que el de los ejemplos, lo que se debe a la generación de carbono grumoso o espumoso durante el proceso de preparación, los defectos causados al polvo durante el tratamiento de trituración y el aumento en el área superficial específica del producto de carbono duro preparado que conducen al aumento en la película de SEI, lo que conduce a una disminución en la capacidad específica y la eficiencia inicial. En el ejemplo de contraste 2, la muestra se carbonizó directamente sin tratamiento de preoxidación, que carecía de sitios activos de almacenamiento de iones de sodio y los defectos no se repararon eficazmente en comparación con el material preoxidado, dando como resultado una disminución significativa en la capacidad específica, la eficiencia inicial y el rendimiento de sometimiento a ciclos.

Los ejemplos de la presente solicitud se describieron en detalle anteriormente junto con los dibujos adjuntos, pero la presente solicitud no se limita a los ejemplos anteriores, y pueden hacerse diversas variaciones dentro del alcance del conocimiento que posee un experto habitual en la técnica a la que pertenecen sin apartarse del propósito de la presente solicitud. Además, los ejemplos de la presente solicitud y las características en los ejemplos pueden combinarse entre sí sin conflicto.

## REIVINDICACIONES

1. Método de preparación de un material de ánodo de carbono duro, que comprende las siguientes etapas

5

S1: mezclar almidón con nanosílice, y realizar un tratamiento térmico sobre la mezcla obtenida a de 150 °C a 240 °C en una atmósfera inerte para obtener un producto de primera sinterización;

10

S2: realizar un tratamiento térmico sobre el producto de primera sinterización a de 180 °C a 220 °C bajo una atmósfera que contiene oxígeno para obtener un producto de segunda sinterización;

15

S3: separar ciclónicamente el producto de segunda sinterización para retirar la nanosílice, para obtener microesferas a base de almidón preoxidadas; y

20

S4: realizar un tratamiento de carbonización sobre las microesferas a base de almidón preoxidadas bajo una atmósfera inerte para obtener el material de ánodo de carbono duro.

2. Método de preparación según la reivindicación 1, en donde, en la etapa S1, el almidón tiene un tamaño de partícula de 2  $\mu\text{m}$  a 80  $\mu\text{m}$  y la nanosílice tiene un tamaño de partícula de 5 nm a 50 nm.

25

3. Método de preparación según la reivindicación 1, en donde, en la etapa S1, una razón de masa del almidón con respecto a la nanosílice es de 100:(0,5-10).

4. Método de preparación según la reivindicación 1, en donde, en la etapa S1, el tratamiento térmico se realiza durante de 3 h a 20 h.

30

5. Método de preparación según la reivindicación 1, en donde el tratamiento térmico en la etapa S2 es: colocar el producto de primera sinterización en un dispositivo de reacción, introducir gas que contiene oxígeno para purgar durante de 30 min a 120 min y luego calentar hasta una temperatura objetivo para tratamiento térmico.

35

6. Método de preparación según la reivindicación 1, en donde, en la etapa S2, el

tratamiento térmico se realiza durante de 4 h a 24 h.

7. Método de preparación según la reivindicación 1, en donde, en la etapa S3, las microesferas a base de almidón preoxidadas obtenidas después de la separación ciclónica se separan de nuevo de manera ciclónica, y la separación ciclónica se repite de 2 a 8 veces según el proceso anterior.  
5
8. Método de preparación según la reivindicación 1, en donde, en la etapa S4, el tratamiento de carbonización se realiza a una temperatura de 1000 °C a 1600 °C.  
10
9. Método de preparación según la reivindicación 1, en donde, en la etapa S4, el tratamiento de carbonización se realiza durante de 1 h a 5 h.
10. Uso del método de preparación según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 en la preparación de baterías de iones de sodio.  
15



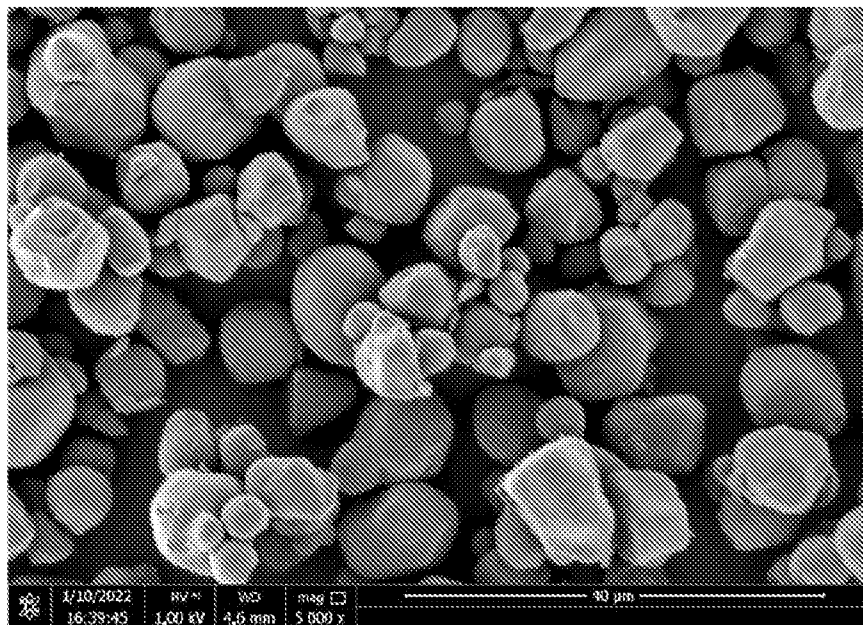


Figura 1

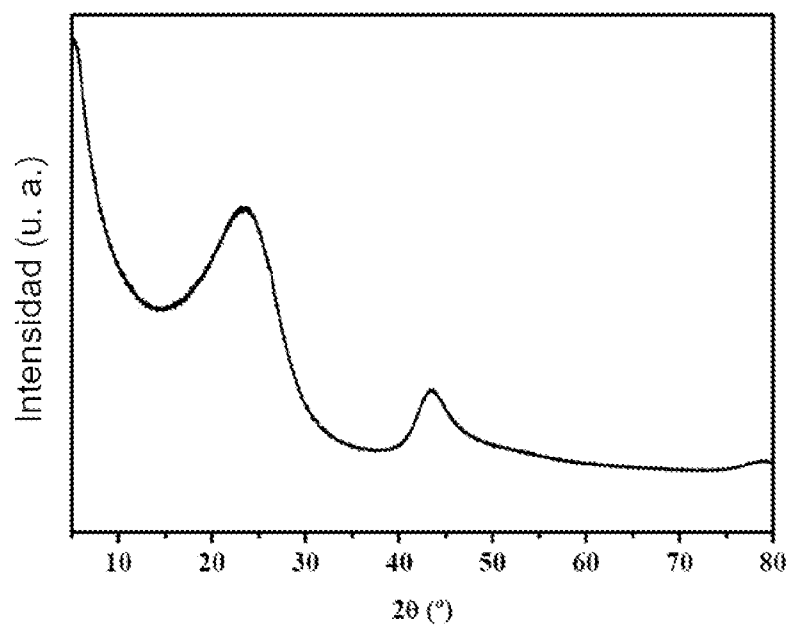
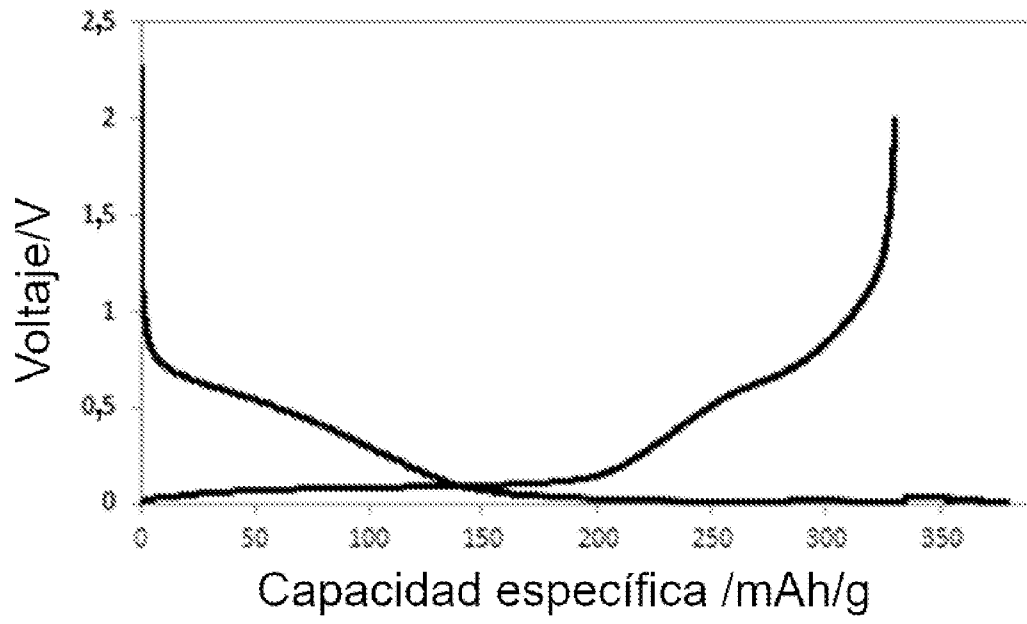


Figura 2



**Figura 3**