

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 994 661**

21 Número de solicitud: 202390191

51 Int. Cl.:

C01B 32/192 (2007.01)

C01B 32/198 (2007.01)

H01M 4/133 (2010.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A2

22 Fecha de presentación:

14.11.2022

30 Prioridad:

25.03.2022 CN 202210299192

43 Fecha de publicación de la solicitud:

28.01.2025

71 Solicitantes:

**GUANGDONG BRUNP RECYCLING
TECHNOLOGY CO., LTD. (33.33%)
Block 2, 7 And 9, 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:

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

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

54 Título: **Material de electrodo negativo de nitruro a base de grafeno y método de preparación del mismo**

57 Resumen:

La presente invención revela un material de electrodo negativo de nitruro a base de grafeno. La fórmula química general del material del electrodo negativo de nitruro a base de grafeno es: grafeno@M₉Si₁₂N₂₂, en donde M es al menos uno de Ni y Co. El material de electrodo negativo de nitruro a base de grafeno tiene buena estabilidad de ciclo y capacitancia relativamente alta.

ES 2 994 661 A2

DESCRIPCIÓN

Material de electrodo negativo de nitruro a base de grafeno y método de preparación del mismo

5

Campo de la invención

La presente divulgación pertenece al campo técnico de los materiales de electrodos negativos para baterías de litio, y se refiere específicamente a un material de electrodo negativo de nitruro a base de grafeno y un método de preparación del mismo.

10

Antecedentes de la invención

Las baterías de iones de litio se han convertido en un punto clave de investigación debido a sus ventajas de alta capacidad específica, alta eficiencia de carga y descarga, buen rendimiento de ciclo y bajos costos. El rápido desarrollo de productos electrónicos y la nueva tecnología de vehículos de energía han presentado requisitos más altos para las baterías de iones de litio. Como una parte importante de las baterías de iones de litio, los materiales de electrodo negativo afectan la energía específica y la vida de ciclo de las baterías, y han sido el foco de la investigación en las baterías de iones de litio. Con el desarrollo de la tecnología de la batería de iones de litio, los requisitos para la alta capacidad y el pequeño volumen son cada vez más altos. Por lo tanto, es urgente desarrollar nuevos materiales de electrodo negativo con alta capacidad.

15

20

Los materiales de carbono son los materiales de electrodo negativo más ampliamente utilizados para las baterías de iones de litio con un buen rendimiento de ciclo. Sin embargo, debido a su baja capacidad teórica (372 mAh/g) y baja capacidad volumétrica específica, es difícil que los materiales de electrodos negativos de carbono cumplan con los requisitos de alta capacidad de batería de varios productos electrónicos y vehículos eléctricos. Por lo tanto, existe una necesidad urgente de desarrollar nuevos materiales de electrodo negativo para baterías de iones de litio con alta capacidad específica, alta eficiencia de carga y descarga y buena estabilidad de ciclo. En los últimos años, algunos de los materiales no basados en el carbono se han convertido en uno de los puntos claves actuales de la investigación de los materiales de electrodos negativos para las baterías de iones de litio debido a su alta capacidad específica, especialmente la capacidad específica volumétrica, el bajo potencial de desintercalación del litio y el excelente funcionamiento de la seguridad.

25

30

35

Entre los diversos materiales de electrodos negativos no basados en carbono investigados, los nitruros metálicos de transición han atraído una gran atención de los estudiosos debido a sus características, como la plataforma potencial de carga y descarga baja y plana y las características de reacción altamente reversibles. Los nitruros metálicos de transición se han desarrollado en una serie de prometedores materiales de electrodos negativos. Su alto punto de fusión y excelente inercia electroquímica facilitan su funcionamiento estable como materiales de electrodo en ambientes húmedos y corrosivos. Al igual que los óxidos metálicos de transición, la mayoría de los nitruros metálicos de transición presentan un gran cambio de volumen durante la carga y descarga, lo que resulta en aglomeración, pulverización, agrietamiento y exfoliación de ingredientes activos con el ciclo, lo que reduce en gran medida el rendimiento de las baterías de iones de litio. En la actualidad, la estabilidad del ciclo de los materiales de electrodo negativo no basados en carbono para las baterías de iones de litio no puede ser comparable con los materiales de grafito. Cómo mejorar y perfeccionar el rendimiento electroquímico de dichos materiales y hacerlos más prácticos se ha convertido en un punto clave y las dificultades en el campo de investigación actual de los materiales de electrodos.

Breve descripción de la invención

La presente divulgación tiene como objetivo resolver al menos uno de los problemas técnicos existentes en la técnica anterior. Para este propósito, la presente divulgación proporciona un material de electrodo negativo de nitruro a base de grafeno y un método de preparación del mismo, y el material de electrodo negativo de nitruro a base de grafeno tiene una excelente estabilidad de ciclo y alta capacidad.

El objetivo técnico anterior de la presente divulgación se logra mediante las siguientes soluciones técnicas:

Un material de electrodo negativo de nitruro a base de grafeno que tiene una fórmula química general de $\text{graphene@M}_9\text{Si}_{12}\text{N}_{22}$, en el que M se selecciona del grupo que consiste en Ni, Co y una mezcla de los mismos.

Preferiblemente, el grafeno en el $\text{graphene@M}_9\text{Si}_{12}\text{N}_{22}$ es grafeno dopado con nitrógeno.

Otro objetivo de la presente divulgación es proporcionar un método para preparar el material de electrodo negativo de nitruro a base de grafeno antes mencionado.

Un método para preparar el material de electrodo negativo de nitruro a base de grafeno antes mencionado, que comprende los pasos de:

5 (1) preparar una solución de sal metálica que contenga iones de níquel y/o iones de cobalto, una solución de sal de amonio y una solución de silicato, respectivamente;

(2) mezclar la solución de sal de amonio preparada en el paso (1) con la solución de sal metálica preparada en el paso (1) para obtener una solución mezclada;

10

(3) dispersar grafeno en la solución mezclada preparada en el paso (2) para obtener una dispersión;

(4) añadir la dispersión preparada en el paso (3) a la solución de silicato preparada en el paso

15

(1) para obtener una suspensión;

(5) someter la suspensión preparada en el paso (4) a una reacción hidrotermal para obtener un producto hidrotermal, lavar y secar el producto hidrotermal para obtener un material seco; y

20

(6) calentar el material seco preparado en el paso (5) en una atmósfera que contiene amoníaco seguido de un tratamiento de temperatura constante, recocer, introducir una atmósfera de gas protector y enfriar a temperatura ambiente para obtener el material de electrodo negativo de nitruro a base de grafeno.

25

Preferiblemente, el grafeno en el paso (3) es óxido de grafeno.

Preferiblemente, la solución de sal metálica en el paso (1) se selecciona del grupo que consiste en cloruro de níquel, nitrato de níquel, cloruro de cobalto, nitrato de cobalto y una
30 mezcla de los mismos, y una concentración de iones metálicos en la solución de sal metálica es de 0,01-0,5 mol / l.

Preferiblemente, la solución de sal de amonio en el paso (1) se selecciona del grupo que consiste en una solución de cloruro de amonio, una solución de nitrato de amonio y una
35 mezcla de los mismos, y tiene una concentración de 0,1-5 mol/l.

Preferiblemente, la solución de silicato en el paso (1) es una solución de silicato de sodio que tiene una concentración de 0,1-1,0 mol/L calculada como SiO₂.

5 Preferiblemente, una relación molar de iones metálicos a iones de amonio en la solución mezclada preparada en el paso (2) es 1: (8-10).

Preferiblemente, una concentración de grafeno en la dispersión preparada en el paso (3) es 10,0-60,0 g/l.

10 Preferiblemente, en el paso (4), la adición comprende agregar la dispersión a la solución de silicato a una velocidad de 5-20 mL/min, y una relación de cantidad de la solución de sal metálica a la solución de silicato es iones metálicos: Si=3:4.

15 Preferiblemente, en el paso (5), la reacción hidrotermal de la suspensión se lleva a cabo a una temperatura de 140 °C - 180 °C durante 12-18 h.

Preferiblemente, en el paso (5), el secado consiste en someter el producto hidrotermal al secado al vacío a 120 °C - 150 °C durante 4-6 h.

20 Preferiblemente, en el paso (6), el tratamiento de temperatura constante se lleva a cabo a una temperatura de 800 °C - 1300 °C durante 10-15 h.

Preferiblemente, en el paso (6), la atmósfera es un gas mezclado de amoníaco y nitrógeno en una relación de volumen de 100: (0-20).

25

Los efectos beneficiosos de la presente divulgación son los siguientes:

(1) El material de electrodo negativo de nitruro a base de grafeno de la presente divulgación tiene una excelente capacidad y estabilidad del ciclo. La batería con éste como el material del electrodo negativo tiene una capacidad de carga-descarga inicial de 537 mAh/g o más, y una tasa de retención de capacidad de 91,51% o más después de 100 ciclos de carga y descarga.

35 (2) En el método de preparación del material de electrodo negativo de nitruro a base de grafeno de la presente divulgación, en primer lugar, una solución de sal metálica de níquel/cobalto y una solución de silicato se someten a una reacción hidrotermal para generar silicato de níquel/cobalto, que se adhiere sobre grafeno que se dispersa previamente en la

solución de sal metálica para obtener un producto hidrotermal. Luego, el producto hidrotermal se reduce a alta temperatura bajo amoníaco para preparar un material compuesto de nitruro a base de grafeno. En este proceso, por un lado, la adición de una solución de sal de amonio por adelantado suprime la producción de hidróxido y finalmente genera nanopartículas de silicato de níquel/cobalto, y las ecuaciones de reacción incluyen: $3M^{2+} + 4SiO_3^{2-} + 2H_2O = M_3Si_4O_{12}H_2 + 2OH^-$, $OH^- + NH_4^+ = NH_3 \cdot H_2O$; por otro lado, la dispersión del grafeno en la solución de sal metálica puede hacer que el grafeno absorba iones metálicos por adelantado y permita que el silicato de níquel/cobalto generado se adhiera mejor en la reacción hidrotermal posterior.

(3) En el método para preparar el material de electrodo negativo de nitruro a base de grafeno de la presente divulgación, cuando el producto hidrotermal se reduce con amoníaco a alta temperatura, la temperatura se controla para ser 800-1300 °C, de modo que tanto el carbono en el grafeno como el amoníaco sirven para reducir, facilitando la combinación de metal, silicio y nitrógeno para generar un nitruro, y la ecuación de reacción incluye: $3M_3Si_4O_{12}H_2 + 22NH_3 = M_9Si_{12}N_{22} + 36H_2O$. Mientras tanto, cuando el grafeno utilizado es óxido de grafeno, el oxígeno en el grupo funcional que contiene oxígeno que está presente en el óxido de grafeno reaccionará con amoníaco para generar grafeno que contiene nitrógeno y agua, produciendo así un material de grafeno dopado con nitrógeno, que puede mejorar aún más la capacidad del material. Además, la resistencia general del material se puede mejorar aún más debido a la producción de un material de nitruro de silicio, reduciendo así la pulverización del material y mejorando aún más el rendimiento del ciclo del material al tiempo que mejora la capacidad específica del material.

Breve descripción de los dibujos

La FIG. 1 es una imagen SEM del material de electrodo negativo de nitruro basado en grafeno en el ejemplo 1 de la presente divulgación.

Descripción detallada de la invención

La presente divulgación se describirá más adelante junto con ejemplos específicos:

Ejemplo 1:

Un material de electrodo negativo de nitruro a base de grafeno tiene una fórmula química

general de grafeno dopado con nitrógeno@Ni₉Si₁₂N₂₂, y la imagen SEM del material de electrodo negativo de nitruro a base de grafeno en el Ejemplo 1 se muestra en la FIG. 1.

El método para preparar el material de electrodo negativo de nitruro a base de grafeno mencionado anteriormente comprende los pasos de:

(1) Se preparó una solución de cloruro de níquel con una concentración de iones metálicos de 0,01 mol/L.

(2) Se preparó una solución de cloruro de amonio con una concentración de 0,1 mol/L.

(3) La solución de sal de amonio obtenida en el paso (2) se añadió en forma de goteo a la solución de sal metálica en el paso (1) en una relación de volumen de 1:1 para obtener una solución mezclada.

(4) El óxido de grafeno se dispersó por ultrasonido en la solución mezclada para obtener una dispersión con una concentración de óxido de grafeno de 10,0 g/L, y se continuó la dispersión ultrasónica.

(5) Se preparó una solución de silicato de sodio con una concentración de 0,1 mol/L (calculada como SiO₂).

(6) La dispersión preparada en el paso (4) se añadió a la solución de silicato de sodio a una velocidad de 20 mL/min para obtener una suspensión, y la relación de cantidad de la solución de sal metálica a la solución de silicato fue iones metálicos: Si=3:4.

(7) La suspensión se colocó en un reactor hidrotermal para reaccionar a una temperatura constante de 140 °C durante 18 h, y luego se enfrió naturalmente a temperatura ambiente para obtener un producto hidrotermal.

(8) El producto hidrotermal se lavó con agua purificada y luego se secó al vacío a 120 °C durante 6 h para obtener un material seco.

(9) El material seco se calentó a 800 °C en una atmósfera de amoníaco durante 15 h.

(10) Después de la reacción en el paso (9), se realizó el recocido. Luego se introdujo el

sistema de reacción con nitrógeno y se enfrió a temperatura ambiente para obtener el material de electrodo negativo de nitruro a base de grafeno.

Ejemplo 2:

5

Un material de electrodo negativo de nitruro a base de grafeno tiene una fórmula química general de grafeno@Co₉Si₁₂N₂₂.

10

El método para preparar el material de electrodo negativo de nitruro a base de grafeno mencionado anteriormente comprende los pasos de:

(1) Se preparó una solución de cloruro de cobalto con una concentración de iones metálicos de 0,1 mol/L.

15

(2) Se preparó una solución de cloruro de amonio con una concentración de 1,0 mol/L.

(3) La solución de sal de amonio obtenida en el paso (2) se añadió en forma de goteo a la solución de sal metálica en el paso (1) en una relación de volumen de 1:1 para obtener una solución mezclada.

20

(4) El grafeno se dispersó por ultrasonido en la solución mezclada para obtener una dispersión con una concentración de grafeno de 60,0 g/L, y se continuó la dispersión ultrasónica.

25

(5) Se preparó una solución de silicato de sodio con una concentración de 0,5 mol/L (calculada como SiO₂).

(6) La dispersión preparada en el paso (4) se añadió a la solución de silicato de sodio a una velocidad de 10 mL/min para obtener una suspensión, y la relación de cantidad de la solución de sal metálica a la solución de silicato fue iones metálicos: Si=3:4.

30

(7) La suspensión se colocó en un reactor hidrotermal para reaccionar a una temperatura constante de 160 °C durante 15,0 h, y luego se enfrió naturalmente a temperatura ambiente para obtener un producto hidrotermal.

35

(8) El producto hidrotermal se lavó con agua purificada y luego se secó al vacío a 130 °C durante 5 h para obtener un material seco.

(9) El material seco se calentó a 1000 °C en una atmósfera de gas mezclado durante 12 h, y el gas mezclado es una mezcla de amoníaco y nitrógeno en una relación de volumen de 100:10.

5

(10) Después de la reacción en el paso (9), se realizó el recocido. Luego se introdujo el sistema de reacción con nitrógeno y se enfrió a temperatura ambiente para obtener el material de electrodo negativo de nitruro a base de grafeno.

10 **Ejemplo 3:**

Un material de electrodo negativo de nitruro a base de grafeno tiene una fórmula química general de grafeno@Ni₉Si₁₂N₂₂.

15 El método para preparar el material de electrodo negativo de nitruro a base de grafeno mencionado anteriormente comprende los pasos de:

(1) Se preparó una solución de nitrato de níquel con una concentración de iones metálicos de 0,5 mol/L.

20

(2) Se preparó una solución de nitrato de amonio con una concentración de 0,1 mol/L.

(3) La solución de sal de amonio obtenida en el paso (2) se añadió en forma de goteo a la solución de sal metálica en el paso (1) en una relación de volumen de 1:40 para obtener una
25 solución mezclada.

(4) El grafeno se dispersó por ultrasonido en la solución mezclada para obtener una dispersión con una concentración de grafeno de 10,0 g/L, y se continuó la dispersión ultrasónica.

30 (5) Se preparó una solución de silicato de sodio con una concentración de 1,0 mol/L (calculada como SiO₂).

(6) La dispersión preparada en el paso (4) se añadió a la solución de silicato de sodio a una velocidad de 5 mL/min para obtener una suspensión, y la relación de cantidad de la solución de sal metálica a la solución de silicato fue iones metálicos: Si=3:4.
35

(7) La suspensión se colocó en un reactor hidrotermal para reaccionar a una temperatura constante de 180 °C durante 18,0 h, y luego se enfrió naturalmente a temperatura ambiente para obtener un producto hidrotermal.

(8) El producto hidrotermal se lavó con agua purificada y luego se secó al vacío a 150 °C durante 4 h para obtener un material seco.

(9) El material seco se calentó a 1300 °C en una atmósfera de gas mezclado durante 10 h, y el gas mezclado es una mezcla de amoníaco y nitrógeno en una relación de volumen de 100:20.

(10) Después de la reacción en el paso (9), se realizó el recocido. Luego se introdujo el sistema de reacción con nitrógeno y se enfrió a temperatura ambiente para obtener el material de electrodo negativo de nitruro a base de grafeno.

Ejemplo comparativo 1:

Un método para preparar un material de electrodo negativo comprende los pasos de:

(1) Se preparó una solución de cloruro de níquel con una concentración de iones metálicos de 0,01 mol/L.

(2) Se agregó agua pura en forma de goteo a la solución de sal metálica en el paso (1) en una relación de volumen de 1:1 para obtener una solución mezclada.

(3) El óxido de grafeno se dispersó por ultrasonido en la solución mezclada para obtener una dispersión con una concentración de óxido de grafeno de 10,0 g/L, y se continuó la dispersión ultrasónica.

(4) Se preparó una solución de silicato de sodio con una concentración de 0,1 mol/L (calculada como SiO₂).

(5) La dispersión preparada en el paso (3) se añadió a la solución de silicato de sodio a una velocidad de 20 mL/min para obtener una suspensión, y la relación de cantidad de la solución de sal metálica a la solución de silicato fue iones metálicos: Si=3:4.

(6) La suspensión se colocó en un reactor hidrotermal para reaccionar a una temperatura

constante de 140 °C durante 18 h, y luego se enfrió naturalmente a temperatura ambiente para obtener un producto hidrotermal.

5 (7) El producto hidrotermal se lavó con agua purificada y luego se secó al vacío a 120 °C durante 6 h para obtener un material seco.

(8) El material seco se calentó a 800 °C en una atmósfera de amoníaco durante 15 h.

10 (9) Después de la reacción en el paso (8), se realizó el recocido. Luego se introdujo el sistema de reacción con nitrógeno y se enfrió a temperatura ambiente para obtener el material de electrodo negativo.

Ejemplo comparativo 2:

15 Un método para preparar un material de electrodo negativo comprende los pasos de:

(1) Se preparó una solución de cloruro de cobalto con una concentración de iones metálicos de 0,1 mol/L.

20 (2) Se agregó agua pura en forma de goteo a la solución de sal metálica en el paso (1) en una relación de volumen de 1:1 para obtener una solución mezclada.

(3) El grafeno se dispersó por ultrasonido en la solución mezclada para obtener una dispersión con una concentración de grafeno de 60,0 g/L, y se continuó la dispersión ultrasónica.

25 (4) Se preparó una solución de silicato de sodio con una concentración de 0,5 mol/L (calculada como SiO₂).

30 (5) La dispersión preparada en el paso (3) se añadió a la solución de silicato de sodio a una velocidad de 10 mL/min para obtener una suspensión, y la relación de cantidad de la solución de sal metálica a la solución de silicato fue iones metálicos: Si=3:4.

35 (6) La suspensión se colocó en un reactor hidrotermal para reaccionar a una temperatura constante de 160 °C durante 15,0 h, y luego se enfrió naturalmente a temperatura ambiente para obtener un producto hidrotermal.

(7) El producto hidrotermal se lavó con agua purificada y luego se secó al vacío a 130 °C durante 5 h para obtener un material seco.

5 (8) El material seco se calentó a 1000 °C en una atmósfera de gas mezclado durante 12 h, y el gas mezclado es una mezcla de amoníaco y nitrógeno en una relación de volumen de 100:10.

10 (9) Después de la reacción en el paso (8), se realizó el recocido. Luego se introdujo el sistema de reacción con nitrógeno y se enfrió a temperatura ambiente para obtener el material de electrodo negativo.

Ejemplo comparativo 3:

Un método para preparar un material de electrodo negativo comprende los pasos de:

15

(1) Se preparó una solución de nitrato de níquel con una concentración de iones metálicos de 0,5 mol/L.

20

(2) Se agregó agua pura en forma de goteo a la solución de sal metálica en el paso (1) en una relación de volumen de 1:40 para obtener una solución mezclada.

(3) El grafeno se dispersó por ultrasonido en la solución mezclada para obtener una dispersión con una concentración de grafeno de 10,0 g/L, y se continuó la dispersión ultrasónica.

25

(4) Se preparó una solución de silicato de sodio con una concentración de 1,0 mol/L (calculada como SiO₂).

30

(5) La dispersión preparada en el paso (3) se añadió a la solución de silicato de sodio a una velocidad de 5 mL/min para obtener una suspensión, y la relación de cantidad de la solución de sal metálica a la solución de silicato fue iones metálicos: Si=3:4.

35

(6) La suspensión se colocó en un reactor hidrotermal para reaccionar a una temperatura constante de 180 °C durante 18,0 h, y luego se enfrió naturalmente a temperatura ambiente para obtener un producto hidrotermal.

(7) El producto hidrotermal se lavó con agua purificada y luego se secó al vacío a 150 °C

durante 4 h para obtener un material seco.

(8) El material seco se calentó a 1300 °C en una atmósfera de gas mezclado durante 10 h, y el gas mezclado es una mezcla de amoníaco y nitrógeno en una relación de volumen de 100:20.

(9) Después de la reacción en el paso (8), se realizó el recocido. Luego se introdujo el sistema de reacción con nitrógeno y se enfrió a temperatura ambiente para obtener el material de electrodo negativo.

Ejemplo de prueba:

Los materiales de electrodos negativos obtenidos en los Ejemplos 1-3 y Ejemplos Comparativos 1-3 fueron mezclados con un agente conductor (SP) y un aglutinante (CMC/SBR) y agitados uniformemente para preparar una suspensión de electrodo. El colector de corriente de lámina de cobre con un espesor de 9 µm fue recubierto con la suspensión uniformemente, se secó al vacío a 105 °C durante 12 h, y luego se cortó para obtener una lámina de electrodo negativo. Se montó una celda de 2032 botones en una guantera llena de argón de alta pureza y se probó el rendimiento de carga y descarga a una temperatura de 25 °C con una tensión de corte de carga y descarga de 5 mV-1.5 V. Los resultados de la prueba se muestran en la Tabla 1:

Tabla 1: Resultados de la prueba de rendimiento

	Capacidad inicial de carga-descarga MAh/g	Eficiencia coulombica inicial	Capacidad después de 100 ciclos de carga y descarga mAh/g	Tasa de retención de capacidad
Ejemplo 1	766	95 %	701	91,51 %
Ejemplo 2	602	96 %	558	92,69 %
Ejemplo 3	537	97 %	501	93,30 %
Ejemplo comparativo 1	634	87 %	528	83,28 %

Ejemplo comparativo 2	480	90 %	399	83,12 %
Ejemplo comparativo 3	411	92 %	355	86,37 %

Como se puede ver en la Tabla 1, las baterías preparadas a partir de los materiales de electrodo negativo de nitruro a base de grafeno de la presente divulgación tenían una capacidad de carga-descarga inicial de 537 mAh/g o más, una eficiencia coulombica inicial de 95% o más, y la tasa de retención de capacidad de 91,51% o más después de 100 ciclos de carga y descarga, lo que indica que el material de electrodo negativo de nitruro a base de grafeno tenía una excelente estabilidad de ciclo y alta capacidad.

Además, se realizaron comparaciones entre el Ejemplo 1 y el Ejemplo Comparativo 1, entre el Ejemplo 2 y el Ejemplo Comparativo 2, y entre el Ejemplo 3 y el Ejemplo Comparativo 3, respectivamente. En el caso de que la solución de sal de amonio se reemplazara con agua purificada sin cambiar otras condiciones en el proceso de preparación, el rendimiento electroquímico del material de electrodo negativo de nitruro a base de grafeno obtenido se redujo significativamente.

Los ejemplos antes mencionados son las realizaciones preferidas de la presente divulgación. Sin embargo, las realizaciones de la presente divulgación no están limitadas por los ejemplos mencionados anteriormente. Cualquier otro cambio, modificación, sustitución, combinación y simplificación que se realice sin apartarse del espíritu y el principio de la presente divulgación debe considerarse equivalente y está incluido en el ámbito de protección de la presente divulgación.

REIVINDICACIONES

1. Un material de electrodo negativo de nitruro a base de grafeno que tiene una fórmula química general de grafeno@M₉Si₁₂N₂₂, donde M se selecciona del grupo que consiste en Ni,
5 Co y una mezcla de los mismos.
2. El material de electrodo negativo de nitruro a base de grafeno de acuerdo con la reivindicación 1, donde el grafeno en el grafeno@M₉Si₁₂N₂₂ es grafeno dopado con nitrógeno.
- 10 3. Un método para preparar el material de electrodo negativo de nitruro a base de grafeno de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, que comprende los pasos de:
 - (1) preparar una solución de sal metálica que contenga iones de níquel y/o iones de cobalto, una solución de sal de amonio y una solución de silicato, respectivamente;
15
 - (2) mezclar la solución de sal de amonio preparada en el paso (1) con la solución de sal metálica preparada en el paso (1) para obtener una solución mezclada;
 - (3) dispersar grafeno en la solución mezclada preparada en el paso (2) para obtener una
20 dispersión;
 - (4) añadir la dispersión preparada en el paso (3) a la solución de silicato preparada en el paso (1) para obtener una suspensión;
 - 25 (5) someter la suspensión preparada en el paso (4) a una reacción hidrotermal para obtener un producto hidrotermal, lavar y secar el producto hidrotermal para obtener un material seco; y
 - (6) calentar el material seco preparado en el paso (5) en una atmósfera que contiene
30 amoníaco seguido de un tratamiento de temperatura constante, recocer, introducir una atmósfera de gas protector y enfriar a temperatura ambiente para obtener el material de electrodo negativo de nitruro a base de grafeno.
4. El método de acuerdo con la reivindicación 3, donde el grafeno en el paso (3) es óxido de
35 grafeno.

5. El método de acuerdo con la reivindicación 3, donde la solución de sal metálica en el paso (1) se selecciona del grupo que consiste en cloruro de níquel, nitrato de níquel, cloruro de cobalto, nitrato de cobalto y una mezcla de los mismos, y una concentración de iones metálicos en la solución de sal metálica es de 0,01-0,5 mol/l.

5

6. El método para preparar el material de electrodo negativo de nitruro a base de grafeno de acuerdo con la reivindicación 3, donde una relación molar de iones metálicos a iones de amonio en la solución mezclada preparada en el paso (2) es 1: (8-10).

10 7. El método de acuerdo con la reivindicación 3, donde una concentración de grafeno en la dispersión preparada en el paso (3) es 10,0-60,0 g/l.

8. El método de acuerdo con la reivindicación 3, donde en el paso (4), la adición comprende agregar la dispersión a la solución de silicato a una tasa de 5-20 mL/min, y una relación de
15 cantidad de la solución de sal metálica a la solución de silicato es de iones metálicos: Si=3:4.

9. El método de acuerdo con la reivindicación 3, donde en el paso (5), la reacción hidrotermal de la suspensión se lleva a cabo a una temperatura de 140 °C - 180 °C durante 12-18 h.

20 10. El método de acuerdo con la reivindicación 3, donde en el paso (6), el tratamiento de temperatura constante se lleva a cabo a una temperatura de 800 °C - 1300 °C durante 10-15 h.

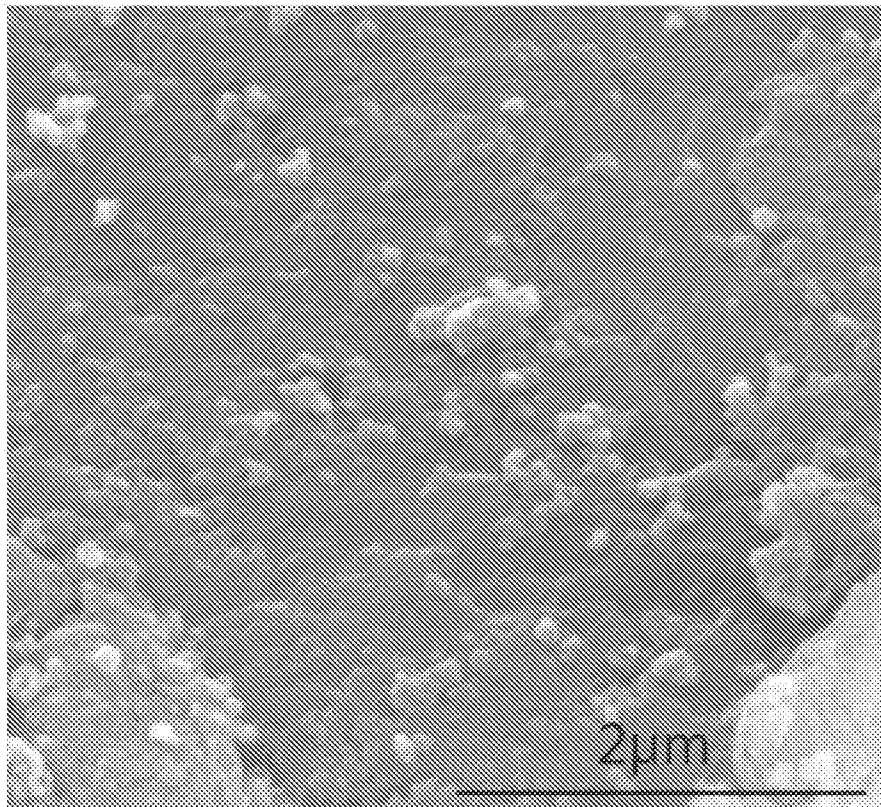


FIGURA 1