

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 997 932**

21 Número de solicitud: 202390208

51 Int. Cl.:

C01G 45/02 (2015.01)

H01M 4/505 (2010.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A2

22 Fecha de presentación:

29.07.2022

30 Prioridad:

26.10.2021 CN 202111247001

43 Fecha de publicación de la solicitud:

18.02.2025

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: **Método de preparación para el material de cátodo de batería dopada de iones de sodio a base de manganeso**

57 Resumen:

Se ha divulgado un método de preparación para un material dopado del cátodo de batería de iones de sodio a base de manganeso, que comprende: utilizar un ácido para disolver uno o ambos entre el trióxido de antimonio y el trióxido de bismuto, agregar una sal de manganeso divalente, preparar una solución de sal metálica mezclada, añadir la solución de sal metálica mezclada en una solución oxidante alcalina para llevar a cabo una reacción, realizar la separación sólido-líquido para obtener un material sólido, secar el material sólido y luego mezclar con una fuente de sodio para sinterizar, para obtener un material dopado de cátodo de batería de iones de sodio a base de manganeso. De acuerdo con la presente invención, el material está dopado con antimonio o bismuto, se fortalece la estructura esquelética del material y se inhibe la transición de fase del material durante los procesos de carga y descarga. La presente invención puede mejorar significativamente la capacidad específica, el rendimiento cíclico y el rendimiento de velocidad del material. Los iones de manganeso se oxidan en dióxido de manganeso mediante la adición de una solución de sal metálica mezclada en forma de goteo en una solución oxidante alcalina excesiva. El antimonio y el bismuto se coprecipitan con el dióxido de manganeso en forma de hexahidroxi antimoniato de sodio o bismutato de sodio, lo que garantiza la uniformidad de los elementos de dopado del material y logra la mezcla a nivel atómico entre elementos.

ES 2 997 932 A2

DESCRIPCIÓN

Método de preparación para el material de cátodo de batería dopada de iones de sodio a base de manganeso

5

Campo de la invención

La presente divulgación pertenece al campo técnico de las baterías de iones de sodio y se refiere específicamente a un método de preparación de un material de electrodo positivo para
10 baterías dopadas de iones de sodio a base de manganeso.

Antecedentes de la invención

Las baterías de iones de sodio tienen las características de bajo costo de materia prima,
15 abundantes recursos y gran potencial de rendimiento electroquímico. Por lo tanto, se espera que se apliquen en el campo del almacenamiento de energía a gran escala y son una de las direcciones de investigación importantes de la tecnología de baterías de próxima generación.

La creciente demanda de nuevos sistemas de almacenamiento de energía y la continua
20 expansión del mercado de baterías de iones de sodio han hecho que la investigación sobre materiales de electrodos de iones de sodio de alto rendimiento sea cada vez más importante. El material del electrodo positivo es un factor clave que afecta la densidad de energía, la vida útil y el costo de las baterías. El desarrollo de materiales de electrodos positivos de alta eficiencia es crucial para promover la comercialización de baterías de iones de sodio.

25

En la actualidad, los materiales comunes de electrodo positivo para las baterías de iones de sodio incluyen principalmente los óxidos metálicos de transición en capas, análogos de azul de Prusia, compuestos polianiónicos y óxidos del túnel. En comparación con materiales como análogos de azul de Prusia, compuestos polianiónicos y óxidos de túnel, los óxidos metálicos
30 de transición en capas presentan una mayor capacidad específica y satisfacen mejor la demanda de alta densidad de energía.

Sin embargo, los óxidos metálicos de transición en capas tienen un rendimiento de ciclo deficiente y una baja retención de la capacidad, que debe mejorarse aún más. Algunos
35 resultados de la investigación actual muestran que la inestabilidad de la estructura del material causada por la transición de fase y la reacción lateral entre el material y el electrolito son las

principales razones del mal rendimiento del ciclo del material. Con el fin de aliviar estos problemas, el dopaje de elementos, el recubrimiento superficial y el nuevo diseño estructural se han propuesto como métodos eficaces para mejorar el rendimiento del ciclo de los materiales de electrodos positivos. Entre ellos, el proceso de dopaje de elementos es más simple y más efectivo que los otros dos métodos, lo que reduce en gran medida el costo de producción y el tiempo. Mediante el dopaje de otros elementos, se mejora la estabilidad de la estructura cristalina, se aumenta la estabilidad de la estructura material del electrodo positivo y se mejora aún más el rendimiento del ciclo.

Sin embargo, el dopaje de materiales tiene las siguientes dificultades: (1) la etapa de dopaje tiene requisitos extremadamente altos para la estabilidad del control del proceso; (2) la selección de elementos de dopaje, métodos de proceso y control de parámetros son difíciles para obtener efectos de dopaje uniformes; y (3) hay pocas investigaciones sobre técnicas de dopaje, elementos de dopaje, cantidad de dopaje, etc., lo que dificulta la investigación y el desarrollo, así como la industrialización.

Breve descripción de la invención

La presente divulgación tiene como objetivo resolver al menos uno de los problemas técnicos existentes en la técnica anterior mencionada. Por esta razón, la presente divulgación propone un método de preparación de un material de electrodo positivo para una batería dopada de iones de sodio a base de manganeso, que puede mejorar el rendimiento del ciclo del material de electrodo positivo para baterías de iones de sodio a base de manganeso.

De acuerdo con un aspecto de la presente divulgación, se propone un método de preparación de un material de electrodo positivo para una batería dopada de iones de sodio a base de manganeso, que comprende los pasos de:

S1: disolver uno o ambos de trióxido de antimonio y trióxido de bismuto con un ácido, y luego agregar sal de manganeso divalente para preparar una solución de sal metálica mezclada;

S2: agregar la solución de sal metálica mezclada a una solución oxidante alcalina para la reacción, y después de que la reacción se termina, realizar la separación sólido-líquido para obtener un material sólido; y

S3: después de secar el material sólido, mezclar el material sólido con una fuente de sodio y

luego sinterizar para obtener un material de electrodo positivo para la batería dopada de iones de sodio a base de manganeso.

En algunas realizaciones de la presente divulgación, en el paso S1, el ácido es uno o más de
5 ácido tartárico, ácido clorhídrico, ácido sulfúrico concentrado y ácido nítrico concentrado.

En algunas realizaciones de la presente divulgación, en el paso S1, la sal de manganeso divalente es uno o más de sulfato de manganeso, cloruro de manganeso y nitrato de manganeso; una concentración total de un ion metálico en la solución de sal metálica
10 mezclada es de 0,1-2,0 mol/L; una relación molar del metal que se va a dopar al manganeso en la solución de sal metálica mezclada es (1-15): (85-99), y el metal a dopar es uno o ambos de antimonio y bismuto.

En algunas realizaciones de la presente divulgación, en el paso S2, la solución oxidante
15 alcalina es una solución de hidróxido de sodio en la que se disuelven uno o más de hipoclorito de sodio, clorato de sodio y permanganato de sodio. El hipoclorito de sodio, el clorato de sodio y el permanganato de sodio se seleccionan como oxidantes para evitar la mezcla de otros iones y así mejorar la pureza del producto.

En algunas realizaciones de la presente divulgación, en el paso S2, una concentración de
20 hidróxido de sodio en la solución oxidante alcalina es de 0,1-4,0 mol/l.

En algunas realizaciones de la presente divulgación, en el paso S2, la solución de sal metálica mezclada se agrega en forma de goteo, la solución oxidante alcalina siempre tiene un
25 $\text{pH} \geq 10,5$, y el oxidante en la solución oxidante alcalina siempre es suficiente. La adición a goteo de la solución de sal metálica mezclada puede reducir la aparición de reacciones secundarias y evitar el fenómeno de precipitación independiente de dióxido de manganeso.

En algunas realizaciones de la presente divulgación, en el paso S2, una temperatura del
30 sistema de reacción se controla a 2-10 °C, que evita la disolución del hexahidroxí antimoniatado de sodio generado o bismuto de sodio para producir coloides.

En algunas realizaciones de la presente divulgación, en el paso S2, detener la adición de la
35 solución de sal metálica mezclada es el final de la reacción.

En algunas realizaciones de la presente divulgación, en el paso S3, una temperatura del

secado no supera los 25 °C.

En algunas realizaciones de la presente divulgación, en el paso S3, la fuente de sodio es uno o más de carbonato de sodio, oxalato de sodio, acetato de sodio, hidróxido de sodio y peróxido de sodio.

En algunas realizaciones de la presente divulgación, en el paso S3, una relación molar del elemento sódico en la fuente de sodio al elemento manganeso en el material sólido es $x:1$, $0 < x \leq 1$.

En algunas realizaciones de la presente divulgación, en el paso S3, la temperatura de la sinterización es de 650-950 °C; preferiblemente, la duración de la sinterización es de 12-24 horas.

Según una realización preferida de la presente divulgación, la presente divulgación tiene al menos los siguientes efectos beneficiosos:

1. Debido a que el material está dopado con elemento antimonio o bismuto, se fortalece la estructura esquelética del material y se suprime el cambio de fase del material durante el proceso de carga y descarga, lo que puede mejorar significativamente la capacidad específica, el rendimiento del ciclo y la capacidad de velocidad del material.

2. Al agregar una solución de sal metálica mezclada en forma de goteo a una solución oxidante alcalina en exceso, el ion de manganeso se oxida en dióxido de manganeso, y el antimonio o el bismuto se coprecipitan con el dióxido de manganeso en forma de hexahidroxi antimoniato de sodio o bismutato de sodio, asegurando la homogeneidad del elemento de dopado del material y logrando la mezcla atómica entre los elementos.

3. Utilizando la propiedad insoluble en agua del hexahidroxi antimoniato sodio o bismutato de sodio, el ion de sodio se introduce de antemano durante la co-precipitación para reducir la presión de la sinterización posterior con la fuente de sodio, y solo una pequeña cantidad de fuente de sodio necesita ser agregada de acuerdo a la relación para lograr una sinterización exitosa.

4. En el material del electrodo positivo para la batería de iones de sodio preparada por sinterización, tanto el antimonio como el bismuto son pentavalentes positivos con valencias

más altas, por lo que sus propiedades son extremadamente estables, lo que puede evitar la aparición de reacciones secundarias entre la interfaz del material y el electrolito durante el proceso de carga y descarga.

5 Breve descripción de los dibujos

La presente divulgación se describe más adelante junto con los dibujos y las realizaciones, en los que:

- 10 La FIGURA 1 es una imagen SEM del material del electrodo positivo para la batería dopada de iones de sodio a base de manganeso preparada en el Ejemplo 1 de la presente divulgación.

Descripción detallada de la invención

- 15 En adelante, el concepto de la presente divulgación y los efectos técnicos producidos por la presente divulgación se describirán clara y completamente junto con las realizaciones, a fin de comprender plenamente el propósito, las características y los efectos de la presente divulgación. Es evidente que las realizaciones descritas son solo una parte de las realizaciones de la presente divulgación, en lugar de todas ellas. Todas las demás
- 20 realizaciones obtenidas por los expertos en la técnica basándose en las realizaciones de la presente divulgación sin ningún trabajo creativo entran en el ámbito de aplicación de la presente divulgación.

Ejemplo 1

- 25 En este ejemplo, se prepara un material de electrodo positivo para la batería dopada de iones de sodio a base de manganeso, y el proceso específico es el siguiente:

- (1) El trióxido de antimonio se disolvió con ácido clorhídrico, y se añadió cloruro de manganeso
- 30 para preparar una solución de sal metálica mezclada con una concentración total de iones metálicos de 0,1 mol/L, en la que la relación molar de antimonio a manganeso es de 5:95;

- (2) Se preparó una solución mezclada de hidróxido de sodio con una concentración de 1,0 mol/L e hipoclorito de sodio con una concentración de 0,3 mol/L como solución oxidante
- 35 alcalina;

(3) La solución mezclada de sal metálica se agregó en forma de goteo a la solución oxidante alcalina para la reacción, y la temperatura del sistema de reacción se controló a 2-10 °C. Siempre se aseguró que la solución oxidante alcalina tuviera un $\text{pH} \geq 10,5$, y el oxidante siempre fuera suficiente. Una vez terminada la reacción, se realizó la separación sólido-líquido para obtener el material sólido;

(4) Después del secado a baja temperatura, el material sólido se mezcló con oxalato de sodio de acuerdo con la relación molar del elemento sodio al elemento manganeso que es 0,39:1, y luego se mantuvo a 650 °C durante 24 horas. Una vez finalizada la reacción, se obtuvo un material de electrodo positivo para la batería dopada de iones de sodio a base de manganeso con una fórmula química de $\text{Na}_{0,44}\text{Sb}_{0,05}\text{Mn}_{0,95}\text{O}_{2,15}$.

El material de electrodo positivo para la batería dopada de iones de sodio a base de manganeso se ensambló en una media célula de iones de sodio, que tenía un rango de voltaje de 2,0 - 3,8 V a una velocidad de 0,8 C, una capacidad específica inicial de hasta 135,3 mAh/g, una capacidad específica de 131,2 mAh/g después de 100 ciclos de carga y descarga, y una tasa de retención de capacidad del 96,97 %.

Ejemplo 2

En este ejemplo, se prepara un material de electrodo positivo para la batería dopada de iones de sodio a base de manganeso, y el proceso específico es el siguiente:

(1) El trióxido de bismuto fue disuelto con ácido tartárico, y se añadió cloruro de manganeso para preparar una solución de sal metálica mezclada con una concentración total de iones metálicos de 0,2 mol/L, en la que la relación molar de bismuto a manganeso era de 5:95;

(2) Se preparó una solución mezclada de hidróxido de sodio con una concentración de 2,0 mol/L e hipoclorito de sodio con una concentración de 0,5 mol/L como solución oxidante alcalina;

(3) La solución mezclada de sal metálica se agregó en forma de goteo a la solución oxidante alcalina para la reacción, y la temperatura del sistema de reacción se controló a 2-10 °C. Siempre se aseguró que la solución oxidante alcalina tuviera un $\text{pH} \geq 10,5$, y el oxidante siempre fuera suficiente. Una vez terminada la reacción, se realizó la separación sólido-líquido

para obtener el material sólido;

(4) Después del secado a baja temperatura, el material sólido se mezcló con oxalato de sodio de acuerdo con la relación molar de átomo de sodio a átomo de manganeso que es 0,39:1, y luego se mantuvo a 700 °C durante 20 horas. Una vez finalizada la reacción, se obtuvo un material de electrodo positivo para la batería dopada de iones de sodio a base de manganeso con una fórmula química de $\text{Na}_{0,44}\text{Bi}_{0,05}\text{Mn}_{0,95}\text{O}_{2,15}$.

El material de electrodo positivo para la batería dopada de iones de sodio a base de manganeso se ensambló en una media célula de iones de sodio, que tenía un rango de voltaje de 2,0 - 3,8 V a una velocidad de 0,8 C, una capacidad específica inicial de hasta 134,6 mAh/g, una capacidad específica de 131,5 mAh/g después de 100 ciclos de carga y descarga, y una tasa de retención de capacidad del 97,70 %.

Ejemplo 3

En este ejemplo, se prepara un material de electrodo positivo para la batería dopada de iones de sodio a base de manganeso, y el proceso específico es el siguiente:

(1) El trióxido de antimonio y el trióxido de bismuto fueron disueltos con ácido clorhídrico, y se añadió cloruro de manganeso para preparar una solución de sal metálica mezclada con una concentración total de iones metálicos de 0,3 mol/L, en la que la relación molar de antimonio, bismuto y manganeso fue de 5:5:90;

(2) Se preparó una solución mezclada de hidróxido de sodio con una concentración de 4,0 mol/L e hipoclorito de sodio con una concentración de 1,0 mol/L como solución oxidante alcalina;

(3) La solución mezclada de sal metálica se agregó en forma de goteo a la solución oxidante alcalina para la reacción, y la temperatura del sistema de reacción se controló a 2-10 °C. Siempre se aseguró que la solución oxidante alcalina tuviera un $\text{pH} \geq 10,5$, y el oxidante siempre fuera suficiente. Una vez terminada la reacción, se realizó la separación sólido-líquido para obtener el material sólido;

(4) Después del secado a baja temperatura, el material sólido se mezcló con peróxido de sodio de acuerdo con la relación molar de átomo de sodio a átomo de manganeso que es 0,39:1, y luego se mantuvo a 900 °C durante 18 horas. Una vez finalizada la reacción, se

obtuvo un material de electrodo positivo para la batería dopada de iones de sodio a base de manganeso con una fórmula química de $\text{Na}_{0,44}\text{Sb}_{0,05}\text{Bi}_{0,05}\text{Mn}_{0,90}\text{O}_{2,15}$.

- 5 El material de electrodo positivo para la batería dopada de iones de sodio a base de manganeso se ensambló en una media célula de iones de sodio, que tenía un rango de voltaje de 2,0 - 3,8 V a una velocidad de 0,8 C, una capacidad específica inicial de hasta 138,7 mAh/g, una capacidad específica de 132,3 mAh/g después de 100 ciclos de carga y descarga, y una tasa de retención de capacidad del 95,39 %.
- 10 Las realizaciones de la presente divulgación se han descrito en detalle anteriormente junto con los dibujos. Sin embargo, la presente divulgación no se limita a las realizaciones antes mencionadas, y se pueden hacer varias modificaciones sin apartarse del propósito de la presente divulgación dentro del alcance del conocimiento poseído por aquellos expertos en la técnica. Además, en el caso de que no haya conflicto, las realizaciones de la presente
- 15 divulgación y las características en las realizaciones pueden combinarse entre sí.

REIVINDICACIONES

1. Un método de preparación de un material de electrodo positivo para una batería dopada de iones de sodio a base de manganeso, que comprende los pasos de:

5

S1: disolver uno o ambos de trióxido de antimonio y trióxido de bismuto con un ácido, y luego agregar sal de manganeso divalente para preparar una solución de sal metálica mezclada;

10

S2: agregar la solución de sal metálica mezclada a una solución oxidante alcalina para la reacción, y después de que la reacción se termina, realizar la separación sólido-líquido para obtener un material sólido; y

15

S3: después de secar el material sólido, mezclar el material sólido con una fuente de sodio y luego sinterizar para obtener un material de electrodo positivo para la batería dopada de iones de sodio a base de manganeso.

20

2. El método de preparación de acuerdo con la reivindicación 1, donde en el paso S1, el ácido es uno o más de ácido tartárico, ácido clorhídrico, ácido sulfúrico concentrado, y ácido nítrico concentrado.

25

3. El método de preparación de acuerdo con la reivindicación 1, donde en el paso S1, la sal de manganeso divalente es uno o más de sulfato de manganeso, cloruro de manganeso o nitrato de manganeso; y una concentración total de iones metálicos en la solución de sal metálica mezclada es 0,1-2,0 mol/l.

30

4. El método de preparación de acuerdo con la reivindicación 1, donde en el paso S2, la solución oxidante alcalina es una solución de hidróxido de sodio en la que se disuelven uno o más de hipoclorito de sodio, clorato de sodio y permanganato de sodio.

35

5. El método de preparación de acuerdo con la reivindicación 4, donde en el paso S2, una concentración de hidróxido de sodio en la solución oxidante alcalina es 0,1-4,0 mol/l.

6. El método de preparación de acuerdo con la reivindicación 1, donde en el paso S2, la solución de sal metálica mezclada se agrega en forma de goteo, la solución oxidante alcalina siempre tiene un $\text{pH} \geq 10,5$, y el oxidante en la solución oxidante alcalina siempre es suficiente.

7. El método de preparación de acuerdo con la reivindicación 1, donde en el paso S2, una temperatura del sistema de reacción se controla a 2-10 °C.
- 5 8. El método de preparación de acuerdo con la reivindicación 1, donde en el paso S3, la fuente de sodio es uno o más de carbonato de sodio, oxalato de sodio, acetato de sodio, hidróxido de sodio y peróxido de sodio.
- 10 9. El método de preparación de acuerdo con la reivindicación 1, donde en el paso S3, una relación molar del elemento de sodio en la fuente de sodio al elemento de manganeso en el material sólido es $x:1$, $0 < x \leq 1$.
10. El método de preparación de acuerdo con la reivindicación 1, donde en el paso S3, una temperatura de la sinterización es de 650-950 °C; preferiblemente, una duración de la sinterización es de 12-24 horas.

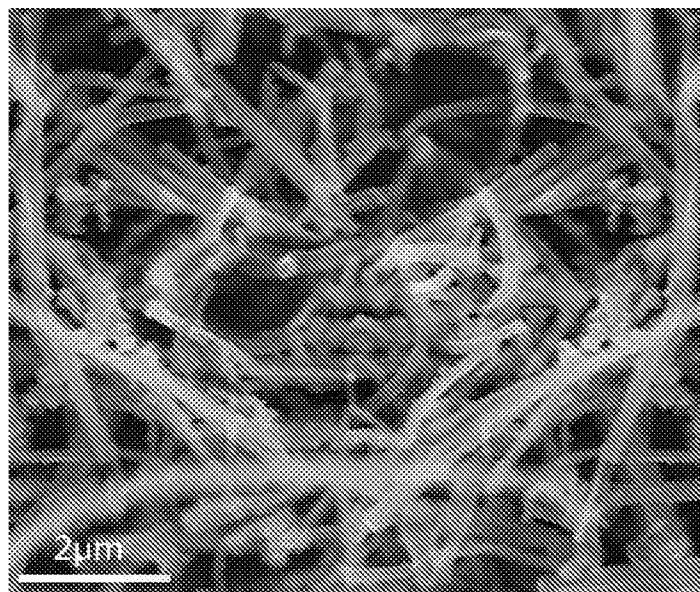


FIGURA 1