

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 015 412**

21 Número de solicitud: 202390171

51 Int. Cl.:

C01C 3/12 (2006.01)

H01M 10/054 (2010.01)

H01M 4/58 (2010.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A2

22 Fecha de presentación:

22.09.2022

30 Prioridad:

15.08.2022 CN 202210975464

43 Fecha de publicación de la solicitud:

05.05.2025

71 Solicitantes:

**GUANGDONG BRUNP RECYCLING
TECHNOLOGY CO., LTD. (50.00%)**

**No.6, Zhixin Avenue, Leping Town, Sanshui
District**

528137 Foshan, Guangdong CN y

**HUNAN BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY CO.,
LTD. (50.00%)**

72 Inventor/es:

LI, Yongguang;

LI, Changdong;

XU, Xueliu;

LIU, Genghao y

RUAN, Dingshan

74 Agente/Representante:

TEMIÑO CENICEROS, Ignacio

54 Título: **MÉTODO PARA REGULAR EL TAMAÑO DE PARTÍCULA DE BLANCO DE PRUSIA**

57 Resumen:

Método para regular el tamaño de partícula de blanco de Prusia.

La presente divulgación proporciona un método para regular un tamaño de partícula de blanco de Prusia, que comprende las siguientes etapas de: (1) añadir una solución de sulfato de manganeso de calidad alimentaria y una solución de agente complejante a una solución de ferrocianuro de sodio para una reacción de precipitación a fin de generar un núcleo de cristal de blanco de Prusia; (2) reemplazar la solución de sulfato de manganeso de calidad alimentaria con una solución de sulfato de manganeso de calidad industrial y mantener las demás condiciones sin cambios, de modo que el inóculo cristalino de blanco de Prusia crezca de manera continua para obtener una suspensión acuosa; y (3) someter sucesivamente la suspensión acuosa a una reacción de envejecimiento, separación sólido-líquido, lavado y secado para obtener un producto de blanco de Prusia con un tamaño de partícula específico. Según el método proporcionado en la presente divulgación, la solución de sulfato de manganeso de calidad alimentaria y la solución de ferrocianuro de sodio se someten a la reacción de precipitación, y luego se añade la solución de sulfato de manganeso de calidad industrial para continuar una reacción de precipitación. El tamaño de partícula de blanco de Prusia se regula controlando un tiempo de adición de las dos soluciones de sulfato de manganeso, de modo que el producto de blanco de Prusia tenga una excelente capacidad de descarga en función de la corriente y una mayor densidad de compactación.

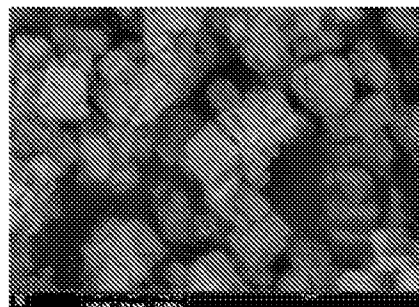


FIG. 1

ES 3 015 412 A2

DESCRIPCIÓN**MÉTODO PARA REGULAR EL TAMAÑO DE PARTÍCULA DE BLANCO DE PRUSIA****CAMPO TÉCNICO**

- 5 La presente divulgación se refiere al campo técnico de los materiales catódicos de baterías de iones de sodio, en particular, a un método para regular un tamaño de partícula de blanco de Prusia.

ANTECEDENTES

- 10 Como el precio de las sales de litio ha sido elevado, los materiales catódicos de iones de sodio han sido objeto de creciente interés. El blanco de Prusia es un material catódico de iones de sodio con un precio relativamente bajo y tiene una capacidad de descarga específica que alcanza de 150 mAh/g a 160 mAh/g, que es casi la misma que la de los materiales catódicos ternarios de la serie 523. No obstante, la densidad de compactación del blanco de Prusia está lejos de la del material ternario, lo que limita la aplicación y desarrollo del blanco de Prusia.

- El documento CN111252784 divulga un método de preparación de un material catódico de blanco de Prusia a base de manganeso, que comprende las siguientes etapas de: 1) disolver una sal de manganeso que contiene iones de manganeso divalentes en agua desionizada para formar una solución A; 2) disolver ferrocianuro de sodio en agua desionizada para formar una solución B; 3) dejar caer la solución A en la solución B para una reacción de coprecipitación a fin de obtener una solución en suspensión; y 4) mover la solución en suspensión obtenida en la etapa 3) a una caldera de reacción, añadir una sal de sodio soluble, realizar una reacción hidrotérmica durante un tiempo determinado y realizar una filtración por succión, secado y precipitación para obtener el material catódico de blanco de Prusia a base de manganeso. El método de preparación puede controlar la forma y la distribución del tamaño del producto, y el blanco de Prusia a base de manganeso preparado tiene una buena cristalinidad, que puede mejorar significativamente el rendimiento electroquímico de una batería de iones de sodio, especialmente la capacidad de carga y descarga, cuando se usa en un electrodo de la batería de iones de sodio.

- El documento CN109065847A divulga un material compuesto de blanco de Prusia y un método de preparación y uso del mismo, en donde el material compuesto de blanco de Prusia comprende blanco de Prusia y grafeno, una superficie de nanopartículas de blanco de Prusia está completamente recubierta con grafeno, y las partículas de blanco de Prusia recubiertas

con grafeno están mutuamente unidas para ensamblar partículas de material compuesto. El tamaño de partícula del material compuesto es de 1 a 12 μm , donde el tamaño de partícula de blanco de Prusia es de 10 nm a 50 nm. El proceso de preparación comprende las etapas de: preparar el blanco de Prusia mediante un proceso especial, mezclar el blanco de Prusia con el grafeno y llevar a cabo un proceso de molienda de bolas en seco para obtener el material compuesto de blanco de Prusia. El material compuesto de blanco de Prusia preparado mediante el proceso anterior puede usarse como un material catódico en una batería de iones de metal alcalino o similares a los materiales alcalinos, lo que puede mejorar significativamente la capacidad de descarga en función de la corriente de la batería al tiempo que garantiza una alta capacidad y un excelente rendimiento de ciclo.

El documento CN114388757A divulga un material de blanco de Prusia que puede usarse en un cátodo de batería de iones de sodio y un método de preparación del mismo, que comprende hacer reaccionar una solución acuosa de sal de sodio inorgánica, una solución de $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ y una solución acuosa de sal metálica inorgánica en una atmósfera anaeróbica o libre de oxígeno de 0,2 MPa a 10 MPa de 50 °C a 100 °C. En comparación con el proceso tradicional, el tiempo de reacción de la solución técnica se reduce considerablemente; el material de blanco de Prusia tiene una alta cristalinidad, agua menos coordinada y un contenido de sodio cercano a un valor teórico, y la propiedad eléctrica de la batería preparada mejora notablemente y, particularmente, el ciclo de vida se prolonga; el material de blanco de Prusia tiene una alta densidad de compactación, una buena procesabilidad y una densidad de energía en volumen y densidad de energía en masa significativamente mejoradas.

No obstante, en los métodos de preparación anteriores, el tamaño de partícula de blanco de Prusia no está regulado y la eficiencia de producción es baja. Por lo tanto, es de gran importancia práctica desarrollar un método para regular un tamaño de partícula de blanco de Prusia que tenga una alta eficiencia de producción y sea conveniente de operar.

SUMARIO

En vista de los problemas existentes en la técnica anterior, la presente divulgación proporciona un método para regular un tamaño de partícula de blanco de Prusia, que comprende someter una solución de sulfato de manganeso de calidad alimentaria y una solución de ferrocianuro de sodio a una reacción de precipitación, y luego añadir una solución de sulfato de manganeso de calidad industrial para continuar una reacción de precipitación. El tamaño de partícula de blanco de Prusia se regula controlando un tiempo de adición de las dos soluciones de sulfato de manganeso, de modo que el producto de blanco de Prusia tenga

una excelente capacidad de descarga en función de la corriente y una mayor densidad de compactación.

Con el fin de lograr este objetivo, la presente divulgación usa las siguientes soluciones técnicas.

La presente divulgación proporciona un método para regular un tamaño de partícula de blanco de Prusia, que comprende las siguientes etapas de:

(1) añadir una solución de sulfato de manganeso de calidad alimentaria y una solución de agente complejante a una solución de ferrocianuro de sodio para una reacción de precipitación a fin de generar un núcleo de cristal de blanco de Prusia;

(2) reemplazar la solución de sulfato de manganeso de calidad alimentaria con una solución de sulfato de manganeso de calidad industrial y mantener las demás condiciones sin cambios, de modo que el inóculo cristalino de blanco de Prusia crezca de manera continua para obtener una suspensión acuosa; y

(3) someter sucesivamente la suspensión acuosa a una reacción de envejecimiento, separación sólido-líquido, lavado y secado para obtener un producto de blanco de Prusia con un tamaño de partícula específico.

El inventor ha descubierto que cuando el sulfato de manganeso de calidad industrial y el sulfato de manganeso de calidad alimentaria reaccionan con el ferrocianuro de sodio para preparar un blanco de Prusia, la diferencia de tamaño de partícula de los productos de blanco de Prusia obtenidos es enorme. En las mismas condiciones del proceso, el blanco de Prusia preparado a partir de sulfato de manganeso de calidad industrial tiene un tamaño de partícula de 2 μm a 3 μm ; mientras que el blanco de Prusia preparado a partir de sulfato de manganeso de calidad alimentaria tiene un tamaño de partícula de aproximadamente 0,5 μm . Con el fin de mejorar la capacidad de descarga en función de la corriente de una batería preparada con blanco de Prusia, el tamaño de partícula del producto de blanco de Prusia debe reducirse adecuadamente y, cuando se reduce el tamaño de partícula, la densidad de compactación del producto de blanco de Prusia se reduce claramente. Por lo tanto, es necesario preparar el blanco de Prusia con un tamaño de partícula de 0,8 μm a 2 μm .

El método para regular el tamaño de partícula de blanco de Prusia según la presente divulgación es un método de precipitación, que comprende hacer reaccionar una pequeña cantidad de solución de sulfato de manganeso de calidad alimentaria con la solución de ferrocianuro de sodio para preparar un núcleo de cristal de blanco de Prusia, y luego añadir

una solución de sulfato de manganeso de calidad industrial para la reacción sin cambiar otros parámetros de reacción, para cultivar un blanco de Prusia de 0,8 μm a 2 μm .

5 En la presente divulgación, hacer reaccionar en primer lugar la solución de sulfato de manganeso de calidad alimentaria con la solución de ferrocianuro de sodio se debe a que el sulfato de manganeso de calidad industrial (la norma GB/T 15899-2021 "Reactivo químico - Monohidrato de sulfato de manganeso) tiene ciertos requisitos en cuanto al contenido de
10 varios elementos metálicos impuros. El sulfato de manganeso de calidad alimentaria (la norma GB/T 29208-2012 "Sulfato de manganeso como aditivo alimentario") requiere controlar estrictamente el contenido de As, Pb y Se, que son tóxicos y dañinos para el cuerpo humano. En apariencia, el sulfato de manganeso de calidad industrial tiene grumos evidentes y las partículas de sulfato de manganeso de calidad alimentaria son más finas, casi sin grumos. Cuando se prepara en soluciones con la misma concentración, el valor de pH de la solución de sulfato de manganeso de calidad industrial es de 3,6 y el pH de la solución de sulfato de
15 manganeso de calidad alimentaria es de 1,9. Cuando se preparó el blanco de Prusia con un valor de pH más bajo, era más fácil nuclear mucho, reduciendo así el tamaño de partícula del blanco de Prusia. El método de regulación de la presente divulgación tiene un funcionamiento sencillo y una alta eficiencia de producción, y el producto de blanco de Prusia obtenido con un tamaño de partícula específico tiene una excelente capacidad de descarga en función de
20 la corriente y una mayor densidad de compactación.

Preferentemente, la solución de agente complejante en la etapa (1) comprende uno cualquiera o una combinación de al menos dos de una solución de ácido cítrico, una solución de ácido maleico, una solución de ácido de baya de licio, una solución de ácido
25 etilendiaminotetraacético, una solución de citrato de sodio o amoníaco acuoso, donde una combinación típica pero no limitante comprende una combinación de la solución de ácido cítrico y la solución de ácido maleico, una combinación de la solución de ácido de baya de licio y la solución de ácido etilendiaminotetraacético, una combinación de la solución de citrato de sodio y amoníaco acuoso y la solución de ácido cítrico, o una combinación de la solución de ácido maleico, la solución de ácido de baya de licio y la solución de ácido etilendiaminotetraacético.

Preferentemente, una concentración de la solución de ferrocianuro de sodio en la etapa (1) es de 0,3 mol/l a 0,6 mol/l, por ejemplo, 0,3 mol/l, 0,35 mol/l, 0,4 mol/l, 0,5 mol/l, 0,55 mol/l o 0,6
35 mol/l.

Preferentemente, una concentración de la solución de sulfato de manganeso de calidad alimentaria es de 0,4 mol/l a 2 mol/l, por ejemplo, 0,4 mol/l, 0,5 mol/l, 0,8 mol/l, 1 mol/l, 1,5 mol/l o 2 mol/l.

- 5 Preferentemente, una concentración de la solución de agente complejante es de 0,4 mol/l a 15 mol/l, por ejemplo, 0,4 mol/l, 1 mol/l, 3 mol/l, 5 mol/l, 10 mol/l o 15 mol/l.

- 10 Preferentemente, una relación molar de la solución de sulfato de manganeso de calidad alimentaria respecto a la solución de agente complejante en la etapa (1) es (0,1 a 20): 1, por ejemplo, 0,1:1, 1:1, 3:1, 5:1, 10:1, 15:1 o 20:1.

Preferentemente, la reacción de precipitación se lleva a cabo a una temperatura de 50 °C a 98 °C, por ejemplo, 50 °C, 55 °C, 60 °C, 80 °C, 90 °C o 98 °C.

- 15 Preferentemente, se introduce nitrógeno durante la reacción de precipitación.

Preferentemente, la agitación se lleva a cabo durante la reacción de precipitación.

- 20 Preferentemente, la agitación se realiza a una velocidad de 200 rpm a 500 rpm, por ejemplo, 200 rpm, 250 rpm, 300 rpm, 400 rpm, 450 rpm o 500 rpm.

- 25 Preferentemente, un tiempo de adición de la solución de sulfato de manganeso de calidad alimentaria durante la reacción de precipitación es de 0,12 horas a 2 horas, por ejemplo, 0,12 horas, 0,3 horas, 0,5 horas, 1 horas, 1,5 horas o 2 horas.

- 30 De acuerdo con la presente divulgación, el tiempo de adición de la solución de sulfato de manganeso de calidad alimentaria durante la reacción de precipitación es preferentemente de 0,12 horas a 2 horas, y el tamaño de partícula del producto de blanco de Prusia finalmente obtenido se regula regulando el tiempo de adición de la solución de sulfato de manganeso de calidad alimentaria, de modo que se garantiza que el producto de blanco de Prusia tenga un tamaño de partícula dentro del intervalo de 0,8 µm a 2 µm, y tenga una excelente capacidad de descarga en función de la corriente y una alta densidad de compactación.

- 35 Preferentemente, un tamaño de partícula del núcleo de cristal de blanco de Prusia en la etapa (1) es de 0,3 µm a 0,6 µm, por ejemplo, 0,3 µm, 0,35 µm, 0,4 µm, 0,5 µm, 0,55 µm o 0,6 µm.

Preferentemente, una concentración de la solución de sulfato de manganeso de calidad industrial en la etapa (2) es de 0,4 mol/l a 2 mol/l, por ejemplo, 0,4 mol/l, 0,5 mol/l, 0,8 mol/l, 1 mol/l, 1,5 mol/l o 2 mol/l.

- 5 Preferentemente, el tiempo total de adición de la solución de sulfato de manganeso de calidad alimentaria en la etapa (1) y la solución de sulfato de manganeso de calidad industrial en la etapa (2) es de 8 horas.

- 10 La solución de sulfato de manganeso de calidad alimentaria, la solución de sulfato de manganeso de calidad industrial y la solución de agente complejante se introducen en la caldera de reacción llena con la solución de ferrocianuro de sodio mediante una bomba dosificadora.

- 15 Preferentemente, una relación molar de la solución de ferrocianuro de sodio respecto a la solución de sulfato de manganeso de calidad alimentaria en la etapa (1) y la solución de sulfato de manganeso de calidad industrial en la etapa (2) es (1 a 1,2): 1, por ejemplo, 1:1, 1,05:1, 1,08:1, 1,1:1, 1,15:1 o 1,2:1.

- 20 Preferentemente, la reacción de envejecimiento en la etapa (3) se lleva a cabo a una temperatura de 30 °C a 98 °C, por ejemplo, 40 °C, 50 °C, 60 °C, 70 °C, 80 °C, 90 °C o 98 °C.

Preferentemente, la reacción de envejecimiento dura de 3 horas a 24 horas, por ejemplo, 3 horas, 5 horas, 10 horas, 15 horas, 20 horas o 24 horas.

- 25 Preferentemente, el lavado comprende un lavado con agua pura.

Preferentemente, el secado se lleva a cabo a una temperatura de 150 °C a 180 °C, por ejemplo, 150 °C, 155 °C, 160 °C, 170 °C, 175 °C o 180 °C.

- 30 Preferentemente, el tamaño de partícula del producto de blanco de Prusia en la etapa (3) es de 0,8 µm a 2 µm, por ejemplo, 0,8 µm, 0,85 µm, 1 µm, 1,5 µm, 1,8 µm o 2 µm.

Como solución técnica preferida de la presente divulgación, el método para regular el tamaño de partícula de blanco de Prusia comprende las siguientes etapas de:

- 35 (1) añadir una solución de sulfato de manganeso de calidad alimentaria con una concentración de 0,4 mol/l a 2 mol/l y una solución de agente complejante con una

concentración de 0,4 mol/l a 15 mol/l a una solución de ferrocianuro de sodio con una concentración de 0,3 mol/l a 0,6 mol/l, introducir nitrógeno y llevar a cabo una reacción de precipitación a una temperatura de 50 °C a 98 °C a una velocidad de agitación de 200 rpm a 500 rpm para generar un núcleo de cristal de blanco de Prusia con un tamaño de partícula de 0,3 µm a 0,6 µm;

donde la solución de agente complejante comprende uno cualquiera o una combinación de al menos dos de una solución de ácido cítrico, una solución de ácido maleico, una solución de ácido de baya de licio, una solución de ácido etilendiaminotetraacético, una solución de citrato de sodio o amoniaco acuoso; una relación molar de la solución de sulfato de manganeso de calidad alimentaria respecto a la solución de agente complejante es (0,1 a 20): 1; y un tiempo de adición de la solución de sulfato de manganeso de calidad alimentaria durante la reacción de precipitación es de 0,12 horas a 2 horas;

(2) reemplazar la solución de sulfato de manganeso de calidad alimentaria con la solución de sulfato de manganeso de calidad industrial con una concentración de 0,4 mol/l a 2 mol/l, y mantener las demás condiciones sin cambios, de modo que el inóculo cristalino de blanco de Prusia crezca de manera continua para obtener una suspensión acuosa; y

donde un tiempo total de adición de la solución de sulfato de manganeso de calidad alimentaria en la etapa (1) y la solución de sulfato de manganeso de calidad industrial en la etapa (2) es de 8 horas; y

una relación molar de ferrocianuro de sodio respecto a la solución de sulfato de manganeso de calidad alimentaria en la etapa (1) y la solución de sulfato de manganeso de calidad industrial en la etapa (2) es (1 a 1,2): 1; y

(3) someter sucesivamente la suspensión acuosa a una reacción de envejecimiento a una temperatura de 30 °C a 98 °C durante 3 horas a 24 horas, separación sólido-líquido, lavado con agua pura y secado a una temperatura de 150 °C a 180 °C para obtener un producto de blanco de Prusia con un tamaño de partícula de 0,8 µm a 2 µm.

En comparación con la técnica anterior, la presente solicitud tiene al menos los siguientes efectos ventajosos:

(1) el método para regular el tamaño de partícula de blanco de Prusia proporcionado por la presente divulgación puede regular el tamaño de partícula de blanco de Prusia simplemente cambiando el tipo de solución de sulfato de manganeso sin cambiar otras condiciones de reacción, lo cual es conveniente de operar, simple y controlable; y

(2) el tamaño de partícula de producto blanco de Prusia obtenido mediante el método para regular el tamaño de partícula de blanco de Prusia proporcionado por la presente divulgación es de 0,8 µm a 2 µm, que integra la capacidad de descarga en función de la

corriente y la densidad de compactación del blanco de Prusia, tiene una capacidad de descarga en función de la corriente mejor que la del blanco de Prusia de 2 μm a 3 μm , y tiene una densidad de compactación mayor que la del blanco de Prusia de 0,5 μm .

5 BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

La FIG. 1 es un gráfico de SEM de un producto de blanco de Prusia obtenido en el Ejemplo 1.

10 La FIG. 2 es un gráfico de SEM de un producto de blanco de Prusia obtenido en el Ejemplo comparativo 1.

La FIG. 3 es un gráfico de SEM de un producto de blanco de Prusia obtenido en el Ejemplo comparativo 2.

15

DESCRIPCIÓN DETALLADA

Las soluciones técnicas de la presente divulgación se describirán con más detalle con referencia a los dibujos adjuntos y los ejemplos específicos a continuación.

20

La presente divulgación se describirá además en detalle a continuación. No obstante, los siguientes ejemplos son solamente ejemplos simples de la presente divulgación y no representan ni limitan el alcance de protección de los derechos de la presente divulgación. El alcance de protección de la presente divulgación está sujeto a las reivindicaciones.

25

Ejemplo 1

El presente ejemplo proporcionó un método para regular un tamaño de partícula de blanco de Prusia, que comprende las siguientes etapas de:

30

(1) añadir una solución de ferrocianuro de sodio con una concentración de 0,5 mol/l a una caldera de reacción, iniciar la agitación, controlar la velocidad de agitación a 300 rpm, elevar la temperatura a 60 °C, introducir nitrógeno y bombear una solución de sulfato de manganeso de calidad alimentaria con una concentración de 1 mol/l y una solución de citrato de sodio con una concentración de 2 mol/l en la caldera de reacción mediante una bomba dosificadora para una reacción de precipitación, a fin de generar un núcleo de cristal de blanco de Prusia con un tamaño de partícula de 0,5 μm ;

35

donde una relación molar de la solución de sulfato de manganeso de calidad alimentaria respecto a la solución de citrato de sodio es de 2:1; y un tiempo de adición de la solución de sulfato de manganeso de calidad alimentaria durante la reacción de precipitación es de 1 hora;

5 (2) reemplazar la solución de sulfato de manganeso de calidad alimentaria con una solución de sulfato de manganeso de calidad industrial con una concentración de 1 mol/l y mantener las demás condiciones sin cambios, de modo que el inóculo cristalino de blanco de Prusia crezca de manera continua para obtener una suspensión acuosa; y

10 donde un tiempo total de adición de la solución de sulfato de manganeso de calidad alimentaria en la etapa (1) y la solución de sulfato de manganeso de calidad industrial en la etapa (2) es de 8 horas; y

una relación molar del ferrocianuro de sodio respecto a la solución de sulfato de manganeso de calidad alimentaria en la etapa (1) y la solución de sulfato de manganeso de calidad industrial en la etapa (2) es 1,15:1; y

15 (3) someter la suspensión acuosa a una reacción de envejecimiento a una temperatura de 50 °C durante 10 horas, separar la suspensión acuosa en una centrífuga para obtener una torta de filtración, lavar la torta de filtración con agua pura para eliminar las impurezas en la torta de filtración y luego secar la torta de filtración a 160 °C para obtener un producto de blanco de Prusia.

20 En la FIG. 1 se muestra un gráfico de SEM del producto de blanco de Prusia obtenido en este ejemplo, y puede observarse en la FIG. 1 que el producto de blanco de Prusia es un bloque cúbico.

25 Ejemplo 2

El presente ejemplo proporcionó un método para regular un tamaño de partícula de blanco de Prusia, que comprende las siguientes etapas de:

30 (1) añadir una solución de ferrocianuro de sodio con una concentración de 0,5 mol/l a una caldera de reacción, iniciar la agitación, controlar la velocidad de agitación a 400 rpm, elevar la temperatura a 65 °C, introducir nitrógeno y bombear una solución de sulfato de manganeso de calidad alimentaria con una concentración de 1,5 mol/l y una solución de citrato de sodio con una concentración de 3 mol/l en la caldera de reacción mediante una bomba dosificadora para una reacción de precipitación, a fin de generar un núcleo de cristal de blanco de Prusia con un tamaño de partícula de 0,5 µm;

donde una relación molar de la solución de sulfato de manganeso de calidad

alimentaria respecto a la solución de citrato de sodio es de 2:1; y un tiempo de adición de la solución de sulfato de manganeso de calidad alimentaria durante la reacción de precipitación es de 1,2 horas;

5 (2) reemplazar la solución de sulfato de manganeso de calidad alimentaria con una solución de sulfato de manganeso de calidad industrial con una concentración de 1,5 mol/l y mantener las demás condiciones sin cambios, de modo que el inóculo cristalino de blanco de Prusia crezca de manera continua para obtener una suspensión acuosa; y

10 donde un tiempo total de adición de la solución de sulfato de manganeso de calidad alimentaria en la etapa (1) y la solución de sulfato de manganeso de calidad industrial en la etapa (2) es de 8 horas; y

una relación molar del ferrocianuro de sodio respecto a la solución de sulfato de manganeso de calidad alimentaria en la etapa (1) y la solución de sulfato de manganeso de calidad industrial en la etapa (2) es 1,15:1; y

15 (3) someter la suspensión acuosa a una reacción de envejecimiento a una temperatura de 50 °C durante 10 horas, separar la suspensión acuosa en una centrífuga para obtener una torta de filtración, lavar la torta de filtración con agua pura para eliminar las impurezas en la torta de filtración y luego secar la torta de filtración a 170 °C para obtener un producto de blanco de Prusia.

20 Ejemplo 3

El presente ejemplo proporcionó un método para regular un tamaño de partícula de blanco de Prusia, que comprende las siguientes etapas de:

25 (1) añadir una solución de ferrocianuro de sodio con una concentración de 0,4 mol/l en una caldera de reacción, iniciar la agitación, controlar la velocidad de agitación a 500 rpm, elevar la temperatura a 60 °C, introducir nitrógeno y bombear una solución de sulfato de manganeso de calidad alimentaria con una concentración de 1,5 mol/l y una solución de citrato de sodio con una concentración de 4 mol/l en la caldera de reacción mediante una bomba dosificadora para una reacción de precipitación, a fin de generar un núcleo de cristal de blanco de Prusia con un tamaño de partícula de 0,6 µm;

30 donde una relación molar de la solución de sulfato de manganeso de calidad alimentaria respecto a la solución de citrato de sodio es de 2,5:1; y un tiempo de adición de la solución de sulfato de manganeso de calidad alimentaria durante la reacción de precipitación es de 0,5 hora;

35 (2) reemplazar la solución de sulfato de manganeso de calidad alimentaria con una solución de sulfato de manganeso de calidad industrial con una concentración de 1,5 mol/l y

mantener las demás condiciones sin cambios, de modo que el inóculo cristalino de blanco de Prusia crezca de manera continua para obtener una suspensión acuosa; y

donde un tiempo total de adición de la solución de sulfato de manganeso de calidad alimentaria en la etapa (1) y la solución de sulfato de manganeso de calidad industrial en la etapa (2) es de 8 horas; y

una relación molar del ferrocianuro de sodio respecto a la solución de sulfato de manganeso de calidad alimentaria en la etapa (1) y la solución de sulfato de manganeso de calidad industrial en la etapa (2) es 1,1:1; y

(3) someter la suspensión acuosa a una reacción de envejecimiento a una temperatura de 80 °C durante 12 horas, separar la suspensión acuosa en una centrífuga para obtener una torta de filtración, lavar la torta de filtración con agua pura para eliminar las impurezas en la torta de filtración y luego secar la torta de filtración a 170 °C para obtener un producto de blanco de Prusia.

Ejemplo 4

El presente ejemplo proporcionó un método para regular un tamaño de partícula de blanco de Prusia, que comprende las siguientes etapas de:

(1) añadir una solución de ferrocianuro de sodio con una concentración de 0,4 mol/l en una caldera de reacción, iniciar la agitación, controlar la velocidad de agitación a 380 rpm, elevar la temperatura a 65 °C, introducir nitrógeno y bombear una solución de sulfato de manganeso de calidad alimentaria con una concentración de 0,8 mol/l y una solución de citrato de sodio con una concentración de 2 mol/l en la caldera de reacción mediante una bomba dosificadora para una reacción de precipitación, a fin de generar un núcleo de cristal de blanco de Prusia con un tamaño de partícula de 0,5 µm;

donde una relación molar de la solución de sulfato de manganeso de calidad alimentaria respecto a la solución de citrato de sodio es de 2,2:1; y un tiempo de adición de la solución de sulfato de manganeso de calidad alimentaria durante la reacción de precipitación es de 0,15 hora;

(2) reemplazar la solución de sulfato de manganeso de calidad alimentaria con una solución de sulfato de manganeso de calidad industrial con una concentración de 0,8 mol/l y mantener las demás condiciones sin cambios, de modo que el inóculo cristalino de blanco de Prusia crezca de manera continua para obtener una suspensión acuosa; y

donde un tiempo total de adición de la solución de sulfato de manganeso de calidad alimentaria en la etapa (1) y la solución de sulfato de manganeso de calidad industrial en la etapa (2) es de 8 horas; y

una relación molar del ferrocianuro de sodio respecto a la solución de sulfato de manganeso de calidad alimentaria en la etapa (1) y la solución de sulfato de manganeso de calidad industrial en la etapa (2) es 1,2:1; y

5 (3) someter la suspensión acuosa a una reacción de envejecimiento a una temperatura de 90 °C durante 12 horas, separar la suspensión acuosa en una centrífuga para obtener una torta de filtración, lavar la torta de filtración con agua pura para eliminar las impurezas en la torta de filtración y luego secar la torta de filtración a 170 °C para obtener un producto de blanco de Prusia.

10 Ejemplo 5

Este ejemplo proporcionó un método para regular un tamaño de partícula de blanco de Prusia, donde el método fue el mismo que el del Ejemplo 1 excepto que el tiempo de adición de la solución de sulfato de manganeso de calidad alimentaria durante la reacción de precipitación
15 en la etapa (1) fue de 0,1 horas.

Ejemplo 6

Este ejemplo proporcionó un método para regular un tamaño de partícula de blanco de Prusia, donde el método fue el mismo que el del Ejemplo 1 excepto que el tiempo de adición de la solución de sulfato de manganeso de calidad alimentaria durante la reacción de precipitación
20 en la etapa (1) fue de 2,5 horas.

Ejemplo comparativo 1

25 Este ejemplo comparativo proporcionó un método para regular un tamaño de partícula de blanco de Prusia, donde el método fue el mismo que el del Ejemplo 1 excepto que en la etapa (2), la solución de sulfato de manganeso de calidad alimentaria no se reemplazó con la solución de sulfato de manganeso de calidad industrial, es decir, la solución de sulfato de manganeso de calidad alimentaria se usó durante 8 horas.
30

Ejemplo comparativo 2

35 Este ejemplo comparativo proporcionó un método para regular un tamaño de partícula de blanco de Prusia, donde el método fue el mismo que el del Ejemplo 1 excepto que en la etapa (1), la solución de sulfato de manganeso de calidad alimentaria se reemplazó con la solución

de sulfato de manganeso de calidad industrial, es decir, la solución de sulfato de manganeso de calidad industrial se usó durante 8 horas.

Las imágenes de SEM de los productos de blanco de Prusia obtenidos en los Ejemplos comparativos 1 a 2 se muestran en las FIG. 2 y FIG. 3, respectivamente. Como se puede observar en las figuras, las formas de los productos de blanco de Prusia obtenidos en los Ejemplos comparativos 1 y 2 son las mismas que las del Ejemplo 1, todas las cuales son bloques cúbicos, y la forma del producto de blanco de Prusia en el Ejemplo comparativo 2 parece más completa.

Los tamaños de partícula de los productos de blanco de Prusia obtenidos en los ejemplos y ejemplos comparativos anteriores se analizaron mediante un medidor de partículas de proceso en seco.

Las densidades de compactación de los productos de blanco de Prusia se midieron con un densímetro de compactación.

Los productos de blanco de Prusia se convirtieron en semibaterías de botón, las cuales fueron cargadas y descargadas bajo un voltaje de 2 V a 4 V a 0,1 C y 5 C, respectivamente. Los resultados se mostraron en la Tabla 1.

Tabla 1

Producto de blanco de Prusia	D50 (μm)	Densidad de compactación (g/cm^3)	Capacidad de descarga específica a 0,1 C (mAh/g)	Capacidad de descarga específica a 5 C (mAh/g)
Ejemplo 1	1,0	1,82	153	94
Ejemplo 2	0,8	1,80	153	101
Ejemplo 3	1,3	1,85	154	89
Ejemplo 4	1,9	1,88	152	82
Ejemplo 5	2,1	1,89	152	78
Ejemplo 6	0,7	1,78	153	104
Ejemplo comparativo 1	0,5	1,75	154	107
Ejemplo comparativo 2	2,3	1,91	153	69

De la Tabla 1 se desprende que:

(1) Puede observarse exhaustivamente en los Ejemplos 1 a 4 que el método para regular el tamaño de partícula de blanco de Prusia proporcionado por la presente divulgación obtiene el blanco de Prusia con un tamaño de partícula de 0,8 μm a 2 μm cambiando entre el sulfato de manganeso de calidad alimentaria y el sulfato de manganeso de calidad industrial, y el blanco de Prusia con diferentes tamaños de partícula en los Ejemplos 1 a 4 tiene casi la misma capacidad de descarga específica a 0,1 C, pero, a medida que aumenta el tamaño de las partículas, la capacidad de descarga específica a 5 C disminuye y la densidad de compactación aumenta. Por lo tanto, el producto de blanco de Prusia obtenido mediante el método divulgado en la presente divulgación puede tener en cuenta tanto la densidad de compactación como la capacidad de descarga en función de la corriente hasta cierto punto.

(2) Combinando el Ejemplo 1 con los Ejemplos 5 a 6, se puede observar que debido a que el tiempo de adición del sulfato de manganeso de calidad alimentaria en el Ejemplo 5 es más corto, el tamaño de partícula de blanco de Prusia es superior, es decir, de 2,1 μm , y su densidad de compactación es superior a la del Ejemplo 1, pero su capacidad de descarga en función de la corriente es peor que la del Ejemplo 1. Debido al mayor tiempo de adición del sulfato de manganeso de calidad alimentaria en el Ejemplo 6, el tamaño de partícula de blanco de Prusia obtenido es menor, es decir, de 0,7 μm , su capacidad de descarga en función de la corriente es mejor que la del Ejemplo 1, pero su densidad de compactación es menor que la del Ejemplo 1. Por lo tanto, en la presente divulgación, limitando el tiempo de adición de la solución de sulfato de manganeso de calidad alimentaria en un intervalo específico durante la reacción de precipitación, se pueden obtener productos de blanco de Prusia con un tamaño de partícula de 0,8 μm a 2 μm , que tienen una excelente capacidad de descarga en función de la corriente y una alta densidad de compactación.

(3) Puede observarse exhaustivamente en el Ejemplo 1 y en los Ejemplos comparativos 1 a 2 que, en el Ejemplo comparativo 1, dado que sólo se usa sulfato de manganeso de calidad alimentaria para la reacción de precipitación, el tamaño de partícula de blanco de Prusia obtenido es de sólo 0,5 μm , la capacidad de descarga específica a 0,1 C es de 154 mAh/g, y la capacidad de descarga específica a 5 C es de 107 mAh/g, la capacidad de descarga en función de la corriente es buena, pero la densidad compacta se reduce significativamente, que es de sólo de 1,75 g/cm³. En el ejemplo comparativo 2, dado que sólo se usa sulfato de manganeso de calidad industrial para la reacción de precipitación, el tamaño de partícula de blanco de Prusia obtenido es de 2,3 μm , la densidad de compactación es alta, es decir, de 1,91 g/cm³, pero la capacidad de descarga específica a 5 C se reduce considerablemente a

69 mAh/g, y la capacidad de descarga en función de la corriente es deficiente. Por lo tanto, en la presente divulgación, la solución de sulfato de manganeso de calidad alimentaria y la solución de sulfato de manganeso de calidad industrial se usan sucesivamente para llevar a cabo la reacción de precipitación con la solución de ferrocianuro de sodio, lo que puede
5 obtener el blanco de Prusia con un tamaño de partícula específico y hace que el blanco de Prusia integre una excelente capacidad de descarga en función de la corriente y una alta densidad de compactación.

El solicitante declara que las descripciones anteriores son meramente ejemplos específicos
10 de la presente divulgación, pero el alcance de protección de la presente divulgación no se limita a los mismos. Cualquier experto en la materia puede realizar fácilmente cambios o sustituciones dentro del alcance técnico de la presente divulgación, y todos los cambios o sustituciones deben estar abarcados por el alcance de protección de la presente divulgación.

REIVINDICACIONES

1. Un método para regular un tamaño de partícula de blanco de Prusia, que comprende las siguientes etapas de:

5 (1) añadir una solución de sulfato de manganeso de calidad alimentaria y una solución de agente complejante a una solución de ferrocianuro de sodio para una reacción de precipitación a fin de generar un núcleo de cristal de blanco de Prusia;

(2) reemplazar la solución de sulfato de manganeso de calidad alimentaria con una solución de sulfato de manganeso de calidad industrial y mantener las demás condiciones sin cambios, de modo que el inóculo cristalino de blanco de Prusia crezca de manera continua para obtener una suspensión acuosa; y

(3) someter sucesivamente la suspensión acuosa a una reacción de envejecimiento, separación sólido-líquido, lavado y secado para obtener un producto de blanco de Prusia con un tamaño de partícula específico.

15

2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, donde en la etapa (1), la solución de agente complejante comprende uno cualquiera o una combinación de al menos dos de una solución de ácido cítrico, una solución de ácido maleico, una solución de ácido de baya de licio, una solución de ácido etilendiaminotetraacético, una solución de citrato de sodio o amoníaco acuoso.

20

3. El método de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, donde una concentración de la solución de ferrocianuro de sodio en la etapa (1) es de 0,3 mol/l a 0,6 mol/l;

preferentemente, una concentración de la solución de sulfato de manganeso de calidad alimentaria es de 0,4 mol/l a 2 mol/l; y

25

preferentemente, una concentración de la solución de agente complejante es de 0,4 mol/l a 15 mol/l.

4. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde una relación molar de la solución de sulfato de manganeso de calidad alimentaria respecto a la solución de agente complejante en la etapa (1) es (0,1 a 20): 1;

30

preferentemente, la reacción de precipitación se lleva a cabo a una temperatura de 50 °C a 98 °C;

preferentemente, se introduce nitrógeno durante la reacción de precipitación;

35

preferentemente, la agitación se lleva a cabo durante la reacción de precipitación;

preferentemente, la agitación se lleva a cabo a una velocidad de 200 rpm a 500 rpm;

y

preferentemente, un tiempo de adición de la solución de sulfato de manganeso de calidad alimentaria durante la reacción de precipitación es de 0,12 horas a 2 horas.

5 5. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde un tamaño de partícula del núcleo de cristal de blanco de Prusia en la etapa (1) es de 0,3 μm a 0,6 μm .

6. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde una
10 concentración de la solución de sulfato de manganeso de calidad industrial en la etapa (2) es de 0,4 mol/l a 2 mol/l.

7. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, donde un
15 tiempo total de adición de la solución de sulfato de manganeso de calidad alimentaria en la etapa (1) y la solución de sulfato de manganeso de calidad industrial en la etapa (2) es de 8 horas; y

preferentemente, una relación molar de ferrocianuro de sodio respecto a la solución de sulfato de manganeso de calidad alimentaria en la etapa (1) y la solución de sulfato de manganeso de calidad industrial en la etapa (2) es (1 a 1,2): 1.

20

8. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, donde la reacción de envejecimiento se lleva a cabo a una temperatura de 30 °C a 98 °C;

preferentemente, la reacción de envejecimiento dura de 3 horas a 24 horas;

preferentemente, el lavado comprende un lavado con agua pura; y

25 preferentemente, el secado se lleva a cabo a una temperatura de 150 °C a 180 °C.

9. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, donde el tamaño de partícula del producto de blanco de Prusia en la etapa (3) es de 0,8 μm a 2 μm .

30 10. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, que comprende las siguientes etapas de:

(1) añadir una solución de sulfato de manganeso de calidad alimentaria con una concentración de 0,4 mol/l a 2 mol/l y una solución de agente complejante con una concentración de 0,4 mol/l a 15 mol/l a una solución de ferrocianuro de sodio con una
35 concentración de 0,3 mol/l a 0,6 mol/l, introducir nitrógeno y llevar a cabo una reacción de precipitación a una temperatura de 50 °C a 98 °C a una velocidad de agitación de 200 rpm a

500 rpm para generar un núcleo de cristal de blanco de Prusia con un tamaño de partícula de 0,3 μm a 0,6 μm ;

donde la solución de agente complejante comprende uno cualquiera o una combinación de al menos dos de una solución de ácido cítrico, una solución de ácido maleico, una solución de ácido de baya de licio, una solución de ácido etilendiaminotetraacético, una solución de citrato de sodio o amoníaco acuoso; una relación molar de la solución de sulfato de manganeso de calidad alimentaria respecto a la solución de agente complejante es (0,1 a 20): 1; y un tiempo de adición de la solución de sulfato de manganeso de calidad alimentaria durante la reacción de precipitación es de 0,12 horas a 2 horas;

(2) reemplazar la solución de sulfato de manganeso de calidad alimentaria con la solución de sulfato de manganeso de calidad industrial con una concentración de 0,4 mol/l a 2 mol/l, y mantener las demás condiciones sin cambios, de modo que el inóculo cristalino de blanco de Prusia crezca de manera continua para obtener una suspensión acuosa; y

donde un tiempo total de adición de la solución de sulfato de manganeso de calidad alimentaria en la etapa (1) y la solución de sulfato de manganeso de calidad industrial en la etapa (2) es de 8 horas; y

una relación molar de ferrocianuro de sodio respecto a la solución de sulfato de manganeso de calidad alimentaria en la etapa (1) y la solución de sulfato de manganeso de calidad industrial en la etapa (2) es (1 a 1,2): 1; y

(3) someter sucesivamente la suspensión acuosa a una reacción de envejecimiento a una temperatura de 30 °C a 98 °C durante 3 horas a 24 horas, separación sólido-líquido, lavado con agua pura y secado a una temperatura de 150 °C a 180 °C para obtener un producto de blanco de Prusia con un tamaño de partícula de 0,8 μm a 2 μm .

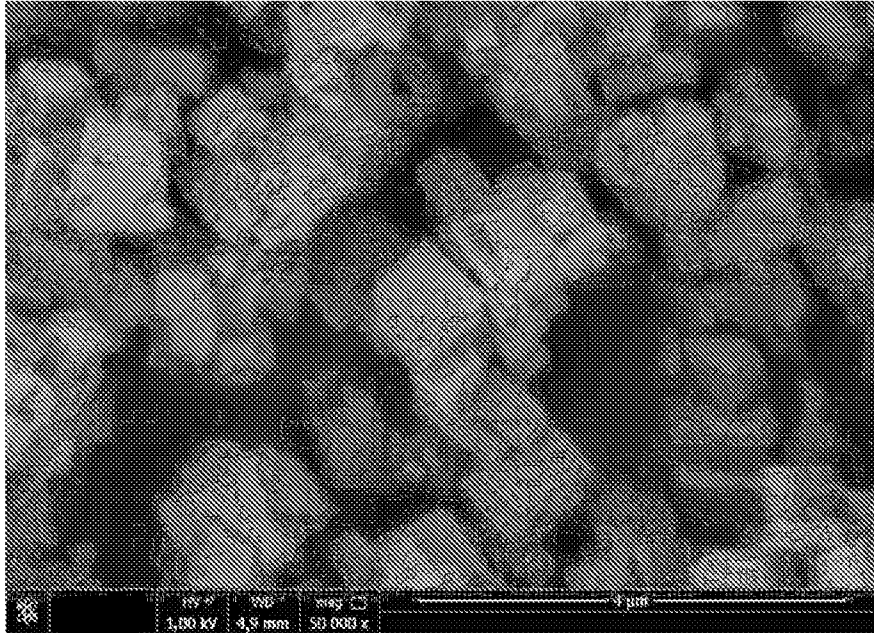


FIG. 1

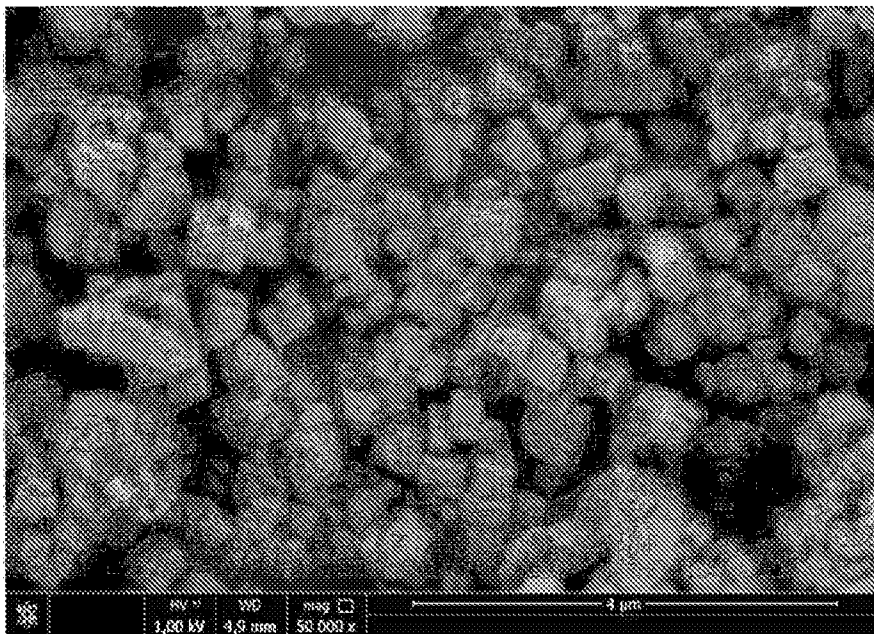


FIG. 2

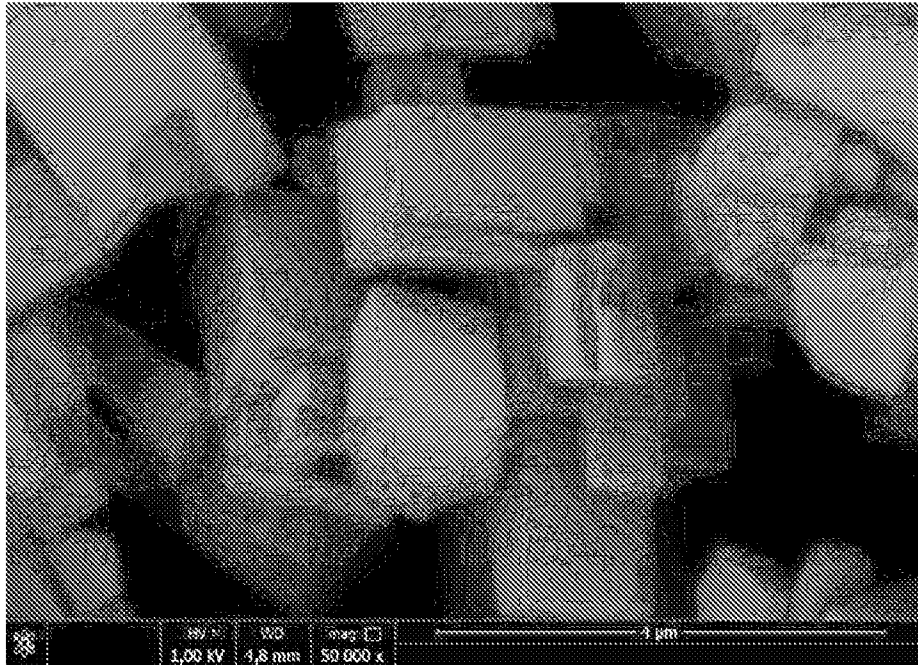


FIG. 3