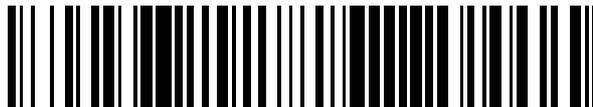


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 411 087**

51 Int. Cl.:

C04B 35/628 (2006.01)

C04B 35/626 (2006.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

H01M 4/133 (2010.01)

H01M 4/583 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.01.2010 E 10700796 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.03.2013 EP 2396287**

54 Título: **Producción de polvos de ánodo gráfiticos revestidos por extracción de carbonilla a partir de material de coque altamente volátil y revestimiento de los mismos in situ**

30 Prioridad:

19.01.2009 US 355888

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

04.07.2013

73 Titular/es:

PHILLIPS 66 COMPANY (100.0%)

P.O. Box 4428

Houston, TX 77210, US

72 Inventor/es:

CAREL, MARK W. y

NANNI, EDWARD J.

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 411 087 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Producción de polvos de ánodo gráfiticos revestidos por extracción de carbonilla a partir de material de coque altamente volátil y revestimiento de los mismos *in situ*

Campo de la invención

- 5 Esta invención se refiere a materiales para su uso en el electrodo negativo de baterías de ión litio y a procesos para fabricar tales materiales.

Antecedentes de la invención

La tecnología de la batería de ión litio recargable es una tecnología atractiva de amplia adopción en sistemas eléctricos portátiles debido a su peso ligero, alta tensión, alta equivalencia electroquímica y buena conductividad. Con perspectivas de una amplia utilización de alimentación por baterías en sistemas de propulsión en automoción, ya sean híbridos o con enchufe, u otra tecnología, se han realizado muchos esfuerzos para mejorar las baterías de ión litio para que satisfagan las necesidades de mercado esperadas y que consigan la mayor cantidad de aprovechamiento sustancial y valoración posible por su amplia implementación. Un desarrollo que es probable adoptar en baterías de ión litio comerciales son los polvos gráfiticos revestidos de carbono para su uso en el ánodo o electrodo negativo de baterías de ión litio. El grafito proporciona una intercalación y desintercalación eficiente de los iones litio mientras que el revestimiento de carbono mejora la conductividad eléctrica y protección para el grafito subyacente del electrolito en una batería. Con tales materiales en el ánodo es posible conseguir un primer ciclo de alta eficiencia y un ciclo de vida más duradero.

Sin embargo, como con casi todo, siempre es deseable un rendimiento mejorado o características mejoradas tales como un peso más ligero y siempre hay un impulso hacia la provisión de un alto rendimiento a menor coste. Con el proceso de fabricación actual de partículas gráficas revestidas de carbono, el material de partida se obtiene a partir de coque de petróleo. El coque puede calcinarse antes del revestimiento o puede calcinarse después de revestirlo. El revestimiento se aplica mediante un método de precipitación selectiva donde los materiales que forman un residuo de carbono, preferiblemente una carbonilla de petróleo de alto peso molecular, se disuelven en un disolvente. Las partículas de coque se añaden a la disolución de carbonilla y la potencia del disolvente se altera mediante la adición de más disolvente u otros líquidos para provocar que las especies de mayor peso molecular en la carbonilla precipiten sobre las partículas. Las partículas revestidas de coque se retiran después del proceso de revestimiento y se estabilizan a una temperatura elevada en presencia de oxígeno, y se grafitizan en un medio inerte a una temperatura mayor que la temperatura de estabilización. Este proceso se describe de forma general en la patente de Estados Unidos de cesión común N° 7.323.120 expedida el 29 de enero de 2008.

Es altamente deseable preparar materiales gráfiticos con un tamaño de partícula realmente pequeño y que sean capaces de adaptar la distribución del tamaño de partícula de manera que un intervalo predeterminado de tamaños de partícula con un promedio o media predeterminados pueda suministrarse a un fabricante de baterías para satisfacer las especificaciones del fabricante. Lo ideal sería poder producir tales materiales con precursores de bajo coste en un proceso rápido y económico.

Breve descripción de los dibujos

La invención, junto con ventajas adicionales de la misma, puede entenderse mejor por referencia a la siguiente descripción, tomada junto con los dibujos adjuntos, en los que:

La Figura 1 es diagrama de flujo del proceso que expone las etapas básicas de la presente invención;

40 La Figura 2 es un diagrama de flujo del proceso que expone una realización alternativa del proceso que no está reivindicada.

La Figura 3 es una imagen de una microfotografía de barrido electrónico de partículas de materia altamente volátiles de coque cuya materia volátil se ha extraído con disolvente; y

45 La Figura 4 es una imagen de una microfotografía de barrido electrónico de partículas que se producen mediante el proceso inventivo y que muestra específicamente partículas de materia altamente volátiles de coque que se han revestido con la materia volátil que se ha extraído *in situ* de las partículas de coque y después se ha revestido selectivamente sobre las mismas.

Descripción detallada de la invención

50 La descripción, análisis y comprensión de la invención, en lo que se refiere a los diversos parámetros y calidades de baterías, estará asistida por la exposición de varias definiciones. Como se usa en la presente memoria, se pretende que los términos tengan sus significados habituales en la técnica pero, por claridad, se proporcionan las definiciones específicas para evitar confusiones y ayudar a una comprensión clara.

Una "celda" es la unidad electroquímica básica usada para almacenar y liberar energía eléctrica.

Una "batería" es dos o más celdas electroquímicas eléctricamente interconectadas en una disposición apropiada en serie/paralelo para proporcionar los niveles requeridos de tensión operativa y corriente. En el uso común, el término "batería" se aplica también a un dispositivo de una sola celda.

El "ánodo" es el electrodo negativo de una celda.

5 El "cátodo" es el electrodo positivo de una celda.

La "capacidad específica" es la energía eléctrica disponible en una celda cargada por peso unitario y se da en unidades de mAh/g o mAh/cc.

La "eficiencia culómbica (%)" es la proporción de la cantidad de carga eléctrica descargada de un material de electrodo a la cantidad de carga eléctrica usada para cargar el electrodo al estado anterior a la descarga.

10 El "potencial del electrodo" es la tensión eléctrica entre el electrodo de interés y otro electrodo (electrodo de referencia).

La "potencia" se refiere a la energía liberada por unidad de tiempo.

15 La "estabilización" es un proceso que hace a las partículas de un material formador de residuo de carbono (CRFM) infusibles, de manera que la superficie de las partículas de CRFM no se ablanda o se funde y condensa a las partículas de CRFM adyacentes durante los tratamientos térmicos posteriores, siempre y cuando la temperatura del tratamiento térmico posterior no supere el punto de fusión instantáneo del CRFM estabilizado.

La "carbonización" es un proceso térmico que convierte un compuesto que contiene carbono en un material que está caracterizado por ser "sustancialmente carbono". "Sustancialmente carbono", como se usa en la presente memoria, indica que el material es al menos un 95% en peso carbono.

20 La "grafitización" es un proceso térmico que convierte un compuesto que contiene carbono en un material que está caracterizado por ser al menos un 99% en peso carbono, incluyendo la formación de láminas de grafeno y la ordenación o apilamiento de las láminas unas encima de otras.

25 Un "material formador de residuo de carbono" (CRFM) es cualquier material que, cuando se descompone térmicamente en una atmósfera inerte a una temperatura de carbonización de 600°C o una temperatura aún mayor hasta aproximadamente 1600°C, forma un residuo que es "sustancialmente carbono". La carbonilla es un material formador de residuo de carbono.

30 Habiendo entendido lo anterior, la presente invención se refiere a un proceso para producir polvos grafiticos revestidos de carbono para su uso en el ánodo de baterías y, especialmente, en el ánodo de baterías recargables de ión litio. El proceso incluye particularmente un proceso de revestimiento *in situ* de coque verde que tiene un elevado contenido de materia volátil en su interior. Se considera que un contenido de materia volátil de entre aproximadamente el 10% y el 30% es alto. La materia volátil es comparable con la carbonilla y es un material formador de residuo de carbono. Al menos una porción de la materia volátil en el coque verde se extrae y se usa para revestir las partículas. Parte de la invención es recuperar la materia volátil del coque verde distinta de la que permanece como el revestimiento sobre otras partículas, por lo que puede usarse para preparar otros materiales que se usan en baterías y en otras tecnologías.

35 Como se ve en la Figura 1, el proceso comienza básicamente mezclando coques verdes molidos, que tienen un contenido de materia volátil del 10-30%, con un disolvente aromático seleccionado entre benceno, tolueno o xileno, a una proporción de disolvente a coque de 0,5:1-5:1 a una temperatura por encima de 50°C y, más preferiblemente, por encima de 200°C, y a presiones ambiente o mayores. Después de que al menos una porción de los materiales volátiles se haya extraído del coque verde con el disolvente, se añade un anti-disolvente a la suspensión para provocar que el material volátil precipite. El anti-disolvente se selecciona entre pentano, hexano, octano y nonano. Las partículas de coque sirven como sitios de nucleación para hacer precipitar el material volátil y, por lo tanto, el material volátil se distribuye sobre la superficie para revestir las partículas.

40 Típicamente, el tratamiento con disolvente/extracción se realiza en un recipiente cerrado o autoclave. La suspensión de disolvente a temperatura elevada puede crear de forma autógena presiones de hasta 1,4 MPa (200 psi) en el recipiente cerrado, dependiendo del disolvente y de la temperatura. Las condiciones de procesamiento del coque verde en la refinería en la que se crea el coque determinan el intervalo de peso molecular disponible de la carbonilla soluble y aceites. La cantidad y tipo de disolvente usado para extraer la materia volátil se seleccionan para ajustar el intervalo de peso molecular de los aceites extraídos. La cantidad y tipo del anti-disolvente usado para provocar la precipitación de la materia volátil sobre las partículas determina el espesor y punto de reblandecimiento del revestimiento.

50 La siguiente etapa del proceso es retirar del disolvente el coque verde ahora tratado con disolvente y revestido. Esto se hace preferiblemente por filtración, aunque puede ser satisfactorio cualquier otro proceso adecuado para separar las partículas sólidas del líquido. Otras posibles tecnologías potenciales incluyen separación centrífuga, decantación

y separación evaporativa. El coque verde tratado con disolvente se lava preferiblemente con un disolvente de baja fuerza disolvente, tal como una mezcla de disolvente con un anti-disolvente, para retirar los aceites solubles indeseables que pudieran quedar. Las partículas de coque verde tratadas con disolvente se secan después al aire u otras condiciones moderadas para eliminar el disolvente del revestimiento. Los hidrocarburos de mayor número de carbono típicamente precipitan en primer lugar de los componentes volátiles y son sustancialmente insolubles en condiciones atmosféricas sin disolvente.

El revestimiento se procesa adicionalmente por estabilización en presencia de oxígeno mientras se calienta a una temperatura de al menos 200°C. A medida que aumenta la temperatura del tratamiento de estabilización, típicamente a aproximadamente 1°C por minuto partiendo de aproximadamente temperatura ambiente hasta aproximadamente 350°C, que se mantiene aproximadamente dos horas, el revestimiento de carbonilla se oxida y se hace infusible mientras aumenta la temperatura. Si la temperatura tuviera que aumentarse demasiado rápido o si la oxidación no transcurriera adecuadamente junto con el aumento de temperatura, el revestimiento de carbonilla se haría pegajoso y es probable que las partículas se fundieran entre sí. La fusión de las partículas es indeseable por varias razones: 1) da como resultado un producto con una distribución descontrolada de partículas y fracciones de partículas que son más grandes de lo deseado, 2) las partículas más grandes de lo deseado hacen que el procesamiento de las partículas en una batería sea difícil, y 3) es probable que la molienda de las partículas fundidas para separarlas en partículas individuales cree superficies dentadas que tienen una alta área superficial y que podrían catalizar la descomposición del electrolito usado en una batería. Lo que es más importante, la descomposición del electrolito degrada el rendimiento de una batería. Como la descomposición de un electrolito es muy indeseable, son deseables materiales de ánodo de grafito con superficies lisas, formas redondeadas, y bajas áreas superficiales. Por lo tanto, se prefiere un aumento controlado de la temperatura, de manera que la estabilización oxidativa transcurra apropiadamente.

Una vez que las partículas se estabilizan a una temperatura de aproximadamente 325°C a 350°C, las partículas se carbonizan en un medio inerte a temperaturas de 600°C a 1600°C. Durante este proceso los constituyentes distintos de carbono en el revestimiento y las partículas de coque subyacentes se reducen al punto de que el carbono comprende al menos aproximadamente un 95% del peso de las partículas.

Finalmente, las partículas se grafitizan por calentamiento en un medio inerte hasta al menos 2200°C y preferiblemente hasta al menos 2500°C, y más preferiblemente hasta al menos 2800°C. Típicamente, la temperatura de grafitización no es mayor de 3200°C. La grafitización crea las láminas o planos estrechamente espaciados de los cristales de carbono que acomodan los iones litio entre ellos. El grafito en el revestimiento de partículas forma láminas que cierran los extremos de las láminas o planos y evita sustancialmente que el electrolito se vea implicado en reacciones secundarias destructivas con las largas láminas o planos de la partícula subyacente. Se cree que esto está causado por la fijación del carbono durante la estabilización oxidativa de modo que, durante la grafitización, el revestimiento se fija y no puede seguir o propagarse a lo largo del patrón de planos o láminas de la partícula subyacente. Además, el revestimiento gráfitico proporciona conductividad eléctrica para que los electrones se muevan del ión litio a la película anódica, y a través del circuito fuera de la batería sin necesidad de otros aditivos para mejorar la conductividad.

Como un aspecto opcional de la invención, el coque verde puede estar provisto de otros materiales adecuados para su uso en un ánodo para una batería, tales como grafito natural, silicio, estaño, o titanito de litio. La materia volátil en el coque verde se usaría para revestir tanto las partículas de coque como todos los sustratos auxiliares en la suspensión de disolvente. Si se usa un sustrato auxiliar tal como silicio o estaño, la grafitización se elimina puesto que ésta fundiría y descompondría las partículas de silicio, estaño o titanito de litio.

En una segunda realización, que no es parte de la invención tal cual se reivindica, en lugar de añadir un anti-disolvente, se añade una cantidad adicional de disolvente a la suspensión para aumentar la proporción de disolvente a coque, de manera que la proporción esté entre al menos 2:1 y hasta aproximadamente 20:1. La Figura 2 ilustra la segunda realización destacando el aumento en la proporción de disolvente. Aunque el sentido común sugeriría que añadir más disolvente a la suspensión de disolvente provocaría que se extrajera más materia volátil de las partículas de coque, la mayor concentración realmente disminuye la fuerza disolvente del disolvente, provocando que la materia volátil precipite y, de esta manera, revista las partículas de una manera similar al revestimiento por el método principal.

En ambas realizaciones, los materiales disolventes líquidos con lo que esté disuelto en su interior se separan de los sólidos de manera que los materiales de carbonilla pueden recuperarse y usarse para el revestimiento de otras partículas en otros procesos. Las fuentes de materiales de carbonilla para polvos de revestimiento para su uso en baterías están limitadas, y no hay una gran diversidad de proveedores. Por ello, el suministro de carbonilla a bajo coste es un tema a tener en cuenta por los que usan carbonilla para revestir sus materiales. La extracción de la carbonilla del coque verde en un proceso con corrientes paralelas produce polvos de ánodo para batería útiles que proporcionan una fuente alternativa para la carbonilla y es una situación en la que todos ganan, donde se forman productos valiosos en el proceso de recogida de precursores para otros productos.

La carbonilla puede separarse del fluido disolvente o los fluidos combinados disolvente/anti-disolvente por medios conocidos tales como destilación, evaporación de película empapada u otras técnicas. Además, los materiales volátiles recuperables pueden tratarse o procesarse con calor para alterar las carbonillas isotrópicas para aumentar el contenido de mesógeno.

- 5 Se proporcionan ejemplos para describir la invención. El primer ejemplo es un control donde las partículas del producto final de coque no están revestidas. El producto final del segundo ejemplo es una partícula de coque revestida con carbonilla.

Ejemplo 1 (que no es parte de la invención tal cual se reivindica)

10 Se combinó un volumen de 20 g de coque de alto contenido de materia volátil de la clase ánodo verde micronizado de Rodeo Refinery, que tenía un diámetro medio de 16,6 μm , con 20 mililitros de tolueno (proporción de disolvente a carbonilla 1:1) en un autoclave Parr de acero inoxidable. La suspensión de coque-tolueno se purgó con nitrógeno durante 15 minutos, se calentó como un sistema cerrado a una presión autógena a 280°C mientras se agitaba y se dejó que se agitara a 280°C a presión durante 15 minutos.

15 Después de que el reactor se enfriara a 140°C, se añadieron 120 ml del "anti-disolvente" tolueno al recipiente y la mezcla se agitó 15 minutos más a 125°C. El recipiente se dejó enfriar a 24°C y se alivió la presión en el recipiente. La suspensión de coque-tolueno se filtró a través de un filtro de fritada porosa de 0,45 μm . La torta de filtrado de coque se lavó después con ~100 ml de xileno y se dejó secar al vacío a 60°C. Se recuperó un volumen de 18,5 g de coque seco. En la Figura 3 se proporciona una microfotografía de barrido electrónico (SEM) del coque seco. La ausencia de revestimiento de carbonilla sobre la superficie de las partículas es evidente en la microfotografía. Las partículas tienen bordes afilados, bien definidos, que es típico de las partículas molidas, no revestidas. Las partículas no revestidas se carbonizaron después a 1000°C durante 1 hora y se grafitizaron a 3000°C durante 45 minutos. El filtrado se evaporó rotatoriamente para retirar el tolueno y recuperar los aceites de carbonilla solubles en tolueno. Se obtuvo un volumen de 2 g de carbonilla soluble en tolueno. Después de corregir la cantidad de tolueno en los aceites de carbonilla, el rendimiento de carbonilla soluble en tolueno fue de ~9,95%. Por destilación simulada, se encontró que el intervalo de ebullición de la carbonilla era mayor de 198°C (389°F), con un 18% de los componentes que tenían un punto de ebullición mayor de 720°C (1328°F).

Ejemplo 2 (inventivo)

30 Se combinó un volumen de 30 gramos de coque de alto contenido de materia volátil de la clase ánodo verde micronizado de Rodeo Refinery, que tenía un diámetro medio de 6,13 μm , con 90 mililitros de tolueno (proporción de disolvente a carbonilla 3:1) en un autoclave Parr de acero inoxidable. La suspensión de coque-tolueno se purgó con nitrógeno durante 15 minutos, se calentó como un sistema cerrado a una presión autógena a 280°C mientras se agitaba y se dejó que se agitara a 260°C a presión durante 15 minutos. Después de que el reactor se enfriara a 100°C, se añadieron 100 ml de heptano/tolueno 50/50 al recipiente y la mezcla se agitó 15 minutos más a 160°C. El heptano es un anti-disolvente para el tolueno en este proceso. El recipiente se dejó enfriar a 30°C, se alivió la presión en el recipiente, y la suspensión de coque-tolueno se filtró a través de un filtro de fritada porosa de 0,45 μm . La torta de filtrado de coque se lavó después con ~100 ml de disolvente mixto de heptano/tolueno 50/50 y se dejó secar al vacío a 60°C. Se recuperó un volumen de 26,7 g de coque seco. En la Figura 2 a continuación se ilustra una microfotografía de barrido electrónico (SEM) del coque seco. El revestimiento de carbonilla sobre la superficie de las partículas es evidente en la microfotografía. A diferencia de las partículas en la Figura 3, las partículas en la Figura 4 tienen bordes redondeados menos definidos debido al revestimiento de las partículas tipo placa. Las partículas revestidas se carbonizaron después a 1000°C durante 1 hora y se grafitizaron a 3000°C durante 45 minutos. Se encontró que el disolvente tenía carbonilla isotrópica recuperable. Las partículas grafitizadas se revistieron sobre un sustrato de láminas de cobre y el cobre revestido de grafito se usó como el ánodo en una celda plana de ión litio (2025) para la que se usó una película de litio como el material de cátodo. La celda plana se ensayó para un primer ciclo de capacidad de descarga y un primer ciclo de eficiencia culómbica. Se encontró que el primer ciclo de capacidad de descarga era de 304 mA-h/g; y el primer ciclo de eficiencia culómbica, del 90%.

Finalmente, el alcance de protección para esta invención no está limitado por la descripción expuesta anteriormente, sino que solo está limitado por las siguientes reivindicaciones.

50

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para fabricar polvo de ánodo grafitico revestido de carbono para su uso en baterías, comprendiendo el proceso:
- 5 a) proporcionar coque verde que tiene un alto contenido de materia volátil de al menos el diez por ciento en peso de materia volátil;
- b) mezclar el coque verde de alto contenido de materia volátil con un disolvente líquido a una proporción seleccionada de disolvente a carbono para formar una suspensión de disolvente y también extraer la materia volátil del coque verde, en donde el disolvente se selecciona del grupo que consiste en tolueno, benceno, y xileno;
- 10 c) alterar la fuerza disolvente de la suspensión de disolvente y provocar que la materia volátil que se ha extraído del coque verde precipite sobre las partículas de coque y forme un revestimiento sobre las mismas, en donde la etapa de alteración de la fuerza disolvente comprende añadir un anti-disolvente a la suspensión de disolvente y en donde el anti-disolvente se selecciona del grupo que incluye pentano, hexano, heptano, octano, y nonano;
- 15 d) separar el disolvente con material volátil residual disuelto de las partículas de coque verde revestidas;
- e) estabilizar las partículas de coque verde revestidas por estabilización oxidativa mientras se calientan a una temperatura de al menos 200°C en un medio que contiene oxígeno;
- f) carbonizar las partículas de coque verde revestidas estabilizadas a una temperatura de al menos 600°C en un medio inerte; y
- 20 g) grafitizar las partículas de coque carbonizadas revestidas a una temperatura de al menos 2200°C.
2. El proceso para fabricar polvo de ánodo grafitico revestido de carbono según la reivindicación 1 que incluye adicionalmente la etapa de recuperar la materia volátil disuelta del disolvente líquido separado de la etapa d).
3. El proceso para fabricar polvo de ánodo grafitico revestido de carbono según la reivindicación 1 en el que la etapa de estabilización oxidativa se realiza de manera que la temperatura se eleva progresivamente de modo que el revestimiento permanece infusible durante el proceso de estabilización hasta que se alcanza una temperatura deseada durante un periodo de tiempo predeterminado.
- 25 4. El proceso para fabricar polvo de ánodo grafitico revestido de carbono según la reivindicación 1 en el que la temperatura de grafitización es entre 2500°C y 3200°C.
- 30 5. El proceso para fabricar polvo de ánodo grafitico revestido de carbono según la reivindicación 1 en el que la temperatura de carbonización es entre 600°C y 1600°C.

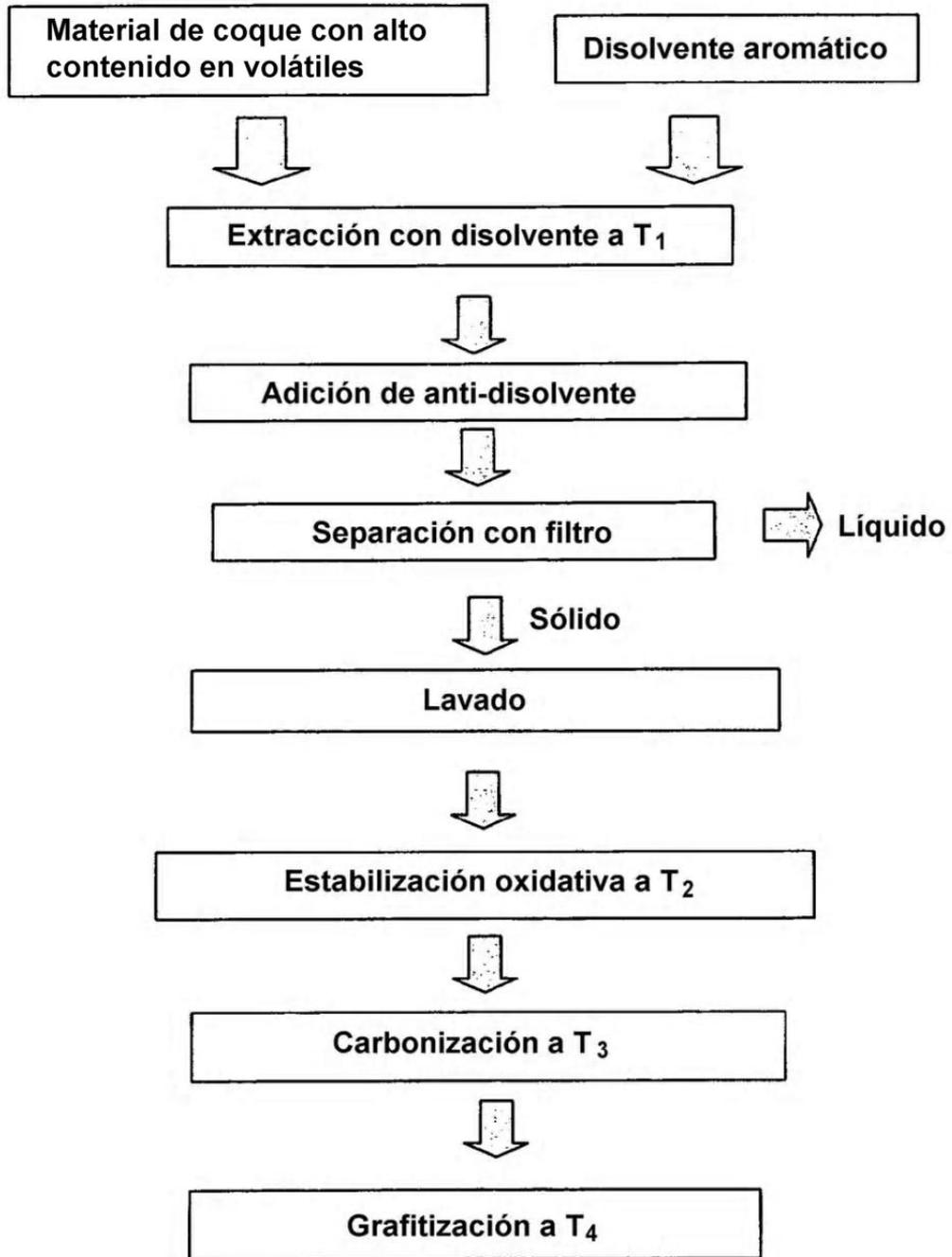


Figura 1

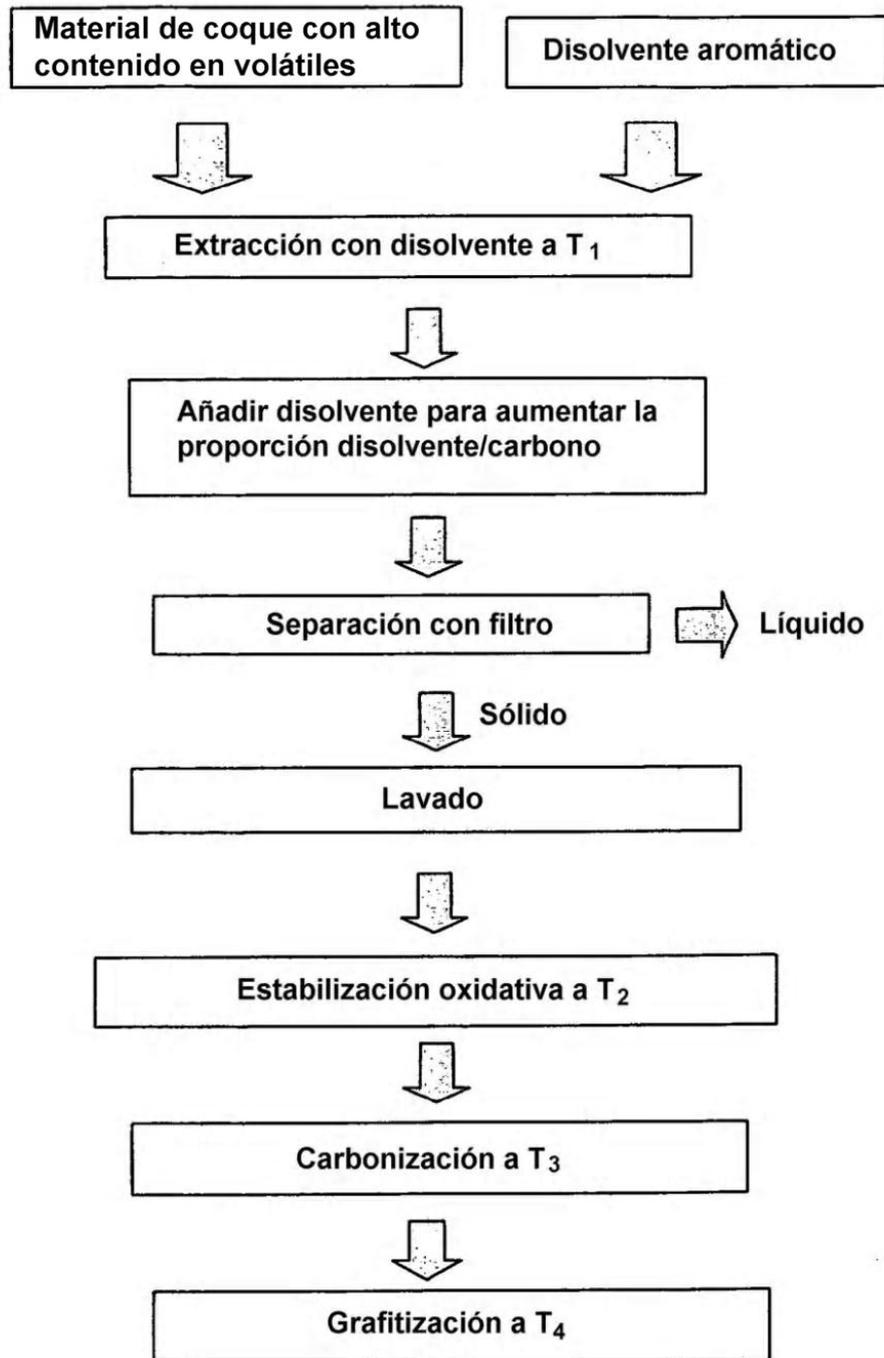


Figura 2

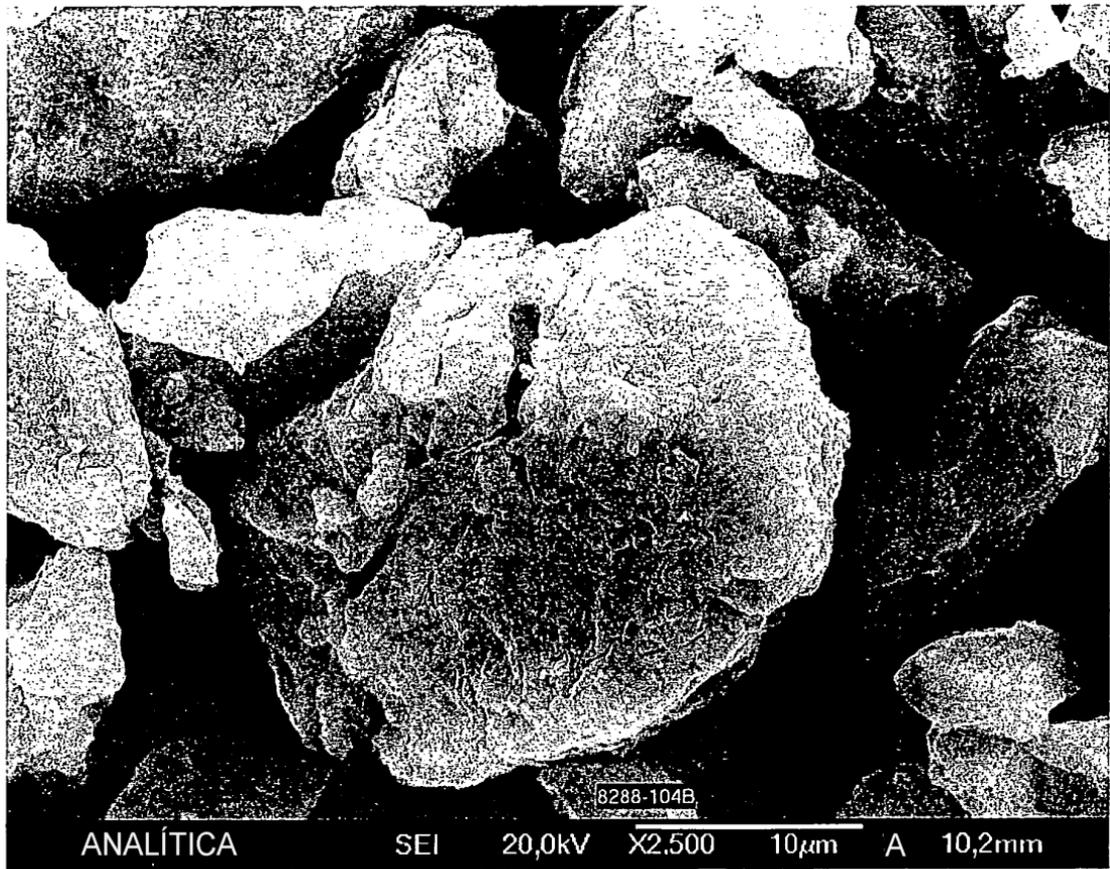


Figura 3

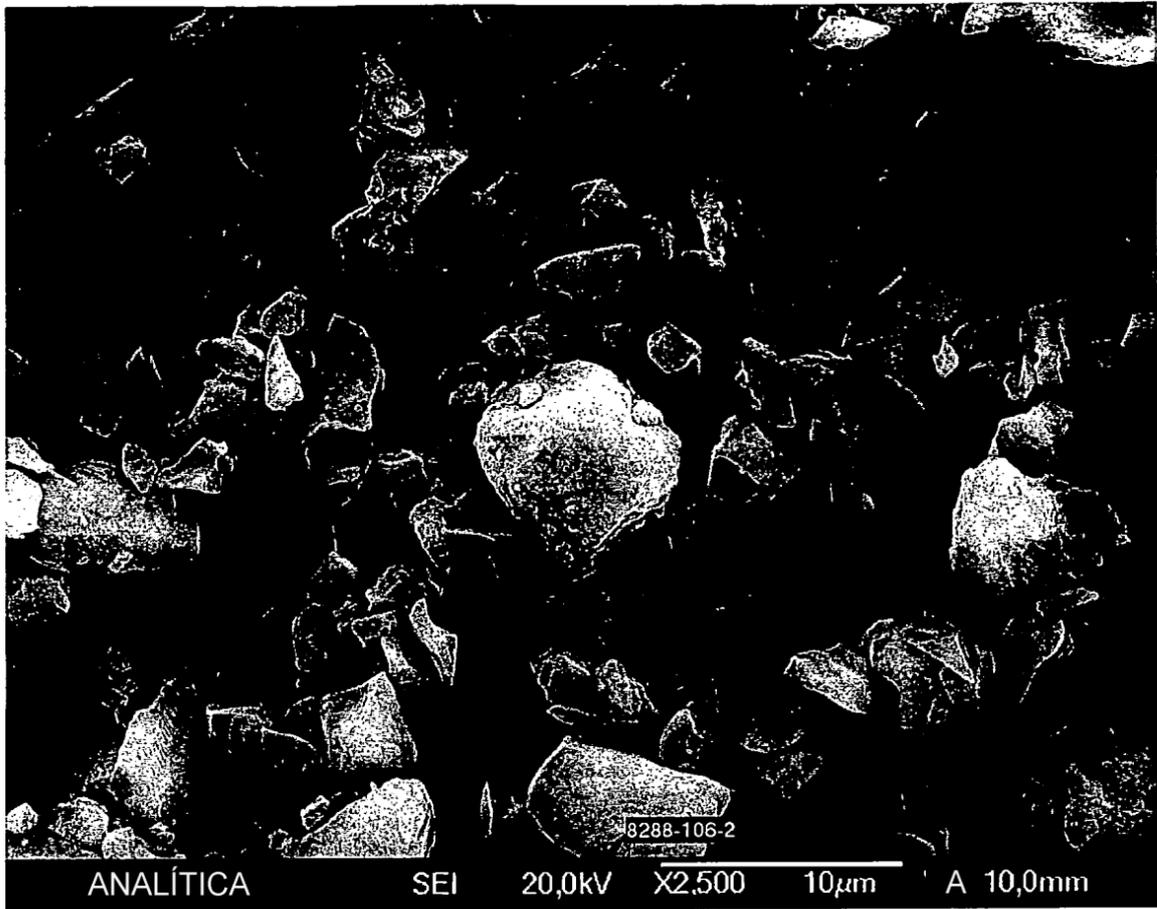


Figura 4