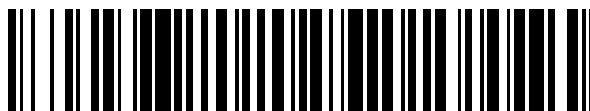


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 518 219**

51 Int. Cl.:

H01M 4/38 (2006.01)

H01M 4/134 (2010.01)

H01M 4/1395 (2010.01)

H01M 4/133 (2010.01)

H01M 4/587 (2010.01)

H01M 4/1393 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.01.2012 E 12703856 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.10.2014 EP 2661779**

54 Título: **Material compuesto de silicio/carbono, procedimiento de síntesis y uso de dicho material**

30 Prioridad:

07.01.2011 FR 1100058

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

04.11.2014

73 Titular/es:

**COMMISSARIAT À L'ÉNERGIE ATOMIQUE ET
AUX ÉNERGIES ALTERNATIVES (50.0%)
25, Rue Leblanc, Bâtiment "Le Ponant D"
75015 Paris, FR y
RENAULT S.A.S. (50.0%)**

72 Inventor/es:

**JOUANNEAU-SI LARBI, SÉVERINE y
PAGANO, CAROLE**

74 Agente/Representante:

POLO FLORES, Carlos

ES 2 518 219 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

Material compuesto de silicio/carbono, procedimiento de síntesis y uso de dicho material.

5 Campo técnico de la invención

La invención se refiere a un material compuesto de silicio/carbono constituido por un agregado de partículas de silicio y partículas de carbono en el que las partículas de silicio y las partículas de carbono están dispersas.

10 La invención se refiere también a un procedimiento de síntesis y uso de dicho material.

Estado de la técnica

Los acumuladores de litio se usan cada vez más como fuente de energía autónoma, en particular en equipos
15 portátiles. Esta tendencia se explica por la mejora continua de los rendimientos de los acumuladores de litio, en particular de las densidades másica y volumétrica de energía claramente superiores a las de los acumuladores clásicos de níquel-cadmio (Ni-Cd) y níquel-hidruro metálico (Ni-MH).

Los materiales a base de carbono, en particular de grafito, se han desarrollado con éxito y han sido ampliamente
20 comercializados como materiales electroquímicamente activos de electrodo, en particular, para los acumuladores de litio. Estos materiales son particularmente eficaces debido a su estructura laminar adecuada para la intercalación y desintercalación de litio y a su estabilidad en el transcurso de los diferentes ciclos de carga y descarga. Sin embargo, la capacidad específica teórica del grafito (372 mA/g) es muy inferior a la del litio metálico (4.000 mA/g).

25 Algunos metales susceptibles de incorporar litio han demostrado ser alternativas prometedoras al carbono. En particular, con una capacidad teórica calculada de 3578 mAh/g (para $\text{Si} \rightarrow \text{Li}_{3,75}\text{Si}$), el silicio representa una alternativa interesante al carbono. Sin embargo, actualmente no es posible una explotación viable de electrodos a base de silicio, puesto que los acumuladores de litio que contienen dichos electrodos presentan problemas de integridad inherentes a la presencia de silicio. En efecto, durante la carga, los iones de litio están implicados en la
30 formación de una capa pasivante protectora y en la formación de una aleación con el silicio de Li_5Si_4 por reacción electroquímica. La formación de la aleación va acompañada de un aumento volumétrico del electrodo que puede alcanzar hasta el 300 %. Esta gran expansión volumétrica va seguida de una contracción durante la descarga debida a la desinserción del litio del electrodo. Por lo tanto, la expansión volumétrica de las partículas de silicio en el transcurso de la carga del acumulador implica una pérdida de integridad del electrodo que conduce a la vez a una
35 pérdida de percolación electrónica, y también a una pérdida de litio asociada a la formación de una capa pasivante sobre las nuevas superficies creadas. Estos dos fenómenos inducen una pérdida importante de la capacidad irreversible de los ciclos del acumulador.

Recientemente se han propuesto materiales compuestos de silicio/carbono en los que el silicio está disperso en una
40 matriz carbonada. Este material activo para electrodo de acumulador de litio permitiría mantener la integridad del electrodo después de varios ciclos de carga-descarga.

Se han propuesto en la bibliografía varios procedimientos de fabricación de dichos materiales compuestos de silicio/carbono, en particular, procedimientos que llevan a cabo técnicas de molienda energética y/o deposición
45 química en fase de vapor (CVD).

A modo de ejemplo, el documento EP-A-1205989 describe un procedimiento de fabricación de un material compuesto de silicio/carbono que tiene una estructura doble que consiste en un núcleo poroso cuya superficie externa está recubierta de una capa de revestimiento. El procedimiento implica una primera etapa de formación de
50 un núcleo de silicio/carbono por molienda de un polvo que contiene partículas de silicio y partículas de un tipo de carbono y después granulación, y una segunda etapa de revestimiento del núcleo de silicio/carbono mediante una capa de carbono. El revestimiento se obtiene mediante deposición CVD a partir de un compuesto orgánico fuente de carbono en la superficie del núcleo de silicio/carbono seguido de una carbonización entre 900 y 1200 °C. El carbono que forma el núcleo de silicio/carbono se selecciona de los carbonos que tienen una resistividad inferior o igual a 1,0
55 $\Omega\cdot\text{cm}$, por ejemplo, el negro de humo, negro de acetileno, grafitos, coque o carbón vegetal. El porcentaje de silicio en el núcleo de silicio/carbono está comprendido entre el 10 % y 90 % en peso, preferiblemente entre el 40 y 90 %.

El documento CN-A-1913200 propone también un material compuesto de silicio/carbono para electrodo, formado por un núcleo esférico cuya superficie externa está recubierta por un revestimiento a base de carbonos. El núcleo se

obtiene a partir de una mezcla que consta de entre el 1 y 50 % en peso de partículas de silicio y entre el 50 y 99 % en peso de un grafito o de una mezcla de grafitos. El revestimiento representa del 1 a 25 % en peso del material compuesto de silicio/carbono y comprende entre el 0,5 y 20 % de un carbono pirolítico y entre el 0,5 y 5 % de un carbono conductor electrónico. Al contrario que el documento EP-A-1205989, el núcleo de silicio/carbono del material compuesto de silicio/carbono se realiza por simple mezcla de polvos de silicio y de grafitos, sin molienda. El núcleo de silicio/carbono después se une a un compuesto orgánico fuente de carbono mediante una segunda etapa donde el núcleo de silicio/carbono y el compuesto orgánico se mezclan y muelen simultáneamente y después se secan. El núcleo de silicio/carbono revestido con el revestimiento a base de carbonos se obtiene por carbonización a una temperatura comprendida entre 450 °C y 1500 °C, para formar un revestimiento de carbono pirolítico y después mezcla del carbono conductor electrónico, para incorporar el carbono conductor electrónico en dicho revestimiento.

Sin embargo, los procedimientos descritos en la bibliografía siguen siendo difíciles de aplicar y costosos, para rendimientos y un comportamiento mecánico de los materiales activos todavía insuficientes para poder considerar una explotación viable.

Objeto de la invención

La invención tiene como objetivo un material compuesto de silicio/carbono que remedie al menos una parte de los inconvenientes de la técnica anterior.

En particular, la invención tiene como objetivo un material compuesto de silicio/carbono que tiene una conductividad eléctrica elevada. Más en particular, la invención tiene por objeto un material compuesto de silicio/carbono que tenga rendimientos electroquímicos mejorados.

La invención también tiene como objetivo un procedimiento de síntesis de dicho material compuesto fácil de llevar a cabo y poco costoso.

De acuerdo con la invención, este objetivo se logra por el hecho de que las partículas de carbono están constituidas por al menos tres tipos de carbono diferentes, seleccionándose un primer tipo de carbono de los grafitos esféricos no porosos, seleccionándose un segundo tipo de carbono de los grafitos no esféricos y seleccionándose un tercer tipo de carbono de los carbonos conductores electrónicos porosos, por el hecho de que el primer y segundo tipos de carbono tienen cada uno un tamaño medio de partículas comprendido entre 0,1 µm y 100 µm y por el hecho de que el tercer tipo de carbono tiene un tamaño medio de partículas inferior o igual a 100 nm.

De acuerdo con un desarrollo de la invención, las partículas de carbono están constituidas por partículas de grafito en forma de micropérlas, grafito en forma laminar y negro de humo, con una relación en masa de 1/3:1/3:1/3.

Dicho material compuesto de silicio/carbono se usa ventajosamente como material electrónicamente activo de un electrodo, preferiblemente, un electrodo de un acumulador de litio.

Breve descripción de los dibujos

Otras ventajas y características saldrán de forma más clara de la siguiente descripción de modos de realización particulares de la invención, dados a modo de ejemplos no limitantes y representados por el único dibujo adjunto, en el que la figura 1 representa de forma esquemática y en corte un material compuesto de silicio/carbono según un modo de realización particular de la invención.

Descripción de modos de realización particulares

De acuerdo con un modo de realización particular representado en la figura 1, un material compuesto de silicio/carbono está constituido por un agregado de partículas de silicio 1 y partículas de carbono. Se entiende por material compuesto, un material sólido heterogéneo obtenido asociando al menos dos fases cuyas respectivas calidades se complementan para formar un material con rendimientos generales mejorados. Se entiende por agregado un conjunto de partículas que están fuerte e íntimamente unidas entre sí de manera que forman una unidad muy estable.

El material compuesto de silicio/carbono comprende ventajosamente entre el 10 % y 50 % en masa de partículas de silicio 1 y entre el 50 % y 90 % en masa de partículas de carbono, siendo la suma de los porcentajes en masa de las partículas de silicio y las partículas de carbono igual a 100 %. Por consiguiente, a excepción de posibles impurezas,

el material compuesto de silicio/carbono está constituido únicamente por carbono y silicio.

Como se representa en la figura 1, las partículas de silicio 1 y las partículas de carbono están dispersas en el agregado, ventajosamente, de forma homogénea para que cada partícula de silicio 1 esté recubierta al menos en parte por partículas de carbono o, ventajosamente, esté rodeada por partículas de carbono. Las partículas de silicio 1 están repartidas entre las partículas de carbono de manera que las partículas de carbono constituyen, preferiblemente, una matriz para las partículas de silicio 1.

Las partículas de silicio 1 tienen ventajosamente un tamaño nanométrico. Las partículas de silicio 1, preferiblemente tienen un tamaño medio de partículas inferior o igual a $1\ \mu\text{m}$. Ventajosamente, las partículas de silicio 1 son mayoritariamente de forma esférica. Sin embargo, también son posibles partículas de tipo placas.

Las partículas de carbono están constituidas por al menos tres tipos de carbono diferentes. Se entiende por "tipos de carbono diferentes" carbonos que difieren en su estructura alotrópica, su forma y/o su tamaño de partículas. Las partículas de carbono están constituidas por al menos el primer, segundo y tercer tipos de carbono, respectivamente 2, 3 y 4, diferentes y complementarios con el fin de crear una matriz carbonada que favorece la percolación y la difusión electrónica en el seno del material compuesto de silicio/carbono.

El primer tipo de carbono 2 se selecciona de los grafitos esféricos no porosos. El primer tipo de carbono 2 es, preferiblemente, un grafito en forma de microperlas, por ejemplo el MCMB (del inglés "*Meso-carbon microbeads*"; microperlas de mesocarbono). El primer tipo de carbono 2, ventajosamente tiene una superficie específica comprendida entre $0,1\ \text{m}^2/\text{g}$ y $3\ \text{m}^2/\text{g}$.

El segundo tipo de carbono 3 se selecciona de los grafitos no esféricos. El segundo tipo de carbono 3 es, preferiblemente, un grafito en forma laminar. El segundo tipo de carbono 3 tiene una superficie específica comprendida entre $5\ \text{m}^2/\text{g}$ y $20\ \text{m}^2/\text{g}$.

El primer y segundo tipos de carbono, respectivamente 2 y 3, son carbonos de submicrométricos a micrométricos. El primero y segundo tipos de carbono, respectivamente 2 y 3, tienen cada uno un tamaño medio de partículas comprendido entre $0,1\ \mu\text{m}$ y $10\ \mu\text{m}$.

El tercer tipo de carbono 4 se selecciona de los carbonos conductores electrónicos porosos. El tercer tipo de carbono 4 es un carbono nanométrico que tiene un tamaño medio de partículas inferior o igual a $100\ \text{nm}$. El tercer tipo de carbono 4 tiene, ventajosamente, una superficie específica superior o igual a $50\ \text{m}^2/\text{g}$. El tercer tipo de carbono 4 es, preferiblemente, un negro de humo, por ejemplo, el negro de humo Super PTM.

El porcentaje en masa de cada tipo de carbono está comprendido entre el 5 % y 90 %, preferiblemente entre el 10 % y 80 %, con respecto a la masa total de las partículas de carbono en el material compuesto de silicio/carbono. Según un modo de realización particular, los respectivos porcentajes en masa de los diferentes tipos de carbono en el material compuesto de silicio/carbono pueden, ventajosamente, ser idénticos.

Según un modo de realización preferido, las partículas de carbono están constituidas únicamente por el primer, segundo y tercer tipos de carbono, respectivamente 2, 3 y 4. Las partículas de carbono pueden, por ejemplo, estar constituidas por partículas de grafito 2 en forma de microperlas, de grafito 3 en forma laminar y de negro de humo 4, en una relación en masa de 1/3:1/3:1/3.

El material compuesto de silicio/carbono descrito antes se puede obtener directamente por un procedimiento de síntesis descrito a continuación que hace intervenir únicamente etapas elementales clásicas y sencillas de llevar a cabo.

Según un primer modo de realización particular, un procedimiento de síntesis del material compuesto de silicio/carbono descrito antes, está constituido únicamente por la molienda mecánica de una mezcla de partículas de silicio y partículas de carbono, inicialmente en forma de polvos.

De forma ventajosa, la molienda se realiza en un disolvente líquido y la etapa de molienda es seguida de una etapa de secado con el fin de eliminar el disolvente líquido.

Las partículas de silicio de partida se presentan en forma de un polvo de partículas finas, ventajosamente, de tamaño nanométrico. Las partículas de silicio tienen, preferiblemente, un tamaño medio de partículas inferior o igual

a 1 μm .

Las partículas de carbono de partida se presentan en forma de un polvo de partículas finas, constituidas por al menos el primer, segundo y tercer tipos de carbono, teniendo cada uno una estructura alotrópica, una forma y/o un tamaño de partículas diferente.

El primer tipo de carbono se selecciona de los grafitos esféricos no porosos. El primer tipo de carbono es, preferiblemente, un grafito en forma de microperlas, por ejemplo el MCMB. El primer tipo de carbono tiene, ventajosamente, una superficie específica comprendida entre 0,1 m^2/g y 3 m^2/g . El segundo tipo de carbono se selecciona de los grafitos no esféricos. El segundo tipo de carbono es, preferiblemente, un grafito en forma laminar. El segundo tipo de carbono tiene una superficie específica comprendida entre 5 m^2/g y 20 m^2/g .

El primer y segundo tipos de carbono son carbonos de submicrométricos a micrométricos. El primero y segundo tipos de carbono tienen un tamaño medio de partículas comprendido entre 0,1 μm y 100 μm .

El tercer tipo de carbono se selecciona de los carbonos nanométricos porosos, conductores electrónicos, que tienen un tamaño medio de partículas inferior o igual a 100 nm. El tercer tipo de carbono, tiene, ventajosamente, una superficie específica superior o igual a 50 m^2/g . El tercer tipo de carbono es, preferiblemente, un negro de humo, por ejemplo, el negro de humo Super PTM.

Las partículas de silicio y las partículas de carbono de partida pueden presentar impurezas en proporciones que pueden ir hasta el 5 %, preferiblemente, inferior al 2 %. Sin embargo, el contenido en masa de silicio o de carbono, respectivamente de las partículas de silicio o las partículas de carbono, debe seguir siendo elevado para mantener las características electroquímicas del material compuesto de silicio/carbono. Igualmente, la naturaleza de las impurezas no debe alterar las propiedades mecánicas y/o electroquímicas del material compuesto de silicio/carbono.

Las partículas de silicio de partida y los diferentes tipos de carbono de partida se pueden introducir simultáneamente o por separado, durante la etapa de molienda, en forma de una o varias cargas sucesivas introducidas en el molino.

El porcentaje en masa de cada tipo de carbono introducido en el transcurso de la molienda está comprendido, ventajosamente, entre 5 % y 90 %, preferiblemente entre el 10 % y 80 %, con respecto a la masa total de partículas de carbono en la mezcla inicial de polvos.

Los respectivos porcentajes en masa de los diferentes tipos de carbono en la mezcla inicial de polvos pueden, ventajosamente, ser idénticos. Las partículas de carbono están constituidas, preferiblemente, únicamente del primero, segundo y tercer tipos de carbono.

La etapa de molienda se lleva a cabo, por ejemplo, introduciendo en el molino una mezcla inicial de polvos de las partículas de silicio y las partículas de carbono, añadiendo el disolvente líquido para formar una suspensión, moliendo esta última y evaporando el disolvente líquido para obtener el material compuesto de silicio/carbono. Alternativamente, es igualmente posible una molienda en seco.

La mezcla inicial de polvos comprende, preferiblemente, entre el 10 % y 50 % en masa de partículas de silicio y entre el 50 % y 90 % en masa de partículas de carbono, siendo la suma de los porcentajes en masa de las partículas de silicio y las partículas de carbono igual al 100 %.

A modo de ejemplo, las partículas de carbono están constituidas por la mezcla de un grafito en forma de microperlas que tiene una superficie específica comprendida entre 0,1 m^2/g y 3 m^2/g , un grafito en forma laminar que tiene una superficie específica comprendida entre 5 m^2/g y 20 m^2/g , y un negro de humo que tiene una superficie específica superior o igual a 50 m^2/g . La relación en masa de cada tipo de carbono representa un tercio de la masa total de las partículas de carbono introducidas durante la etapa de molienda.

El disolvente líquido se selecciona de forma que sea inerte frente a las partículas de silicio y las partículas de carbono. El disolvente líquido se selecciona, ventajosamente, de los alcanos, preferiblemente los alcanos aromáticos como el hexano. La presencia de un disolvente líquido mejora la homogeneidad de la mezcla y contribuye a la obtención de un material compuesto de silicio/carbono, sin aglomerados, en el que están dispersas las partículas de silicio y las partículas de los diferentes tipos de carbono.

Después de la etapa de molienda mecánica, se elimina el disolvente líquido de forma clásica por secado. Se obtiene

el material compuesto de silicio/carbono descrito previamente después de evaporación del disolvente líquido según cualquier procedimiento conocido, por ejemplo, por secado en una estufa a una temperatura de 55 °C durante 12 h a 24 h.

- 5 Pueden quedar cantidades en trazas del disolvente líquido en el material compuesto de silicio/carbono así obtenido, después de secado. Sin embargo, el resto de disolvente líquido no es significativo y no sobrepasa el 1 % en masa con respecto a la masa total del material compuesto de silicio/carbono.

De acuerdo con un segundo modo de realización particular, un procedimiento de síntesis es idéntico al
10 procedimiento de síntesis de acuerdo con el primer modo de realización, excepto por el hecho de que implica una etapa adicional de postratamiento térmico del material compuesto de silicio/carbono que se lleva a cabo después de la etapa de molienda mecánica con el fin de consolidar el material compuesto de silicio/carbono. El postratamiento refuerza la cohesión de las partículas de silicio y las partículas de carbono entre sí en el seno del material compuesto de silicio/carbono.

15 El procedimiento de síntesis está constituido, ventajosamente, únicamente por las siguientes etapas sucesivas:

- Formación del material compuesto de silicio/carbono por molienda mecánica en el disolvente líquido descrito previamente, de la mezcla de partículas de silicio y partículas de carbono descrita antes, inicialmente en forma de
20 polvo;

- Secado con el fin de eliminar el disolvente líquido y,

- Postratamiento térmico a una temperatura comprendida entre 600 °C y 1100 °C, preferiblemente a 1000 °C,
25 durante un periodo de tiempo corto que no exceda 4 h, preferiblemente, comprendido entre 15 min y 4 h.

El postratamiento térmico se lleva a cabo, preferiblemente, en una atmósfera controlada o reductora, por ejemplo, en atmósfera de argón o hidrógeno.

30 Los procedimientos de síntesis de acuerdo con el primer y segundo modos de realización descritos previamente, son particularmente ventajosos en relación a los de la técnica anterior, puesto que permiten obtener un material compuesto de silicio/carbono que tiene propiedades electroquímicas mejoradas, en un número limitado de etapas y sin requerir el recubrimiento del material compuesto mediante un revestimiento carbonado. Las etapas del procedimiento son clásicas, reproducibles y sencillas de llevar a cabo. Así, el procedimiento de acuerdo con la
35 invención permite evitar la etapa de revestimiento presente en los procedimientos de la técnica anterior, mientras que permite perfeccionar el sistema de percolación electrónica en el seno del material compuesto de silicio/carbono.

El material compuesto de silicio/carbono conductor descrito antes está particularmente adaptado a un uso como material electroquímicamente activo de un electrodo. Se entiende por material electroquímicamente activo de un
40 electrodo un material que participa en las reacciones electroquímicas que intervienen en el electrodo.

El material compuesto de silicio/carbono se puede usar como material electroquímicamente activo de un sistema electroquímico con electrolito no acuoso, o incluso acuoso.

45 El material compuesto de silicio/carbono está adaptado, ventajosamente, a un uso como material electroquímicamente activo de un electrodo de un acumulador de litio.

Un electrodo puede estar compuesto de una dispersión formada, de acuerdo con cualquier procedimiento conocido, por el material compuesto de silicio/carbono descrito antes y un aditivo conductor, por ejemplo, un carbono
50 conductor.

Alternativamente, un electrodo puede estar compuesto de una dispersión formada, de acuerdo con cualquier procedimiento conocido, por el material compuesto de silicio/carbono descrito antes y un aglutinante dirigido a
55 asegurar la cohesión mecánica, una vez evaporado el disolvente.

El aglutinante es, clásicamente, un aglutinante polímero elegido de poliésteres, poliéteres, derivados polímeros de metilmetacrilato de metilo, acrilonitrilo, carboximetilcelulosa y sus derivados, látex de tipo estireno-butadieno y sus derivados, acetatos de polivinilo o acrílico poliacetato y polímeros de fluoruro de vinilideno, por ejemplo, el difluoruro de polivinilideno) (indicado PVdF).

De acuerdo con un modo de realización particular, una batería consta de al menos un electrodo negativo que contiene el material compuesto de silicio/carbono descrito antes y un electrodo positivo fuente de ion litio. La batería consta, ventajosamente, de un electrolito no acuoso.

5

De forma conocida, el electrolito no acuoso puede estar constituido, por ejemplo, por una sal de litio que consta de al menos un catión Li^+ , seleccionado de:

- bis[(trifluorometil)sulfonyl]imida de litio ($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$), trifluorometanosulfonato de litio (LiCF_3SO_3),
10 bis(oxalato)borato de litio (LiBOB), bis(perfluoroetilsulfonyl)imida de litio ($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2$);

- compuestos de fórmula LiClO_4 , LiAsF_6 , LiPF_6 , LiBF_4 , LiI, LiCH_3SO_3 o $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$, y

- compuestos fluorados de fórmula $\text{LiR}_f\text{SO}_3\text{R}_f$, $\text{LiN}(\text{R}_f\text{SO}_2)_2$ o $\text{LiC}(\text{R}_f\text{SO}_2)_3$ donde R_f es un grupo seleccionado de
15 un átomo de flúor y un grupo perfluoroalquilo que consta de entre 1 y 8 átomos de carbono.

La sal de litio se disuelve preferiblemente en un disolvente o una mezcla de disolventes polares apróticos, por ejemplo, seleccionados de carbonato de etileno (indicado "EC"), carbonato de propileno, carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo (indicado "DEC"), carbonato de etilo y metilo.

20

EJEMPLOS

Características de los carbonos de partida

25 Carbono

- Primer tipo de carbono: grafito MCMB 2528 (del inglés "Meso-carbon microbeads"), esférico no poroso, comercializado por Showa Denko.

30 - Segundo tipo de carbono: grafito SFG15, no esférico, en forma de placas, comercializado por la empresa Timcal.

- Tercer tipo de carbono: carbono de tipo Super PTM comercializado por la empresa Timcal.

Las características del primer, segundo y tercer tipos de carbono, así como las del silicio, se dan en la tabla 1 a
35 continuación.

Tabla 1

	Silicio	Carbono MCMB	Carbono SFG15	Carbono Super P TM
Forma de las partículas	esferas	esferas	placas	poroso
Superficie específica (BET) (m^2/g)	80	2	9,5	60
Tamaño medio de las partículas	100 nm	25 μm	15 μm	40 nm
Capacidad reversible práctica esperada (mAh/g)	3600	320 mAh/g	360 mAh/g	70 Ah/g

40 Se sintetizaron dos materiales compuestos de silicio/carbono, 1-Si/3C y 2-Si/3C, que constan de tres tipos de carbono diferentes, de acuerdo con un mismo procedimiento de síntesis y en condiciones estrictamente idénticas.

Por otra parte, se realizaron otros tres materiales compuestos de silicio/carbono que constan de menos de tres tipos de carbono diferentes, a modo de comparación, de acuerdo con un modo de operación y en condiciones de síntesis
45 idénticas a las de los materiales compuestos de silicio/carbono 1-Si/3C y 2-Si/3C. Los materiales compuestos de silicio/carbono 3-Si/2C y 4-Si/2C constan únicamente de dos tipos de carbono diferentes y el material compuesto de silicio/carbono 5-Si/1C consta únicamente de un tipo de carbono.

Ejemplo 1

50

Síntesis del material compuesto de silicio/carbono 1-Si/3C

El material compuesto 1-Si/3C se obtiene por molienda mecánica en un molino de bolas marca de la empresa

Retsch (diámetro 8 mm), de una mezcla de 1,80 g de silicio y 4,20 g de partículas de carbono (relación en masa de Si/C de 30/70) en 150 ml de hexano. Los 4,20 g de partículas de carbono corresponden a una mezcla de 1,40 g de polvo del grafito esférico MCMB 2528, 1,40 g de polvo del grafito laminar SFG15 y 1,40 g de polvo del carbono conductor electrónico Super P™ (relación en masa 1/3:1/3:1/3). Después de secado a 20 °C durante 240 min, se obtienen 6 g del material compuesto de silicio/carbono 1-Si/3C. Se trata térmicamente el material compuesto 1-Si/3C, bajo flujo de argón, a una temperatura de 1000 °C durante 4 h.

Ejemplo 2

10 Síntesis del material compuesto de silicio/carbono 2-Si/3C

El material compuesto 2-Si/3C se obtiene de acuerdo con el mismo modo de operación que en el ejemplo 1, excepto por las relaciones en masa de los tres tipos de carbono respectivamente. Se obtienen 8,40 g de partículas de carbono por mezcla de 6,72 g de polvo del grafito esférico MCMB 2528, 0,84 g de polvo del grafito laminar SFG15 y 0,84 g de polvo del carbono conductor electrónico Super P™ (relación en masa 80:10:10).

Ejemplo 3

20 Síntesis del material compuesto de silicio/carbono 3-Si/2C

El material compuesto 3-Si/2C se obtiene de acuerdo con el mismo modo de operación que en el ejemplo 1, excepto porque se usan únicamente dos tipos de carbono. 8,40 g de partículas de carbono están constituidos por una mezcla de 6,72 g de polvo del grafito esférico MCMB 2528 y 1,68 g de polvo del grafito laminar SFG15 (relación en masa 80:20).

Ejemplo 4

Síntesis del material compuesto de silicio/carbono 4-Si/2C

El material compuesto 4-Si/2C se obtiene de acuerdo con el mismo modo de operación que en el ejemplo 1, excepto porque se usan únicamente dos tipos de carbono. 8,41 g de partículas de carbono están constituidos por una mezcla de 6,72 g de polvo del grafito esférico MCMB 2528 y 1,69 g de polvo del carbono conductor electrónico Super P™ (relación en masa 80:20).

Ejemplo 5

Síntesis del material compuesto de silicio/carbono 5-Si/C

El material compuesto 5-Si/C se obtiene de acuerdo con el mismo modo de operación que en el ejemplo 1, excepto porque se usa únicamente un solo tipo de carbono. 8,40 g de partículas de carbono están constituidos por 8,40 g de polvo del grafito esférico MCMB 2528.

Medición de los rendimientos electroquímicos

Se realizaron 5 acumuladores de litio de tipo "pila de botón" a partir de los materiales compuestos de silicio/carbono de los ejemplos 1 a 5, en condiciones de síntesis estrictamente idénticas y después se probaron para comparar su rendimiento electroquímico.

Preparación de un acumulador de litio de tipo "pila de botón"

El acumulador de litio de tipo "pila de botón" se realiza clásicamente a partir de un electrodo negativo de litio, un electrodo positivo a base del material compuesto de silicio/carbono y un separador de tipo Celgard de polímero.

El electrodo negativo se forma por una película circular de 14 mm de diámetro y 100 µm de grosor, depositada sobre un disco de acero inoxidable que sirve de colector de corriente. El separador está empapado por un electrolito líquido a base de LiPF6 en una concentración de 1 mol/l en una mezcla de disolventes de EC/DEC 1/1 en volumen.

El electrodo positivo se forma a partir de un material compuesto de silicio/carbono. Se obtiene una tinta mezclando el 80 % en masa del material compuesto de silicio/carbono, el 10 % en masa de carbono y el 10 % en masa de

difluoruro de polivinilideno (PVdF) que constituye el aglutinante, estando calculados los porcentajes en masa en relación con el peso total de la tinta obtenida. Después la tinta se deposita sobre una tira de aluminio de 20 µm de grosor que constituye el colector de corriente, bajo una rasqueta de 100 µm de grosor y después se seca a 80 °C durante 24 h. La película obtenida se prensa bajo una presión de 10T y después se recorta en forma de un disco de 14 mm de diámetro para formar el electrodo positivo del acumulador de litio de tipo “pila de botón”.

Prueba de los acumuladores de litio de tipo “pila de botón”

Los cinco acumuladores de litio de tipo “pila de botón” se probaron a una temperatura de 20 °C, en modo intensiostático en régimen de C/10 entre un potencial de 1,5 V y 3 V frente a Li⁺/Li.

Para cada acumulador de litio de tipo “pila de botón” se mide la capacidad reversible práctica restituida de descarga Q_p y se compara con la capacidad reversible práctica calculada Q_c . La capacidad reversible práctica restituida de descarga Q_p se mide con un margen de error de $\pm 1\%$.

La capacidad reversible práctica Q_p del material compuesto de silicio/carbono se calcula a partir de la ecuación (1) descrita a continuación, a partir de las capacidades reversibles prácticas esperadas Q_{esp}^{Si} y Q_{esp}^{Ci} , del silicio y de los diferentes tipos de carbono respectivamente, y de su porcentaje en masa respecto al material compuesto de silicio/carbono.

$$Q_c = \%Si * Q_{esp}^{Si} + \sum \%Ci * Q_{esp}^{Ci} \quad (1)$$

en la que C_i corresponde a un tipo de carbono y Q_{esp}^{Si} y Q_{esp}^{Ci} las capacidades reversibles prácticas esperadas respectivamente del silicio y del tipo de carbono C_i considerado.

La siguiente tabla 2 lista los resultados obtenidos a partir de acumuladores de litio de tipo “pila de botón” que constan de un electrodo realizado a partir de los materiales compuestos de silicio/carbono de los ejemplos 1 a 5.

Tabla 2

N.º ej.	Ref.	$m_{Si}/(\sum m_{Ci} + m_{Si})$ (%)	$m_{MCMC}/\sum m_{Ci}$ (%)	$M_{SFG15}/\sum m_{Ci}$ (%)	$m_{SuperP}/\sum m_{Ci}$ (%)	Q_c (mAh/g)	Q_p (mAh/g)	Q_p/Q_c
1	1-Si/3C	30/70	33,33	33,33	33,33	1253	1250	0,99
2	2-Si/3C	30/70	80	10	10	1289	1175	0,91
3	3-Si/2C	30/70	80	20	0	1309	1060	0,81
4	4-Si/2C	30/70	80	0	20	1269	1100	0,87
5	5-Si/C	30/70	100	0	0	1304	1150	0,88

Se pueden clasificar los acumuladores de litio de tipo “pila de botón” en función de los valores de Q_p obtenidos. Se obtiene la siguiente clasificación de los ejemplos:

1 > 2 > 5 > 4 > 3

Comparando los resultados de las capacidades reversibles prácticas con respecto a las capacidades reversibles prácticas calculadas, es decir, en función de la relación Q_p/Q_c , se obtiene la misma clasificación.

Por lo tanto, los resultados obtenidos ponen de relieve los rendimientos mejorados de los acumuladores de litio de tipo “pila de botón” que tienen un electrodo positivo formado con los materiales compuestos de silicio/carbono 1-Si/3C y 2-Si/3C.

Los resultados son tanto más inesperados cuanto que con una capacidad reversible práctica esperada $Q_{esp}^{CSuperP}$ poco elevada de 70 mAh/g, el negro de humo Super P que constituye el tercer tipo de carbono se supone que introduce poca capacidad. Por consiguiente, se esperaba observar una bajada de la capacidad reversible práctica Q_p para los ejemplos 1 y 2. O, de forma sorprendente, la asociación de al menos 3 tipos de carbono diferentes tiene como efecto la mejora de los rendimientos electroquímicos de los materiales compuestos de silicio/carbono.

Igualmente, la comparación de los resultados obtenidos en los ejemplos 2 y 3 muestra que la adición únicamente del negro de humo SuperP no es suficiente para obtener un efecto en los rendimientos electroquímicos del material compuesto de silicio/carbono. Se observa un efecto sinérgico en los rendimientos electroquímicos únicamente por

combinación de al menos tres tipos de carbono complementarios, un grafito micrométrico esférico no poroso, un grafito micrométrico no esférico y un carbono nanométrico, conductor electrónico poroso.

5 Por otra parte, se ha constatado que la combinación únicamente de dos tipos de carbono diferentes no es suficiente, o incluso es perjudicial. En efecto, las capacidades reversibles prácticas Q_p obtenidas en los ejemplos 3 y 4 son más débiles que la capacidad reversible práctica Q_p del ejemplo 5 que contiene únicamente el carbono esférico MCMB.

La presencia de al menos tres tipos de carbono crea una red tridimensional que mejora la percolación electrónica y la conducción electrónica del material compuesto de silicio/carbono.

10

Como se ilustra en la figura 1, la asociación de al menos tres carbonos diferentes en el material compuesto de silicio/carbono permite formar una matriz carbonada de morfología y porosidad particulares, en la que las partículas o los granos de silicio están rodeados de partículas o de granos de diferentes tipos de carbono. La asociación de los diferentes tipos de carbono constituye un entorno alrededor de las partículas de silicio que favorece la conducción

15

electrónica entre las partículas o los granos de silicio.

Por otra parte, la interacción entre las partículas de silicio y la matriz carbonada formada por los diferentes tipos de carbono conduce a la estabilización de la fase y a un buen comportamiento en los ciclos.

20 Aunque carece de un revestimiento carbonado, el material compuesto de silicio/carbono de acuerdo con la invención es particularmente ventajoso con respecto a los materiales compuestos de silicio/carbono de la técnica anterior, ya que se puede obtener por un procedimiento sencillo de poner en práctica y poco costoso, manteniendo los buenos rendimientos electroquímicos.

REIVINDICACIONES

1. Material compuesto de silicio/carbono constituido por un agregado de partículas de silicio (1) y partículas de carbono, en el que las partículas de silicio (1) y las partículas de carbono están dispersas,
5 **caracterizado porque** las partículas de carbono están constituidas por al menos tres tipos de carbono diferentes, seleccionándose un primer tipo de carbono (2) de los grafitos esféricos no porosos, seleccionándose un segundo tipo de carbono (3) de los grafitos no esféricos y seleccionándose un tercer tipo de carbono (4) de los carbonos conductores electrónicos porosos, **porque** el primer y segundo tipos de carbono (2, 3) tiene cada uno un tamaño medio de partículas comprendido entre 0,1 μm y 100 μm y **porque** el tercer tipo de carbono (4) tiene un tamaño
10 medio de partículas inferior o igual a 100 nm.
2. Material compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** el porcentaje en masa de cada tipo de carbono está comprendido entre el 5 % y 90 %, preferiblemente entre el 10 % y 80 %, con respecto a la masa total de partículas de carbono en dicho material.
15
3. Material compuesto de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 y 2, **caracterizado porque** los respectivos porcentajes en masa de los diferentes tipos de carbono son idénticos.
4. Material compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado**
20 **porque** las partículas de carbono están constituidas únicamente por el primer, segundo y tercer tipos de carbono (2, 3 y 4).
5. Material compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado**
25 **porque** el primer tipo de carbono (2) es un grafito en forma de microperlas.
6. Material compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado**
porque el segundo tipo de carbono (3) es un grafito en forma laminar.
7. Material compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado**
30 **porque** el tercer tipo de carbono (4) es un negro de humo.
8. Material compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado**
porque el primer tipo de carbono (2) tiene una superficie específica comprendida entre 0,1 m^2/g y 3 m^2/g .
- 35 9. Material compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado**
porque el segundo tipo de carbono (3) tiene una superficie específica comprendida entre 5 m^2/g y 20 m^2/g .
10. Material compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado**
40 **porque** el tercer tipo de carbono (4) tiene una superficie específica superior o igual a 50 m^2/g .
11. Material compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado**
porque las partículas de silicio (1) tienen un tamaño medio de partículas inferior o igual a 1 μm .
12. Material compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizado**
45 **porque** las partículas de carbono están constituidas por partículas de grafito (2) en forma de microperlas, de grafito (3) en forma laminar y de negro de humo (4), con una relación en masa de 1/3:1/3:1/3.
13. Procedimiento de síntesis de un material compuesto de silicio/carbono de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, **caracterizado porque** comprende una etapa de molienda mecánica de una mezcla
50 de partículas de silicio y partículas de carbono, inicialmente en forma de polvo, estando constituidas las partículas de carbono por al menos tres tipos de carbono diferentes, un primer tipo de carbono (2) seleccionado de los grafitos esféricos no porosos, un segundo tipo de carbono (3) seleccionado de los grafitos no esféricos y un tercer tipo de carbono (4) seleccionado de los carbonos conductores electrónicos porosos, teniendo el primer y segundo tipos de carbono (2, 3) cada uno un tamaño medio de partículas comprendido entre 0,1 μm y 100 μm , y teniendo el tercer tipo
55 de carbono (4) un tamaño medio de partículas inferior o igual a 100 nm.
14. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 13, **caracterizado porque** comprende las siguientes etapas sucesivas:

- Molienda mecánica de la mezcla de partículas de silicio y partículas de carbono, inicialmente en forma de polvo, y
- Postratamiento térmico a una temperatura comprendida entre 600 °C y 1100 °C durante un periodo de tiempo comprendido entre 15 min y 4 h.

5

15. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 13 y 14, **caracterizado porque** está constituido por las siguientes etapas sucesivas:

- Molienda mecánica en un disolvente líquido de la mezcla de partículas de silicio y partículas de carbono, inicialmente en forma de polvo;

10

- Secado con el fin de eliminar el disolvente líquido, y,

- Postratamiento térmico a una temperatura comprendida entre 600 °C y 1100 °C durante un periodo de tiempo comprendido entre 15 min y 4 h.

15

16. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 15, **caracterizado porque** el disolvente líquido se selecciona de los alcanos.

- 20 17. Uso de un material compuesto de silicio/carbono de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, como material electroquímicamente activo de un electrodo.

18. Uso de acuerdo con la reivindicación 17, **caracterizado porque** el electrodo es un electrodo de un acumulador de litio.

25

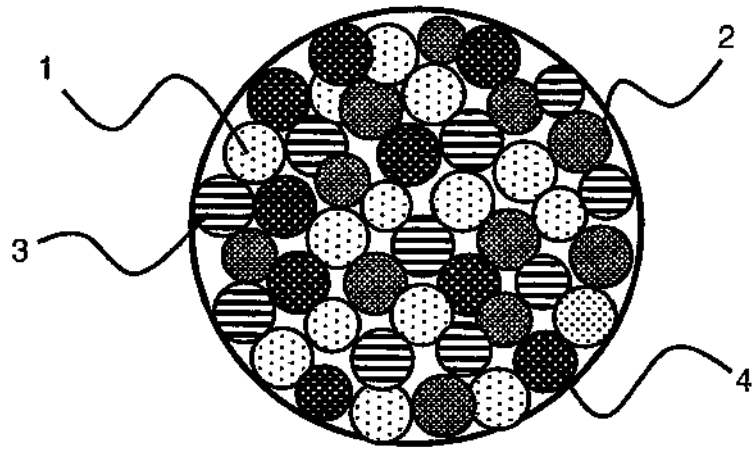


Figura 1