

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 639 431**

51 Int. Cl.:

C23C 18/12 (2006.01)

H01M 4/133 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.08.2009 PCT/PL2009/000081**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.02.2010 WO10021557**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.08.2009 E 09788416 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.06.2017 EP 2326745**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de capas de carbono conductoras sobre soportes en polvo**

30 Prioridad:

19.08.2008 PL 38592008

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

26.10.2017

73 Titular/es:

**UNIWERSYTET JAGIELLONSKI (100.0%)
Ul. Golebia 24
31007 Krakow, PL**

72 Inventor/es:

**MOLEND, MARCIN;
DZIEMBAJ, ROMAN;
KOCHANOWSKI, ANDRZEJ;
BORTEL, EDGAR;
DROZDEK, MAREK y
PIWOWARSKA, ZOFIA**

74 Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 2 639 431 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

Procedimiento para la preparación de capas de carbono conductoras sobre soportes en polvo

- 5 La invención se refiere a un procedimiento para la preparación de capas de carbono conductoras sobre soportes en polvo, adecuado en particular para capas de electrodo en baterías de litio.

Se conoce un procedimiento para la preparación de capas de carbono mediante pirólisis de compuestos o polímeros orgánicos sobre soportes cerámicos en polvo. "A new method of coating powdered supports with conductive carbon films" (M. Molenda, R. Dziembaj, Z. Piwowarska, M. Drozdek, J. Therm. Anal. Cal., 88, 2007, 503-506) da a conocer un procedimiento para la preparación de capas de carbono conductoras mediante pirólisis de poli(acrilonitrilo depositado sobre granos de Al_2O_3). Según el procedimiento, se llevó a cabo una polimerización por radicales de acrilonitrilo en una suspensión acuosa de Al_2O_3 , seguida de una pirólisis controlada del precursor así obtenido, bajo una atmósfera de argón, a 400-800°C durante 12 h. De manera similar, se realizó una pirólisis de poli(N-vinilformamida) (PNVF) depositada sobre Al_2O_3 en polvo mediante impregnación húmeda a partir de una disolución acuosa en "Direct Preparation of Conductive Carbon Layer (CCL) on Alumina as a Model System for Direct Preparation of Carbon Coated Particles of the Composite Li-Ion Electrodes" (M. Molenda, R. Dziembaj, M. Drozdek, E. Podstawka, L.M. Proniewicz, Solid State Ionics 179, 2008, 197-201).

20 En el caso de capas de carbono conductoras destinadas a baterías de litio, las capas deben estar caracterizadas por una conductividad eléctrica suficiente, además de un transporte sencillo de iones de litio a través de la capa durante la carga y la descarga. Al mismo tiempo, deben mostrar posiblemente un área de superficie de contacto baja con un electrolito para suprimir la formación de una capa SEI (interfase sólido-electrolito). Las propiedades eléctricas de una capa de carbono mejoran con el aumento de la temperatura de pirólisis, sin embargo dada la limitada estabilidad térmica de materiales de electrodo en condiciones reductoras se requiere que el procedimiento de pirólisis se lleve a cabo a la temperatura más baja posible. Las capas de carbono obtenidas mediante pirólisis de un precursor de PNVF no mostraban una conductividad eléctrica suficientemente alta y tenían un área de superficie específica alta.

30 El procedimiento para la preparación de capas de carbono sobre soportes en polvo comprende disolver polímero hidrófilo (PH) a un nivel del 85 al 99,9% en peso en agua, añadir ácido piromelítico (PMA) o dianhídrido piromelítico (PMDA) a un nivel del 0,1-15% en peso, seguido de añadir a la mezcla un soporte en polvo a un nivel del 1-99% en peso. Se concentra la suspensión y se seca, y después se somete el precursor compuesto preparado a pirólisis a 300-1500°C.

35 Preferiblemente, el polímero hidrófilo es poli(N-vinilformamida), poliacrilamida o copolímeros de N-vinilformamida - acrilamida.

Preferiblemente, el soporte en polvo comprende óxidos de metales, silicatos y polisilicatos de metales de transición y litio, fosfatos y polifosfatos de metales de transición y litio, germanatos, vanadatos, metales y aleaciones de metales, nitruros de metales y silicio.

45 Lo más preferiblemente, el soporte en polvo comprende Al_2O_3 , LiMn_2O_4 , $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{2-2x}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0,33$), $\text{LiMn}_2\text{O}_4\text{-yS}_y$ ($0 \leq y \leq 0,25$), LiFePO_4 , $\text{LiM}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ ($M=\text{V, Mn, Co, Ni, Cu; } 0 \leq x \leq 1$), Li_2MSiO_4 ($M=\text{V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu}$), LiMSiO_4 ($M=\text{V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu}$), LiCoO_2 , $\text{LiM}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ ($M=\text{V, Fe, Co, Ni, Cu; } 0 \leq x \leq 1$), $\text{LiMn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_2$, Sn, SnO, SnO₂, aleaciones de estaño, Si.

Preferiblemente, la pirólisis se lleva a cabo en condiciones inertes, preferiblemente bajo una atmósfera de gas inerte, lo más preferiblemente una atmósfera de argón, nitrógeno o helio.

50 Preferiblemente, la pirólisis se lleva a cabo en condiciones débilmente reductoras.

Preferiblemente, la pirólisis se lleva a cabo a vacío.

55 En el procedimiento de la invención, se halló inesperadamente que añadir ácido piromelítico (PMA) o dianhídrido piromelítico (PMDA) a la composición de polímero hidrófilo potencia significativamente las propiedades eléctricas de capas de carbono preparadas y al mismo tiempo permite reducir la temperatura del procedimiento de pirólisis.

60 En el procedimiento de la invención, el ácido piromelítico o el anhídrido del mismo desempeña la función de un promotor que estructura la grafitización del polímero durante la pirólisis, en vez de ser un factor de formación de capas (su pirólisis no conduce a la obtención de un producto carbonizado, sino que la descomposición es completa). La estructura plana de la molécula de ácido piromelítico o un anhídrido del mismo acelera la siembra y la formación de capas de grafeno, lo que facilita la cristalización bidimensional de un material de tipo grafito. Adicionalmente, se piensa que el ácido piromelítico o el anhídrido del mismo facilitan la organización del polímero hidrófilo sobre la superficie del soporte en polvo ya en la etapa de impregnación. Se halló inesperadamente que las capas de carbono que se originan a partir de la pirólisis de la composición de polímero hidrófilo con PMA o PMDA son estrechamente adyacentes y cubren de manera estanca los granos del soporte. Al mismo tiempo, las capas no son de naturaleza

continua, tienen mesoporos de un tamaño medio de aproximadamente 32-35 Å. Tal modificación de la capa de carbono del material compuesto es particularmente beneficiosa cuando se emplea como capas de electrodo en baterías de litio, puesto que protege bien el material catódico contra la reacción con el electrolito y simultáneamente garantiza la difusión sin impedimentos de iones de litio a través de los mesoporos de la capa de carbono.

En el procedimiento de la invención, la composición de un precursor carbono (el polímero hidrófilo soluble en agua) con un promotor que estructura la grafitización del polímero (PMA o PMDA) permite obtener la capa de carbono con muy buena dispersión del material de carbono y las propiedades fisicoquímicas esperadas, tales como grosor, estanqueidad y porosidad. En particular, puede obtenerse en el procedimiento una conductividad eléctrica adecuada ($>10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$) de la capa de carbono preparada a por encima de 400 °C.

Preferiblemente, el procedimiento se realiza completamente en medio acuoso y los precursores empleados no son tóxicos, lo que hace que la tecnología sea segura y respetuosa con el medio ambiente.

El procedimiento de la invención se puede emplear para obtener materiales compuestos de electrodos (tanto cátodo como ánodo) para baterías de litio. Los materiales compuestos de electrodos producidos mediante el procedimiento de la invención se caracterizan por unas propiedades eléctricas mejores y una estabilidad química aumentada, lo que mejora la seguridad operacional de baterías de litio. El procedimiento de la invención también puede emplearse para preparar adsorbentes compuestos de la morfología de superficie definida obtenidos a partir de soportes inorgánicos adecuados.

El objeto de la invención se describe con más detalle en los siguientes ejemplos de realización.

Ejemplo 1

Se disolvieron 10 g de N-vinilformamida (98%) recién destilada en 66 g de agua desionizada tratada previamente con argón durante aproximadamente 30 minutos. Se colocó la reacción en un baño de agua y se calentó hasta 35 °C bajo una atmósfera de argón. Después, se añadieron 1,9092 g de iniciador AIBA (dicloruro de 2,2'-azobis(2-metilpropionamidinilo)) y se mantuvo la reacción a 60 °C durante 2 h. Se secó con aire la poli(N-vinilformamida) así obtenida durante 24 h a 110 °C.

Se disolvieron 0,625 g de poli(N-vinilformamida) seca y 0,0329 g de ácido piromelítico en 12,5 cm³ de agua desionizada. Después se añadieron 0,375 g de LiMn₂O_{3,95}S_{0,05} y se agitó el contenido durante 15 minutos. Se mantuvo la mezcla homogénea formada a 90 °C con agitación continua durante aproximadamente 2 h para evaporarla y concentrarla hasta una viscosidad que impedía la sedimentación de la suspensión. Se transfirió el precursor compuesto formado a un envase de teflón y se secó con aire durante 24 h a 90 °C.

Se desmenuzó el precursor secado y se pirolizó a 400 °C bajo una atmósfera de argón (99,999%) durante 12 h. Esto produjo una capa de carbono caracterizada por una conductividad eléctrica de $7,4 \cdot 10^{-6} \text{ S/cm}$ a 25 °C y una energía de activación de la conductividad eléctrica $E_a=0,34 \text{ eV}$. El contenido de carbono en el material compuesto determinado mediante el método TPO fue del 27,6%.

Ejemplo 2

Se disolvieron 0,7 g de poli(N-vinilformamida) seca y 0,04 g de ácido piromelítico en 14,1 cm³ de agua desionizada. Después se añadió 1,0 g de espinela de LiMn₂O₄ y se agitó la mezcla durante 15 minutos. Se mantuvo la mezcla homogénea formada a 90 °C con agitación continua durante aproximadamente 2 h para evaporarla y concentrarla hasta la viscosidad que impedía la sedimentación de la suspensión. Se transfirió el precursor compuesto formado a un envase de teflón y se secó con aire durante 24 h a 90 °C.

Se desmenuzó el precursor seco y se pirolizó a 400 °C, bajo una atmósfera de argón (99,999%) durante 12 h. Esto produjo un material compuesto que comprendía el soporte de LiMn₂O₄ recubierto por una capa de carbono, caracterizado por una conductividad eléctrica de $3,3 \cdot 10^{-6} \text{ S/cm}$ a 25 °C y una energía de activación de la conductividad eléctrica $E_a=0,37 \text{ eV}$. El área de superficie específica del material compuesto tal como se determinó mediante el método de isoterma de BET fue de 5,5 m²/g, y el contenido de carbono en el material compuesto fue del 20,3% (determinado mediante el método TPO).

Ejemplo 3 (comparativo)

Se disolvieron 1,87045 g de nitrato de litio (V), LiNO₃, seco (175 °C/24 h) en 70 cm³ de agua desionizada en un recipiente de cristal sellado bajo una corriente de argón (99,999%, 20 dm³/h). Se añadieron a la disolución 13,25465 g de acetato de manganeso (II) hidratado, Mn(CH₃COO)₂·4H₂O, (Aldrich 99,99%). Una vez disueltos los sustratos, se añadieron 10 ml de NH₃ ac. al 25% gota a gota hasta que se alcanzó un pH = 10. Se dejó condensar la mezcla de color salmón (una sol) durante 24 h con agitación continua y calentamiento a aproximadamente 100 °C en atmósfera de argón (99,999%, 20 dm³/h). Se transfirió el gel formado a un recipiente de fusión y se secó con aire a 90 °C durante 48 h.

Se desmenuzó el precursor de xerogel seco y se calcinó con aire a 300°C (con una tasa de calentamiento de 1°C/min) durante 24 h, seguido de 6 h a 650°C (con una tasa de calentamiento de 5°C/min).

- 5 La espinela de LiMn_2O_4 obtenida se caracterizó por una conductividad eléctrica de $1,2 \cdot 10^{-4}$ S/cm a 25°C y una energía de activación de la conductividad eléctrica $E_a=0,34$ eV. El área de superficie específica de la espinela tal como se determinó mediante el método de isoterma de BET fue de $6,1 \text{ m}^2/\text{g}$.

Ejemplo 4

- 10 Se disolvieron 0,8084 g de poli(N-vinilformamida) seca preparada como en el ejemplo 1 y 0,0365 g de dianhídrido piromelítico en 10 cm^3 de agua desionizada. Después se añadió 1 g de Al_2O_3 y se agitó la mezcla durante 30 minutos. Se mantuvo la mezcla homogénea formada a 90°C con agitación continua durante aproximadamente 15 3 h para evaporarla y concentrarla hasta una viscosidad que impedía la sedimentación de la suspensión. Se transfirió el precursor compuesto formado a un envase de teflón y se secó con aire durante 24 h a 90°C.

- Se desmenuzó el precursor seco y se pirolizó a 550°C en atmósfera de argón (99,999%), durante 6 h. Esto produjo una capa de carbono caracterizada por una conductividad eléctrica de $8,1 \cdot 10^{-4}$ S/cm a 25°C. El contenido de carbono en el material compuesto determinado mediante el método TPO fue del 13,5%.

20 Ejemplo 5

Se siguió el ejemplo 1, con el cambio de parámetros correspondiente para las siguientes muestras:

- 25 5/1 - 1,002 g del soporte de LiMn_2O_4 , 0,9 g de PNVF, 0,0475 de PMA, 18 cm^3 de H_2O , 6 h de tiempo de pirólisis
 5/2 - 1,001 g del soporte de LiMn_2O_4 , 1,001 g de PNVF, 0,0527 de PMA, 20 cm^3 de H_2O , 6 h de tiempo de pirólisis
 5/3 - 0,75 g del soporte de LiMn_2O_4 , 1,2501 g de PNVF, 0,0658 de PMA, 25 cm^3 de H_2O , 6 h de tiempo de pirólisis
 30 5/4 - 0,5 g del soporte de $\text{LiMn}_2\text{O}_{3,97}\text{S}_{0,03}$, 0,45 g de PNVF, 0,02375 de PMA, 9 cm^3 de H_2O , 12 h de tiempo de pirólisis
 35 5/5 - 0,375 g del soporte de $\text{LiMn}_2\text{O}_{3,97}\text{S}_{0,03}$, 0,62505 g de PNVF, 0,0329 de PMA, $12,5 \text{ cm}^3$ de H_2O , 6 h de tiempo de pirólisis
 5/6 - 0,5 g del soporte de $\text{LiMn}_2\text{O}_{3,95}\text{S}_{0,05}$, 0,45 g de PNVF, 0,02375 de PMA, 9 cm^3 de H_2O , 12 h de tiempo de pirólisis
 40 5/7 - 0,5 g del soporte de $\text{LiMn}_2\text{O}_{3,9}\text{S}_{0,1}$, 0,45 g de PNVF, 0,02375 de PMA, 9 cm^3 de H_2O , 12 h de tiempo de pirólisis
 5/8 - 0,375 g del soporte de $\text{LiMn}_2\text{O}_{3,9}\text{S}_{0,1}$, 0,625 g de PNVF, 0,03289 de PMA, $12,5 \text{ cm}^3$ de H_2O , 12 h de tiempo de pirólisis

- 45 Para materiales del tipo C/Li-Mn-O-S preparados según el ejemplo 1 y el ejemplo 4, se estimó y estudió el contenido de carbono y la morfología de superficie. El contenido de carbono estimado se determinó basándose en la pirólisis de un precursor del 11% de PMA y el 89% de PNVF no depositado sobre un soporte. El contenido de carbono real se determinó mediante oxidación a temperatura programada, TPO, tal como se da a conocer en "A new method of coating powdered supports with conductive carbon films" (M. Molenda, R. Dziembaj, Z. Piwowarska, M. Drozdek, J. Therm. Anal. Cal., 88, 2007, 503-506). Se efectuó la determinación con técnicas EGA-TGA/DTG/SDTA en un analizador térmico Mettler-Toledo 851^e acoplado a un espectrómetro de cuadrupolo Thermostat Balzers. Las medidas se realizaron en una corriente de aire de 80 ml/min en un intervalo de temperatura de 30-1000°C con una tasa de calentamiento de 5°C/min. La morfología de superficie se estudió mediante el método de isoterma de BET. Se llevaron a cabo mediciones del área de superficie específica a una presión de $5,7 \cdot 10^{-7}$ Pa en un medidor de sorción Micrometrics ASAP 2010. Se desgasificaron las muestras a 200-250°C durante 2 h a una presión de 0,26-0,4 Pa. Los resultados obtenidos se presentan en la tabla 1.

Tabla 1

Muestra según el ejemplo	Contenido de carbono estimado [%]	Contenido de carbono real [%]	Área de superficie BET [m^2/g]	Tamaño medio de poro [Å]	Distribución de poros (diámetro máx. de poro) [Å]
2	14,3	20,3	5,5	123	34,1 y 51
5/1	18,7	23,4	8,5	140	32,7
5/2	27,1	24,2	8,9	120	35,0

ES 2 639 431 T3

5/3	30,4	33,9	7,4	130	34,8
5/4	19,4	18,6	10,2	100	33,5
5/5	28,0	32,5	12,5	89	32,9
5/6	19,0	21,1	9,1	127	33,1
5/7	20,2	19,8	9,6	105	33,8
5/8	28,4	30,5	8,4	112	33,9
3	-	-	6,1	174	200

5 El contenido de carbono real fue mayor que la cantidad estimada para todos los materiales compuestos. Esto puede demostrar una influencia beneficiosa de ácido piromelítico o dianhidrido piromelítico sobre el mecanismo de pirólisis del precursor depositado sobre granos de soporte. El aumento del porcentaje de carbono sobre la superficie de soporte potencia su dispersión sin agregación local.

10 Las características de las isothermas de adsorción obtenidas sugieren la presencia de poros con forma de microgrietas y divisiones entre los granos. Al mismo tiempo, el tamaño de poro indica la presencia de mesoporos con una distribución de diámetro muy estrecha y uniforme en el intervalo 32-35 Å.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de capas de carbono sobre soportes en polvo mediante pirólisis de un polímero hidrófilo aplicado en una disolución acuosa sobre un soporte en polvo, caracterizado porque se añade ácido piromelítico o dianhidrido piromelítico al nivel del 0,1-15% en peso al polímero hidrófilo disuelto en agua al nivel del 85 al 99,9% en peso, después se añade el soporte en polvo a la mezcla al nivel del 1-99% en peso, se concentra la suspensión y se seca, y se somete el precursor compuesto formado a un procedimiento de pirólisis a 300-1500 °C.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el polímero hidrófilo es poli(N-vinilformamida).
3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el polímero hidrófilo es poli(acrilamida).
4. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el polímero hidrófilo es un copolímero de N-vinilformamida y acrilamida.
5. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el soporte en polvo comprende óxidos de metales, silicatos y polisilicatos de metales de transición y litio, fosfatos y polifosfatos de metales de transición y litio, germanatos, vanadatos, metales y aleaciones de metales, nitruros de metales, silicio.
6. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 5, caracterizado porque el soporte en polvo es Al_2O_3 , $LiMn_2O_4$, $Li_{1-x}Mn_{2-2x}O_4$ ($0 \leq x \leq 0,33$), $LiMn_2O_{4-y}S_y$ ($0 \leq y \leq 0,25$), $LiFePO_4$, $LiM_xFe_{1-x}PO_4$ ($M=V, Mn, Co, Ni, Cu; 0 \leq x \leq 1$), Li_2MSiO_4 ($M=V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu$), $LiMSiO_4$ ($M=V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu$), $LiCoO_2$, $LiM_xCo_{1-x}O_2$ ($M=V, Fe, Co, Ni, Cu; 0 \leq x \leq 1$), $LiMn_{1/3}Co_{1/3}Ni_{1/3}O_2$, Sn, SnO, SnO₂, aleaciones de estaño, Si.
7. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la pirólisis se lleva a cabo en condiciones inertes.
8. Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque la pirólisis se lleva a cabo bajo una atmósfera de gas inerte.
9. Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque el gas inerte es argón.
10. Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque el gas inerte es nitrógeno.
11. Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque el gas inerte es helio.
12. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la pirólisis se lleva a cabo en condiciones débilmente reductoras.
13. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la pirólisis se lleva a cabo a vacío.