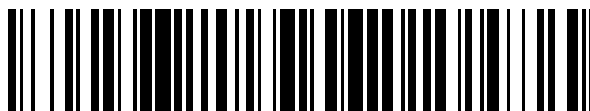


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 694 499**

51 Int. Cl.:

C23C 16/24 (2006.01)

C23C 16/44 (2006.01)

H01M 4/133 (2010.01)

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/587 (2010.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

H01M 4/38 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.01.2006 PCT/EP2006/050438**

87 Fecha y número de publicación internacional: **21.09.2006 WO06097380**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.01.2006 E 06701163 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.07.2018 EP 1859073**

54 Título: **Procedimiento de producción de partículas de carbono revestidas y su uso en materiales anódicos para baterías de ion litio**

30 Prioridad:

14.03.2005 DE 102005011940

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

21.12.2018

73 Titular/es:

**LITARION GMBH (100.0%)
Am Wiesengrund 7
01917 Kamenz, DE**

72 Inventor/es:

**PETRAT, FRANK-MARTIN;
WIGGERS, HARTMUT;
REEKEN, BURKHARD;
HOLZAPFEL, MICHAEL;
BUQA, HILMI y
NOVÁK, PETR**

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

ES 2 694 499 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 de producción de partículas de carbono revestidas y su uso en materiales anódicos para baterías de ion litio

5 La invención se refiere a un procedimiento para producir partículas de carbono revestidas, las partículas de carbono revestidas y su uso para producir material anódico para baterías de ion litio.

10 Las baterías de ion litio son industrialmente sistemas de almacenamiento de energía muy importantes porque tienen la densidad de energía más elevada de hasta 180 Wh/kg entre los almacenamientos químicos y electroquímicos conocidos que se pueden usar en la práctica. Las baterías de ion litio se usan especialmente en el campo de electrónica portátil, por ejemplo ordenadores portátiles o teléfonos móviles. También se está analizando el uso de baterías de ion litio en el campo de medios de transporte, por ejemplo bicicletas o automóviles.

15 El material de electrodo negativo (ánodo) usado es principalmente carbono grafitico. El carbono grafitico tiene propiedades de formación de ciclos estables y un grado de seguridad de manipulación bastante elevado en comparación con el litio metálico que se usa en "baterías de litio". Un argumento importante para el uso de carbono grafitico en materiales de electrodo negativo son los pequeños cambios de volumen del material hospedador asociados con el intercalado y la liberación de litio, es decir, el electrodo permanece casi estable. Por lo tanto, para
20 el intercalado de litio en carbono grafitico se mide un aumento de volumen de aproximadamente un 10 % en el caso de la estequiometría limitante del LiC_6 . Sin embargo, una desventaja del carbono grafitico es su capacidad electroquímica relativamente baja de, teóricamente, 372 mAh/g de grafito, que corresponde solo a aproximadamente una décima parte de la capacidad electroquímica que se puede conseguir teóricamente usando litio metálico de 3862 mAh/g de litio.

25 Por esta razón, desde hace tiempo se han buscado materiales alternativos, especialmente entre aleaciones, por ejemplo aleaciones binarias basadas en aluminio (Lindsay *et al.*, en J. Power Sources 119 (2003), 84), estaño (Winter *et al.*, en Electrochim. Acta 45 (1999), 31; Tirado en Mater. Sci. Eng. R-Rep. 40 (2003), 103) o antimonio (Tirado en Mater. Sci. Eng. R-Rep. 40 (2003), 103), aleaciones ternarias basadas en cobre-estaño (Kepler *et al.*, en Electrochem Solid-State Lett 2 (1999), 307) o cobre-antimonio (Yang *et al.*, en Electrochem. Solid State Lett. 2 (1999), 161) u óxidos metálicos basados en óxido de estaño (Huggins en Solid State Ion. 152 (2002), 61). Estos materiales tienen capacidades específicas teóricas elevadas de, por ejemplo, 994 mAh/g en el caso del estaño. Si estas capacidades teóricas elevadas se pudieran usar de forma reversible, podría ser posible un aumento significativo de la densidad energética de las baterías de ion litio.

35 En comparación con el litio metálico, los materiales anódicos basados en aleaciones tienen la ventaja de que la formación de dendritas no se produce durante la deposición del litio. A diferencia de los materiales de grafito, los materiales anódicos basados en aleaciones son adecuados para su uso junto con electrolitos basados en carbonato de propileno. Esto hace posible el uso de baterías de ion litio a bajas temperaturas. Sin embargo, una desventaja de estas aleaciones es el gran volumen de expansión durante la formación de ciclos, es decir, durante el intercalado y liberación de litio, que es superior a un 200 % y en ocasiones incluso hasta un 300 % (Besenhard *et al.*, en J. Power Sources 68 (1997), 87).

45 Del mismo modo se ha examinado el silicio porque, al igual que el estaño, forma compuestos binarios con litio que son electroquímicamente activos (Weydanz *et al.*, en Journal of Power Sources 82 (1999), 237; Seefurth *et al.*, en J. Electrochem. Soc. 124 (1977), 1207; Lai en J. Electrochem. Soc. 123 (1976), 1196). Estos compuestos binarios de litio y silicio tienen un contenido de litio muy elevado. El contenido de litio máximo teórico corresponde al $\text{Li}_{4,2}\text{Si}$ que tiene una capacidad específica teórica muy elevada de aproximadamente 4400 mAh/g de silicio (Lupu *et al.*, en Inorg. Chem. 42 (2003), 3765). Estos compuestos binarios se forman a un potencial similarmente bajo como los compuestos de intercalado de litio en grafito de < 500 mV con respecto a Li/Li^{+} (es decir, con respecto al potencial de litio metálico que sirve como referencia). Al igual que en el caso de las aleaciones binarias que se han mencionado anteriormente, en el caso del silicio, el intercalado y liberación de litio está asociado con una expansión volumétrica muy grande que puede ser de hasta un máximo de un 323 %. Esta expansión volumétrica conduce a varias tensiones mecánicas en las cristalitas y por lo tanto las partículas se hacen amorfas y se desintegran con
50 pérdida de contacto eléctrico (Winter *et al.*, en Adv. Mater. 10 (1998), 725; Yang *et al.*, en Solid State Ion. 90 (1996), 281; Bourderau *et al.*, en J. Power Sources 82 (1999), 233). Esta tensión mecánica tiene un efecto particularmente fuerte en el primer ciclo, durante el cual se produce una capacidad irreversible muy elevada (hasta un 50 % o más), que hasta el momento ha hecho que el uso del material como electrodo negativo sea imposible.

60 Para mejorar la adhesión del silicio al material de soporte se han usado diversas técnicas, por ejemplo molienda intensiva durante un número de horas (Dimov *et al.*, en Electrochim. Acta 48 (2003), 1579; Niu *et al.*, en Electrochem. Solid State Lett. 5 (2002), A107), revestimiento de carbono a partir de la fase gaseosa (Wilson *et al.*, en J. Electrochem. Soc. 142 (1995), 326), y pirólisis de una mezcla minuciosa de los respectivos precursores (Larcher *et al.*, en Solid State Ion. 122 (1999), 71; Wen *et al.*, en Electrochem. Commun 5 (2003), 165). En el presente documento, los experimentos se han realizado usando formulaciones tanto ricas en silicio (un 60-80 % en peso de Si) como formulaciones con bajo contenido de silicio (un 5-20 % en peso de Si).

En Graetz *et al.*, en *Electrochem. Solid State Lett.* 6 (2003), A194; Li *et al.*, en *Electrochem. Solid State Lett.* 2 (1999), 547, Yang *et al.*, en *Electrochem. Solid State Lett.* 6 (2003), A154 y Gao *et al.*, en *Adv. Mater.* 13 (2001), 816, se describen experimentos que usan materiales de tamaño nanométrico, es decir, materiales que tienen un tamaño de partícula de aproximadamente 100 nm. Graetz *et al.*, describe la preparación de películas de silicio de tamaño nanométrico que presentan una capacidad reversible de más de 2300 mAh/g (en el caso de una película depositada por medio de deposición química de vapor) o 1100 mAh/g (en el caso de la película que se desarrolla sobre partículas), pero la decoloración es relativamente elevada. Li *et al.*, usan una mezcla de silicio de tamaño nanométrico y negro de carbono que del mismo modo presenta una capacidad inicial muy elevada de aproximadamente 2000 mAh/g, pero ésta disminuye de forma significativa durante la formación de ciclos y se muestran menos de 25 ciclos. Yang *et al.*, usan la pirólisis de una mezcla de partida que comprende silicio de tamaño nanométrico para producir sus materiales activos y obtener capacidades reversibles de aproximadamente 700 mAh/g durante 30 ciclos, pero en este caso tampoco se puede evitar la decoloración. Gao *et al.*, describen la reacción electroquímica del silicio obtenido mediante ablación láser con litio, pero obtienen una capacidad reversible inicial de aproximadamente 700 mAh/g.

El documento de patente US 3 617 347 desvela un procedimiento para la fabricación de partículas de carbono revestidas, en el que las partículas de diamantes se revisten, en una sala de reacción, por medio de deposición química de vapor basándose en al menos un silano gaseoso en una atmósfera gaseosa que está libre de oxígeno, en el que las partículas se revisten con Si elemental y en el que las partículas están en movimiento constante durante la deposición en fase gaseosa.

El documento de patente JP 2004-182512 desvela una partícula de carbono que está revestida con silicio, por ejemplo una partícula de grafito, así como materiales anódicos obtenidos a partir de la misma y el uso de la misma para baterías de ion litio. El BET es inferior a 3 g/m².

Por lo tanto un objeto de la presente invención es proporcionar un material anódico para baterías de ion litio que presente un aumento de la estabilidad mecánica durante la formación de ciclos y una capacidad específica elevada.

De forma sorprendente se ha encontrado que el material anódico que comprende partículas de carbono eléctricamente conductoras revestidas con silicio elemental tiene una estabilidad mecánica más elevada durante la formación de ciclos que el material anódico que contiene silicio de acuerdo con la técnica anterior. El material anódico de la invención presenta una pérdida de capacidad irreversible más baja en el primer ciclo. Además, el material anódico de la invención presenta una decoloración menor, como resultado de la cual aumenta el tiempo de formación de ciclos. Esto hace posible aprovechar las ventajas del silicio, en particular su capacidad específica muy elevada, sin la degradación usada por la destrucción mecánica debida a la expansión volumétrica que se observa normalmente. El uso de las partículas de carbono revestidas de la invención permite que la capacidad de las baterías de ion litio aumente de forma significativa. Esto hace posible aumentar el tiempo de funcionamiento de los electrodomésticos eléctricos entre dos procedimientos de carga para la misma geometría de las células en las baterías de ion litio. El usuario de tales electrodomésticos equipados con baterías de ion litio que comprende un material anódico de acuerdo con la invención experimenta directamente una mayor comodidad debido a una mayor independencia de la electricidad de la red eléctrica. Una ventaja adicional es la oportunidad de fabricar las celdas de la batería de ion litio más pequeña con una capacidad constante, con el fin de obtener electrodomésticos eléctricos más pequeños. Esto abre campos de aplicación que hasta el momento no han sido posibles para baterías de ion litio debido al tamaño de las celdas correspondientes.

La invención proporciona un procedimiento para producir partículas de carbono revestidas de acuerdo con la reivindicación 1 de modo que las partículas de carbono eléctricamente conductoras se revisten con silicio elemental dopado o sin dopar mediante deposición química de vapor a partir de al menos un silano gaseoso en una atmósfera gaseosa sin oxígeno en un espacio de reacción, con las partículas de carbono eléctricamente conductoras estando en movimiento continuo durante la deposición de vapor.

La invención también proporciona partículas de carbono revestidas de acuerdo con la reivindicación 10 en la que un núcleo de carbono eléctricamente conductor sea revestido con silicio elemental dopado o sin dopar, y también proporciona su uso para producir material anódico para baterías de ion litio.

La invención también proporciona un material anódico para baterías de ion litio que comprende partículas de carbono revestidas de acuerdo con la invención, y también a batería de ion litio que comprende un ánodo que comprende un material anódico de acuerdo con la invención.

En el procedimiento de la invención para producir partículas de carbono revestidas, las partículas de carbono eléctricamente conductoras se revisten con silicio elemental dopado o sin dopar mediante deposición química de vapor a partir de al menos un silano gaseoso en una atmósfera gaseosa sin oxígeno en un espacio de reacción, con las partículas de carbono eléctricamente conductoras estando en movimiento continuo durante la deposición de vapor.

En el procedimiento de la invención, las partículas de carbono eléctricamente conductoras en el espacio de reacción

están en movimiento continuo con el fin de conseguir un revestimiento uniforme de estas partículas de carbono. Esto se puede conseguir, por ejemplo, por medio de la corriente de gas introducida en el espacio de reacción. En el presente documento, la geometría del reactor, en particular la disposición de la entrada para la corriente de gas, y el flujo volumétrico de la corriente de gas introducida se seleccionan de modo que resulta el movimiento de las partículas de carbono eléctricamente conductoras. Por ejemplo, el procedimiento de la invención se puede realizar en un reactor de lecho fluidizado. Una posibilidad tradicional es realizar la deposición de vapor en un horno de tubo giratorio con el fin de forzar el movimiento o la mezcla de las partículas de carbono.

Las partículas de carbono que se van a revestirse pueden alimentar ya sea de forma discontinua o continua en el espacio de reacción, y las partículas de carbono revestidas se pueden descargar del espacio de reacción ya sea de forma discontinua o continua. Por lo tanto, el procedimiento de la invención se puede realizar de forma discontinua o continua.

El procedimiento de la invención se realiza preferentemente usando partículas de carbono eléctricamente conductoras que son amorfas y/o cristalinas en forma de grafito, pero se da preferencia al uso de partículas de grafito. El uso de partículas de carbono eléctricamente conductoras que tienen preferentemente una resistencia específica de no más de $10^{-2} \Omega \text{ cm}$ es importante para el procedimiento de la invención.

El procedimiento de la invención se realiza preferentemente usando partículas de carbono que tienen una pureza de al menos un 97 %, preferentemente una pureza de al menos un 98 % y de forma particularmente preferente un 99 %. En particular, en el procedimiento de la invención se usan las partículas de carbono que tienen una pureza de al menos un diámetro medio de partícula de 10 nm a 44 μm , preferentemente de 20 nm a 15 μm . El procedimiento de la invención se realiza de forma ventajosa usando partículas de grafito que tienen un diámetro medio de partícula de 4 a 10 μm . También es posible usar partículas de negro de carbono formadas por partículas primarias asociadas para formar agregados y/o aglomerados como partículas de carbono en el procedimiento de la invención. En este caso, las partículas primarias tienen preferentemente un diámetro medio de partícula de 20 a 60 nm.

Para los fines de la presente invención, los agregados están formados por partículas primarias esféricas o en gran medida a esféricas tal como se forman inicialmente en la reacción para producir las partículas de negro de carbono que han crecido juntas para formar agregados en el transcurso adicional de la reacción. El grado de crecimiento de los agregados se puede ver influenciado por los parámetros del proceso en la producción de las partículas de negro de carbono. Estos agregados pueden formar aglomerados en el curso adicional de la reacción. A diferencia de los agregados, que generalmente no se pueden descomponer en partículas primarias, o se pueden descomponer solo parcialmente en partículas primarias, el término aglomerados como se usa para los fines de la presente invención se refiere solamente a una aglomeración poco definida de agregados que se pueden desintegrar fácilmente en los agregados.

Para los fines de la presente invención, un diámetro medio de partícula es el d_{50} , es decir un diámetro medio de partícula de 5 μm se refiere a que un 50 % de todas las partículas tienen un diámetro de partícula inferior o igual a 5 μm . En el procedimiento de la invención, se da preferencia al uso de las partículas de carbono que tienen un área superficial BET de 5 a 700 m^2/g , preferentemente de 6 a 140 m^2/g y de forma particularmente preferente de 10 a 50 m^2/g . Para los fines de la presente invención, el área superficial BET se determina de acuerdo con la norma ISO 9277 (1995), que ha sustituido a la norma DIN 66131.

En el procedimiento de la invención se da preferencia al uso de grafito tal como se comercializa, por ejemplo, a través de la compañía Timcal con el nombre comercial TIMREX como partículas de carbón.

En una realización particular del procedimiento de la invención, se usan partículas de carbono cuya superficie se ha modificado de antemano por medio de un método adecuado. Esto se puede conseguir, por ejemplo, por medio de un plasma, por medio de ozonización o por medio de un proceso químico en estado húmedo. La modificación de las partículas de carbono usadas en el procedimiento de la invención se puede realizar en un reactor adicional antes de realizar el procedimiento de la invención o se puede realizar en una etapa del proceso precedente en la misma planta de revestimiento que el procedimiento de la invención.

La corriente de gas introducida en el espacio de reacción en el procedimiento de la invención comprende preferentemente no solamente el silano gaseoso y opcionalmente los compuestos gaseosos de los elementos dopantes sino también un gas vehículo. Como gas vehículo, es posible usar helio, neón, hidrógeno, nitrógeno o argón, preferentemente hidrógeno, nitrógeno o argón y de forma particularmente preferente argón, en el procedimiento de la invención. La atmósfera de gas sin oxígeno comprende preferentemente el gas vehículo, el silano y el compuesto gaseoso de los elementos dopantes.

En el procedimiento de la invención, se da preferencia a la introducción de una corriente de gas que comprende al menos un silano gaseoso y argón en el espacio de reacción. Se da preferencia al uso de al menos un silano seleccionado entre SiH_4 , Si_2H_6 , ClSiH_3 , Cl_2SiH_2 , Cl_3SiH y SiCl_4 en el procedimiento de la invención; se da preferencia particular al uso de una corriente de gas que comprende sola monosilano SiH_4 como silano gaseoso. En una realización particular del procedimiento de la invención, la corriente de gas usada comprende una mezcla de una

pluralidad de silanos gaseosos. Para los fines de la presente invención, el término silanos incluye compuesto de silicio-hidrógeno y también compuestos de silicio-cloro-hidrógeno y compuesto de silicio-cloro. La corriente de gas usada en el procedimiento de la invención comprende preferentemente de un 0,5 a un 100 % en volumen, más preferentemente de un 1 a un 90 % en volumen y de forma particularmente preferente de un 5 a un 50 % en volumen, de silano gaseoso, basándose en la corriente de gas introducida en el espacio de reacción.

En una realización particular del procedimiento de la invención, la corriente de gas introducida en el espacio de reacción comprende compuestos gaseosos de elementos dopantes seleccionados entre fósforo, arsénico, antimonio, boro, aluminio, galio e indio además del silano gaseoso. Se da preferencia particular al uso de diborano y fosfano o fosfanos sustituidos, por ejemplo tBuPH₂, tBu₃P, tBuPh₂P o tBuPh₂P y trimetilaminofosfano ((CH₃)₂N)₃P. La corriente de gas introducida en el espacio de reacción contiene preferentemente no más de un 1 % en volumen, más preferentemente no más de un 0,1 % en volumen, de compuestos gaseosos de los elementos dopantes.

En una realización más del procedimiento de la invención, un compuesto de organolitio vaporizable, en particular butillitio, se introduce en el espacio de reacción además del silano. La corriente de gas introducida contiene de forma ventajosa al menos un 1 % en volumen del compuesto de organolitio.

En una realización preferente del procedimiento de la invención, una corriente de gas que consiste en un silano, de forma particularmente preferente monosilano, y un gas inerte, de forma particularmente preferente argón, se introduce en el espacio de reacción. En una realización más, se usa una corriente de gas que comprende no solo silano y el gas inerte sino también un compuesto gaseoso de un elemento dopante.

El tiempo de permanencia de la corriente de gas introducida en el espacio de reacción se selecciona preferentemente de modo que se produce la reacción prácticamente cuantitativa del silano. Por lo tanto el tiempo de permanencia en el procedimiento de la invención es preferentemente de 0,1 a 10 segundos y más preferentemente de 1 a 5 segundos.

La deposición de vapor, en la que se usan silanos gaseosos y, si fuera apropiado, los compuestos gaseosos de los elementos dopantes y/o compuestos de organolitio se descomponen para formar silicio elemental dopado o sin dopar, se realiza preferentemente a una temperatura de 500 °C a 1400 °C, más preferentemente de 600 °C a 1200 °C y de forma particularmente preferente de 630 °C a 1000 °C, en el procedimiento de la invención. El procedimiento de la invención se realiza preferentemente a una presión de 10 a 120 kPa (100 a 1200 mbar) y preferentemente a una presión de 50 a 120 kPa (500 a 1200 mbar).

La energía necesaria para descomponer el silano en el procedimiento de la invención se puede introducir mediante calentamiento de la pared del espacio de reacción o se puede introducir mediante cargamento con microondas o mediante irradiación por medio de luz láser.

En las partículas de carbono revestidas de la invención, un núcleo de carbono eléctricamente conductor se ha revestido con silicio elemental dopado o sin dopar. La partícula de carbono revestida de la invención se puede obtener preferentemente por medio del procedimiento de la invención.

El núcleo de carbono eléctricamente conductor de la partícula de carbón revestida de la invención es preferentemente amorfa y/o cristalina en forma de grafito y es de forma particularmente preferente cristalina en forma de grafito. La resistencia específica del núcleo de carbono eléctricamente conductor de las partículas de carbono revestidas de la invención es preferentemente no superior a 10⁻² Ω cm.

Las partículas de carbono revestidas de la invención tienen preferentemente un diámetro medio de partícula de 10 nm a 65 μm, preferentemente de 20 nm a 25 μm. Las partículas de carbono revestidas de acuerdo con la invención que tienen un núcleo de carbono eléctricamente conductor de negro de carbono tienen de forma particularmente preferente un diámetro medio de partícula de las partículas primarias de 20 a 90 nm. Las partículas de carbono revestidas de acuerdo con la invención que tienen un núcleo de carbono eléctricamente conductor de grafito tienen de forma particularmente preferente un diámetro medio de partícula de 5 la 15 μm. El área superficial BET de las partículas de carbono revestidas de la invención es de 5 a 700 m²/g, más preferentemente de 6 a 140 m²/g y de forma particularmente preferente de 10 a 50 m²/g. Para los fines de la presente invención, el área superficial BET se determina de acuerdo con la norma ISO 9277 (1995), que ha sustituido a la norma DIN 66131.

Las partículas de carbono revestidas de la invención comprenden preferentemente de un 4 a un 60 % en peso, más preferentemente de un 5 a un 50 % en peso y de forma particularmente preferente de un 6 a un 40 % en peso, de silicio, basándose en las partículas de carbono revestidas. El porcentaje de peso de silicio se determina por vía gravimétrica, y el carbono se determina mediante el dióxido de carbono liberado en un análisis de combustión.

El revestimiento de silicio elemental de las partículas de carbono revestidas de la invención comprende preferentemente elementos dopantes seleccionados entre fósforo, arsénico, antimonio, boro, aluminio, galio e indio. La proporción de estos elementos dopantes en el revestimiento puede constituir hasta un máximo de 1 % en átomos. En general, el revestimiento contiene cantidades de los elementos dopantes en el intervalo de ppm o

incluso de ppb. Se da preferencia a un intervalo de 10^{15} a 10^{19} átomos de elementos dopantes/cm³.

Del mismo modo es posible que el revestimiento de las partículas de carbono revestidas de la invención contenga litio como elemento adicional. La proporción de litio en el revestimiento, que corresponde al compuesto de silicio más altamente litiado, puede ser hasta un 50 % en peso. Se da preferencia particular a la presencia de hasta un 20-40 % en peso de litio en el revestimiento.

El elemento dopante y/o elemento adicional se puede distribuir de forma homogénea en el revestimiento de las partículas de carbono de la invención, o puede estar presente en una concentración más elevada en el núcleo de carbono posee por intercalar en el mismo. Los elementos dopantes se incorporan preferentemente en sitios de la red cristalina en el silicio. Esto depende esencialmente de los compuestos gaseosos del elemento dopante y las condiciones de reacción en la producción de las partículas de carbono revestidas.

La invención también proporciona el uso de las partículas de carbono revestidas de la invención o las partículas de carbono revestidas producidas por medio del procedimiento de la invención para producir material anódico para baterías de ion litio. Para este fin, las partículas de carbono revestidas de la invención se suspenden preferentemente junto con un aglutinante en un disolvente en el que el aglutinante se disuelve preferentemente. En este caso puede ser preferente calentar la suspensión a una temperatura inferior al punto de descomposición del alucinante y por debajo del punto de ebullición del disolvente.

Para los fines de la presente invención, un material de electrodo es un material o una mezcla de dos o más materiales que permite(n) el almacenamiento de la energía electroquímica en una batería por medio de reacciones de oxidación y/o reducción. Dependiendo de si la reacción electroquímica que produce energía en la batería (cargada) es una oxidación o reducción, se hace referencia al material de electrodo como un material de electrodo negativo o positivo o un material de ánodo o cátodo.

La suspensión se puede aplicar con un grosor de 1 μ m a 500 μ m, preferentemente de 2 μ m a 100 μ m, a un colector de corriente, en particular una lámina de cobre, por medio de una cuchilla rascadora. Del mismo modo se pueden usar otros procedimientos de revestimiento. Antes de revestir el colector de corriente con la suspensión, se puede realizar un tratamiento del colector de corriente con una imprimación comercial a base de resinas de polímero. Esta aumenta la adhesión del material anódico al colector de corriente pero por sí misma no tiene prácticamente actividad electroquímica. Sin embargo, también se pueden usar otros agentes de unión o el uso del agente de unión se puede distribuir en su totalidad. En una realización preferente, la suspensión se aplica directamente a un colector de corriente.

En una realización particular del uso de acuerdo con la invención, una composición que comprende o que consiste en

- un 5-86 % en peso de las partículas de carbono revestidas de la invención,
- un 4-20 % en peso de un aglutinante,
- un 0-10 % en peso de un potenciador de la conductividad y

cuando las proporciones de los componentes se añaden hasta un máximo de un 100 % en peso, se suspende en un disolvente y se aplica a un colector de corriente por medio de una cuchilla rascadora.

Se da preferencia al uso de una composición que comprende o que consiste en

- un 5-86 % en peso de las partículas de carbono revestidas de la invención,
- un 4-20 % en peso de un aglutinante y
- un 0-10 % en peso de un potenciador de la conductividad,
- pero de forma particularmente preferente una composición que comprende o que consiste en
- un 5-86 % en peso de las partículas de carbono revestidas de la invención y
- un 4-20 % en peso de un aglutinante,

en el uso de acuerdo con la invención.

Como potenciador de la conductividad, se da preferencia al uso de un negro de carbono conductor en el uso de acuerdo con la invención. Puede ser ventajoso que la composición en el uso de acuerdo con la invención contenga de un 0 a un 5 % en peso, preferentemente de un 0,5 a un 4 % en peso, de negro de carbono conductor. La composición comprende preferentemente un negro de carbono sintético de alta pureza como negro de carbono conductor. Este tiene preferentemente un diámetro medio de partícula de 20 a 60 nm, de forma particularmente preferente de 30 a 50 nm. También es ventajoso que el negro de carbono conductor presente en esta composición tenga un área superficial BET de 50 a 80 m²/g, preferentemente de 55 a 70 m²/g. En una realización particular del uso de acuerdo con la invención, la composición comprende un negro de carbono sintético de alta pureza que tiene un diámetro medio de partícula de 35 a 45 nm y un área superficial BET de 57 a 67 m²/g, negro de carbono conductor.

Del mismo modo puede ser ventajoso que la composición contenga de un 4 a un 20 % en peso, preferentemente de un 5 a un 10 % en peso y de forma particularmente preferente un 10 % en peso, de un aglutinante. Para los fines de

la presente invención, un aglutinante es un compuesto químico que es capaz de unir los componentes de las partículas de carbono revestidas de la invención, grafito y, si fuera aplicable, negro de carbono conductor entre sí y al colector de corriente que comprende preferentemente cobre, níquel o acero inoxidable. Esta composición comprende preferentemente aglutinantes poliméricos, más preferentemente fluoruro de polivinilideno, 5 politetrafluoroetileno o poliolefinas, pero de forma particularmente preferente elastómeros termoplásticos, en particular terpolímeros de etileno-propileno-dieno. En una realización particular del uso de acuerdo con la invención, esta composición comprende gelatina o celulosa modificada como aglutinante.

La composición en el uso de acuerdo con la invención contiene preferentemente de un 0 a un 40 % en peso de grafito que tiene preferentemente un diámetro medio de partícula de 1 a 100 μm , más preferentemente de 2 a 10 50 μm . El grafito presente en esta composición tiene preferentemente un d_{90} de 5 a 10 μm . Para los fines de la presente invención, un d_{90} de 6 μm se refiere a que un 90 % de todas las partículas tiene un diámetro de partícula inferior o igual a 6 μm . El grafito presente en la composición tiene preferentemente un área superficial BET preferentemente de 5 a 30 m^2/g , más preferentemente de 10 a 20 m^2/g .

El material anódico de la invención comprende partículas de carbono revestidas de acuerdo con la invención. El material anódico de la invención comprende preferentemente

- un 5-86 % en peso de las partículas de carbono revestidas de la invención,
 - un 4-20 % en peso de un aglutinante,
 - un 0-10 % en peso de potenciador de la conductividad y
 - un 0-40 % en peso de grafito que tiene un diámetro medio de partícula de 1 μm a 100 μm ,
- en el que las proporciones de los componentes no suman más de un 100 % en peso.

Como potenciador de la conductividad, el material anódico de la invención comprende preferentemente un negro de carbono conductor. Puede ser ventajoso que el material anódico de la invención contenga de un 0 a un 5 % en peso, más preferentemente de un 0,5 a un 4 % en peso, de negro de carbono conductor. El negro de carbono conductor presente en el material anódico de la invención es preferentemente un negro de carbono sintético de alta pureza. Este tiene preferentemente un diámetro medio de partícula de 20 a 60 nm, de forma particularmente preferente de 30 a 50 nm. También es ventajoso que el negro de carbono conductor presente en el material anódico de la invención tenga un área superficial BET de 50 a 80 m^2/g , más preferentemente de 55 a 70 m^2/g . En una realización particular del material anódico de la invención, éste comprende un negro de carbono sintético de alta pureza que tiene un diámetro medio de partícula de 35 a 45 nm y un área superficial BET de 57 a 67 m^2/g , negro de carbono conductor.

Del mismo modo puede ser ventajoso que el material anódico de la invención contenga de un 4 a un 20 % en peso, preferentemente de un 5 a un 10 % en peso y de forma particularmente preferente un 10 % en peso, de un aglutinante. Para los fines de la presente invención, un aglutinante es un compuesto químico que es capaz de unir los componentes que las partículas de carbono revestidas de acuerdo con la invención, grafito y, si fuera aplicable, negro de carbono conductor entre sí y al colector de corriente que comprende preferentemente cobre, níquel o acero inoxidable. El material anódico de la invención comprende preferentemente aglutinantes poliméricos, más preferentemente fluoruro de polivinilideno, politetrafluoroetileno o poliolefinas, pero de forma particularmente preferente elastómeros termoplásticos, en particular terpolímeros de etileno-propileno-dieno. En una realización particular del material anódico de la invención, éste comprende gelatina o celulosa modificada como aglutinante.

El material anódico de la invención contiene preferentemente de un 0 a un 40 % en peso de grafito que tiene preferentemente un diámetro medio de partícula de 1 a 100 μm , preferentemente de 2 a 50 μm . El grafito presente en el material anódico de la invención preferentemente tiene un d_{90} de 5 a 10 μm . Para los fines de la presente invención, un d_{90} de 6 μm se refiere a que un 90 % de todas las partículas tienen un diámetro de partícula inferior o igual a 6 μm . El grafito presente en la composición tiene preferentemente un área superficial BET preferentemente de 5 a 30 m^2/g , más preferentemente de 10 a 20 m^2/g .

En una realización particularmente preferente del material anódico de la invención, éste comprende

- un 5-86 % en peso de las partículas de carbono revestidas de la invención,
 - un 4-20 % en peso de un aglutinante y
 - un 0-10 % en peso de negro de carbono conductor,
- de forma muy particularmente preferente
- un 5-86 % en peso of las partículas de carbono revestidas de la invención and
 - un 4-20 % en peso de un aglutinante,
- en el que las proporciones de los componentes no suman más de un 100 % en peso.

La presente invención también proporciona una batería de ion litio que comprende un ánodo que comprende el material anódico de la invención.

El electrolito presente en esta batería de ion litio de acuerdo con la invención es preferentemente una composición electrolítica formada por al menos un disolvente orgánico seleccionado entre carbonato de etileno, carbonato de

- dimetilo, carbonato de etilo y metilo, carbonato de dietilo, carbonato de propileno, carbonato de butileno, carbonato de metilo y propilo, carbonato de butilo y metilo y sus isómeros, 1,2-dimetoxietano, tetrahidrofurano, 2-metil-tetrahidrofurano, ésteres de dialquilo de dietilenglicol, dioxolano, óxido de propileno, dimetilsulfóxido, dimetilformamida, formamida, nitrometano, gamma-butirolactona, carboxilatos de alquilo y lactato de metilo y, como sal electrolítica, al menos una sal de metal alcalino cosa de metal alcalinotérreos seleccionada entre LiPF_6 , LiClO_4 , LiAsF_6 , LiBF_4 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_2$, LiSbF_6 , LiAlCl_4 , LiGaCl_4 , LiCl , LiNO_3 , LiSCN , $\text{LiO}_3\text{SCF}_2\text{CF}_3$, $\text{LiC}_6\text{F}_5\text{SO}_3$, LiO_2CCF_3 , LiFSO_3 , $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$, $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$, fluoroalquifosfatos del litio. La concentración de la sal electrolítica es preferentemente de 0,5 mol/l con respecto al límite de solubilidad en la respectiva sal, pero preferentemente 1 mol/l. En una realización particular de la batería de ion litio de la invención, ésta comprende un electrolito que comprende al menos un 50 % en peso, preferentemente al menos un 80 % en peso, de un líquido iónico. Este electrolito contiene de forma particularmente preferente de un 0,5 a un 10 % en peso de un formador de película tal como carbonato de vinileno. Para los fines de la presente invención, el término líquido iónico se refiere a sales que tienen un punto de fusión no superior a 100 °C.
- 15 Sin embargo, las baterías de ion litio de la invención también pueden comprender un electrolito que contiene de un 0,5 a un 10 % en peso, preferentemente de un 2 a un 5 % en peso, de carbonato de vinileno.

- Las baterías de ion litio de la invención comprenden preferentemente un electrolito que comprende de un 20 a un 70 % en volumen de carbonato de etileno y/o de un 20 a un 70 % en volumen de carbonato de dimetilo, de 0,5 a 2 mol/l de LiPF_6 y una adición de un 0,5 a un 5 % en peso de carbonato de vinileno. La batería de ion litio de la invención comprende de forma particularmente preferente un electrolito que comprende carbonato de propileno junto con de 0,5 a 2 mol/l de LiPF_6 y una adición de un 0,5 a un 5 % en peso de carbonato de vinileno.

- Los cátodos presentes en las baterías de ion litio de la invención son cátodos de acuerdo con la técnica anterior.

- Los siguientes ejemplos ilustran las partículas de carbono revestidas de acuerdo con la invención y su uso de acuerdo con la invención en el material anódico, sin que la invención quede limitada a esta realización.

Ejemplo 1 Producción de Partículas de Carbono Revestidas De acuerdo con la Invención

- 20 g de grafito (TIMREX KS6 de Timcal) se colocaron en un horno de tubo giratorio que se puede calentar. El horno se calentó a una temperatura de 700 °C. El espacio de reacción tubular que contenía el grafito cargado inicialmente se giró a una velocidad de rotación de 5 revoluciones por minuto. Una corriente de gas que comprendía argón como más vehículo y un 10 % en volumen de monosilano (SiH_4) se pasó a un caudal de 50 sccm (centímetros cúbicos estándar por minuto; 1 sccm corresponde a 1 cm^3 de gas por minuto, basándose en 0 °C y presión atmosférica) a través del espacio de reacción del horno de tubo giratorio. Después de un tiempo de reacción de 4 horas, se obtuvieron partículas de carbono revestidas con un revestimiento de silicio elemental.

- El análisis gravimétrico indicó que las partículas de carbono revestidas contenían un 7 % en peso de silicio, basándose en las partículas de carbono revestidas. Una microfotografía de barrido electrónico de una partícula de carbono revestida se muestra en la FIG. 1.

Ejemplo 2 Producción de Material Anódico De acuerdo con la Invención

- 90 g de las partículas de carbono revestidas producidas en el ejemplo 1 y
 - 10 g del aglutinante de fluoruro de polivinilideno (PVdF)
- se mezclaron en primer lugar por vía mecánica, posteriormente se mezclaron una vez más en una suspensión de N-metil-2-pirrolidona en la que el PVdF está presente como una solución de resistencia de un 5 % en N-metil-2-pirrolidona por medio de un agitador de alta velocidad y se aplicó posteriormente con un grosor de preferentemente 250 μm por medio de una cuchilla rascadora a una lámina de cobre con un grosor de 20 μm que se había tratado previamente con una imprimación. La lámina de cobre que se ha revestido de este modo se seca posteriormente a 80 °C a presión reducida y posteriormente se enrolla aproximadamente 80 °C. Los electrodos circulares se sellaron posteriormente a partir de esta lámina de cobre revestida.

- El tratamiento de la lámina de cobre antes del revestimiento con el material de electrodo de la invención se realizó usando una imprimación comercial a base de resinas de polímero. Esto aumenta la adhesión al cobre pero por sí misma no tiene prácticamente actividad electroquímica. La imprimación usada fue el agente de unión "Conti Plus" de ContiTech. Se trata de un polímero adhesivo que es a base de policloropreno y está libre de metales pesados. Se aplica en una capa con un grosor de 5 a 30 μm .

Ejemplo 3 Estudios Electroquímicos

- Los ciclos electroquímicos se produjeron en una disposición de semicelda. En la disposición de semicelda, el material anódico de acuerdo con la invención se midió como electrodo de trabajo en una disposición de sándwich que comprendía electrodo de trabajo-separador/electrolito-contraelectrodo/electrodo de referencia, con un disco de litio siendo usado como contraelectrodo/electrodo de referencia. Como límites para el potencial, se usaron 100 mV y

1,0 V con respecto a Li/Li⁺. La tasa de ciclos se informa junto con la densidad de corriente por unidad de masa activa, que corresponde a la masa total de partículas de carbono revestidas, del material anódico.

5 La carga se realizó con una caída de corriente al alcanzar el inicio de voltaje por debajo de un valor que correspondía a 10 mA/g. El uso de esta caída de corriente hace posible separar el rendimiento de un electrodo (proporción de corriente que fluye en un modo de corriente constante, o proporción galvanostática) de cualquier daño irreversible (reflejado en una reducción de la capacidad total, es decir, que incluye el flujo de corriente en la etapa potencioestática) (sobre la materia, véase H. Buqa *et al.*, en *ITE Battery Letters*, 4 (2003), 38).

10 Los estudios electroquímicos se realizaron de una forma clásica, es decir, usando un modo apagado basándose exclusivamente en los límites superior e inferior con respecto al potencial para los semi ciclos individuales. Este es el modo usado en todas las baterías habituales.

Los estudios electroquímicos se realizaron usando 0,5 ml de un electrolito formado por

- 15
- un 98 % en peso de una mezcla de un 50 % en peso de carbonato de etileno y un 50 % en peso de carbonato de dimetilo que contenía 1 mol/l de LiPF₆ basándose en la mezcla, y
 - un 2 % en peso de carbonato de vinileno.

20 La FIG. 2 muestra los resultados del estudio electroquímico (los ciclos se realizaron a 50 mAh/g). La pérdida de capacidad irreversible es de aproximadamente un 21 % al comienzo de los ciclos y a continuación es muy baja. La decoloración es, por ejemplo, un 1,6 % entre el ciclo 11 y el ciclo 20. Para los fines de la presente invención, la decoloración es la disminución de la capacidad reversible (utilizable) a medida que aumenta el número de ciclos. La capacidad irreversible supone rápidamente un valor de un 0,2-0,3 %. La capacidad electroquímica es aproximadamente 2000 mAh/g. Las pérdidas de capacidad irreversible acumulada con respecto a los primeros 10

25 ciclos son solamente un 29 %. El uso de las partículas de carbono revestidas de la invención en el material anódico hace posible mejorar las propiedades de la formación de ciclos y la estabilidad mecánica del material anódico después de aumentar un gran número de ciclos.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para producir partículas de carbono revestidas, caracterizado por que las partículas de carbono eléctricamente conductoras se revisten con silicio elemental dopado o sin dopar en un espacio de reacción mediante deposición química de vapor de al menos un silano gaseoso en una atmósfera gaseosa sin oxígeno, en el que las partículas de carbono eléctricamente conductoras están constantemente en movimiento durante la deposición de vapor y en el que se usan partículas de carbono que tienen un área superficial BET de 5 a 700 m²/g.
2. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que las partículas de carbono son amorfas y/o cristalinas en forma de grafito.
3. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que se usan partículas de carbono que tienen un diámetro de partícula medio de 10 nm a 44 µm.
4. El procedimiento de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que se usan partículas de grafito como partículas de carbono.
5. El procedimiento de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que una corriente de gas que comprende al menos un silano gaseoso y argón se pasa al espacio de reacción.
6. El procedimiento de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que la corriente de gas comprende de un 5 a un 50 % en volumen de silano gaseoso.
7. El procedimiento de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que la corriente de gas además del silano gaseoso comprende compuestos gaseosos de elementos dopantes seleccionados entre fósforo, arsénico, antimonio, boro, aluminio, galio y/o indio.
8. El procedimiento de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que la corriente de gas comprende solo monosilano SiH₄ como el silano gaseoso.
9. El procedimiento de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que la descomposición del silano gaseoso y el compuesto gaseoso de los elementos dopantes en el Si elemental dopado o sin dopar se realiza a una temperatura de 500 a 1400 °C.
10. Una partícula de carbono revestida, caracterizada por que un núcleo de carbono eléctricamente conductor se reviste con silicio elemental dopado o sin dopar, en el que el área superficial BET de la partícula de carbono revestida es de 5 a 700 m²/g.
11. La partícula de carbono revestida de acuerdo con la reivindicación 10, caracterizada por que el núcleo de carbono eléctricamente conductor es amorfo y/o cristalino en forma de grafito.
12. La partícula de carbono revestida de acuerdo con la reivindicación 11, caracterizada por que la partícula revestida tiene un diámetro de partícula medio de 10 nm a 65 µm.
13. La partícula de carbono revestida de acuerdo con la reivindicación 10 o 12, caracterizada por que la partícula revestida comprende de un 4 a un 60 % en peso de silicio, basándose en la partícula de carbono revestida.
14. La partícula de carbono revestida de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 10 a 13, caracterizada por que el revestimiento de silicio elemental comprende elementos dopantes seleccionados entre fósforo, arsénico, antimonio, boro, aluminio, galio y/o indio.
15. Uso de las partículas de carbono revestidas de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 10 a 14 para producir un material anódico para baterías de ion litio.
16. Un material anódico para baterías de ion litio, caracterizado por que el material anódico comprende partículas de carbono revestidas de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 10 a 14.
17. El material anódico de acuerdo con la reivindicación 16, caracterizado por que el material anódico comprende
- de un 5 a un 86 % en peso de las partículas de carbono revestidas de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 9 a 12,
 - de un 4 a un 20 % en peso de un aglutinante,
 - un 10 % en peso de un potenciador de la conductividad,
 - un 40 % en peso de grafito que tiene un diámetro de partícula medio de 1 µm a 100 µm, en el que las proporciones de los componentes suman como máximo un 100 % en peso.
18. El material anódico de acuerdo con la reivindicación 16 o 17, caracterizado por que el material anódico

comprende

- de un 5 a un 86 % en peso de las partículas de carbono revestidas de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 10 a 14,
 - de un 4 a un 20 % en peso de un aglutinante y
 - un 10 % en peso de un potenciador de la conductividad,
- en el que las proporciones de los componentes suman como máximo un 100 % en peso.

5

19. Batería de ion litio, caracterizada por que comprende un ánodo que consiste en un material anódico de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 16 a 18.

10

Fig. 1

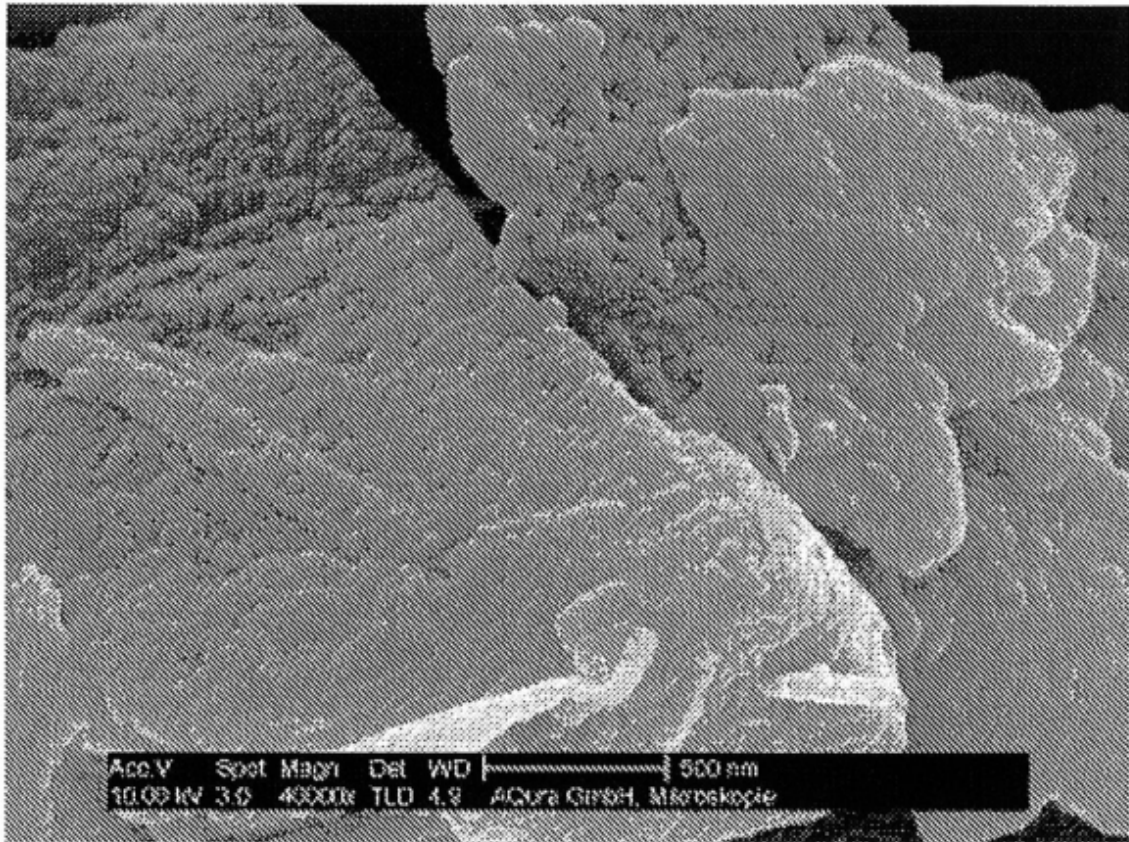


Fig. 2

