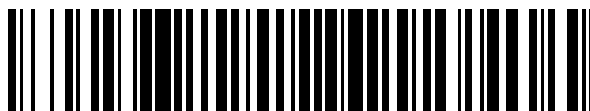


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 729 236**

51 Int. Cl.:

H01M 4/38 (2006.01)

H01M 4/485 (2010.01)

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

H01M 10/054 (2010.01)

H01M 4/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.11.2013** **E 13194946 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.03.2019** **EP 2879211**

54 Título: **Material de ánodo a base de antimonio para baterías recargables y método de preparación**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
31.10.2019

73 Titular/es:

BELENOS CLEAN POWER HOLDING AG (100.0%)
Seevorstadt 6
2502 Bienne, CH

72 Inventor/es:

KOVALENKO, MAKSYM V.;
MENG, HE;
KRAVCHYK, KOSTIANTYN y
WALTER, MARC

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 729 236 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 de ánodo a base de antimonio para baterías recargables y método de preparación

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere generalmente a material de ánodo a base de antimonio para una batería recargable, a un método para preparar un material de ese tipo y a una batería, en particular una batería de iones sodio o una batería de iones litio que comprende un material de ese tipo.

10

Antecedentes de la invención

Las baterías de iones Li (LIB) siguen siendo la tecnología de almacenamiento de energía electroquímica recargable más destacada [1], con una enorme importancia para la electrónica portátil así como para el sector de rápido crecimiento de la movilidad eléctrica benigna para el medio ambiente [2]. Una tecnología conceptualmente idéntica, las baterías de iones Na (SIB), también está surgiendo como una alternativa viable debido a una abundancia natural mucho mayor y una distribución más uniforme del Na en comparación con el Li. Los atractivos particularmente importantes de las LIB comercializadas son su larga vida útil de funcionamiento, de cientos a miles de ciclos de carga/descarga, y un equilibrio superior y ampliamente ajustable entre la densidad de energía y la densidad de potencia [3]. Esto implica, entre otras cosas, que en la búsqueda de materiales alternativos de ánodo de iones Li, no solo las capacidades de almacenamiento de carga teóricas reversibles deben ser más elevadas que las del Grafito (372 mAh g^{-1}), sino también una retención satisfactoria de la capacidad a largo plazo y se debe obtener un bajo ciclo de carga/descarga rápida (altas densidades de corriente). Por ejemplo, la transición de los ánodos de grafito comerciales a las alternativas más ampliamente estudiadas, tales como Si, Ge, Sn y algunos óxidos metálicos, con capacidades teóricas de 2 a 10 veces más elevadas (con 3579 mAh g^{-1} para Si siendo la más elevada) [4] se ve obstaculizada principalmente por las inestabilidades estructurales causadas por cambios volumétricos drásticos de hasta un 150-300 % después de la litación completa para, por ejemplo, Li_3Sb , $\text{Li}_{15}\text{Si}_9$, $\text{Li}_{15}\text{Ge}_4$, $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$ [5] o por una cinética de reacción lenta. En la actualidad, los grandes esfuerzos de investigación se centran en la nanoestructuración del material activo, mediante la producción de nanocables, nanopartículas y nanocristales (NP y NC) para mitigar los efectos de los cambios volumétricos y mejorar la cinética de litación [6]-[13]. Con respecto a las SIB, es importante tener en cuenta una necesidad aún mayor de materiales de ánodo eficaces, ya que el silicio no almacena de manera reversible los iones Na en condiciones ambientales [14], el grafito muestra capacidades insignificantes de $30\text{-}35 \text{ mAh g}^{-1}$ [15], mientras que otros materiales de carbono presentan capacidades de menos de 300 mAh g^{-1} a velocidades de corriente bastante bajas y sufren la baja densidad aparente debido a la alta porosidad [12]. A diferencia de las LIB, hay un progreso mucho mayor para los cátodos de iones Na que para los ánodos de iones Na [16], [17].

40

En la forma elemental, el antimonio (Sb) se ha considerado durante mucho tiempo como un material de ánodo prometedor para las LIB de alta densidad de energía debido a la alta capacidad teórica de 660 mAh g^{-1} después de la litación completa a Li_3Sb [3], [4], y ha ganado un interés recuperado como nanocompuestos molidos por vía mecánica o sintetizados por vía química [18]-[21], así como en forma de material microcristalino o de película fina a granel [22], [23]. Además, la aleación electroquímica estable y reversible de Sb a granel con Na también se ha demostrado recientemente [22], lo que apunta a la utilidad de este elemento también en las SIB. Varios informes, publicados en 2012-2013, han demostrado un almacenamiento eficaz de iones Na en fibras de Sb/C [5], nanocompuestos de Sb/C molidos por vía mecánica [24], nanocompuestos de nanotubos de Sb/carbono [25] y en películas finas [23].

45

Algunos documentos desvelan materiales de ánodo a base de antimonio para una batería de Li recargable que contiene nanopartículas de SnSb (véase Wachtler M. *et al.*: "Anodic materials for rechargeable Li-batteries", Journal of Power Sources, Elsevier SA, CH; vol. 105, n.º 2, 20 de marzo de 2002 (20-03-2002), páginas 151-160; o Wachtler M. *et al.*: "Tin and tin-based intermetallics as new anode materials for lithium-ion cells", Journal of Power Sources, Elsevier SA, CH; vol. 94, n.º 2, 1 de marzo de 2001 (01-03-2001), páginas 189-193) o que comprenden nanopartículas de Sb (véase Caballero *et al.*: "A simple route to high performance nanometric metallic materials for iones de Li batteries involving the use of cellulose: The case of Sb", Journal of Power Sources, Elsevier SA, CH; vol. 175, n.º 1, 26 de noviembre de 2007 (26-11-2007), páginas 553-557) o Zhang *et al.*: "Lithium insertion/extraction mechanism in alloy anodes for lithium-ion batteries", Journal of Power Sources, Elsevier SA, CH; vol. 196, n.º 3, 1 de febrero de 2011 (01-02-2011), páginas 877-885). Sin embargo, las nanopartículas de ese tipo se obtienen con métodos de precipitación. Los métodos de precipitación de ese tipo no son capaces de producir nanopartículas o nanocristales monodispersos.

60

Sumario de la invención

En vista de lo mencionado anteriormente, un objeto de la presente invención es proporcionar un material de ánodo mejorado, en particular un material de ánodo a base de antimonio que es mejor que el material de antimonio conocido hasta ahora y preferentemente también igual o incluso mejor que un material de ánodo a base de estaño.

65

Los objetos adicionales de la invención son proporcionar un método para preparar dicho material de ánodo a base de antimonio mejorado y proporcionar una batería mejorada tal como una batería de iones de sodio mejorada Y en particular una batería de iones Litio mejorada.

- 5 Estos objetos y las ventajas adicionales se consiguen con el material de ánodo, el método de preparación y la batería como se define en las respectivas reivindicaciones independientes.

En las reivindicaciones dependientes se definen las realizaciones ventajosas de la invención y se explican en la descripción.

- 10 De acuerdo con la presente invención, se proporciona un material de ánodo a base de antimonio para una batería recargable, el material de ánodo comprendiendo nanopartículas de composición SbM_xO_y en la que M es un elemento seleccionado entre el grupo que consiste en Sn, Ni, Cu, In, Al, Ge, Pb, Bi, Fe, Co, Ga, con $0 \leq x < 2$ y $0 \leq y \leq 2,5 + 2x$, las nanopartículas formando un conjunto básicamente monodisperso con un tamaño promedio que no supera un valor de 30 nm y con una desviación de tamaño que no supera un 15 %, las nanopartículas opcionalmente siendo revestidas con una especie protectora.

- 20 En el presente contexto, la expresión "conjunto de nanopartículas básicamente monodisperso" se entenderá como una pluralidad de nanopartículas con una distribución de tamaño comparativamente estrecha que se puede expresar en términos de una densidad en número como una función del tamaño de partícula. De acuerdo con la invención, la distribución del tamaño se caracteriza por un tamaño promedio que no supera un valor de 30 nm y por una desviación de tamaño que no supera un 15 %, en la que la desviación de tamaño se define como el ancho total a la mitad del máximo (FWHM) del tamaño de distribución.

- 25 Se entenderá que existen diversos métodos para determinar distribuciones del tamaño de conjuntos de partículas en el intervalo nanométrico. En particular, las distribuciones de tamaño se pueden determinar aplicando una muestra de partículas representativa sobre un sustrato adecuado, realizando microscopía electrónica de transmisión (TEM) y llevando a cabo una evaluación estadística de los tamaños de partícula obtenidos a partir de la TEM.

- 30 Se ha encontrado que un material que comprende un conjunto básicamente monodisperso de ese tipo de nanopartículas que contienen antimonio de acuerdo con la presente invención es altamente útil para formar ánodos para una batería recargable. Se entenderá que los ánodos reales de una batería de ese tipo normalmente contendrán el material a base de antimonio y materiales suplementarios tales como partículas de carbono. Sin embargo, el material de acuerdo con la invención también es útil para otras aplicaciones.

- 35 De acuerdo con una realización, las nanopartículas están formadas por Sb.

De acuerdo con otra realización, las nanopartículas están formadas por $SbSn_x$ con $0 \leq x < 2$, en particular $0,1 \leq x < 2$, especialmente x es aproximadamente 1,5.

- 40 De forma ventajosa, el tamaño promedio de las nanopartículas está entre 10 y 25 nm, preferentemente entre 15 y 25 nm y más preferentemente es de aproximadamente 20 nm.

- 45 De forma también ventajosa el FWHM es inferior a un 11 %, más preferentemente inferior a un 10 %, y a menudo está en un intervalo de un 7 a un 11 % o de un 7 a un 10 %.

De acuerdo con una realización ventajosa, la especie protectora es una especie que contiene azufre, en particular SH^- , SO_4^{2-} o S^{2-} . Esta es particularmente útil para producir suspensiones Nanopartículas protegidas en disolventes polares tales como agua.

- 50 Un método para preparar el material de ánodo a base de antimonio de acuerdo con la presente invención comprende las etapas de:

- 55 a) inyectar un precursor de antimonio en un disolvente orgánico en una solución que comprende trietilfosfina (TOP), amida organometálica tal como $LiN(iPr)_2$ (LDA), oleilamina (OLA) y opcionalmente un agente reductor tal como DIBAH y/o un agente formador de aleación,

b) opcionalmente añadir un agente oxidante

- 60 c) precipitar las NP o los NC a base de antimonio

d) opcionalmente desproteger las NP o los NC a base de antimonio.

- 65 La etapa a) se puede realizar de forma adecuada mediante la adición de amida organometálica en OLA a TOP, seguido opcionalmente por la adición de un agente reductor antes de la adición del precursor de Sb en un disolvente orgánico. Si está presente un agente formador de aleación, dicho agente formador de aleación se añade

preferentemente antes del agente reductor.

Se encontró que el método que se ha mencionado anteriormente era adecuado para producir un material de ánodo a base de antimonio que comprende nanopartículas de composición SnM_xO_y en la que M es un elemento seleccionado entre el grupo que consiste en Sn, Ni, Cu, In, Al, Ge, Pb, Bi, Fe, Co, Ga, con $0 \leq x < 2$ y $0 \leq y \leq 2,5 + 2x$, las nanopartículas formando un conjunto básicamente monodisperso con un tamaño promedio que no supera un valor de 30 nm y con una desviación de tamaño que no supera un 15 %, las nanopartículas opcionalmente estando revestidas con una especie de protección. También se encontró que el método que se ha definido anteriormente conduce a la formación de nanopartículas que contienen antimonio con una uniformidad de su forma notablemente elevada. Las partículas formadas de ese modo son casi perfectamente esféricas, o al menos tienen formas polihédricas centrosimétricas.

Lo mencionado anteriormente se puede ilustrar con el ejemplo no limitante adicional que sigue a continuación con respecto a la preparación de nanopartículas de Sb. Al comenzar con un precursor de antimonio tal como tris(dimetilamino)antimonio(III) $[\text{Sb}(\text{NMe}_2)_3]$ o simplemente $\text{Sb}(\text{DMA})_3$ o tricloruro de antimonio, una conversión en una amida de antimonio organometálico y una etapa de reducción se llevan a cabo *in situ* mediante la adición de una amida metálica, OLA y un y tal como trioctilfosfina (TOP). Se supone que mediante la adición de una amida metálica (tal como sililamida de Li, alquilamida de Li, etc.) o mediante la formación *in situ* de una alquilamida de metal alcalino (tal como oleilamida de Li) mediante una reacción de metátesis (por ejemplo, entre la oleilamida y la dimetilamida de Li o una especie similar), se produce una conversión *in situ* del precursor de antimonio en una amida de antimonio. En el transcurso de las etapas a) a c) mencionadas anteriormente, puede ser necesario alcanzar temperaturas son elevadas como 140 °C o incluso más elevadas. Por lo tanto, la selección de disolventes no acuosos útiles generalmente está limitada a disolventes de puntos de ebullición comparativamente elevados, es decir, a disolventes que tienen un punto de ebullición normal de al menos 140 °C o incluso más elevado. Los ejemplos adecuados son tolueno, octadeceno y oleilamina, con oleilamina, que tiene un punto de ebullición normal de aproximadamente 364 °C. De acuerdo con otra realización, el disolvente orgánico no acuoso es tolueno y/o octadeceno.

Los precursores de antimonio preferentes que se pueden usar para el método que se ha definido anteriormente son tris(dimetilamino)antimonio(III) $[\text{Sb}(\text{NMe}_2)_3]$ o simplemente $\text{Sb}(\text{DMA})_3$ o tricloruro de antimonio.

Se espera que diversos reactivos de amida organometálica sean útiles para el método que se ha definido anteriormente. De forma ventajosa, el reactivo de amida es $\text{LiN}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$, $\text{LiN}(\text{CH}_3)_2$, diisopropilamida de litio u oleilamida de litio. Se ha encontrado que la adición de un exceso de reactivo de amida, es decir, más de una cantidad equimolar en comparación con la cantidad añadida de antimonio, por ejemplo, un exceso de 10 veces, es ventajoso.

De acuerdo con una realización, el agente reductor es diisobutilaluminio (DIBAH) o trietilborohidruro de litio.

De acuerdo con otra realización, el agente oxidante es oxígeno o una mezcla de oxígeno/nitrógeno u ozono.

De acuerdo con una realización adicional, el agente formador de aleación Es un cloruro, bromuro, acetato, triflato o una amida orgánica del elemento M.

Después de la etapa b), el método de preparación se completa mediante una etapa de precipitación c) proporcionando un material nanocristalino básicamente monodisperso que comprende nanopartículas de composición SbM_xO_y . De acuerdo con una realización ventajosa, el agente de precipitación es un alcohol similar a etanol o metanol.

Las nanopartículas formadas en la etapa c) se forman con una capa de protección inicial. En general la capa de protección inicial comprenderá especies débilmente unidas que surgen a partir de la mezcla de reacción, por ejemplo, oleilamina y/o oleilamida y, si fuera aplicable, otras moléculas de disolvente.

Dependiendo de la aplicación de interés, a menudo será deseable o bien retirar la capa de protección inicial o sustituir la capa de protección inicial por otro tipo de moléculas de protección. Por lo tanto, la etapa del proceso opcional d) comprende una etapa de intercambio de ligando para proporcionar un material nanocristalino inorgánicamente protegido o un material nanocristalino sin proteger. La expresión "etapa de intercambio de ligando" En el presente documento se entenderá en términos amplios: con el fin de formar un material sin proteger, la etapa de intercambio de ligando simplemente se puede referir a la eliminación directa de la capa de protección inicial o puede implicar a sustitución de la especie unida inicialmente por cualquier otra especie que se elimina rápidamente a partir de ese momento.

Las baterías se prepararon con ánodos de antimonio de la presente invención (10 y 20 nm) y se realizaron estudios comparativos que incluían antimonio microcristalino comercial (tamaño de malla 200, por ejemplo, tamaño de partícula de -75 μm , además de material denominado "grueso"). A velocidades de corriente moderadas de 0,5-1C (la tasa de 1C es 660 mA g^{-1}), las capacidades de almacenamiento de iones Li e iones Na de los tres tamaños fueron muy similares (580-640 mA h g^{-1} , la más baja para Sb de 10 nm en las SIB). El hallazgo principal para ambas LIB e,

incluso más pronunciado, para las SIB es que los NC de Sb de 20 nm presentan un rendimiento general considerablemente mejor, por ejemplo, el balance de capacidad/tasa máxima de carga/descarga/estabilidad de los ciclos, que tanto para los NC de Sb de 10 nm como para el Sb "grueso". Por lo tanto, la tendencia general es que mediante la reducción del tamaño primario de Sb a un rango de nanómetros tal como 20 nm se obtiene una cinética significativamente más rápida y un funcionamiento más estable a densidades de corriente más elevadas, mientras que parece que una reducción de tamaño para < 10 nm es perjudicial al menos para algunas aplicaciones, como se puede observar a partir de la reducción de la capacidad de almacenamiento de carga en un 5 % para los NC de Sb de 10 nm en las LIB y hasta un 20 % en las NIB. La tasa máxima de carga/descarga elevada de los NC de Sb tanto de 10 nm como de 20 nm es evidente a partir de la retención de hasta un 80-85 % de capacidad de almacenamiento de iones Li y de iones Na después de aumentar la tasa de corriente hasta 20C.

Estos hallazgos apoyan el beneficio de los materiales la invención con una distribución de tamaño estrecha que permite la optimización de la cantidad de partículas con los tamaños deseados.

Breve descripción de las figuras

Las características y objetos que se han mencionado anteriormente y otros de la presente invención y la forma para conseguirlos llegará a ser más evidente y la presente invención por sí misma se entenderá mejor por referencia a la descripción que sigue a continuación de diversas realizaciones de la presente invención tomada en conjunto con Las figuras adjuntas, en las que se muestran:

Figura 1 ilustración esquemática de la síntesis de los NC de Sb con las corresponden tres imágenes de TEM y estructura;

Figura 2 (A) HRTEM de una NP de Sb [visualizado a lo largo de la dirección (012)], (B) patrón de SAED, (C) patrón de PXRD de las NP de Sb con tamaño variable (10, 14 y 20 nm);

Figura 3 imágenes de TEM de las NP de Sb sintetizadas usando disolvente OLA;

Figura 4 imágenes de TEM de las NP de Sb sintetizadas sin LiDPA. (A) Síntesis a base de $\text{Sb}(\text{DMA})_3$, (B) síntesis a base de SbCl_3 ;

Figura 5 imágenes de TEM de las NP de Sb para síntesis a base de $\text{Sb}(\text{DMA})_3$: reacción dependiente del tiempo (que corresponde a la Tabla 1);

Figura 6 imágenes de TEM de las NP de Sb para síntesis a base de $\text{Sb}(\text{DMA})_3$: reacción dependiente de la temperatura (que corresponde a la Tabla 2);

Figura 7 imágenes de TEM de las NP de Sb para síntesis a base de $\text{Sb}(\text{DMA})_3$: cantidad de precursor diferente (que corresponde a la Tabla 3);

Figura 8 imágenes de TEM de las NP de Sb para síntesis a base de $\text{Sb}(\text{DMA})_3$: cantidad de DIBAH diferente (que corresponde a la Tabla 4);

Figura 9 imágenes de TEM de las NP de Sb para síntesis a base de SbCl_3 : reacción dependiente del tiempo (que corresponde a la Tabla 5);

Figura 10 imágenes de TEM de las NP de Sb para síntesis a base de SbCl_3 : reacción dependiente de la temperatura (que corresponde a la Tabla 6);

Figura 11 imágenes de TEM de las NP de Sb para síntesis a base de SbCl_3 : cantidad de precursor diferente. (que corresponde a la Tabla 7);

Figura 12 imágenes de TEM de las NP de Sn_3Sb_2 sintetizadas;

Figura 13 (A) perfiles de descarga galvanostática para ánodos de Sb de 10 nm. (B) CV para los cinco ciclos iniciales de carga-descarga para electrodo que contiene las NP de Sb de 10 nm (tasa de barrido = 0,1 V/s). (C, D, E) Capacidades de descargas reversible de ánodos a base de Sb y Sn_3Sb_2 (normalizadas por el contenido de Sb o SnSb) a diferentes densidades de corriente (0,3, 4,8 y 12,2 A/g). (F) Tasa máxima de carga/descarga de electrodos a base de Sb a diferentes densidades de corriente; todas las mediciones realizadas en baterías de Li;

Figura 14 (A) CV para los cinco ciclos iniciales de carga-descarga al electrodo que contiene las NP de Sb de 10 nm (tasa de barrido = 0,1 V/s). (B, C) tasa máxima de carga/descarga de electrodos a base de Sb a diferentes densidades de corriente; todas las mediciones realizadas en baterías de Na.

Descripción detallada de la invención

En la descripción mencionada anteriormente y en la siguiente descripción de la invención y de las realizaciones a modo de ejemplo, cualquier declaración relacionada con posibles explicaciones o interpretaciones de observaciones y resultados no se deberá interpretar como un vínculo de la invención con una teoría particular.

Procedimiento general:

Síntesis de los NC de Sb monodispersos. Se pueden obtener los NC de Sb de 10-20 nm con una distribución de tamaño estrecha de un 7-11 % inyectando el precursor de Sb, diluido con tolueno u octadeceno, en una solución caliente (preferentemente a 160-200 °C) que contiene una mezcla de trioctilfosfina (TOP), diisopropilamida de litio ($\text{LiN}(\text{iPr})_2$, LDA) y oleilamina (OLA). Dos precursores, tris(dimetilamino)antimonio(III) $[\text{Sb}(\text{NMe}_2)_3]$ o simplemente $\text{Sb}(\text{DMA})_3$ y cloruro de antimonio(III) de bajo coste, produjeron los NC de calidad muy similar en condiciones de reacción casi idénticas. La caracterización estructural detallada se puede hacer usando, por ejemplo, microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM), difracción de electrones, difracción de rayos X con el método de polvo (XRD) y espectroscopía de rayos X de dispersión de energía (EDX). Usando estos métodos, se confirmó que las partículas eran los NC de Sb romboédrico altamente cristalinos, químicamente puros (grupo espacial $R\bar{3}m$, $a = b = 0,4307$ nm, $c = 1,1273$ nm, JCPDS 35-0732).

Una síntesis de adecuada para los NC de Sn es a través de la formación de amidas *in situ*, como compuestos intermedios durante una síntesis en una sola etapa, eliminando de ese modo su síntesis y purificación elaboradas, así como permitiendo también el uso de amidas altamente inestables como precursores. En una primera etapa, se mezclaron una amina neutra (OLA, un ácido) y una base de amida (LiDPA) para establecer un equilibrio ácido-base debido a la mayor basicidad de la amida secundaria de acuerdo con



Se supone que, en una segunda etapa, la oleilamida de Sb(III) transitoria e inestable se forma *in situ* por la reacción de oleilamida de Li con $\text{Sb}(\text{DMA})_3$ o SbCl_3 . La descomposición de la oleilamida de Sb(III) se produce instantáneamente debido a la inestabilidad conocida de las amidas de Sb(III) voluminosas. Se supone que los precursores transitorios altamente inestables pueden ser de hecho muy superiores debido a un aumento de la cinética de crecimiento y nucleación controlada por la velocidad y la secuencia de la mezcla, y a través de las concentraciones de reactivos de partida, etc. Se encontró que, en ausencia de LiDPA, $\text{Sb}(\text{DMA})_3$ y SbCl_3 fueron reducidos por OLA mucho más lentamente, produciendo precipitados sub-100 nm mal definidos. Es importante destacar que la combinación de los ligandos TOP y OLA mejoró de forma significativa la uniformidad de los NC de Sb en comparación con el sistema de OLA puro. En ausencia de OLA, la reacción se desarrolló de manera incontrolable debido a ambas: la rápida formación de especies de Sb(III)-DPA altamente inestables y la falta de estabilización provista por OLA. El ajuste de tamaño en el intervalo de 10-20 nm en sistemas basados en SbCl_3 y $\text{Sb}(\text{DMA})_3$ se puede conseguir de forma conveniente variando el tiempo de reacción, la temperatura, las cantidades de precursor y, como una opción, añadiendo hidruro de diisobutilaluminio (DIBAH) como un agente reductor. Se debería observar que la adición de DIBAH también permite aumentar el rendimiento de la reacción para los NC más pequeños, de un 15 % a > 30 % para los NC de Sb de 10 nm. En ambos sistemas, a medida que avanza la reacción, los NC de Sb de 10 nm casi esféricos evolucionan hacia NC de 20 nm grandes y con más caras.

Los NC y las NP se pueden desproteger usando soluciones de hidracina en acetonitrilo. En resumen, un polvo de los NC de Sb con protección orgánica se agitó tres veces con una solución de N_2H_4 1 M/ CH_3CN , y se aclaró con CH_3CN . A continuación los NC se volvieron a dispersar en agua poco antes de la preparación de los ánodos de la batería. La eliminación de los ligandos orgánicos iniciales se ha calculado integrando las intensidades de los modos de estiramiento de C-H alifáticos en los espectros de FTIR y se encontró que aumenta hasta aproximadamente un 93 %.

Materiales

Productos químicos y disolventes:

Oleilamina (OLA, techn., TCI), Tolueno (99,9 %, Sigma-Aldrich), Tolueno seco ($\geq 99,9$ %, máx. H_2O al 0,005 %, VWR Merck), Etanol ($\geq 99,9$ %, Scharlau), Ácido oleico (OA, 90 %, Aldrich), Octadeceno (ODE, 90 %, Sigma-Aldrich), cloruro de antimonio(III) (SbCl_3 , 99,999 %, ABCR), diisopropilamida de litio (LiDPA, 97 %, Sigma-Aldrich), 1-dodecanotiol (Sigma-Aldrich), Trioctilfosfina (TOP, STREM), Solución de hidruro de diisobutilaluminio (DIBAH, 1 M en Tolueno, Sigma-Aldrich), Tris(dimetilamino) antimonio (III) $[\text{Sb}(\text{DMA})_3]$, Sigma-Aldrich]. Hidracina (Gerling Holz+Co), Acetonitrilo (Sigma-Aldrich). La oleilamina (OLA) y el octadeceno (ODE) secos se prepararon secando OLA y ODE a 100 °C a vacío durante la noche.

Componentes de la batería:

Antimonio (99,5 %, Alfa-Aesar), Negro de carbono (Super C65, proporcionado por TIM-CAL), solución 1 M de LiPF_6 en carbonato de etileno/carbonato de dimetilo (EC/DMC, Novolyte), NaClO_4 (98 %, Alfa Aesar), carbonato de propileno (BASF), carbonato de etileno (Novolyte), carbonato de dietilo (> 99 %, Aldrich), 4-Fluoro-1,3-dioxolan-2-ona (FEC, > 98,0 %, TCI), separador de Celgard (Celgard 2320, membrana tricapa microporosa de 20 μm (PP/PE/PP), Celgard Inc. USA) y separador de fibra de vidrio (calidad para EUJ, Hollingsworth & Vose Company Ltd., Reino Unido), carboximetilcelulosa (CMC, Calidad: 2200, Lote N.º B1118282, Daicel Fine Chem Ltd).

Métodos

1. Síntesis de las NP/los NC de Sb monodispersos y las NP/los NC de SbSn

1.1 Información general sobre la síntesis de los NC de Sb monodispersos

Los NC de Sb de 10-20 nm monodispersos (Figura 1) con distribuciones de tamaño estándar de un 10 % o inferior se obtuvieron inyectando el precursor de Sb, diluido con tolueno u octadeceno, en una solución caliente que contiene una mezcla de trioctilfosfina (TOP), diisopropilamida de litio ($\text{LiN}(\text{iPr})_2$, LDA) y oleilamina (OLA). Dos precursores, tris(dimetilamino) antimonio (III) $[\text{Sb}(\text{NMe}_2)_3]$ o simplemente $\text{Sb}(\text{DMA})_3$ y el cloruro de antimonio(III) De bajo coste, produjeron los NC de calidad muy similar. La caracterización estructural detallada con microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (TEM), difracción electrónica y de rayos X con el método de polvo (Figura 2) confirmó la formación de los NC de Sb altamente cristalinos, químicamente puros (grupo espacial $R\bar{3}m$, $a = b = 0,4307 \text{ nm}$, $c = 1,1273 \text{ nm}$, JCPDF 35-0732). La Figura 2C ilustra una naturaleza cristalina individual de los NC de Sb - un efecto de tamaño finito en el ensanchamiento de las reflexiones por XRD.

1.2 Síntesis de nanopartículas de Antimonio a partir del precursor $\text{Sb}(\text{DMA})_3$

En una síntesis habitual de las NP de Sb de 17 nm, 8 ml de Trioctilfosfina (TOP, 8 ml) se añadieron en un matraz de tres bocas de 50 ml y se secaron al vacío durante 45 minutos a 100 °C con agitación constante. En paralelo, se disolvieron por separado LiDPA (3,6 mmol, 0,38 g) y $\text{Sb}(\text{DMA})_3$ (0,39 mmol, 75 μl) en atmósfera inerte en 2 ml de OLA y ODE secos, respectivamente. La temperatura de TOP se elevó a 170 °C en atmósfera de argón, seguido por la inyección de solución de LiDPA/OLA y, en 30 s, la solución de $\text{Sb}(\text{DMA})_3/\text{ODE}$. El color de la solución apareció en forma de color marrón oscuro inmediatamente, lo que indica la formación de nanocristales de antimonio. Después de 30 segundos, la solución de reacción se enfrió rápidamente a temperatura ambiente usando un baño de agua y hielo. Después de enfriar, a aproximadamente 160 °C, se añadieron 12 ml de tolueno anhidro. A continuación, se añadieron 0,4 ml de 1-dodecanotiol a 50 °C. Después de enfriar, los NC de Sb se precipitaron con 60 ml de etanol, seguido de su centrifugación a 8500 rpm durante 4 min. A continuación, los NC de Sb se redispersaron en una solución de ácido oleico en tolueno (~ 6 ml, 1 ml de OA/50 ml de tolueno) para sustituirlos ligandos de protección de superficie unidos débilmente. Por último, los NC de Sb se precipitaron una segunda vez con 6 ml de etanol, se centrifugaron y se redispersaron en disolventes no polares comunes tales como TCE, cloroformo o tolueno, formando soluciones estables a largo plazo.

1.3 Síntesis de nanopartículas de Antimonio a partir de precursor SbCl_3

El procedimiento de síntesis es el mismo que el procedimiento para el precursor $\text{Sb}(\text{DMA})_3$. Para la disolución de SbCl_3 , se usó una solución de tolueno seco en lugar de ODE.

1.4 Otras observaciones sobre la síntesis.

(i) Se obtuvieron resultados similares, en términos del tamaño y la calidad de los NC de Sb, a partir del precursor SbCl_3 usando un disolvente OLA (Figura 3).

(ii) Los NC no se pudieron formar sin LiDPA: solo se formaron partículas grandes polidispersas después de inyectar DIBAH en la solución de SbCl_3 o $\text{Sb}(\text{DMA})_3$ -TOP directamente (Figura 4).

(iii) El tamaño de las NP de Sb sintetizadas a partir del precursor $\text{Sb}(\text{DMA})_3$ se puede controlar mediante la variación del tiempo de reacción (Tabla 1, Figura 5), temperatura (Tabla 2, Figura 6), cantidad de precursor $\text{Sb}(\text{DMA})_3$ (Tabla 3, Figura 7) o la cantidad de DIBAH (el DIBAH se debe añadir en 30 segundos después de la inyección de LiDPA seguido de la inyección de solución de $\text{Sb}(\text{DMA})_3/\text{ODE}$, Tabla 4, Figura 8).

(iv) El tamaño de las NP de Sb sintetizadas a partir del precursor SbCl_3 se puede controlar mediante la variación del tiempo de reacción (Tabla 5, Figura 9), temperatura (Tabla 6, Figura 10) o una cantidad diferente de precursor SbCl_3 (Tabla 7, Figura 11).

Tabla 1. Condiciones experimentales para síntesis a base de $\text{Sb}(\text{DMA})_3$: reacción dependiente del *tiempo*.

N.º	TOP, ml	LiDPA (en 2 ml de OLA), mmol	$\text{Sb}(\text{DMA})_3$, mmol	T (rojo), °C	Tiempo de reacción, s	Tamaño medio, nm	S, %
A	8	3,6	0,39	160	<u>5</u>	10	7,8
B	8	3,6	0,39	160	<u>10</u>	12	8,4
C	8	3,6	0,39	160	<u>30</u>	17	8,4
D	8	3,6	0,39	160	<u>60</u>	19	10,1

Tabla 2. Condiciones experimentales para síntesis a base de $\text{Sb}(\text{DMA})_3$: reacción dependiente de la *temperatura*.

N.º	TOP, ml	LiDPA (en 2 ml de OLA), mmol	$\text{Sb}(\text{DMA})_3$, mmol	T (rojo), °C	Tiempo de reacción, s	Tamaño medio, nm	S, %
A	8	3,6	0,39	<u>150</u>	30	14	8,1
B	8	3,6	0,39	<u>160</u>	30	17	8,4
C	8	3,6	0,39	<u>170</u>	30	18	12,1
D	8	3,6	0,39	<u>180</u>	30	20	11,4

5 Tabla 3. Condiciones experimentales para síntesis a base de $\text{Sb}(\text{DMA})_3$: *cantidad de precursor* diferente,

N.º	TOP, ml	LiDPA (en 2 ml de OLA), mmol	$\text{Sb}(\text{DMA})_3$, mmol	T (rojo), °C	Tiempo de reacción, s	Tamaño medio, nm	S, %
A	8	3,6	<u>0,13</u>	160	30	11	15,0
B	8	3,6	<u>0,26</u>	160	30	16	12,8
C	8	3,6	<u>0,39</u>	160	30	17	8,4
D	8	3,6	<u>0,52</u>	160	30	21	12,7

Tabla 4. Condiciones experimentales para síntesis a base de $\text{Sb}(\text{DMA})_3$: *cantidad de DIBAH* diferente,

N.º	TOP, ml	LiDPA (en 2 ml de OLA), mmol	DIBAH, ml	$\text{Sb}(\text{DMA})_3$, mmol	T (rojo), °C	Tiempo de reacción, s	Tamaño medio, nm	S, %
A	8	3,6	<u>0</u>	0,39	160	30	17	8,4
B	8	3,6	<u>0,1</u>	0,39	160	30	13	9,5
C	8	3,6	<u>0,2</u>	0,39	160	30	12	11,5
D	8	3,6	<u>0,3</u>	0,39	160	30	11	9,1

Tabla 5. Condiciones experimentales para síntesis a base de SbCl_3 : reacción dependiente del *tiempo*.

N.º	TOP, ml	LiDPA (en 2 ml de OLA), mmol	SbCl_3 , mmol	T (rojo), °C	Tiempo de reacción, s	Tamaño medio, nm	S, %
A	8	3,6	0,125	160	<u>10</u>	8	8,9
B	8	3,6	0,125	160	<u>30</u>	11	8,1
C	8	3,6	0,125	160	<u>45</u>	14	8,2
D	8	3,6	0,125	160	<u>60</u>	18	11,8
E	8	3,6	0,125	160	<u>300</u>	19	11,0

10 Tabla 6. Condiciones experimentales para síntesis a base de SbCl_3 : reacción dependiente de la *temperatura*.

N.º	TOP, ml	LiDPA (en 2 ml de OLA), mmol	SbCl_3 , mmol	T (rojo), °C	Tiempo de reacción, s	Tamaño medio, nm	S, %
A	8	3,6	0,125	<u>160</u>	10	8	8,9
B	8	3,6	0,125	<u>180</u>	10	10	12,3
C	8	3,6	0,125	<u>200</u>	10	12	18,6

Tabla 7. Condiciones experimentales para síntesis a base de SbCl_3 : *cantidad de precursor* diferente,

N.º	TOP, ml	LiDPA (en 2 ml de OLA), mmol	SbCl_3 , mmol	T (rojo), °C	Tiempo de reacción, s	Tamaño medio, nm	S, %
A	8	3,6	<u>0,03125</u>	160	30	15	16,7
B	8	3,6	<u>0,0625</u>	160	30	12	11,0
C	8	3,6	<u>0,125</u>	160	30	11	8,1
D	8	3,6	<u>0,1875</u>	160	30	10	9,2

15 **1.5 Síntesis de las NP de SnSb (Sn_3Sb_2)**

Las NP de SnSb de 20 nm monodispersas (Figura 12) con distribuciones de tamaño estándar de un 10 % se

obtuvieron inyectando precursor SbCl_3 , diluido con tolueno, en una solución caliente que contenía la mezcla de oleilamina (OLA), diisopropilamida de litio ($\text{LiN}(\text{iPr})_2$, LDA) y DIBAH. Basándose en los datos de análisis químico, los NC de SnSb corresponden a la composición de Sn_3Sb_2 .

- 5 En una síntesis habitual de las NP de SbSn_x , se añadieron OLA (10 ml) y SnCl_2 (0,25 mmol, 0,048 g), en una tras de tres bocas de 50 ml y se secó a vacío durante 45 minutos a 100 °C con agitación constante. En paralelo, Se disolvieron $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ (3,6 mmol, 0,6 g) y SbCl_3 (0,25 mmol, 0,055 g) por separado en atmósfera inerte en 1 ml de tolueno anhidro. La temperatura de SnCl_2/OLA se elevó a 210 °C en atmósfera de argón, seguido por la inyección de solución de $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2/\text{tolueno}$, a continuación 0,6 ml de solución de DIBAH 1 M, y, por último, solución de $\text{SbCl}_3/\text{tolueno}$. Después de 6 horas, la solución de reacción se enfrió rápidamente a temperatura ambiente usando un baño de agua con hielo. Después del enfriamiento, a aproximadamente 160 °C, se añadieron 12 ml de tolueno anhidro. A continuación, se añadieron 0,5 ml de 1-dodecanotiol y 0,5 1000 l de ácido oleico después de la síntesis a 50 °C. Después del enfriamiento, los NC de SnSb se precipitaron con 60 ml de etanol seguido por su centrifugación a 8500 rpm durante 4 min. A continuación, los NC de SnSb se redispersaron en solución ácido oleico en tolueno (~ 12 ml, 1 ml de OA/50 ml de tolueno). Por último, los NC de SnSb se precipitaron una segunda vez con 12 ml de etanol, se centrifugaron y se redispersaron en disolventes no polares comunes tales como TCE, cloroformo o tolueno formando soluciones estables a largo plazo.

1.6 Retirada de Ligando

- 20 Para un procedimiento de retirada del ligando habitual, 25 ml de acetonitrilo y 0,8 ml de hidracina se mezclaron con Sb o las NP de SnSb que se recogieron después de su precipitación y centrifugación. La mezcla se agitó durante 2 h a temperatura ambiente a continuación se centrifugó a 8000 rpm durante 4 min. A continuación, se añadieron 20 ml de acetonitrilo con Sb o las NP de SnSb precipitados, con el fin de eliminar el exceso de hidracina Y se centrifugó a 8000 rpm durante 4 min. Este procedimiento se repitió tres veces. Por último, el Sb o las NP de SnSb centrifugados, se secaron a vacío a temperatura ambiente durante 12 h.

1.7 Caracterización

- 30 Las imágenes de Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) se obtuvieron con un microscopio CM30 TEM de Philips a un voltaje de 300 kV. Las rejillas de TEM revestidas con carbono de Ted-Pella se usaron como sustratos. HD-2700CS con aberración corregida (Hitachi; emisor de campo frío) a un voltaje de 200 kV se usaron para investigaciones de microscopía electrónica de transmisión de barrido (STEM). Los espectros de difracción de rayos X con el método de polvo de ángulo amplio (XRD) se recogieron sobre un disfraz o metro de rayos X con el método de polvo STOE STADI P.

El tamaño de los NC se determinó con el software PEBBLES en modo automático para al menos 100 NC o cada muestra. Las desviaciones de tamaño de los NC se calcularon mediante la fórmula (1) usando un ajuste Gaussiano de los NC medidos,

40

$$S = \frac{\text{FWHM}}{2d} * 100\% \quad (1),$$

en la que FWHM es el ancho completo en el semi máximo del ajuste Gaussiano; d es el diámetro de los NC en el máximo del ajuste Gaussiano.

45

El contenido de estaño y antimonio de SbSn_x se determinó mediante espectroscopía de plasma acoplado inducido por d (ICP). Dos mediciones que ICP de dos muestras dieron independientemente una proporción de Sb con respecto a Sn de 1 : 1,5.

50 2. Preparación de electrodos de Sb o a base de SnSb y ensayo electroquímico.

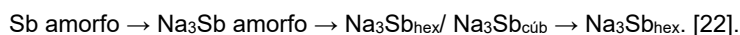
2.1 Introducción

- 55 Dado que la tasa de rendimiento es una función compleja de la formulación del electrodo (química y cantidades de aglutinante y aditivo conductor), porosidad, grosor del electrodo, electrolito, temperatura, etc., estos parámetros se mantuvieron idénticos y sin cambios para todas las células en los experimentos realizados, permitiendo centrarse en la cinética de litación y sodiación intrínseca al material del electrodo.

- 60 Hay varios factores que son los contribuyentes más plausibles para la rápida inserción y extracción de iones alcalinos en los electrodos de Sb. En primer lugar, la estructura cristalina en capas de Sb (Figura 1) con un bajo factor de empaquetamiento atómico de solo un 39 % [4] permite una rápida difusión de los iones Li y Na, mientras que la conductividad electrónica es suficientemente elevada debido a la naturaleza semimetálica de este elemento.

La segunda razón radica en la transformación química que se produce durante la inserción y extracción de iones de metales alcalinos. Mientras que Sn muestra hasta 6 fases cristalinas intermedias, el Sb puro como electrodo y el uso de XRD *in situ* apuntan a una sola fase cristalina intermedia (Li_2Sb) después de la litación, mientras que es probable que la deslitación proceda directamente de Li_3Sb hacia el Sb cristalino [29], [30]. Para la (des)inserción de Na, solo se ha informado una fase cristalina, Na_3Sb (mezcla de cúbica y hexagonal) [22].

Los datos de los iones Li para 20 nm y Sb masivo se parecían mucho a los datos de la bibliografía, en particular dos picos principales a 0,88 V y 0,84 V correspondientes a la litación en dos etapas (a través de Li_2Sb), mientras que la característica principal de deslitación se sitúa a 1,05 V. La amorfización parcial de Li_3Sb durante la inserción de Li se puede producir, tal como lo sugiere la tercera característica débil a 0,75 V para Sb masivo y mediante una fusión general de ambos picos en una onda continua para Sb de 20 nm. Los datos de los iones Na para Sb masivo reproducen completamente el trabajo de Darwiche *et al.* [22], que también por primera vez correlacionaron datos electroquímicos con XRD *in situ* para celdas de iones de Na con electrodos de Sb masivos. Tres características de inserción de iones Na bien separadas a 0,3-0,75 V pueden estar correlacionadas con la siguiente secuencia de transiciones



La desinserción se produce principalmente como una transición de $\text{Na}_3\text{Sb}_{\text{hex}} \rightarrow$ transición de Sb amorfo (pico a 0,8 V), con la característica amplia adicional a aproximadamente 0,88 V, que puede corresponder a la cristalización parcial del Sb.

Estabilidad del ciclado:

Aunque que en las celdas de iones Li se observaron excelentes estabilidades de ciclado con capacidades superiores a 600 mAh g^{-1} (por ejemplo, un 90 % o más del teórico) a velocidades de 0,5 y 1C para todos los electrodos de Sb, se observa una clara diferencia en la velocidad de 4C, en la cual el Sb nanoscópico permanece estable, mientras que la capacidad del Sb masivo se desvanece rápidamente. Se encontró un rendimiento coherentemente más alto de los NC de Sb de 20 nm en comparación con el Sb de 10 nm y el masivo, tanto en las celdas de iones Li como en las celdas de iones Na. La diferencia entre los NC de Sb de 10 nm y 20 nm es más pronunciada para las celdas de Na, en las que se observan capacidades de almacenamiento de carga de un 10-20 % más bajas en todas las velocidades de ciclado. Esta diferencia se podría explicar por las inestabilidades causadas por una gran proporción de los átomos de la superficie para partículas de 10 nm o más pequeñas.

Los cambios volumétricos generalmente se consideran un problema importante para obtener un ciclado inestable en los materiales de ánodo de aleación. Estos valores se pueden calcular a partir de la diferencia de los volúmenes molares (% en V_m) entre las fases metálicas final (Li_xM) inicial (M): % de $\Delta V = 100 \% \text{ de } [V_m(\text{Li}_x\text{M}) - V_m(M)] / V_m(M)$. En el caso de Sb, se espera un aumento de volumen mucho menor en solo un 135 % (lo que significa que el volumen final es 2,35 veces mayor), después de una litación completa, en comparación con Si (310 %) y Sn (260 %), y de hecho puede explicar una estabilidad mucho mayor en el ciclado de las celdas de iones Li. Al mismo tiempo, se espera un % ΔV mucho mayor de un 290 % para las celdas de iones Na después de sodiación a Na_3Sb hexagonal [22]. A pesar de cambios volumétricos mucho mayores, el ciclado electroquímico con iones Na implica solo una fase cristalina (Na_3Sb) y varias fases amorfas, incluyendo Sb (ja diferencia de las celdas de iones Li!). Una mayor expansión/contracción isotrópica de las fases amorfas puede reducir la cantidad de estrés mecánico anisotrópico [23]. Además, en las celdas de iones Na se puede formar una capa de superficie de contacto de sólido-electrolito inestable (SEI) más delgada.

2.2 Preparación de electrodos y configuración de mediciones.

En una preparación habitual de electrodos, el negro de carbono, el aglutinante CMC y los NC de Sb o SnSb secas se molieron con bolas durante 1 h. La suspensión homogénea obtenida se pegó en el colector de corriente de Ti (13 mm de diámetro) para proporcionar una carga de aproximadamente 3 mg/cm². Todas las mediciones electroquímicas se realizaron en celdas caseras, reutilizables y herméticas. Las celdas de ensayo se ensamblaron en una caja de guantes llena de argón con contenido de agua y oxígeno por debajo de 1 ppm. Se usaron los metales litio o sodio como electrodos de referencia y contraelectrodos. Un electrodo activo se revistió con una membrana separadora Celgard y se colocó un separador de fibra de vidrio de 1 mm de grosor entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia. Como electrolito, se puso una mezcla de carbonato de etileno y carbonato de dimetileno a 1:1 (p/p) con LiPF_6 1 M para baterías de iones Li y NaClO_4 1 M en carbonato de propileno para baterías de iones Na. Además, se añadió carbonato de flouoretileno al 3 % (FEC) para mejorar la estabilidad del ciclado. Todas los ensayos galvanostáticos de carga y descarga y los barridos de voltametría cíclica se realizaron en una estación de trabajo de múltiples canales MPG2 (Bio Logic).

2.3 Resultados electroquímicos.

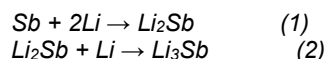
El comportamiento electroquímico de las NP de Sb de diferentes tamaños se sometió a ensayo usando un aglutinante CMC y negro de carbono como aditivos (un 63,75 % en peso de Sb, un 21,25 % en peso de CB y un 15

% en peso de CMC). La misma composición se usó para los ánodos a base de NP de SnSb y las NP de Sb comerciales. Todas las NP de Sb o SnSb sintetizadas se trataron con hidracina como se al escrito anteriormente. Para una mejor estabilidad cíclica, se usó carbonato de fluoroetileno (FEC) como aditivo electrolítico en todas las baterías preparadas. Con el fin de mejorar la estabilidad cíclica, en este trabajo los investigadores usaron un alto contenido de aglomerante y negro de carbono, lo que permite disminuir parcialmente la deformación mecánica de las NP de Sb o SnSb causadas por grandes cambios de volumen durante los procesos de litación y deslitación.

Todas las baterías fueron ciclos en el intervalo de potenciales de 20 mV-1,5 V. Las capacidades obtenidas se normalizaron por la masa de Sb o SnSb, sin tener en cuenta la masa de negro de carbono, que también se puede considerar como un material activo en este intervalo de potenciales.

Baterías de iones Li

La Figura 13A muestra curvas de descarga-cargas de ánodos a base de Sb obtenidas por ciclado galvanostático. La primera carga y la capacidad de descarga fueron 1400 y 600 mAh/g, respectivamente, que corresponden a un 43 % de la eficacia Coulómbica inicial de manera eficaz. Dicha eficacia baja podría estar relacionada con la formación de una gran cantidad de SEI cursada por un tamaño pequeño de las NP de Sb y su oxidación parcial. En particular, la primera meseta de descarga a 1,4-1,2 V se relaciona con la formación irreversible de SEI. Las mediciones de voltametría cíclica han mostrado que la formación de SEI se produce de hecho a 1,4 V (Figura 13B). La formación de Sb a partir de óxido y todas las etapas de litación se llevan a cabo a 0,5-0,9 V, después de la deslitación a 1,1 V. El segundo y los siguientes ciclos de descarga han mostrado la separación de dos procesos de litación, con la formación de dos fases diferentes a 0,9 y 0,8 V, respectivamente. En estos potenciales, estas fases se pueden asignar a la formación de aleaciones Li_2Sb y Li_3Sb . El proceso de deslitación se lleva a cabo en una sola etapa con la formación de las NP de Sb. Por lo tanto, los procesos de litación y deslitación de las NP de Sb después del primer ciclo se pueden describir usando las siguientes preguntas:

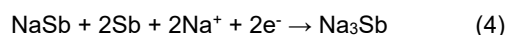
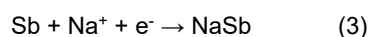


Las Figuras 13C, D, E muestran la estabilidad cíclica de Sb, SnSb las NP de Sb comerciales sintetizados a diferentes densidades de corriente. Como se puede observar en la figura, a corrientes muy bajas (Figura 13C), el nivel de capacidad de todas las NP de Sb es menor que para las NP de SnSb con una excelente capacidad de retención de más de 100 ciclos incluso para antimonio comercial. Sin embargo, a corrientes más altas (4,8 y 12,2 A/g), la estabilidad cíclica es diferente. Las NP de Sb de 10 nm han mostrado la mejor estabilidad cíclica en comparación con las NP de Sb de 20 nm y las comerciales.

En la figura 14F se muestra una imagen más detallada de la retención de capacidad a diferentes densidades de corriente. A bajas densidades de corriente (hasta 0,6 A/g) la capacidad es similar para todas las muestras. Sin embargo, la diferencia se podría observar a una mayor densidad de corriente. Cuanto mayor es la densidad de corriente, mayor es la diferencia. Por lo tanto, las NP de Sb pequeñas tienen una gran ventaja en términos de uso a altas densidades de corriente. La disminución del tamaño de las NP de Sb puede mejorar drásticamente la estabilidad del ánodo a base de Sb a altas tasas de carga. Los mejores resultados de la estabilidad cíclica se obtuvieron para las NP de 10 nm que son mucho mejores que las NP de Sb comerciales y los resultados publicados hasta ahora en la bibliografía. Las NP de Sb de 10 nm se pueden considerar materiales de ánodo alternativos a Sn y Si o como un aditivo para mejorar la estabilidad cíclica de los últimos a altas tasas de carga y descarga.

Baterías de iones Na

La Figura 14A muestra el voltamograma cíclico para los primeros cinco ciclos obtenidos para las NP de Sb. Durante el primer ciclo de descarga, se observa un pico en el intervalo de 1,0 V, que se puede asignar a la formación de la SEI. La sodiación se lleva a cabo por debajo de 0,7 V con el proceso de sodiación principal a 0,4 V. En los ciclos segundo y siguientes, aparece un segundo pico a 0,7 V. Estos dos picos se asigna a la formación de las fases NaSb y Na_3Sb de acuerdo con el esquema de reacción: 10



Para la reacción de desodiación, aparece un pico a 0,9-0,8 V, que implica la reforma de las NP de Sb.

La Figura 14B muestra el rendimiento electroquímico de electrodos formados por cualquiera de las NP de Sb de 10 nm o Sb comercial ciclados galvanostáticamente a diferentes tasas de C. Para electrodos a base de Sb comercial a bajas corrientes, se obtuvieron capacidades cercanas al máximo teórico de 660 mAh/g. Sin embargo, al aumentar la tasa de C, las capacidades disminuyen de forma significativa por debajo de 100 mAh/g. En contraste con lo anterior, los electrodos formados por las NP de Sb de 10 nm muestran una tasa máxima de carga/descarga excelente con capacidades superiores a 300 mAh/g incluso a 20C. El hecho de que los electrodos a base de NP de Sb de 10 nm

no alcancen capacidades cercanas al máximo teórico incluso a corrientes bajas es probablemente una propiedad intrínseca de las NP, ya que la misma observación se realizó usando NaPF_6 1 M en EC:DEC (1:1) en lugar de NaClO_4 1 M en PC (Figura 14C).

5 Conclusiones:

El Sb tiene una capacidad de almacenamiento gravimétrico teórico considerablemente mayor (660 mAh g^{-1}) [4] que el grafito. No hay una diferencia sustancialmente importante en la capacidad de almacenamiento volumétrico de carga: 1890 mAh cm^{-3} para Sb, 2200 mAh cm^{-3} para Si y 2000 mAh cm^{-3} para Sn, aún mucho más elevada que la del Grafito (843 mAh g^{-1}). Desde el punto de vista económico basado en los costos del material sin procesar, el Sb es viable para la producción de baterías a gran escala.

El rendimiento electroquímico, en términos de estabilidad de ciclado y capacidad de velocidad, de las celdas de iones Na es tan bueno como para las celdas de iones Li, a pesar de que la sodiación conduce a cambios volumétricos mucho mayores. Como conclusión principal, los NC de Sb de 20 nm presentan un rendimiento general mucho mejor en comparación con los NC de Sb masivos y los NC de Sb de 10 nm, con la mayor diferencia observada para las celdas de iones Na para las cuales el Sb de 20 nm presentan capacidades hasta un 20 % superiores en comparación con los NC de 10 nm. Con una retención de capacidad de al menos un 80 % a tasas de corriente elevadas de 20C, el electrodo de Sb nanoscópico es posiblemente el material de ánodo de iones Na con mejor rendimiento, y es comparable con los materiales de intercalado de Li más rápidos tales como grafito y titanato de litio.

REFERENCIAS

- [1] Palacin, M. R. *Chem. Soc. Rev.* 2009, 38, 2565.
- [2] Goodenough, J. B.; Kim, Y. *Chem. Mater.* 2009, 22, 587.
- [3] Hayner, C. M.; Zhao, X.; Kung, H. H. *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering* 2012, 3, 445.
- [4] Park, C.-M.; Kim, J.-H.; Kim, H.; Sohn, H.-J. *Chem. Soc. Rev.* 2010, 39, 3115.
- [5] Zhu, Y.; Han, X.; Xu, Y.; Liu, Y.; Zheng, S.; Xu, K.; Hu, L.; Wang, C. *ACS Nano* 2013, 7, 6378.
- [6] Magasinski, A.; Dixon, P.; Hertzberg, B.; Kvit, A.; Ayala, J.; Yushin, G. *Nat. Mater.* 2010, 9, 353.
- [7] Chockla, A. M.; Klavetter, K. C.; Mullins, C. B.; Korgel, B. A. *Chem. Mater.* 2012, 24, 3738.
- [8] Kovalenko, I.; Zdyrko, B.; Magasinski, A.; Hertzberg, B.; Milicev, Z.; Burtovyy, R.; Luzinov, I.; Yushin, G. *Science* 2011, 333, 75.
- [9] Beattie, S. D.; Larcher, D.; Morcrette, M.; Simon, B.; Tarascon, J. M. *Journal of the Electrochemical Society* 2008, 155, 158.
- [10] Chan, C. K.; Peng, H.; Liu, G.; Mcllwraith, K.; Zhang, X. F.; Huggins, R. A.; Cui, Y. *Nat. Nanotech.* 2008, 3, 31.
- [11] Mosby, J. M.; Prieto, A. L. *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 130, 10656.
- [12] Alcántara, R.; Jiménez-Mateos, J. M.; Lavela, P.; Tirado, J. L. *Electrochemistry Communications* 2001, 3, 639.
- [13] Klavetter, K. C.; Wood, S. M.; Lin, Y.-M.; Snider, J. L.; Davy, N. C.; Chockla, A. M.; Romanovicz, D. K.; Korgel, B. A.; Lee, J.-W.; Heller, A.; Mullins, C. B. *Journal of Power Sources* 2013, 238, 123.
- [14] Komaba, S.; Matsuura, Y.; Ishikawa, T.; Yabuuchi, N.; Murata, W.; Kuze, S. *Electrochemistry Communications* 2012, 21, 65.
- [15] Ge, P.; Fouletier, M. *Solid State Ionics* 1988, 28-30, Part 2, 1172.
- [16] Cao, Y.; Xiao, L.; Wang, W.; Choi, D.; Nie, Z.; Yu, J.; Saraf, L. V.; Yang, Z.; Liu, J. *Adv. Mater.* 2011, 23, 3155.
- [17] Wang, L.; Lu, Y.; Liu, J.; Xu, M.; Cheng, J.; Zhang, D.; Goodenough, J. B. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013, 52, 1964.
- [18] Park, C.-M.; Yoon, S.; Lee, S.-I.; Kim, J.-H.; Jung, J.-H.; Sohn, H.-J. *Journal of The Electrochemical Society*

2007, 154, A917.

[19] Caballero, A.; Morales, J.; Sanchez, L. Journal of Power Sources 2008, 175, 553.

5 [20] Sung, J. H.; Park, C.-M. J. Electroanal. Chem. 2013, 700, 12.

[21] Park, C.-M.; Sohn, H.-J. Chem. Mater. 2008, 20, 3169.

10 [22] Darwiche, A.; Marino, C.; Sougrati, M. T.; Fraisse, B.; Stievano, L.; Monconduit, L. J. Am. Chem. Soc. 2013, 135, 10179.

[23] Baggetto, L.; Ganesh, P.; Sun, C.-N.; Meisner, R. A.; Zawodzinski, T. A.; Veith, G. M. Journal of Materials Chemistry A 2013, 1, 7985.

15 [24] Qian, J.; Chen, Y.; Wu, L.; Cao, Y.; Ai, X.; Yang, H. Chem. Commun. 2012, 48, 7070.

[25] Zhou, X.; Dai, Z.; Bao, J.; Guo, Y.-G. Journal of Materials Chemistry A 2013, 1, 13727.

20 [26] Talapin, D. V.; Murray, C. B. Science 2005, 310, 86.

[27] Law, M.; Luther, J. M.; Song, Q.; Hughes, B. K.; Perkins, C. L.; Nozik, A. J. J. Am. Chem. Soc. 2008, 130, 5974.

25 [28] Zhang, H.; Hu, B.; Sun, L.; Hovden, R.; Wise, F. W.; Muller, D. A.; Robinson, R. D. Nano Lett. 2011, 11, 5356.

[29] Hewitt, K. C.; Beaulieu, L. Y.; Dahn, J. R. Journal of the Electrochemical Society 2001, 148, A402.

30 [30] Wang, J.; Raistrick, I. D.; Huggins, R. A. Journal of the Electrochemical Society 1986, 133, 457.

REIVINDICACIONES

1. Un material de ánodo a base de antimonio para una batería recargable, el material de ánodo comprendiendo nanopartículas de composición SbM_xO_y en la que M es un elemento adicional seleccionado entre el grupo que
5 consiste en Sn, Ni, Cu, In, Al, Ge, Pb, Bi, Fe, Co, Ga, con $0 \leq x < 2$ y $0 \leq y \leq 2,5 + 2x$, en el que las nanopartículas forman un conjunto monodisperso con un tamaño promedio entre 5 nm y 30 nm y una desviación de tamaño que no supera un 15 %.
2. El material de acuerdo con la reivindicación 1, en el que las nanopartículas están revestidas con una especie de
10 protección.
3. El material de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que las nanopartículas están formadas por Sb.
4. El material de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que las nanopartículas están formadas por $SbSn_x$.
15
5. El material de acuerdo con la reivindicación 4, en el que x es 1,5.
6. El material de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el tamaño promedio de las nanopartículas está entre 10 y 25 nm, preferentemente de 15 a 25 nm, más preferente aproximadamente 20 nm.
20
7. El material de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el ancho total a la mitad del máximo (FWHM) es inferior a un 11 %, preferentemente inferior a un 10 %.
8. Un método para preparar el material de ánodo a base de antimonio de acuerdo con una de las reivindicaciones 1
25 a 7 que comprende las etapas de:
 - a) inyectar un precursor de antimonio en un disolvente orgánico en una solución que comprende trioctilfosfina (TOP), amida organometálica y oleilamina (OLA) y opcionalmente un agente reductor y/o un agente formador de aleación,
30
 - b) opcionalmente añadir un agente oxidante
 - c) precipitar las nanopartículas (NP) o nanocristales (NC) a base de antimonio
 - 35 d) opcionalmente desproteger las nanopartículas (NP) o nanocristales (NC) a base de antimonio.
9. El método de acuerdo con la reivindicación 8, en el que la etapa a) se realiza mediante la adición de amida organometálica en OLA a TOP, opcionalmente seguido por la adición de un agente reductor antes de añadir precursor de Sb en un disolvente orgánico.
40
10. El método de acuerdo con la reivindicación 8 o 9 en el que en la etapa a) un agente formador de aleación se añade antes del agente reductor.
11. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10, en el que el método comprende una
45 etapa adicional e) que comprende la adición de 1-dodecanotiol.
12. El método de acuerdo con una de las reivindicaciones 8 a 11, en el que dicho disolvente orgánico se selecciona entre el grupo que consiste en tolueno, octadeceno, oleilamina, y mezclas de los mismos.
- 50 13. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 8 o 12, en el que dicho precursor de antimonio se selecciona entre el grupo que consiste en tricloruro de antimonio, tris(dimetilamino)antimonio(III), y mezclas de los mismos.
14. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 13, en el que dicho reactivo de amida organometálica se selecciona entre el grupo que consiste en $LiN(Si(CH_3)_3)_2$, $LiN(CH_3)_2$, diisopropilamida de litio, oleilamida de litio y mezclas de los mismos.
55
15. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 14, en el que dicho agente reductor es hidruro de diisobutilaluminio o trietilborohidruro de litio.
60
16. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 14, en el que dicho agente oxidante es oxígeno o una mezcla de oxígeno/nitrógeno u ozono.
17. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 16, en el que dicho agente formador de
65 aleación es un cloruro, bromuro, acetato, triflato o una amida orgánica de dicho elemento M adicional.

18. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 17, en el que dicho agente de precipitación es etanol o metanol o mezcla de los mismos, preferentemente etanol.

5 19. Una batería recargable que comprende un ánodo y un cátodo, en la que el ánodo comprende un material de ánodo a base de antimonio como se define en una de las reivindicaciones 1 a 7.

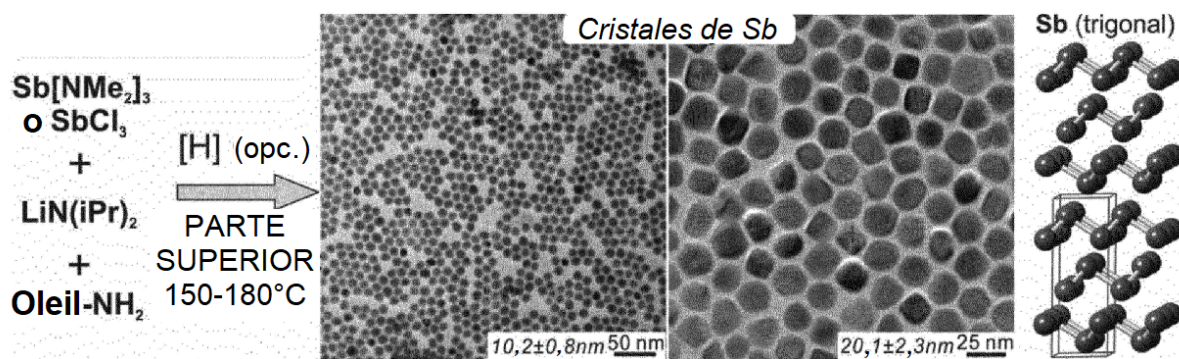


Fig. 1

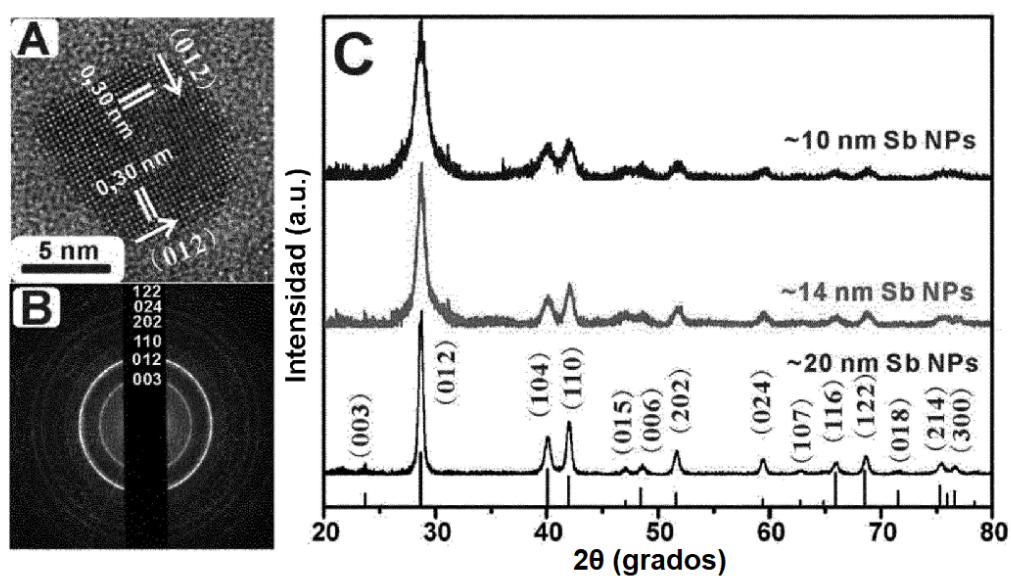


Fig. 2

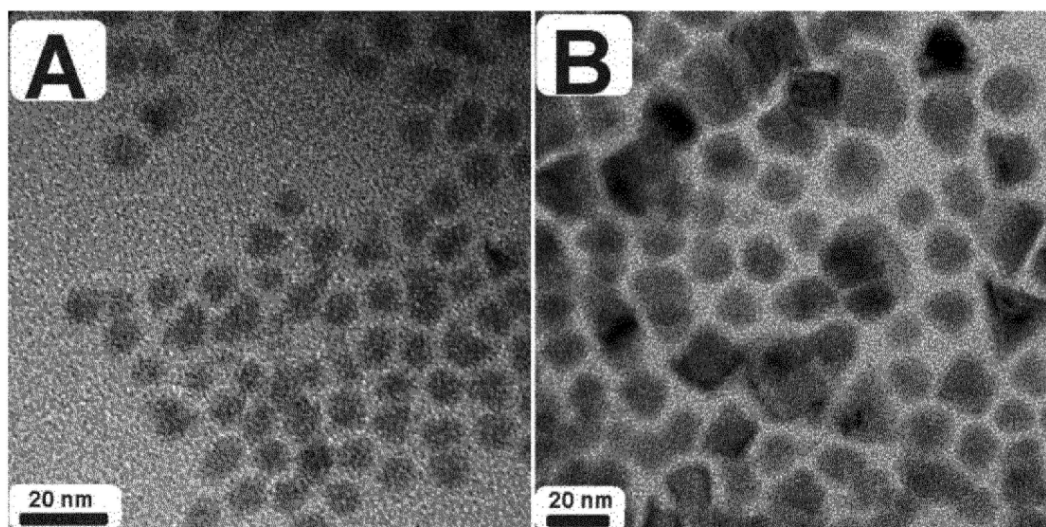


Fig. 3

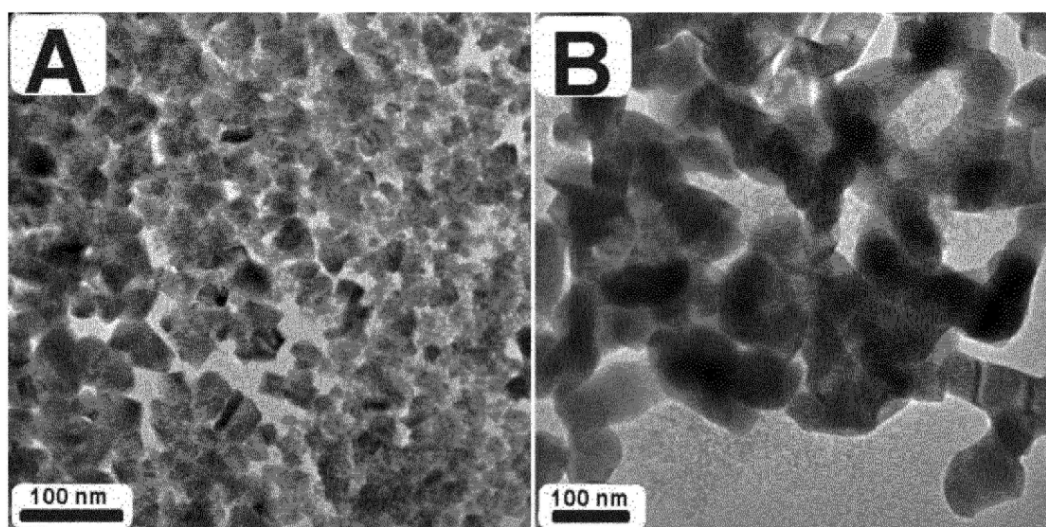


Fig. 4

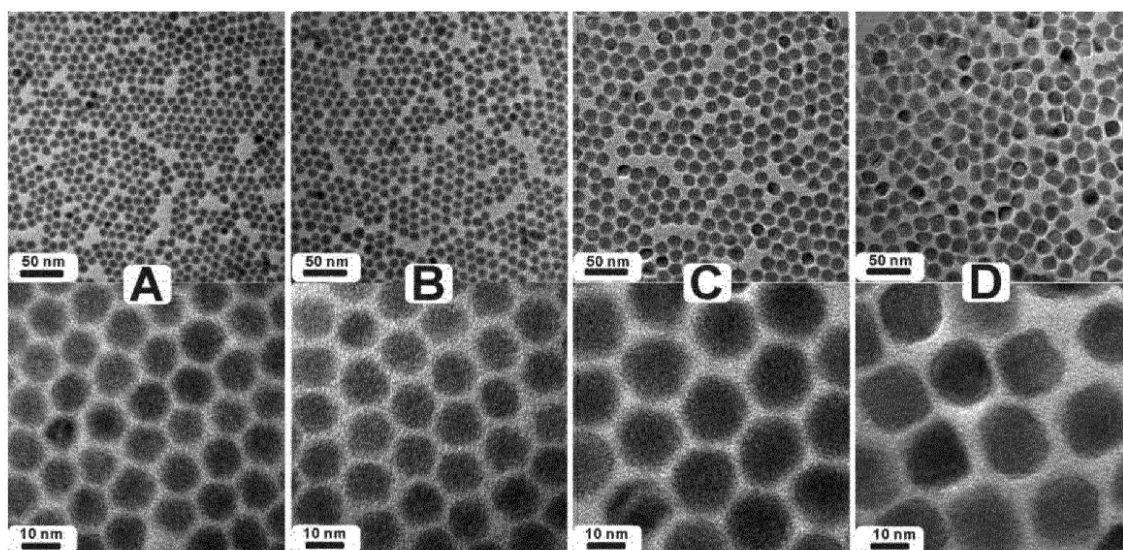


Fig. 5

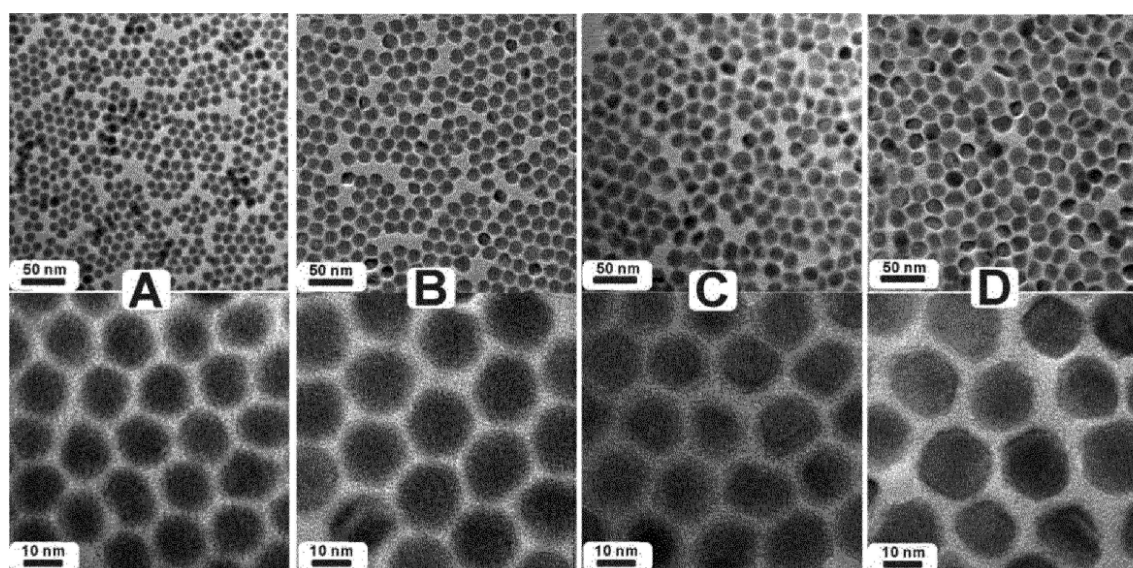


Fig. 6

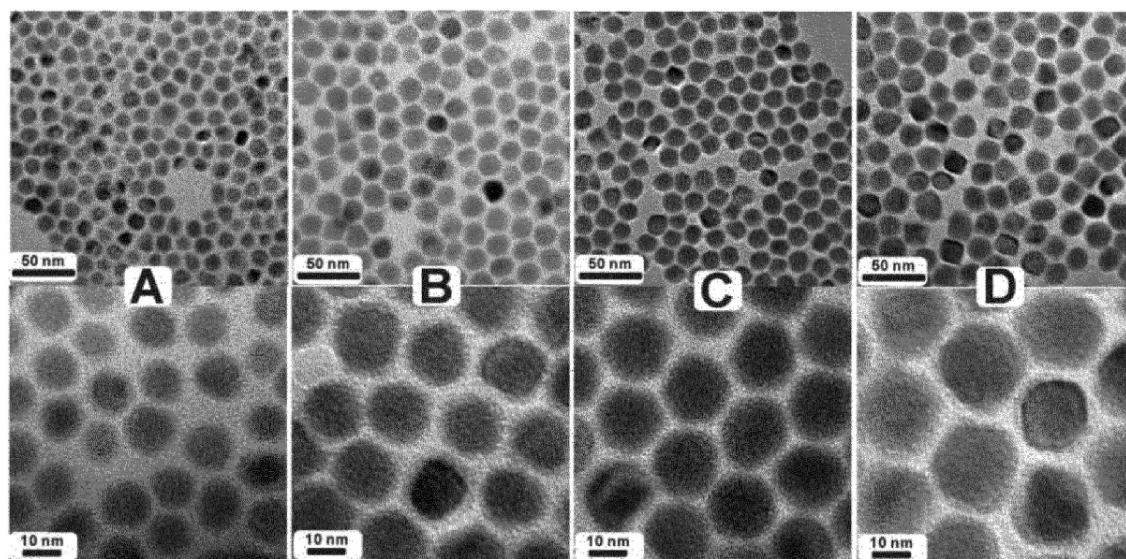


Fig. 7

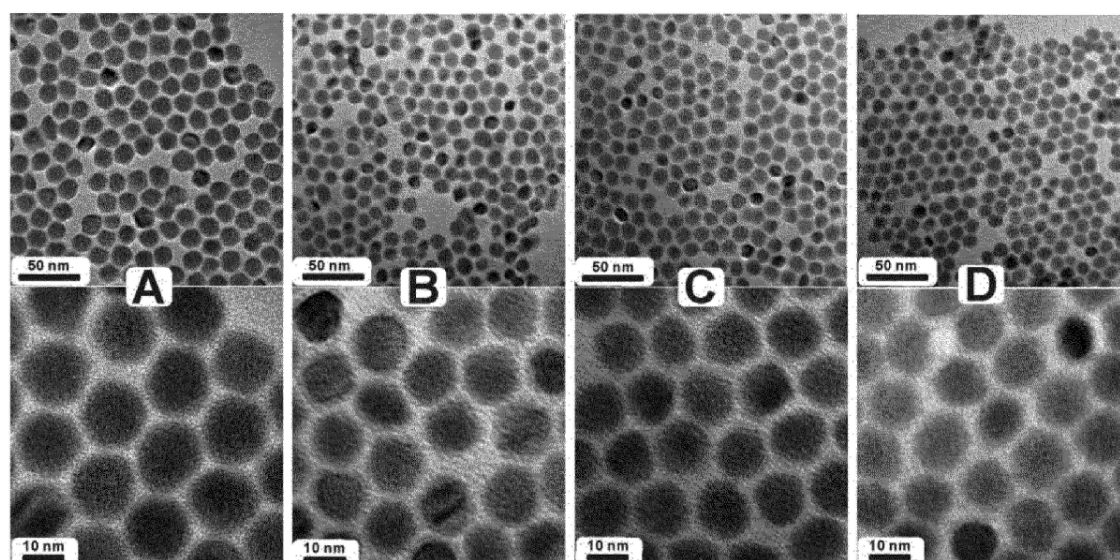


Fig. 8

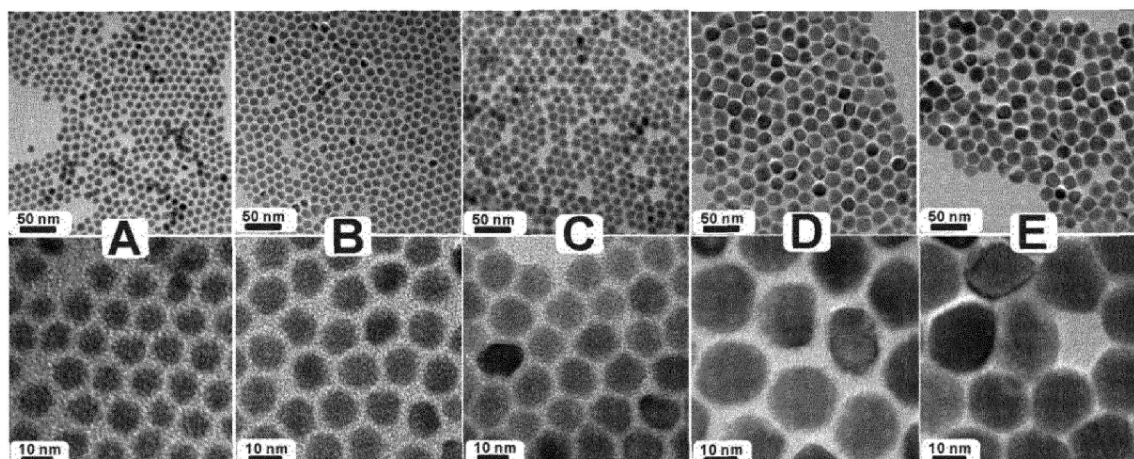


Fig. 9

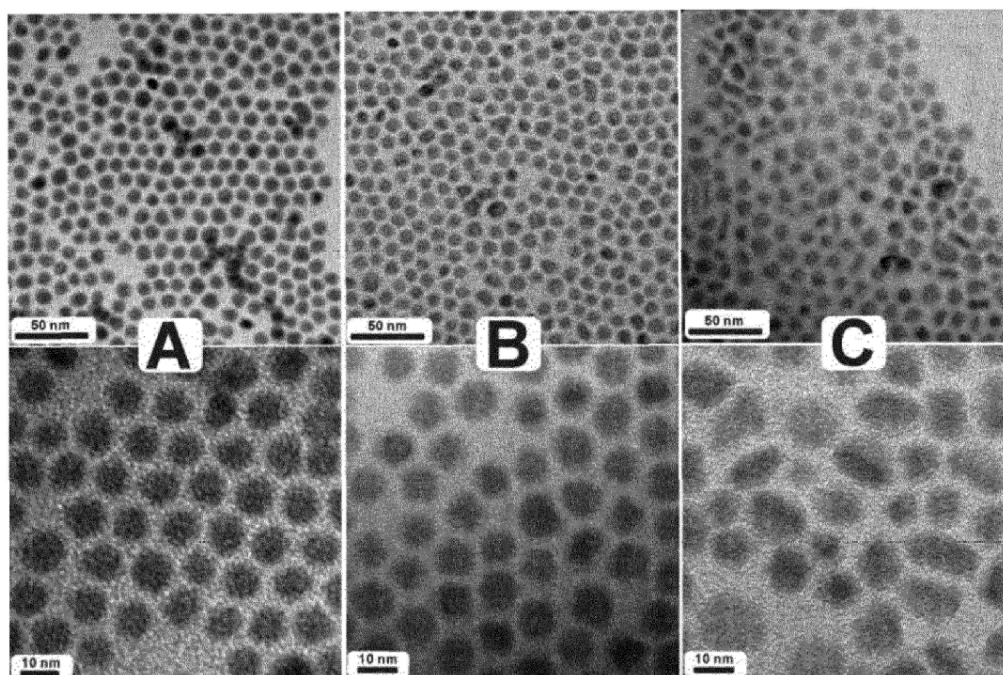


Fig. 10

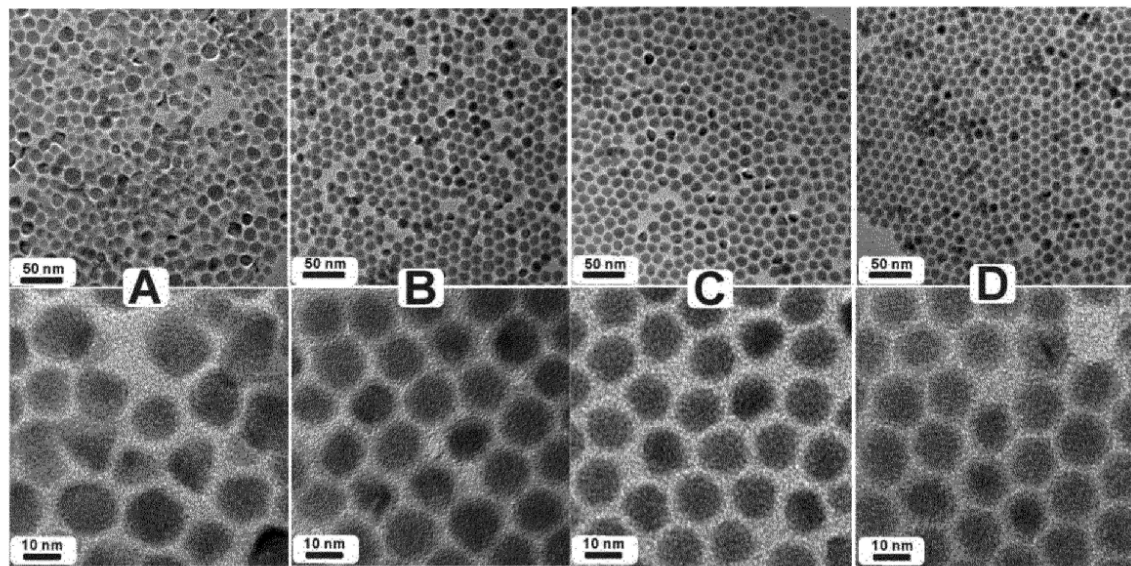


Fig. 11

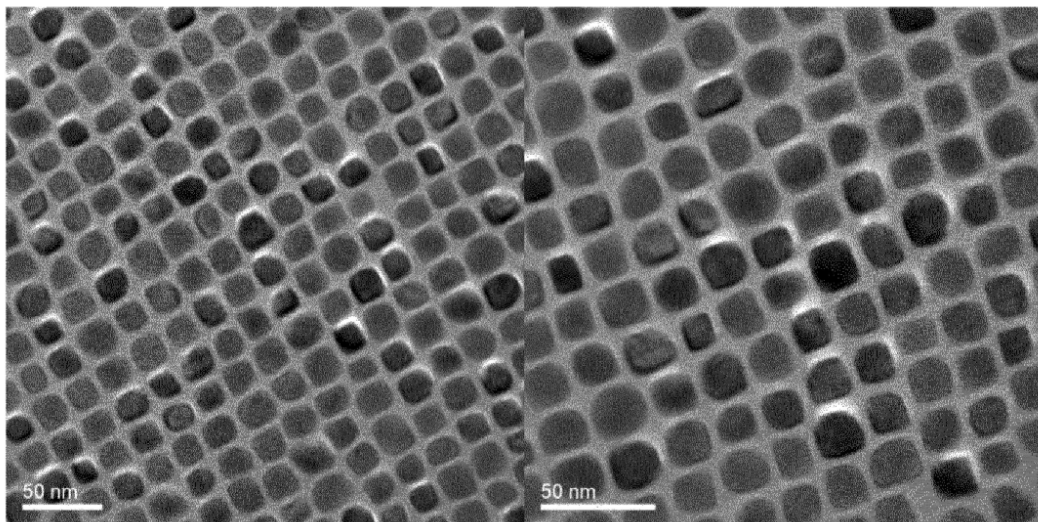


Fig. 12

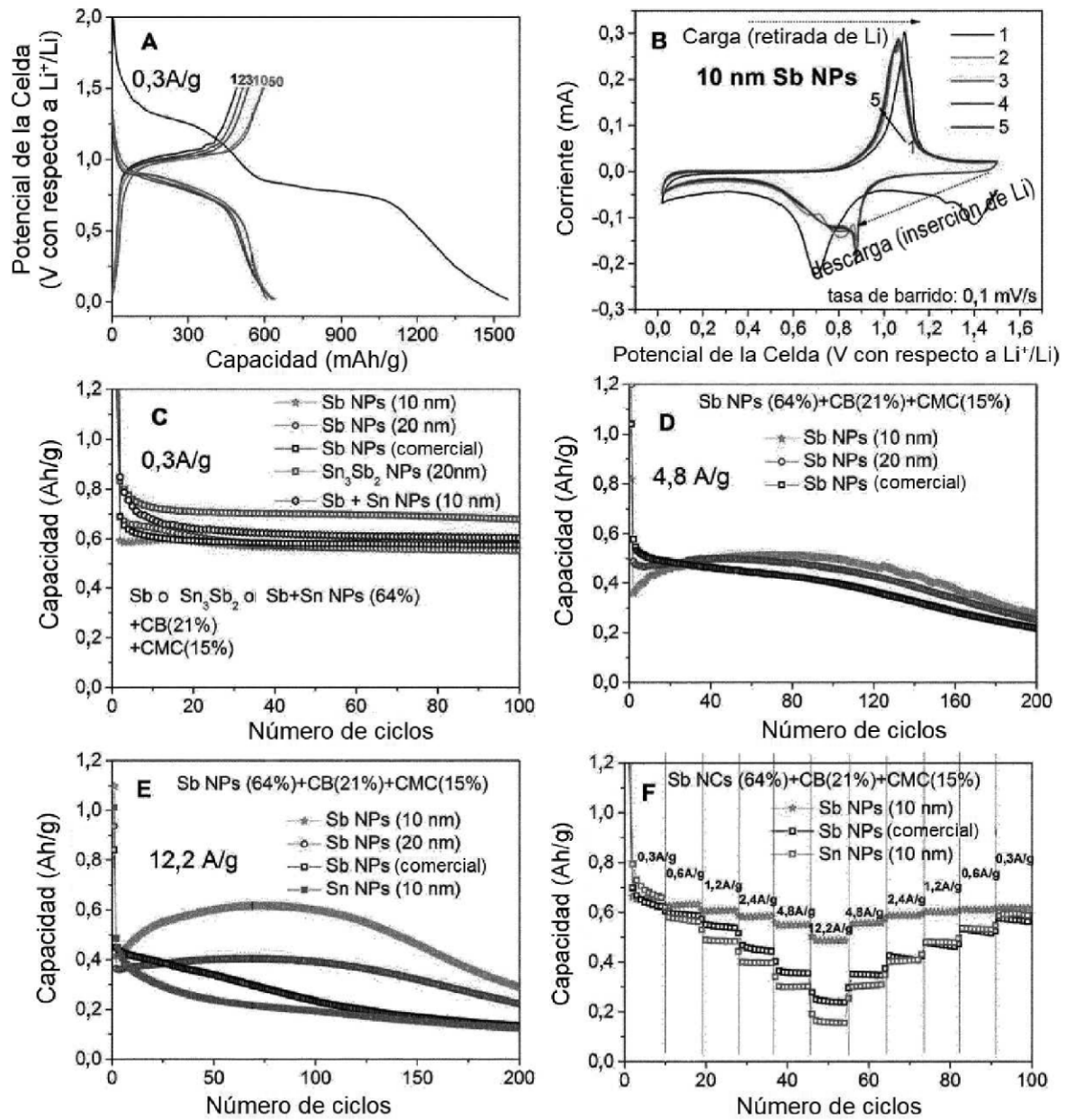


Fig. 13

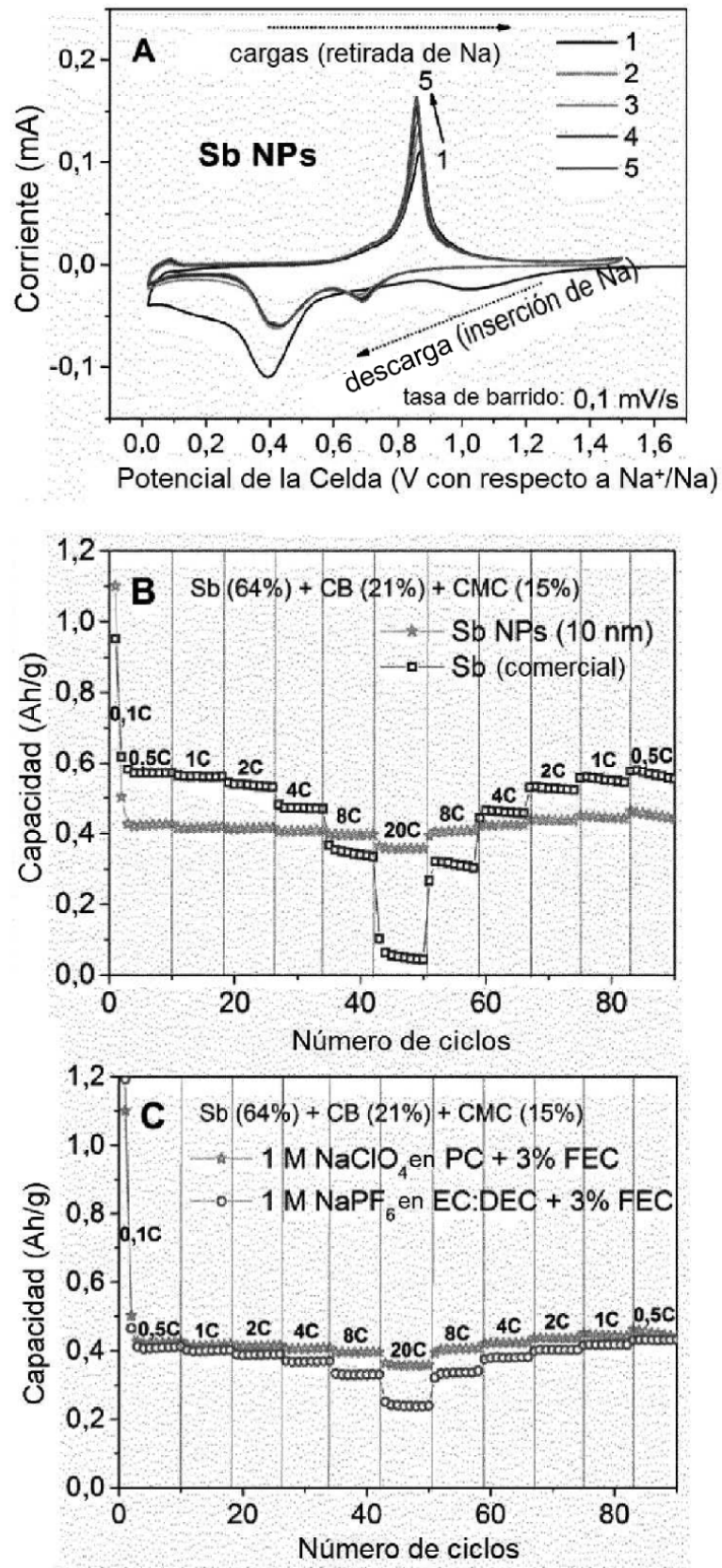


Fig. 14