

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 733 374**

51 Int. Cl.:

H01M 4/38 (2006.01)
H01M 4/134 (2010.01)
H01M 4/04 (2006.01)
H01M 4/133 (2010.01)
H01M 4/1393 (2010.01)
H01M 4/1395 (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01)
H01M 4/583 (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01)
H01M 4/587 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.02.2014 PCT/CN2014/072477**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **05.02.2015 WO15014121**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.02.2014 E 14806158 (3)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.05.2019 EP 2876710**

54 Título: **Material activo de electrodo negativo de batería recargable de litio-ion y su método de preparación, placa de electrodo negativo de batería recargable de litio-ion y batería recargable de litio-ion**

30 Prioridad:
29.07.2013 CN 201310323018

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
28.11.2019

73 Titular/es:
**HUAWEI TECHNOLOGIES CO., LTD. (100.0%)
Huawei Administration Building, Bantian,
Longgang District
Shenzhen, Guangdong 518129, CN**

72 Inventor/es:
**XIA, SHENGAN;
YANG, JUN y
WANG, PINGHUA**

74 Agente/Representante:
LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 733 374 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 activo de electrodo negativo de batería recargable de litio-ion y su método de preparación, placa de electrodo negativo de batería recargable de litio-ion y batería recargable de litio-ion

Campo técnico

- 5 La presente invención se refiere al campo de baterías recargable de litio-ion y, en particular, a un material activo de ánodos para una batería recargable de litio-ion y un método de preparación de la misma, una pieza de polo ánodo para una batería recargable de litio-ion y una batería recargable de litio-ion.

Antecedentes

- 10 Con una necesidad cada vez mayor de densidad energética de un dispositivo electrónico portátil y un automóvil eléctrico, la investigación y desarrollo de una batería recargable de litio-ion de alto rendimiento resulta cada vez más importante.

- 15 Con una capacidad teórica relativamente alta (hasta 4.200 mAh/g) y una buena capacidad de intercalación/desintercalación, un material de silicio puro se convierte en el nuevo tipo más prometedor de material de ánodo para el almacenamiento eficaz de litio-ion. Sin embargo, un volumen del material de silicio cambia más de un 300 % durante un proceso de desintercalación e intercalación de litio, haciendo que el material de silicio sea extremadamente sencillo de que caiga de un colector de corriente; además, el material de silicio tiene una conductividad relativamente baja. Actualmente, la industria modifica el material de silicio principalmente adoptando cuatro modos: nanocristalización, pasivación, combinación y compuestos y diseño de una estructura multinivel especial. Sin embargo, los efectos son insatisfactorios bien porque que el proceso de preparación es tan complejo
- 20 que resulta complicado de implementar su comercialización o porque la introducción de una gran cantidad de sustancias inactivas reduce significativamente la ventaja de una alta capacidad del material de silicio puro.

- 25 El documento no patente publicado en RSC ADVANCES, vol. 2, n.º 10, páginas 4311-4317, XP055177465 describe nanopartículas de Si injertadas en esferas de carbono dopado con nitrógeno poroso. El documento de patente CN103219517 publicado el 24 de julio de 2013 describe un método de preparación para un material de electrodo positivo de un compuesto de azufre y esferas de carbono poroso dopado con nitrógeno.

Compendio

- 30 La presente invención se define por la materia de la reivindicación 1. Realizaciones preferentes se definen en las reivindicaciones dependientes. En vista de esto, las realizaciones de la presente invención proporcionan un nuevo tipo de material activo de ánodo para una batería recargable de litio-ion, que soluciona un problema en la técnica anterior de que cuando se usa un material de silicio como un material activo de ánodo cae fácilmente de un colector de corriente debido al gran cambio de volumen y a que tiene una baja conductividad.

- 35 De acuerdo con un primer aspecto, una realización de la presente invención proporciona un material activo de ánodo para una batería recargable de litio-ion, donde el material activo de ánodo para una batería recargable de litio-ion incluye una sustancia activa a base de silicio y un material de carbono dopado con nitrógeno. La sustancia activa a base de silicio está revestida en el interior del material a base de carbono dopado con nitrógeno y la sustancia activa a base de silicio es una o más de una nanopartícula y un nanohilo, donde un diámetro de partícula de la nanopartícula de sustancia activa a base de silicio es de 1 nm-1 µm, y el nanohilo es de 1-200 nm de diámetro y 1-10 µm de longitud. Se dispone un microporo en el exterior, el interior o tanto en el exterior como en el interior del material de carbono dopado con nitrógeno y una abertura del microporo varía entre 0,5-500 nm. Un material del material de carbono dopado con nitrógeno es una red de carbono dopado con nitrógeno, donde un átomo de nitrógeno y un átomo de carbono en la red de carbono dopado con nitrógeno se unen en, al menos, una forma de nitrógeno piridínico, nitrógeno de grafito y nitrógeno pirrólico, en donde la relación de masa en la sustancia activa a base de silicio con respecto al material activo de ánodo para una batería recargable de litio-ion es del 5 % - 50 % y en donde una relación del diámetro de partícula de la nanopartícula de sustancia activa a base de silicio con respecto a la abertura del microporo es de 1-10:1.
- 45

Preferentemente, el material de carbono dopado con nitrógeno se encuentra en una forma de una red tridimensional y el material de carbono dopado con nitrógeno incluye una pluralidad de ramas entrelazadas, donde las ramas varían entre 1 nm-10 µm de diámetro.

Preferentemente, la red de carbono dopado con nitrógeno incluye nitrógeno pirrólico. El nitrógeno pirrólico en la red de carbono dopado con nitrógeno puede estar unido con Li^+ teniendo, de este modo, un buen rendimiento de almacenamiento de litio-ion.

5 Preferentemente, un material de la sustancia activa a base de silicio se selecciona de una o más de sustancia simple de silicio, óxido de silicio y aleación de silicio.

10 En comparación con la técnica anterior, el primer aspecto de la realización de la presente invención proporciona un material activo de ánodo para una batería recargable de litio-ion. Se encierra una sustancia activa a base de silicio en el interior de un material de carbono dopado con nitrógeno y la sustancia activa a base de silicio se combina con un colector de corriente usando el material de carbono dopado con nitrógeno. Se dispone un microporo sobre al
 15 menos uno del exterior y el interior del material de carbono dopado con nitrógeno. El microporo del material carbono dopado con nitrógeno puede reservar espacio para la expansión de la sustancia activa a base de silicio y, limitado por el material de carbono dopado con nitrógeno, puede hacer que no caiga una sustancia activa a base de silicio resolviendo, de este modo, un problema en la técnica anterior de que un material de silicio, cuando se usa como un material activo de ánodo, cae fácilmente del colector de corriente debido al gran cambio de volumen y tiene una baja
 20 conductividad, extendiendo así en gran medida la vida útil del material activo de ánodo de una batería recargable de litio-ion. Además, una red de carbono dopado con nitrógeno puede mejorar la conductividad global de un material compuesto del material de carbono dopado con nitrógeno/sustancia activa a base de silicio; y la red de carbono dopado con nitrógeno tiene una determinada capacidad, la cual, más una alta capacidad de la sustancia activa a base de silicio, permite que el material activo de ánodo de una batería recargable de litio-ion tenga una ventaja de alta capacidad. Además, el material activo de ánodo de una batería recargable de litio-ion tiene un coste relativamente bajo y es sencillo para su producción industrial.

De acuerdo con un segundo aspecto, una realización de la presente descripción proporciona un método de preparación de un material activo de ánodo para una batería recargable de litio-ion, donde un material activo de ánodo para una batería recargable de litio-ion se prepara de acuerdo con uno de los siguientes métodos:

25 Método 1: dispersar, mediante el uso de un dispersante, una sustancia activa a base de silicio con un diámetro de partícula de 1 nm-1 μm en disolución para obtener una disolución mezclada; añadir un oxidante en la disolución mezclada y, a continuación, añadir un monómero molecular orgánico, donde el monómero molecular orgánico se selecciona de uno o más de un monómero de piridina, un monómero de pirrol, un monómero de anilina y un derivado del monómero de piridina, el monómero de pirrol o el monómero de anilina, y la sustancia activa a base de
 30 silicio se hace reaccionar con el monómero molecular orgánico para formar un precipitado negro; filtrar el precipitado negro y tomar un residuo del filtro y, a continuación, revestir el exterior de la sustancia activa a base de silicio en un material de carbono dopado con nitrógeno usando un método de pirólisis para obtener el material activo de ánodo para una batería recargable de litio-ion;

35 Método 2: colocar una sustancia a base de silicio con un diámetro de partícula de 1 nm-1 μm en un horno tubular; incorporar, mediante gas protector, un monómero molecular orgánico gasificado, donde el monómero molecular orgánico se selecciona de uno o más de un monómero de piridina, un monómero de pirrol, un monómero de anilina y un derivado del monómero de piridina, el monómero de pirrol o el monómero de anilina; y revestir el exterior de la sustancia activa a base de silicio en un material de carbono dopado con nitrógeno usando un método de deposición con vapor químico para obtener el material activo de ánodo para una batería recargable de litio-ion; y

40 Método 3: mezclar una o más moléculas orgánicas del líquido iónico de dicianamida de 3-metil-1-butilpiridina o dicianamida de 1-etil-3-metilimidazol y un derivado de la dicianamida de 3-metil-1-butilpiridina o la dicianamida de 1-etil-3-metilimidazol, con una sustancia activa a base de silicio con un diámetro de partícula de 1 nm-1 μm para obtener una disolución mezclada y, a continuación, revestir el exterior de la sustancia activa a base de silicio en un material de carbono dopado con nitrógeno usando un método de pirólisis con líquido iónico para obtener el material
 45 activo de ánodo para una batería recargable de litio-ion.

50 El material activo de ánodo para una batería recargable de litio-ion incluye una sustancia activa a base de silicio y un material de carbono dopado con nitrógeno. La sustancia activa a base de silicio está revestida en el interior del material a base de carbono dopado con nitrógeno y la sustancia activa a base de silicio es una o más de una nanopartícula y un nanohilo, donde un diámetro de partícula de la nanopartícula de sustancia activa a base de silicio es de 1 nm-1 μm , y el nanohilo es de 1-200 nm de diámetro y 1-10 μm de longitud. Se dispone un microporo en, al menos, uno del exterior y el interior del material de carbono dopado con nitrógeno y una abertura del microporo varía entre 0,5-500 nm. Un material del material de carbono dopado con nitrógeno es una red de carbono dopado con nitrógeno, donde un átomo de nitrógeno y un átomo de carbono en la red de carbono dopado con nitrógeno están unidos en, al menos, una forma de nitrógeno piridínico, nitrógeno de grafito y nitrógeno pirrólico.

Preferentemente, en el Método 1, el revestimiento del exterior de la sustancia activa a base de silicio en un material de carbono dopado con nitrógeno usando un método de pirólisis es: secar el residuo de filtro a 60-100 °C durante 12-36 horas; colocar el residuo de filtro secado en un horno tubular; introducir gas protector y sinterizar el residuo de filtro secado a 500-1.300 °C durante 1-6 horas.

5 Preferentemente, en el Método 2, el revestimiento del exterior de la sustancia activa a base de silicio en un material de carbono dopado con nitrógeno usando un método de deposición con vapor químico es: establecer una relación másica de la sustancia activa a base de silicio con respecto al monómero molecular orgánico a 1:1-10; controlar la cantidad de flujo de gas del gas protector entre 10-100 ml/min; calentar el horno tubular a 500-1.300 °C en el interior a una velocidad de calentamiento de 10-50 °C/min y conservar una temperatura durante 1-12 horas y, a
10 continuación, enfriar el horno tubular para que esté a temperatura ambiente.

Preferentemente, en el Método 3, el revestimiento del exterior de la sustancia activa a base de silicio en un material de carbono dopado con nitrógeno usando un método de pirólisis con líquido iónico es: colocar la disolución mezclada en un horno tubular; vaciar el horno tubular; introducir gas protector y controlar la cantidad de flujo de gas del gas protector para que sea de 10-100 ml/min; calentar el horno tubular a 500-1.300 °C en el interior a una
15 velocidad de calentamiento de 1-10 °C/min y conservar una temperatura durante 1-6 horas y, a continuación, enfriar el horno tubular para que esté a temperatura ambiente.

El método de preparación de un material activo de ánodo para una batería recargable de litio-ion que se proporciona de acuerdo con el segundo aspecto de la realización de la presente descripción es simple y conveniente en su proceso, tiene un coste relativamente bajo y es sencillo para su producción industrial.

20 De acuerdo con un tercer aspecto, una realización de la presente descripción proporciona una pieza de polo ánodo para una batería recargable de litio-ion, donde la pieza de polo ánodo para una batería recargable de litio-ion incluye un colector de corriente y un material activo de ánodo para batería recargable de litio-ion, donde el material activo de ánodo está revestido sobre el colector de corriente. El material activo de ánodo para una batería recargable de litio-ion incluye una sustancia activa a base de silicio y un material de carbono dopado con nitrógeno. La sustancia activa a base de silicio está revestida en el interior del material a base de carbono dopado con nitrógeno y la sustancia activa a base de silicio es una o más de una nanopartícula y un nanohilo, donde un diámetro de partícula de la nanopartícula de sustancia activa a base de silicio es de 1 nm-1 µm, y el nanohilo es de 1-200 nm de diámetro y 1-10 µm de longitud. Se dispone un microporo en, al menos, uno del exterior y el interior del material de carbono dopado con nitrógeno y una abertura del microporo varía entre 0,5-500 nm. Un material del material de carbono dopado con nitrógeno es una red de carbono dopado con nitrógeno, donde un átomo de nitrógeno y un átomo de carbono en la red de carbono dopado con nitrógeno están unidos en, al menos, una forma de nitrógeno piridínico, nitrógeno de grafito y nitrógeno pirrólico.
25
30

La pieza de polo ánodo para una batería recargable de litio-ion que se proporciona de acuerdo con el tercer aspecto de la realización de la presente invención tiene una vida útil prolongada y una buena conductividad.

35 De acuerdo con un cuarto aspecto, una realización de la presente descripción proporciona una batería recargable de litio-ion, donde la batería recargable de litio-ion está formada por una pieza de polo ánodo, una pieza de polo cátodo, una membrana, un electrolito no acuoso y un revestimiento. La pieza de polo ánodo para una batería recargable de litio-ion incluye un colector de corriente y un material activo de ánodo para una batería recargable de litio-ion, donde el material activo de ánodo está revestido sobre el colector de corriente. El material activo de ánodo para una batería recargable de litio-ion incluye una sustancia activa a base de silicio y un material de carbono dopado con nitrógeno. La sustancia activa a base de silicio está revestida en el interior del material a base de carbono dopado con nitrógeno y la sustancia activa a base de silicio es una o más de una nanopartícula y un nanohilo, donde un diámetro de partícula de la nanopartícula de sustancia activa a base de silicio es de 1 nm-1 µm, y el nanohilo es de 1-200 nm de diámetro y 1-10 µm de longitud. Se dispone un microporo en, al menos, uno del exterior y el interior del material de carbono dopado con nitrógeno y una abertura del microporo varía entre 0,5-500 nm. Un material del material de carbono dopado con nitrógeno es una red de carbono dopado con nitrógeno, donde un átomo de nitrógeno y un átomo de carbono en la red de carbono dopado con nitrógeno están unidos en, al menos, una forma de nitrógeno piridínico, nitrógeno de grafito y nitrógeno pirrólico.
40
45

La batería recargable de litio-ion proporcionada de acuerdo con el cuarto aspecto de la realización de la presente descripción tiene una vida útil prolongada y una buena conductividad.
50

En conclusión, un primer aspecto de una realización de la presente invención proporciona un material activo de ánodo para una batería recargable de litio-ion. Se encierra una sustancia activa a base de silicio en el interior de un material de carbono dopado con nitrógeno y la sustancia activa a base de silicio se combina con un colector de corriente usando el material de carbono dopado con nitrógeno. Se dispone un microporo sobre al menos uno del exterior y el interior del material de carbono dopado con nitrógeno. El microporo del material carbono dopado con
55

5 nitrógeno puede reservar espacio para la expansión de la sustancia activa a base de silicio y, limitado por el material de carbono dopado con nitrógeno, puede hacer que no caiga una sustancia activa a base de silicio resolviendo, de este modo, un problema en la técnica anterior de que un material de silicio, cuando se usa como un material activo de ánodo, cae fácilmente del colector de corriente debido al gran cambio de volumen y tiene una baja conductividad, extendiendo así en gran medida la vida útil del material activo de ánodo de una batería recargable de litio-ion. Además, una red de carbono dopado con nitrógeno puede mejorar la conductividad global de un material compuesto del material de carbono dopado con nitrógeno/sustancia activa a base de silicio; y la red de carbono dopado con nitrógeno tiene una determinada capacidad, la cual, más una alta capacidad de la sustancia activa a base de silicio, permite que el material activo de ánodo de una batería recargable de litio-ion tenga una ventaja de alta capacidad. 10 Además, el material activo de ánodo de una batería recargable de litio-ion tiene un coste relativamente bajo y es sencillo para su producción industrial. El método de preparación de un material activo de ánodo para una batería recargable de litio-ion que se proporciona de acuerdo con el segundo aspecto de la realización de la presente invención es sencillo y conveniente en su proceso, tiene un coste relativamente bajo y es fácil para su producción industrial. La pieza de polo ánodo para una batería recargable de litio-ion que se proporciona de acuerdo con el 15 tercer aspecto de la realización de la presente invención y la batería recargable de litio-ion proporciona de acuerdo con el cuarto aspecto tiene una vida útil prolongada y una buena conductividad.

Las ventajas de las realizaciones de la presente invención se describirán parcialmente en la siguiente memoria descriptiva. Algunas resultan aparentes de acuerdo con la memoria descriptiva o pueden aprenderse de acuerdo con la implementación de las realizaciones de la presente invención.

20 Breve descripción de los dibujos

La Fig. 1 es un micrográfico de electrones de MET de un material activo de ánodo para una batería recargable de litio-ion que se obtiene de acuerdo con la Realización 1 de la presente invención; y

25 la Fig. 2 es un diagrama estructural esquemático de una red de carbono dopado con nitrógeno en un material activo de ánodo para una batería recargable de litio-ion que se obtiene de acuerdo con la Realización 2 de la presente invención.

Descripción de las realizaciones

Las siguientes descripciones son simplemente realizaciones ejemplares de la presente invención. Cabe destacar que un experto en la técnica puede además realizar algunas modificaciones y pulirlas sin alejarse del principio de las realizaciones de la presente invención tal como se reivindica en las reivindicaciones anejas.

30 Un primer aspecto de una realización de la presente invención proporciona un nuevo tipo de material activo de ánodo para una batería recargable de litio-ion, que soluciona un problema en la técnica anterior de que cuando se usa un material de silicio como un material activo de ánodo cae fácilmente de un colector de corriente debido al gran cambio de volumen y a que tiene una baja conductividad. Un segundo aspecto de la realización de la presente descripción proporciona un método de preparación de un material activo de ánodo para una batería recargable de 35 litio-ion, donde el método de preparación es sencillo y conveniente en su proceso, tiene un coste relativamente bajo y es sencillo para su producción industrial. Un tercer aspecto de la realización de la presente descripción proporciona una pieza de polo ánodo para una batería recargable de litio-ion que incluye el material activo de ánodo para una batería recargable de litio-ion, y un cuarto aspecto de la realización de la presente descripción proporciona una batería recargable de litio-ion que incluye el material activo de ánodo para una batería recargable de litio-ion.

40 En un primer aspecto, una realización de la presente invención proporciona un material activo de ánodo para una batería recargable de litio-ion que incluye una sustancia activa a base de silicio y un material de carbono dopado con nitrógeno. La sustancia activa a base de silicio está revestida en el interior del material a base de carbono dopado con nitrógeno y la sustancia activa a base de silicio es una o más de una nanopartícula y un nanohilo, donde un 45 diámetro de partícula de la nanopartícula de sustancia activa a base de silicio es de 1 nm-1 μ m, y el nanohilo es de 1-200 nm de diámetro y 1-10 μ m de longitud. Se dispone un microporo en, al menos, uno del exterior y el interior del material de carbono dopado con nitrógeno y una abertura del microporo varía entre 0,5-500 nm. Un material del material de carbono dopado con nitrógeno es una red de carbono dopado con nitrógeno, donde un átomo de nitrógeno y un átomo de carbono en la red de carbono dopado con nitrógeno están unidos en, al menos, una forma de nitrógeno piridínico, nitrógeno de grafito y nitrógeno pirrólico.

50 Una relación másica de la sustancia activa a base de silicio con respecto al material activo de ánodo para una batería recargable de litio-ion es del 5 % - 50 %. Preferentemente, una relación másica de la sustancia activa a base de silicio con respecto al material activo de ánodo para una batería recargable de litio-ion es del 15 % - 30 %.

Preferentemente, el diámetro de partícula de la nanopartícula de sustancia activa a base de silicio es de 1-200 nm.

Preferentemente, el nanohilo de la sustancia activa a base de silicio es de 1-50 nm de diámetro y de 1-5 µm de longitud.

- 5 Preferentemente, el material de carbono dopado con nitrógeno se encuentra en una forma de una red tridimensional y el material de carbono dopado con nitrógeno incluye una pluralidad de ramas entrelazadas, donde las ramas son de 1 nm-10 µm de diámetro.

Preferentemente, la abertura del microporo varía entre 2-100 nm.

Una relación del diámetro de la nanopartícula de sustancia activa a base de silicio con respecto a la abertura del microporo es de 1-10:1.

- 10 Se dispone un microporo en el exterior o en el interior del material de carbono dopado con nitrógeno o se dispone un microporo en el exterior y en el interior del material de carbono dopado con nitrógeno.

Preferentemente, la red de carbono dopado con nitrógeno incluye nitrógeno pirrólico. El nitrógeno pirrólico en la red de carbono dopado con nitrógeno puede estar unido con Li^+ teniendo, de este modo, un buen rendimiento de almacenamiento de litio-ion.

- 15 Preferentemente, un material de la sustancia activa a base de silicio se selecciona de una o más de sustancia simple de silicio, óxido de silicio y aleación de silicio.

- 20 En comparación con la técnica anterior, el primer aspecto de la realización de la presente invención proporciona un material activo de ánodo para una batería recargable de litio-ion. Se encierra una sustancia activa a base de silicio en el interior de un material de carbono dopado con nitrógeno y la sustancia activa a base de silicio se combina con un colector de corriente usando el material de carbono dopado con nitrógeno. Se dispone un microporo sobre al menos uno del exterior y el interior del material de carbono dopado con nitrógeno. El microporo del material carbono dopado con nitrógeno puede reservar espacio para la expansión de la sustancia activa a base de silicio y, limitado por el material de carbono dopado con nitrógeno, puede hacer que no caiga una sustancia activa a base de silicio resolviendo, de este modo, un problema en la técnica anterior de que un material se silicio, cuando se usa como un material activo de ánodo, cae fácilmente del colector de corriente debido al gran cambio de volumen y tiene una baja conductividad, extendiendo así en gran medida la vida útil del material activo de ánodo de una batería recargable de litio-ion. Además, una red de carbono dopado con nitrógeno puede mejorar la conductividad global de un material compuesto del material de carbono dopado con nitrógeno/sustancia activa a base de silicio; y la red de carbono dopado con nitrógeno tiene una determinada capacidad, la cual, más una alta capacidad de la sustancia activa a base de silicio, permite que el material activo de ánodo de una batería recargable de litio-ion tenga una ventaja de alta capacidad. Además, el material activo de ánodo de una batería recargable de litio-ion tiene un coste relativamente bajo y es sencillo para su producción industrial.

- 35 En un segundo aspecto, una realización de la presente descripción proporciona un método de preparación de un material activo de ánodo para una batería recargable de litio-ion, donde un material activo de ánodo para una batería recargable de litio-ion se prepara de acuerdo con uno de los siguientes métodos:

- 40 Método 1: dispersar, mediante el uso de un dispersante, una sustancia activa a base de silicio con un diámetro de partícula de 1 nm-1 µm en disolución para obtener una disolución mezclada; añadir un oxidante en la disolución mezclada y, a continuación, añadir un monómero molecular orgánico, donde el monómero molecular orgánico se selecciona de uno o más de un monómero de piridina, un monómero de pirrol, un monómero de anilina y un derivado del monómero de piridina, el monómero de pirrol o el monómero de anilina, y la sustancia activa a base de silicio se hace reaccionar con el monómero molecular orgánico para formar un precipitado negro; filtrar el precipitado negro y tomar un residuo del filtro y, a continuación, revestir el exterior de la sustancia activa a base de silicio en un material de carbono dopado con nitrógeno usando un método de pirólisis para obtener el material activo de ánodo para una batería recargable de litio-ion;

- 45 Método 2: colocar una sustancia a base de silicio con un diámetro de partícula de 1 nm-1 µm en un horno tubular; incorporar, mediante gas protector, un monómero molecular orgánico gasificado, donde el monómero molecular orgánico se selecciona de uno o más de un monómero de piridina, un monómero de pirrol, un monómero de anilina y un derivado del monómero de piridina, el monómero de pirrol o el monómero de anilina; y revestir el exterior de la sustancia activa a base de silicio en un material de carbono dopado con nitrógeno usando un método de deposición con vapor químico para obtener el material activo de ánodo para una batería recargable de litio-ion; y

Método 3: mezclar una o más moléculas orgánicas del líquido iónico de dicianamida de 3-metil-1-butilpiridina o dicianamida de 1-etil-3-metilimidazol y un derivado de la dicianamida de 3-metil-1-butilpiridina o la dicianamida de 1-etil-3-metilimidazol, con una sustancia activa a base de silicio con un diámetro de partícula de 1 nm-1 µm para obtener una disolución mezclada y revestir el exterior de la sustancia activa a base de silicio en un material de carbono dopado con nitrógeno usando un método de pirólisis con líquido iónico para obtener el material activo de ánodo para una batería recargable de litio-ion.

El material activo de ánodo para una batería recargable de litio-ion incluye una sustancia activa a base de silicio y un material de carbono dopado con nitrógeno. La sustancia activa a base de silicio está revestida en el interior del material a base de carbono dopado con nitrógeno y la sustancia activa a base de silicio es una o más de una nanopartícula y un nanohilo, donde un diámetro de partícula de la nanopartícula de sustancia activa a base de silicio es de 1 nm-1 µm, y el nanohilo es de 1-200 nm de diámetro y 1-10 µm de longitud. Se dispone un microporo en, al menos, uno del exterior y el interior del material de carbono dopado con nitrógeno y una abertura del microporo varía entre 0,5-500 nm. Un material del material de carbono dopado con nitrógeno es una red de carbono dopado con nitrógeno, donde un átomo de nitrógeno y un átomo de carbono en la red de carbono dopado con nitrógeno están unidos en, al menos, una forma de nitrógeno piridínico, nitrógeno de grafito y nitrógeno pirrólico.

Preferentemente, en el Método 1, el revestimiento del exterior de la sustancia activa a base de silicio en un material de carbono dopado con nitrógeno usando un método de pirólisis es: secar el residuo de filtro a 60-100 °C durante 12-36 horas; colocar el resto de filtro secado en un horno tubular; introducir gas protector y sinterizar el residuo de filtro secado a 500-1.300 °C durante 1-6 horas. El dispersante se usa para dispersar la sustancia activa a base de silicio con el diámetro de partícula de 1 nm-1 µm en la disolución; el oxidante se añade y, a continuación, se añade el monómero molecular orgánico, donde el monómero molecular orgánico se selecciona de uno o más de un monómero de piridina, un monómero de pirrol, un monómero de anilina y un derivado del monómero de piridina, el monómero de pirrol o el monómero de anilina; y una relación másica de la sustancia activa a base de silicio con respecto al monómero molecular orgánico es de 1-4:1-10; se conserva una temperatura a 0-100 °C para hacer reaccionar durante 12-36 horas para formar el precipitado negro; se filtra el precipitado negro y el residuo de filtro se limpia; a continuación, el residuo de filtro se seca a 60-100 °C durante 12-36 horas; el residuo de filtro secado se coloca en el horno tubular; se introduce el gas protector y el residuo de filtro secado se sinteriza a 500-1.300 °C durante 1-6 horas para obtener el material activo de ánodo para una batería recargable de litio-ion.

Más preferentemente, se prepara solución de (C₁₆H₃₃)N(CH₃)₃Br (Bromuro de cetiltrimetilamonio, CTAB) con 0,5-2 mol/l de ácido clorhídrico en un baño de agua con hielo; se añade una sustancia activa a base de silicio con el diámetro de partícula de 1 nm-1 µm; se lleva a cabo dispersión ultrasónica durante 10-60 minutos; a continuación, se añade peroxodisulfato de amonio (APS); después la mezcla se agita durante 0,5-2 horas y, a continuación, se añade un monómero de pirrol, donde una relación másica de polvo de silicio con respecto a pirrol, APS, CTAB y ácido clorhídrico es de 1-4:1-10:1-10:1-6:10-20; se conserva una temperatura a 0-5 °C para hacer reaccionar durante 12-36 horas para formar el precipitado negro; el precipitado negro se filtra y el residuo de filtro se limpia; a continuación, el residuo de filtro se seca a 60-100 °C durante 12-36 horas; el residuo de filtro secado se coloca en el horno tubular; se introduce el gas protector; y el residuo de filtro secado se sinteriza a 500-1.300 °C durante 1-6 horas para obtener el material activo de ánodo para una batería recargable de litio-ion.

Preferentemente, en el Método 2, el revestimiento del exterior de la sustancia activa a base de silicio en un material de carbono dopado con nitrógeno usando un método de deposición con vapor químico es: establecer una relación másica de la sustancia activa a base de silicio con respecto al monómero molecular orgánico a 1:1-10; controlar la cantidad de flujo de gas del gas protector para que sea de 10-100 ml/min; calentar el horno tubular a 500-1.300 °C en el interior a una velocidad de calentamiento de 10-50 °C/min y conservar una temperatura durante 1-12 horas y, a continuación, enfriar el horno tubular para que esté a temperatura ambiente. La sustancia activa a base de silicio con el diámetro de partícula de 1 nm-1 µm se coloca en el horno tubular y se vacía el horno tubular; se usa el gas protector para incorporar el monómero molecular orgánico gasificado, donde el monómero molecular orgánico se selecciona de uno o más de un monómero de piridina, un monómero de pirrol, un monómero de anilina y un derivado del monómero de piridina, el monómero de pirrol o el monómero de anilina y monómero de anilina; una relación másica de la sustancia activa a base de silicio con respecto al monómero molecular orgánico es de 1:1-10; la cantidad de flujo de gas del gas protector se controla para que sea de 10-100 ml/min; el horno tubular se calienta a 500-1.300 °C en el interior de una velocidad de calentamiento de 10-50 °C/min y se conserva una temperatura durante 1-12 horas; y, a continuación, el horno tubular se enfría para que esté en una temperatura ambiente para obtener el material activo de ánodo para una batería recargable de litio-ion.

Más preferentemente, la sustancia activa a base de silicio con el diámetro de partícula de 1 nm-1 µm se coloca en un tubo de cuarzo, a continuación, el tubo de cuarzo se coloca en el horno tubular y se varía el horno tubular a 0-10⁻² Pa; se usa el gas protector para incorporar el monómero de piridina gasificado; una relación másica de la sustancia activa a base de silicio con respecto al monómero molecular orgánico es de 1:1-10; la cantidad del flujo de gas del gas protector se controla para que sea de 10-100 ml/min; el horno tubular se calienta a 500-1.300 °C en el interior a una velocidad de calentamiento de 10-50 °C/min y se conserva una temperatura durante 1-12 horas; y, a

continuación, el horno tubular se enfría hasta una temperatura ambiente para obtener el material activo de ánodo para una batería recargable de litio-ion.

5 Preferentemente, en el Método 3, el revestimiento del exterior de la sustancia activa a base de silicio en un material de carbono dopado con nitrógeno usando un método de pirólisis con líquido iónico es: colocar la disolución mezclada en un horno tubular; vaciar el horno tubular; introducir gas protector y controlar la cantidad de flujo de gas para que sea de 10-100 ml/min; calentar el horno tubular a 500-1.300 °C en el interior a una velocidad de calentamiento de 1-10 °C/min y conservar una temperatura durante 1-6 horas y, a continuación, enfriar el horno tubular para que esté a temperatura ambiente. En una atmósfera seca, una o más moléculas orgánicas del líquido iónico dicianamida de 3-metil-1-butilpiridina o dicianamida de 1-etil-3-metilimidazol y un derivado de la dicianamida de 3-metil-1-butilpiridina o la dicianamida de 1-etil-3-metilimidazol se oscilan y mezclan con la sustancia activa a base de silicio con el diámetro de partícula de 1 nm-1 µm, donde una relación másica de la molécula orgánica con respecto a la sustancia activa a base de silicio es de 0,5-10:1; a continuación, la mezcla se coloca en el horno tubular y se vacía el horno tubular; se introduce el gas protector y la cantidad de flujo de gas del gas protector se controla para que sea de 10-100 ml/min; se calienta el horno tubular a 500-1.300 °C en el interior a una velocidad de calentamiento de 1-10 °C/min y se conserva una temperatura durante 1-6 horas; y, a continuación el horno tubular se enfría hasta una temperatura ambiente para obtener el material activo de ánodo para una batería recargable de litio-ion.

20 Más preferentemente, en una atmósfera seca, una o más moléculas orgánicas del líquido iónico de dicianamida de 3-metil-1-butilpiridina o dicianamida de 1-etil-3-metilimidazol y un derivado de la dicianamida de 3-metil-1-butilpiridina o la dicianamida de 1-etil-3-metilimidazol se oscila y mezclan con la sustancia activa a base de silicio con el diámetro de partícula de 1 nm-1 µm durante 30-120 minutos, donde una relación másica de la molécula orgánica con respecto a la sustancia activa a base de silicio es de 0,5-10:1; a continuación, la mezcla se coloca en un crisol, el crisol se coloca en el horno tubular y el horno tubular se vacía a 0-10⁻² Pa; se introduce gas protector y la cantidad de flujo de gas del gas protector se controla para que sea de 10-100 ml/min; el horno tubular se calienta a 500-1.300 °C en el interior a una velocidad de calentamiento de 1-10 °C/min y se conserva una temperatura durante 1-6 horas; y, a continuación, el horno tubular se enfría hasta una temperatura ambiente para obtener el material activo de ánodo para una batería recargable de litio-ion.

30 Se selecciona un monómero molecular orgánico de uno o más de un monómero de piridina, un monómero de pirrol, un monómero de anilina y un derivado del monómero de piridina, el monómero de pirrol o el monómero de anilina o se selecciona de uno o más del líquido iónico de dicianamida de 3-metil-1-butilpiridina o dicianamida de 1-etil-3-metilimidazol y un derivado de la dicianamida de 3-metil-1-butilpiridina o la dicianamida de 1-etil-3-metilimidazol. Como fuente de carbono, una molécula orgánica forma una red de carbono dopado con nitrógeno durante el piropcesamiento, donde un átomo de nitrógeno y un átomo de carbono en la red de carbono dopado con nitrógeno se unen en, al menos, una forma de nitrógeno piridínico, nitrógeno de grafito y nitrógeno pirrólico. Además, durante un proceso de pirólisis, la molécula orgánica se descompone en un gas molecular pequeño, y el gas molecular pequeño escapa del exterior del material de carbono dopado con nitrógeno formando, de este modo, una estructura de microporos en el exterior o en el interior del material de carbono dopado con nitrógeno, o en el exterior y en el interior del material de carbono dopado con nitrógeno.

40 Una relación másica de la sustancia activa a base de silicio con respecto al material activo de ánodo para una batería recargable de litio-ion es del 5 % - 50 %. Preferentemente, una relación másica de la sustancia activa a base de silicio con respecto al material activo de ánodo para una batería recargable de litio-ion es del 15 % - 30 %.

Preferentemente, el diámetro de partícula de la nanopartícula de sustancia activa a base de silicio es de 1-200 nm y el nanohilo de la sustancia activa a base de silicio es de 1-50 nm de diámetro y 1-5 µm de longitud.

Preferentemente, la abertura del microporo varía entre 2-100 nm.

45 Una relación del diámetro de la nanopartícula de sustancia activa a base de silicio con respecto a la abertura del microporo es de 1-10:1.

Preferentemente, el material de carbono dopado con nitrógeno se encuentra en una forma de una red tridimensional y el material de carbono dopado con nitrógeno incluye una pluralidad de ramas entrelazadas, donde las ramas son de 1 nm-10 µm de diámetro.

50 Preferentemente, la red de carbono dopado con nitrógeno incluye nitrógeno pirrólico. El nitrógeno pirrólico en la red de carbono dopado con nitrógeno puede estar unido con Li⁺ teniendo, de este modo, un buen rendimiento de almacenamiento de litio-ion.

Preferentemente, un material de la sustancia activa a base de silicio se selecciona de una o más de sustancia simple de silicio, óxido de silicio y aleación de silicio.

5 El método de preparación de un material activo de ánodo para una batería recargable de litio-ion que se proporciona de acuerdo con el segundo aspecto de la realización de la presente descripción es simple y conveniente en su proceso, tiene un coste relativamente bajo y es sencillo para su producción industrial.

10 En un tercer aspecto, una realización de la presente descripción proporciona una pieza de polo ánodo para una batería recargable de litio-ion, donde la pieza de polo ánodo para una batería recargable de litio-ion incluye un colector de corriente y un material activo de ánodo para batería recargable de litio-ion, donde el material activo de ánodo está revestido sobre el colector de corriente. El material activo de ánodo para una batería recargable de litio-ion incluye una sustancia activa a base de silicio y un material de carbono dopado con nitrógeno. La sustancia activa a base de silicio está revestida en el interior del material a base de carbono dopado con nitrógeno y la sustancia activa a base de silicio es una o más de una nanopartícula y un nanohilo, donde un diámetro de partícula de la nanopartícula de sustancia activa a base de silicio es de 1 nm-1 μm , y el nanohilo es de 1-200 nm de diámetro y 1-10 μm de longitud. Se dispone un microporo en, al menos, uno del exterior y el interior del material de carbono dopado con nitrógeno y una abertura del microporo varía entre 0,5-500 nm. Un material del material de carbono dopado con nitrógeno es una red de carbono dopado con nitrógeno, donde un átomo de nitrógeno y un átomo de carbono en la red de carbono dopado con nitrógeno están unidos en, al menos, una forma de nitrógeno piridínico, nitrógeno de grafito y nitrógeno pirrólico.

20 La pieza de polo ánodo para una batería recargable de litio-ion que se proporciona de acuerdo con el tercer aspecto de la realización de la presente descripción tiene una vida útil prolongada y una buena conductividad. Un modo ejemplar del material activo de ánodo para una batería recargable de litio-ion es el mismo que el del primer aspecto.

25 En un cuarto aspecto, una realización de la presente descripción proporciona una batería recargable de litio-ion, donde la batería recargable de litio-ion está formada por una pieza de polo ánodo, una pieza de polo cátodo, una membrana, un electrolito no acuoso y un revestimiento. La pieza de polo ánodo para una batería recargable de litio-ion incluye un colector de corriente y un material activo de ánodo para una batería recargable de litio-ion, donde el material activo de ánodo está revestido sobre el colector de corriente. El material activo de ánodo para una batería recargable de litio-ion incluye una sustancia activa a base de silicio y un material de carbono dopado con nitrógeno. La sustancia activa a base de silicio está revestida en el interior del material a base de carbono dopado con nitrógeno y la sustancia activa a base de silicio es una o más de una nanopartícula y un nanohilo, donde un diámetro de partícula de la nanopartícula de sustancia activa a base de silicio es de 1 nm-1 μm , y el nanohilo es de 1-200 nm de diámetro y 1-10 μm de longitud. Se dispone un microporo en, al menos, uno del exterior y el interior del material de carbono dopado con nitrógeno y una abertura del microporo varía entre 0,5-500 nm. Un material del material de carbono dopado con nitrógeno es una red de carbono dopado con nitrógeno, donde un átomo de nitrógeno y un átomo de carbono en la red de carbono dopado con nitrógeno están unidos en, al menos, una forma de nitrógeno piridínico, nitrógeno de grafito y nitrógeno pirrólico.

35 La batería recargable de litio-ion proporcionada de acuerdo con el cuarto aspecto de la realización de la presente descripción tiene una vida útil prolongada y una buena conductividad. Un modo ejemplar del material activo de ánodo para una batería recargable de litio-ion es el mismo que el del primer aspecto.

40 Lo que sigue escribe adicionalmente las realizaciones de la presente invención con una pluralidad de realizaciones. Las realizaciones de la presente invención no están limitadas a las siguientes realizaciones específicas. Su implementación se puede cambiar oportunamente dentro del alcance, pero sin que modifique un derecho principal.

Realización 1

Un método de preparación de un material activo de ánodo para una batería recargable de litio-ion incluye las siguientes etapas:

45 disolver la disolución de bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB, $(\text{C}_{16}\text{H}_{33})\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$, 7,3 g) en un HCl (120 ml, 1 mol/l) en un baño de agua con hielo; a continuación, añadir 1 g de polvo de silicio con un diámetro de partícula de 10 nm; realizar dispersión ultrasónica durante 30 minutos; añadir peroxodisulfato de amonio (APS, 13,7 g), formando inmediatamente una suspensión de color blanco; agitar la mezcla durante 0,5 horas y, a continuación, añadir un monómero de pirrol (Py, 12 ml) en la suspensión y conservar una temperatura de 4 $^{\circ}\text{C}$ para hacer reaccionar durante 50 24 horas para formar un precipitado negro; limpiar el residuo de filtro obtenido usando la disolución de HCl de 1 mol/l tres veces; limpiar el residuo de filtro usando agua purificada hasta que la suspensión sea incolora y neutra; a continuación, secar el residuo de filtro a 80 $^{\circ}\text{C}$ durante 24 horas; colocar un residuo de filtro secado en un horno tubular; introducir mezcla de H_2/Ar al 5 %; y sinterizar el residuo de filtro a 700 $^{\circ}\text{C}$ durante 2 horas para obtener el material activo de ánodo para una batería recargable de litio-ion.

El material activo de ánodo para una batería recargable de litio-ion incluye una sustancia activa a base de silicio y un material de carbono dopado con nitrógeno, donde la sustancia activa a base de silicio está revestida en el interior del material de carbono dopado con nitrógeno. De acuerdo con un análisis de difracción de rayos X (XRD), la sustancia activa a base de silicio en el material activo de ánodo para una batería recargable de litio-ion es silicio de sustancia simple y una relación másica del silicio de sustancia simple es del 25,3 % como se ha medido usando un método gravimétrico de cloruro de amonio. Se dispone un microporo sobre al menos uno del exterior y el interior del material de carbono dopado con nitrógeno. Una abertura del microporo varía entre 0,5-4 nm según se ha calculado de acuerdo con Brunauer-Emmett-Teller (BET) y Barrett-Joyner-Halenda (BJH) usando un método de adsorción con nitrógeno. Según un análisis de espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS), un átomo de nitrógeno sale en una forma de nitrógeno piridínico y nitrógeno pirrólico. La Fig. 1 es un micrográfico de electrones de MET de un material activo de ánodo para una batería recargable de litio-ion que se obtiene de acuerdo con una realización de la presente invención. Tal como se muestra en la Fig. 1, el material activo de ánodo para una batería recargable de litio-ion incluye una sustancia activa a base de silicio y un material de carbono dopado con nitrógeno. El material de carbono dopado con nitrógeno se encuentra en una forma de una red tridimensional y el material de carbono dopado con nitrógeno incluye una pluralidad de ramas entrelazadas, donde las ramas son de 50 nm-80 nm de diámetro. La estructura utiliza en su totalidad una red conductiva tridimensional del material de carbono dopado con nitrógeno y una baja conductividad de la sustancia activa a base de silicio difícilmente tiene un efecto sobre la propiedad conductiva global del material. Además, el microporo del material de carbono dopado con nitrógeno puede reducir eficazmente el impacto de un cambio de volumen de la sustancia activa a base de silicio en la vida global del material.

Realización 2

Un método de preparación de un material activo de ánodo para una batería recargable de litio-ion incluye las siguientes etapas:

colocar 3 g de polvo de silicio con un diámetro de partícula de 200 nm en un tubo de cuarzo y colocar el tubo de cuarzo en un horno tubular; vaciar el horno tubular; introducir Ar que está cargado con un monómero de piridina gasificado (piridina, 10 g) para servir como gas de reacción y controlar la cantidad de flujo de gas del Ar para que sea de 50 ml/min; calentar el horno tubular a 700 °C en el interior a una velocidad de calentamiento de 30 °C/min y conservar la temperatura durante 6 horas; y, a continuación, enfriar el horno tubular hasta una temperatura ambiente para obtener un material activo de ánodo para una batería recargable de litio-ion.

El material activo de ánodo para una batería recargable de litio-ion incluye una sustancia activa a base de silicio y un material de carbono dopado con nitrógeno. La sustancia activa a base de silicio está revestida en el interior del material de carbono dopado con nitrógeno. De acuerdo con un análisis de XRD, la sustancia activa a base de silicio en el material activo de ánodo para una batería recargable de litio-ion es silicio de sustancia simple y una relación másica del silicio de sustancia simple es del 53,6% como se ha medido usando un método gravimétrico de cloruro de amonio. Se dispone un microporo sobre al menos uno del exterior y el interior del material de carbono dopado con nitrógeno. Una abertura del microporo varía entre 20-50 nm según se ha calculado de acuerdo con BET y BJH usando un método de adsorción con nitrógeno. De acuerdo con un análisis de XPS, un átomo de nitrógeno sale en tres formas: nitrógeno piridínico, nitrógeno pirrólico y nitrógeno de grafito. Desde una perspectiva de microscopio electrónico por transmisión (MET), el material de carbono dopado con nitrógeno se encuentra en una forma de una red tridimensional y el material de carbono dopado con nitrógeno incluye una pluralidad de ramas entrelazadas, donde las ramas son de 300-500 nm de diámetro. La Fig. 2 es un diagrama estructural esquemático de una red de carbono dopado con nitrógeno en un material activo de ánodo para una batería recargable de litio-ion que se obtiene de acuerdo con otra realización de la presente invención. Tal como se muestra en la Fig. 2, un átomo de nitrógeno y un átomo de carbono en la red de carbono dopado con nitrógeno se unen, en general, en diversas formas de nitrógeno piridínico, nitrógeno de grafito y nitrógeno pirrólico oscila.

Realización 3

Un método de preparación de un material activo de ánodo para una batería recargable de litio-ion incluye las siguientes etapas:

en una atmósfera seca, añadir 5 g de líquido iónico de dicianamida de 3-metil-1-butilpiridina (dicianamida de 3-metil-1-butilpiridina) en 1 g de polvo de silicio con un diámetro de partícula de 100 nm; oscilar la mezcla en un mezclador de oscilación durante 60 minutos; transferir la mezcla a un crisol y colocar el crisol en un horno tubular; introducir argón y controlar la cantidad de flujo de gas del argón para que sea de 10 ml/min; calentar el horno tubular a 600 °C en el interior a una velocidad de calentamiento de 2 °C/min y conservar la temperatura durante 2 horas para descomponer completamente el líquido iónico; y, a continuación, enfriar el horno tubular hasta una temperatura ambiente para obtener el material activo de ánodo para una batería recargable de litio-ion.

El material activo de ánodo para una batería recargable de litio-ion incluye una sustancia activa a base de silicio y un material de carbono dopado con nitrógeno. La sustancia activa a base de silicio está revestida en el interior del material de carbono dopado con nitrógeno. De acuerdo con un análisis de XRD, la sustancia activa a base de silicio en el material activo de ánodo para una batería recargable de litio-ion es silicio de sustancia simple y una relación másica del silicio de sustancia simple es del 29,9% como se ha medido usando un método gravimétrico de cloruro de amonio. Se dispone un microporo sobre al menos uno del exterior y el interior del material de carbono dopado con nitrógeno. Una abertura del microporo varía entre 10-50 nm según se ha calculado de acuerdo con BET y BJH usando un método de adsorción con nitrógeno. Desde una perspectiva de MET, el material de carbono dopado con nitrógeno se encuentra en una forma de una red tridimensional y el material de carbono dopado con nitrógeno incluye una pluralidad de ramas entrelazadas, donde las ramas son de 100-200 nm de diámetro. De acuerdo con un análisis de XPS, un átomo de nitrógeno sale en tres formas: nitrógeno piridínico, nitrógeno pirrólico y nitrógeno de grafito.

Ejemplo comparativo 1

Colocar 3 g de polvo de silicio con un diámetro de partícula de 200 nm en un tubo de cuarzo y colocar el tubo de cuarzo en un horno tubular; vaciar el horno tubular; introducir Ar/Metano (una relación de volumen de 8:2) para servir como gas de reacción y controlar la cantidad de flujo de gas a 50 ml/min; calentar el horno tubular a 700 °C en el interior a una velocidad de calentamiento de 30 °C/min y conservar la temperatura durante 6 horas; y, a continuación, enfriar el horno tubular para que esté a una temperatura ambiente para obtener un material activo de ánodo para una batería recargable de litio-ion.

Ejemplo comparativo 2

Un método de preparación de un material activo de ánodo para una batería recargable de litio-ion incluye las siguientes etapas:

disolver una disolución de bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB, $(C_{16}H_{33})N(CH_3)_3Br$, 7,3 g) en un HCl (120 ml, 1 mol/l) en un baño de agua con hielo; a continuación, añadir 1 g de polvo de silicio con un diámetro de partícula de 1 µm; realizar dispersión ultrasónica durante 30 minutos; añadir peroxodisulfato de amonio (APS, 13,7 g), formando inmediatamente una suspensión de color blanco; agitar la mezcla durante 0,5 horas y, a continuación, añadir un monómero de pirrol (Py, 12 ml) en la suspensión; conservar una temperatura de 4 °C para hacer reaccionar durante 24 horas para formar un precipitado negro; filtrar el precipitado negro, limpiar el residuo de filtro obtenido usando la solución de HCl de 1 mol/l tres veces; limpiar el residuo de filtro usando agua purificada hasta que la suspensión sea incolora y neutra; a continuación, secar el residuo de filtro a 80 °C durante 24 horas; colocar un residuo de filtro secado en un horno tubular; introducir mezcla de H_2/Ar al 5 %; sinterizar el resto de filtro a 700 °C durante 2 horas para obtener un material activo de ánodo para una batería recargable de litio-ion.

De acuerdo con un análisis de XRD, la sustancia activa a base de silicio en el material activo de ánodo para una batería recargable de litio-ion es silicio de sustancia simple y una relación másica del silicio de sustancia simple es del 28,3% como se ha medido usando un método gravimétrico de cloruro de amonio. Una abertura del microporo varía entre 0,5-4 nm según se ha calculado de acuerdo con BET y BJH usando un método de adsorción con nitrógeno. Desde una perspectiva de MET, un material de carbono dopado con nitrógeno se encuentra en una forma de una red tridimensional y el material de carbono dopado con nitrógeno incluye una pluralidad de ramas entrelazadas, donde un elemento estructural de la rama es de 50-80 nm de diámetro. Según un análisis de XPS, un átomo de nitrógeno sale en una forma de nitrógeno piridínico y nitrógeno pirrólico.

Ejemplo comparativo 3

Un método de preparación de un material activo de ánodo para una batería recargable de litio-ion incluye las siguientes etapas:

en una atmósfera seca, añadir 5 g de líquido iónico de dicianamida de 3-metil-1-butilpiridina (dicianamida de 3-metil-1-butilpiridina) en 1 g de polvo de silicio con un diámetro de partícula de 200 nm; oscilar la mezcla en un mezclador de oscilación durante 60 minutos para obtener una mezcla arenosa; transferir la mezcla arenosa a un crisol y colocar el crisol en un horno tubular; introducir argón y controlar la cantidad de flujo de gas de argón para que sea de 30 ml/min; calentar el horno tubular a 1.000 °C en el interior a una velocidad de calentamiento de 30 °C/min y conservar la temperatura durante 2 horas para descomponer completamente el líquido iónico; y, a continuación, enfriar el horno tubular hasta temperatura ambiente para obtener el material activo de ánodo para una batería recargable de litio-ion.

De acuerdo con un análisis de XRD, la sustancia activa a base de silicio en el material activo de ánodo para una batería recargable de litio-ion es silicio de sustancia simple y una relación másica del silicio de sustancia simple es del 31,9% como se ha medido usando un método gravimétrico de cloruro de amonio. Una abertura del microporo varía entre 0,5-1 μm según se ha calculado de acuerdo con BET y BJH usando un método de adsorción con nitrógeno. Desde una perspectiva de MET, un material de carbono dopado con nitrógeno se encuentra en una forma de una red tridimensional y el material de carbono dopado con nitrógeno incluye una pluralidad de ramas entrelazadas, donde las ramas son de 10-20 μm de diámetro. De acuerdo con un análisis de XPS, un átomo de nitrógeno sale en tres formas: nitrógeno piridínico, nitrógeno pirrónico y nitrógeno de grafito.

Preparación de una pieza de polo ánodo para una batería recargable de litio-ion:

10 Mezclar uniformemente el material activo de ánodo para una batería recargable de litio-ion que se obtiene de acuerdo con la Realización 1 con un aditivo conductivo (Timcal, Super-p y SFG-6); a continuación, añadir 8 % de flúor de polivinilideno PVDF (Arkmer, HSV900) y disolución de N-metil pirrolidona NMP y agitar la mezcla uniformemente; revestir el tamaño de mezcla anterior uniformemente sobre 10 μm de un colector de corriente de papel de cobre; y cocer el colector de corriente de papel de cobre a 110 °C al vacío durante 12 horas para obtener una pieza de polo ánodo para una batería recargable de litio-ion. Una fórmula (una relación másica) para el tamaño de mezcla de ánodo para la pieza de polo de ánodo para la batería recargable de litio-ion es: Material activo de ánodo para una batería recargable de litio-ion: super-p: SFG-6: PVDF=92: 3:1:4.

Preparación de una batería recargable de litio-ion:

20 Producir la pieza de polo de ánodo para una batería recargable de litio-ion en una batería de botón tipo 2016, donde un electrodo adopta un metal de litio, una membrana es celgard C2400 y un electrolito es 1,3 M LiPF₆ EC y disolución DEC (una relación de volumen es 3:7).

Los materiales activos de ánodo para una batería recargable de litio-ion que se obtienen de acuerdo con la Realización 2, Realización 3 y Ejemplo comparativo 1-Ejemplo comparativo 3 se manipulan del mismo modo.

Realizaciones de efecto

25 Para respaldar firmemente un efecto beneficioso de las realizaciones de la presente invención, se proporcionan las siguientes realizaciones de efecto para evaluar el rendimiento de los productos proporcionados en las realizaciones de la presente invención.

30 Cargar una batería recargable de litio-ion de tipo botón obtenida de acuerdo con la Realización 1-Realización 3 y Ejemplo comparativo 1-Ejemplo comparativo 3 a 0,001 V con una corriente de 100 mA/1g de sustancia activa y, a continuación, mantener el voltaje constante hasta que la corriente sea inferior a la de 10 mA/1g; apartar la batería recargable de litio-ion de tipo botón durante 10 minutos; y descargar la anterior batería de botón a 2,5 V con una corriente de 100 mA/1g de sustancia activa. Registrar los anteriores procesos de carga y descarga como un ciclo de carga/descarga. Las fórmulas de una eficiencia culómbica inicial y una tasa de capacidad de retención de la batería recargable de litio-ion de tipo botón son respectivamente del siguiente modo y los resultados se registran en la Tabla 1:

$$\text{Eficiencia culómbica inicial (\%)} = \frac{\text{Primera capacidad de carga}}{\text{Primera capacidad de descarga}} \times 100 \%$$

$$\text{Tasa de capacidad de retención del ciclo } n\text{-th (\%)} = \frac{\text{Capacidad de descarga del ciclo } n\text{-th}}{\text{Capacidad de descarga del primer ciclo}} \times 100 \%$$

Tabla 1. Resultados de ensayo de la batería recargable de litio-ion de tipo botón

	Primer ciclo			50º ciclo			
	Capacidad de descarga (mAh/g)	Capacidad de carga (mAh/g)	Eficiencia culómbica inicial (%)	Capacidad de descarga (mAh/g)	Capacidad de carga (mAh/g)	Eficiencia de descarga (%)	Tasa de capacidad de retención (%)
Realización 1	2100	1443	68,7%	1399	1371	98	95
Realización 2	2582	1560	60,4%	1433	1404	98	90
Realización 3	1532	997	65,1%	935	907	97	91

	Primer ciclo			50º ciclo			
	Capacidad de descarga (mAh/g)	Capacidad de carga (mAh/g)	Eficiencia culómbica inicial (%)	Capacidad de descarga (mAh/g)	Capacidad de carga (mAh/g)	Eficiencia de descarga (%)	Tasa de capacidad de retención (%)
Ejemplo comparativo 1	2060	1077	52,3%	692	657	95	61
Ejemplo comparativo 2	2052	1131	55,1%	902	848	94	75
Ejemplo comparativo 3	1412	726	51,4%	564	530	94	73

5 Como se puede observar a partir de la Tabla 1, en comparación con un compuesto de silicio/carbono, el material activo de ánodo para una batería recargable de litio-ion que se obtiene a la misma temperatura de acuerdo con el Ejemplo comparativo 1, los materiales activos de ánodo para una batería recargable de litio-ion que se obtienen de acuerdo con la Realización 1 - Realización 3 de la presente invención tienen un largo ciclo de vida, una alta capacidad y una alta eficiencia inicial, puesto que una red de carbono dopado con nitrógeno tiene una capacidad y conductividad superiores que el carbono, y un microporo de un material de carbono dopado con nitrógeno puede reducir eficazmente el impacto de un cambio de volumen de una sustancia activa a base de silicio en la vida global del material. En comparación con los materiales activos de ánodo para una batería recargable de litio-ion que se obtienen a la misma temperatura de acuerdo con los Ejemplos comparativos 2 y 3, los materiales activos de ánodo para una batería recargable de litio-ion que se obtienen de acuerdo con la Realización 1 - Realización 3 de la presente invención tienen una correspondencia más razonable con respecto a un tamaño de una nanopartícula de sustancia activa a base de silicio, un diámetro de ramas de un material de carbono dopado con nitrógeno y un intervalo de abertura de un microporo del material de carbono dopado con nitrógeno y tienen una mayor conductividad, mayor capacidad, mayor eficiencia inicial y un ciclo de vida más largo.

15

REIVINDICACIONES

1. Un material activo de ánodo para una batería recargable de litio-ion que comprende:
una sustancia activa a base de silicio que es una o más de una nanopartícula y un nanohilo;
5 un material de carbono dopado con nitrógeno, en donde la sustancia activa a base de silicio está revestida en el interior del material de carbono dopado con nitrógeno, en donde un diámetro de partícula de la sustancia activa a base de silicio es de 1 nm-1 μ m, y el nanohilo es de 1-200 nm de diámetro y 1-10 μ m de longitud;
10 se dispone un microporo en al menos uno del exterior y el interior del material de carbono dopado con nitrógeno y una abertura del microporo varía entre 0,5-500 nm; y
un material del material de carbono dopado con nitrógeno es una red de carbono dopado con nitrógeno, en donde un átomo de nitrógeno y un átomo de carbono en la red de carbono dopado con nitrógeno están unidos en al menos una forma de nitrógeno piridínico, nitrógeno de grafito y nitrógeno pirrólico;
15 en donde una relación del diámetro de la nanopartícula de sustancia activa a base de silicio con respecto a la abertura del microporo es de 1:1-10:1;
en donde una relación másica de la sustancia activa a base de silicio con respecto al material activo de ánodo para una batería recargable de litio-ion es del 5 % - 50 %.
2. El material activo de ánodo para una batería recargable de litio-ion de acuerdo con la reivindicación 1, en donde una relación másica de la sustancia activa a base de silicio con respecto al material activo de ánodo para una batería recargable de litio-ion es del 15 % - 30 %.
3. El material activo de ánodo para una batería recargable de litio-ion de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, en donde la red de carbono dopado con nitrógeno comprende nitrógeno pirrólico.

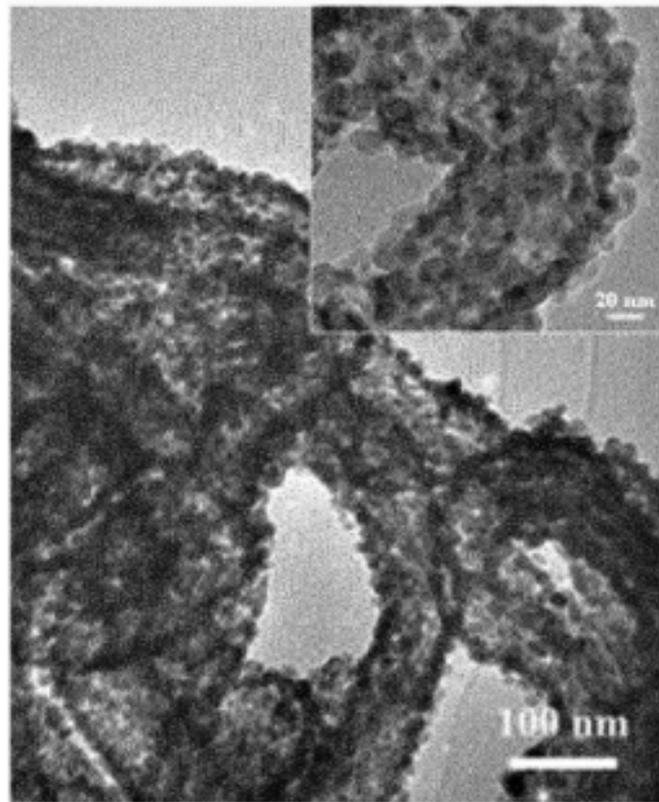


FIG. 1

