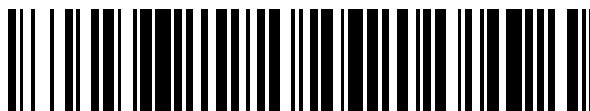


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 752 132**

51 Int. Cl.:

B22F 9/04	(2006.01) H01M 4/1391	(2010.01)
C01B 33/113	(2006.01) H01M 4/1395	(2010.01)
C25B 11/04	(2006.01) H01M 4/02	(2006.01)
H01M 4/139	(2010.01) H01M 4/131	(2010.01)
H01M 4/36	(2006.01) H01M 4/134	(2010.01)
H01M 4/04	(2006.01)	
H01M 4/48	(2010.01)	
H01M 4/62	(2006.01)	
H01M 4/38	(2006.01)	
H01M 10/052	(2010.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.09.2012** **PCT/CA2012/050651**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.03.2013** **WO13040705**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.09.2012** **E 12833047 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.07.2019** **EP 2758340**

54 Título: **Materiales de ánodo particulados y procedimientos para su preparación**

30 Prioridad:

19.09.2011 CA 2752844

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

03.04.2020

73 Titular/es:

HYDRO-QUÉBEC (100.0%)
75 Boulevard René-Lévesque Ouest
Montréal QC H2Z 1A4 , CA

72 Inventor/es:

ZAGHIB, KARIM;
GUERFI, ABDELBAST y
LEBLANC, DOMINIC

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 752 132 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

Materiales de ánodo particulados y procedimientos para su preparación

5 **Campo de la invención**

La invención se refiere generalmente a materiales en partículas que tienen altas capacidades de almacenamiento de energía electroquímica. Más específicamente, la invención se refiere a materiales anódicos particulados que comprenden elementos del grupo IVA, preferiblemente silicio, óxidos de los mismos o aleaciones de los mismos. Los materiales de acuerdo con la invención pueden haberse depositado en el mismo carbono conductor. Los procedimientos para su preparación implican etapas de molienda en seco y húmedo.

Antecedentes de la invención

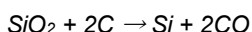
15 Las baterías de iones de litio han mostrado un éxito técnico y un crecimiento comercial desde el trabajo inicial de Sony a principios de los 90 basado en electrodos de inserción de litio; que consiste esencialmente en un cátodo de óxido de cobalto de alto voltaje inventado por J.B. Goodenough (documentos U.S. 5.910.382 y U.S. 6.391.493) y ánodo de carbono usando coque o materiales carbonosos grafitados.

20 Desde entonces, las baterías de iones de litio han reemplazado progresivamente las baterías de Ni-Cd y Ni-MH existentes, debido a su rendimiento superior en la mayoría de las aplicaciones electrónicas portátiles. Sin embargo, debido a su costo e inestabilidad intrínseca en condiciones abusivas, especialmente en su estado de carga completa, solo las celdas de pequeño tamaño y formato se han comercializado con éxito.

25 Las baterías de iones de litio existentes dependen de ánodos hechos de grafito. Sin embargo, el ánodo basado en el material carbonoso tiene una capacidad teórica máxima de solo 372 mAh/g (844 mAh/cc), sufriendo así un aumento limitado de la capacidad. Los metales de litio, estudiados para su uso como material anódico, tienen una alta densidad de energía y, por lo tanto, pueden alcanzar una gran capacidad, pero presentan problemas asociados con la seguridad debido al crecimiento de dendritas y un ciclo de vida de carga/descarga acortado ya que la batería se carga/descarga repetidamente. Debido a estas desventajas y problemas, se han llevado a cabo una serie de estudios y se han hecho sugerencias para utilizar silicio, estaño o sus aleaciones como posibles materiales candidatos que exhiben alta capacidad y sean capaces de reemplazar el litio como metal. Por ejemplo, el silicio (Si) absorbe de forma reversible (intercala) y desorbe (desintercala) iones de litio a través de la reacción entre silicio y litio, y tiene una capacidad teórica máxima de aproximadamente 4.200 mAh/g (9.366 mAh/cc, una gravedad específica de 2,23) que es sustancialmente más alto que el de los materiales carbonosos y, por lo tanto, es prometedor como material anódico de alta capacidad.

Los ánodos basados en silicio ofrecen teóricamente una mejora de capacidad de hasta diez veces sobre el grafito. Sin embargo, los ánodos a base de silicio no han sido lo suficientemente estables para ciclados durante el uso práctico. Una forma de mejorar el rendimiento del ciclo de los ánodos a base de silicio es reducir el tamaño de las partículas en el material utilizado en la fabricación del ánodo. El recubrimiento de las partículas en el material utilizado con carbono también se ha encontrado beneficioso. El tamaño más pequeño ayuda a controlar el cambio de volumen y las tensiones en las partículas de Si. El revestimiento de carbono en la superficie de silicio actúa como una vía eléctrica, por lo que incluso cuando hay un cambio de volumen, no se pierde el contacto con el colector de corriente.

El silicio se produce industrialmente por reducción carbotérmica de dióxido de silicio (cuarcita) con carbono (carbón, carbón de leña, coque de petróleo, madera) en hornos de arco mediante una reacción que en una forma idealizada puede escribirse como:



En la industria, las materias primas disponibles no son puras y el producto generalmente contiene otros elementos, como Fe, Al, Ca y Ti. Con un funcionamiento puro y materias primas y electrodos puros, es posible obtener silicio con menos del 1-2 % de otros elementos. Este producto se llama tradicionalmente metal de silicio de grado metalúrgico a pesar de que el silicio sólido no es un metal.

Si se requiere una mayor pureza, los tratamientos metalúrgicos como el soplado con gas (aire seco, O₂, Cl₂) pueden reducir las especies alcalinas (K, Na, Mg, Ca, Al, Sr) a temperaturas superiores a 1.410 °C. Esas especies se volatilizarán de la superficie del metal líquido o se separarán físicamente en una fase de escoria. Si es necesario reducir los elementos de transición como Fe, Ti, Cu, Cr, Mn, V, Ni, Zn, Zr, etc., se puede utilizar la solidificación direccional. Otro procedimiento eficiente consiste en moler finamente el silicio sólido y exponer las fases intermetálicas a ácido (HF, HCl, H₂SO₄ o una mezcla). Con esos tratamientos metalúrgicos, la pureza del metal de silicio puede alcanzar el 99,999 % (nivel de pureza 5N).

Para una mayor pureza, se necesita la deposición química de vapor de Si de especies precursoras como SiHCl_3 o SiH_4 . El llamado proceso de Siemens es un ejemplo perfecto. Este proceso puede alcanzar fácilmente un nivel de pureza de 9N.

Los materiales anódicos a base de silicio pueden prepararse a bajo costo a partir de lingotes cristalinos sólidos o polvos de tamaño en micras mediante un proceso de molienda convencional (trituradora de mandíbula, trituradora de cono, trituradora de rodillos, molino de chorro, etc.). El proceso de desgaste mecánico es uno de los procesos más utilizados para producir partículas finas. El equipo industrial de molienda de nanoesferas húmedas está disponible comercialmente, lo que puede usarse para reducir el tamaño de partícula hasta 10 a 20 nm; véase, por ejemplo, el documento WO 2007/100918 para la molienda ultrafina de fosfato de metal litio. Estas técnicas son especialmente útiles para el Si de alta pureza.

Una mejora significativa al problema de la baja conductividad electrónica de los polvos anódicos de aleación metálica compleja, y más específicamente de materiales a base de Si, se logró con el uso de un precursor de carbono orgánico que se piroliza sobre el material anódico o su precursor para mejorar la conductividad eléctrica a nivel de las partículas anódicas.

También se sabe que la conductividad eléctrica de un polvo de silicio se mejora mezclando íntimamente polvo de negro de carbón o grafito conductor con el polvo de Si o las aleaciones de Si antes de la molienda. Dicha adición de negro de carbón o polvo de grafito implica generalmente cantidades relativamente grandes de C para lograr una buena conectividad y no da como resultado una buena unión del C a la estructura cristalina del material a base de silicio. Esta unión íntima es una característica que se considera esencial para mantener el contacto a pesar de las variaciones de volumen durante el ciclo a largo plazo.

Los inventores son conscientes de los siguientes documentos relacionados con la invención: WO 2012/000854 y WO 2012/000858, ambos de Scoyer et al., U.S. 2011/0244334 y 2011/0244333 de Kawada, y WO 2008/067677 de Liang et al.

Además, el documento U.S. 2005/0145163 de Matsuki et al., divulga un procedimiento para preparar un material en partículas que comprende partículas de silicio. El procedimiento comprende las etapas de molienda en seco de partículas de un lingote de silicio para obtener partículas micrométricas, y molienda húmeda de las partículas micrométricas en un medio de dispersión. Matsuki et al., describe el medio de dispersión como: un disolvente a base de hidrocarburos tales como n-pentano, n-hexano, n-heptano, n-octano, decano, dicitopentano, benceno, tolueno, xileno, dureno, indeno, tetrahidronaftaleno, decahidronaftaleno o escualano; un disolvente a base de éter tal como dietil éter, dipropil éter, etilenglicol dimetil éter, etilenglicol dietil éter, etilenglicol metil etil éter, dietilenglicol dimetil éter, dietilenglicol dietil éter, dietilenglicol metil etil éter, tetrahidrofurano, tetrahidropirano, 1,2-dimetoxietano, bis(2-metoxietil)éter, p-dioxano o tetrahidrofurano; o un disolvente polar tal como carbonato de propileno, γ -butirolactona, N-metil-2-pirrolidona, dimetilformamida y acetonitrilo. Además, Matsuki et al., especifica que el medio de dispersión preferido es un disolvente basado en hidrocarburos en vista de su estabilidad.

Además, el documento WO 2011/060433 de Yushin et al., divulga un procedimiento para preparar un ánodo a base de silicio. El procedimiento comprende mezclar partículas de silicio de material activo anódico de batería de iones de litio con un precursor de carbono y pirolizar la mezcla para formar carbono en la superficie de las partículas. La cantidad de carbono formado es aproximadamente 5 - 30 % en peso del material en partículas.

El documento JP2008112710 divulga un procedimiento para preparar un material carbonoso de tipo silicio para una batería secundaria de litio. Las partículas de silicio del material carbonoso de tipo silicio tienen un diámetro promedio de partícula de 0,05 - 5 μm .

Todavía existe la necesidad de procedimientos mejorados para la preparación de materiales en partículas a base de silicio que permitan la fabricación de ánodos de alta capacidad de almacenamiento de energía electroquímica.

Sumario de la invención

Los inventores han diseñado un procedimiento para la preparación de un material en partículas que comprende un elemento del grupo IVa, preferiblemente silicio, un óxido del mismo o una aleación del mismo. El procedimiento implica etapas de molienda en seco y en húmedo para producir partículas de tamaño nanométrico. Las partículas de tamaño nanométrico pueden recubrirse con carbono conductor. El elemento del grupo IVa puede ser Si. La aleación puede comprender al menos uno de Li, Al, Mg, Fe, Ge, C, Bi, Ag, Sn, Zn, B, Ti, Sr, P y O. Se utiliza el material preparado por el procedimiento de acuerdo con la invención como ánodo.

De acuerdo con un aspecto, la invención proporciona lo siguiente:

(1) Un procedimiento para preparar un material en partículas que comprende partículas de silicio (Si), un óxido del mismo o una aleación del mismo, comprendiendo el procedimiento: (a) molienda en seco de partículas de un lingote de silicio (Si), un óxido del mismo o una aleación del mismo para obtener partículas de tamaño

micrométrico; y (b) molienda en húmedo de partículas micrométricas dispersadas en un vehículo disolvente para obtener partículas de tamaño nanométrico que tengan un tamaño entre 10 y 100 nanómetros, opcionalmente se agrega un agente estabilizante durante o después de la molienda en húmedo; (d) mezclar las partículas de tamaño nanométrico con un precursor de carbono; y (e) pirolizar la mezcla, formando así una capa de carbono conductor en al menos parte de la superficie de las partículas; en el que el vehículo disolvente es un alcohol C₁-C₁₂.

Otros aspectos de la invención se definen en las reivindicaciones dependientes.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 muestra un diagrama de flujo del proceso que ilustra el procedimiento de acuerdo con la invención.

La Figura 2 muestra un gráfico de la distribución del tamaño de partículas obtenida de las observaciones del analizador de dispersión láser (LA-950V2, Horiba) de una muestra de partículas de tamaño micrométrico de acuerdo con la invención.

La Figura 3 muestra la evolución del tamaño promedio de partícula (d_{50}) a lo largo del tiempo durante la molienda en seco.

La Figura 4 muestra un gráfico de la distribución del tamaño de partícula obtenida de las observaciones del analizador de dispersión láser (LA-950V2, Horiba) de una muestra adicional de partículas de tamaño micrométrico de acuerdo con la invención.

La Figura 5 muestra un gráfico de la distribución del tamaño de partícula obtenida de las observaciones del analizador de dispersión láser (LA-950V2, Horiba) de una muestra adicional de partículas de tamaño micrométrico de acuerdo con la invención.

La Figura 6 muestra la evolución del tamaño promedio de partícula (d_{50}) a lo largo del tiempo durante la molienda en húmedo.

La Figura 7 muestra un gráfico de la distribución del tamaño de partícula obtenida de las observaciones del analizador de dispersión láser (LA-950V2, Horiba) de una muestra de partículas de tamaño nanométrico de acuerdo con la invención.

La Figura 8 muestra la evolución del tamaño promedio de partícula (d_{50}) a lo largo del tiempo durante una molienda en húmedo adicional.

La Figura 9 muestra un gráfico de la distribución del tamaño de partícula obtenida de las observaciones del analizador de dispersión láser (LA-950V2, Horiba) de una muestra adicional de partículas de tamaño nanométrico de acuerdo con la invención.

La Figura 10 muestra los perfiles de voltaje del ánodo compuesto de Li/Si en LiPF₆-EC-DEC 1 M.

Descripción de realizaciones preferidas

Los inventores han diseñado un procedimiento para la preparación de un material en partículas que comprende un elemento del grupo IVa, preferiblemente silicio, un óxido del mismo o una aleación del mismo. El procedimiento implica etapas de molienda en seco y húmedo para producir partículas de tamaño nanométrico. Las partículas de tamaño nanométrico pueden recubrirse con carbono conductor. El elemento del grupo IVa puede ser Si. La aleación puede comprender al menos uno de Li, Al, Mg, Fe, Ge, C, Bi, Ag, Sn, Zn, B, Ti, Sr, P y O. Se utiliza el material preparado por el procedimiento de acuerdo con la invención como ánodo.

En las realizaciones preferidas de la invención, el elemento del grupo IVa es Si o el óxido es un óxido de Si (SiO_x). Un diagrama de flujo del proceso del procedimiento de acuerdo con la invención se describe en la Figura 1.

Un procedimiento para preparar un material de Si en partículas, en el que al menos parte de la superficie de las partículas puede recubrirse con carbono conductor. El procedimiento comprende las siguientes etapas: (a) molienda en seco de partículas de Si de un lingote de Si o SiO_x para obtener partículas de tamaño micrométrico; y (b) molienda en húmedo de las partículas micrométricas dispersas en un vehículo disolvente para obtener partículas de tamaño nanométrico que tengan un tamaño entre 10 y 100 nanómetros. Opcionalmente, se puede agregar un agente estabilizador durante o después de la etapa de molienda húmeda. Tal agente ayuda a evitar la aglomeración de las partículas. Además, permite una dispersión efectiva de las partículas en el vehículo disolvente. Los agentes estabilizantes adecuados se describen, por ejemplo, en el documento WO 2008/067677. Generalmente están disponibles comercialmente e incluyen, por ejemplo, agentes de superficie activa tales como tensioactivos. Como entenderá una persona experta, se puede usar cualquier otro agente estabilizador adecuado.

El procedimiento puede comprender la etapa adicional de (c) secar las partículas de tamaño nanométrico. Además, el procedimiento comprende las etapas adicionales de: (d) mezclar las partículas de tamaño nanométrico obtenidas en la etapa (b) o en la etapa (c) con un precursor de carbono; y (e) pirolizar la mezcla, formando así una capa de carbono conductor en al menos parte de la superficie de las partículas.

Las partículas de Si usadas en la etapa (a) son partículas de tamaño milimétrico que se pueden obtener mediante las siguientes etapas: (a1) proporcionar Si de grado metalúrgico disponible comercialmente; (a2) fundir el Si; (a3) moldear y enfriar el Si fundido para obtener lingotes; y (a4) triturar los lingotes para obtener las partículas de Si de tamaño milimétrico. La fusión del material de partida se puede realizar en un horno de inducción usando un crisol de grafito. Como entenderá un experto en la materia, puede usarse cualquier otro medio adecuado para fundición en el proceso. Además, el proceso de fusión se realiza bajo atmósfera inerte en la que se usa un gas inerte tal como, por ejemplo, argón.

La temperatura del Si fundido se eleva a aproximadamente 1.410 - 1.650 °C, preferiblemente a aproximadamente 1.450 °C, y luego se moldea en un molde y se enfría a temperatura ambiente. Un tipo de molde adecuado utilizado en el proceso puede ser, por ejemplo, un molde de grafito; sin embargo, como entenderá un experto en la materia, se puede usar cualquier otro tipo de molde adecuado. Los lingotes formados después de enfriar el Si fundido se trituran en partículas de tamaño en centímetros, luego en partículas de tamaño milimétrico. La trituration se puede realizar utilizando una trituradora de mandíbula que puede tener un revestimiento resistente a la abrasión, como circonio o carburo de tungsteno. Tal trituration generalmente producirá partículas de tamaño en centímetros que se trituran en partículas de tamaño milimétrico usando, por ejemplo, una trituradora de rodillos.

En una realización de la invención, la molienda en seco de las partículas de Si de tamaño milimétrico en partículas micrométricas (etapa (a) descrita anteriormente) puede realizarse, por ejemplo, en un molino de chorro, un molino de perlas, un molino de discos y anillos, o un molino de ciclones. Como entenderá una persona experta, se puede usar cualquier otro medio de molienda adecuado. Las perlas utilizadas con un molino de perlas pueden ser, por ejemplo, perlas de circonio de 5 mm.

Las partículas de Si de tamaño micrométrico se dispersan en un vehículo disolvente y luego se someten a molienda (molienda en húmedo) en partículas de tamaño nanométrico (etapa (b) descrita anteriormente). Esta etapa se puede realizar, por ejemplo, en un molino de perlas con perlas de circonio de 0,3 mm. El disolvente es un alcohol C₁-C₁₂. En realizaciones de la invención, las partículas de tamaño micrométrico se dispersaron en isopropanol o alcohol furfúrico; sin embargo, como entenderá una persona experta, se puede usar cualquier otro disolvente adecuado en el proceso. El vehículo disolvente se usa en una cantidad de aproximadamente 5 - 20 % en peso, preferiblemente aproximadamente 8 - 15 % en peso, más preferiblemente aproximadamente 10 % en peso de la cantidad de Si.

Las partículas de Si de tamaño nanométrico se mezclan con un precursor de carbono (etapa (d) descrita anteriormente). En realizaciones de la invención, las partículas están en forma húmeda, es decir, todavía en el vehículo disolvente (partículas obtenidas de la etapa (b) descrita anteriormente). En otras realizaciones, las partículas están en forma seca (partículas obtenidas de la etapa (c) descrita anteriormente). El precursor de carbono se mezcla íntimamente con las partículas de Si para lograr la impregnación de la superficie de las partículas de manera que después de la pirólisis (etapa (e) descrita anteriormente), el carbono conductor depositado está en contacto íntimo con las partículas.

El precursor de carbono puede ser un precursor de carbono orgánico. Además, el precursor de carbono puede ser, por ejemplo, un monómero, oligómero, polímero o copolímero entrecruzable, preferiblemente poli(anhídrido maleico-1-alt-octadeceno). Como entenderá una persona experta, cualquier material adecuado capaz de ser adsorbido en la superficie de las partículas de Si de tamaño nanométrico, como para dejar sobre ellas una capa de carbono conductor después de la pirólisis, puede usarse en el proceso. En las realizaciones de la invención, la cantidad de precursor de carbono utilizada puede ser, por ejemplo, aproximadamente del 2 al 10 % en peso, preferiblemente de aproximadamente el 5 % en peso de la cantidad de Si.

La mezcla de partículas de Si de tamaño nanométrico y precursor de carbono se somete a pirólisis (etapa (e) descrita anteriormente). Esta etapa permite quemar el precursor de carbono y depositar una capa de carbono conductor en la superficie de las partículas de Si de tamaño nanométrico. El carbono conductor depositado preferiblemente no es un polvo. En realizaciones de la invención, la pirólisis de la mezcla se realiza a una temperatura de aproximadamente 600 - 800 °C, preferiblemente aproximadamente 650 - 750 °C, más preferiblemente aproximadamente 725 °C. La velocidad de secado durante la pirólisis puede ser, por ejemplo, de aproximadamente 3 - 10 °C/min, preferiblemente de aproximadamente 6 °C/min. Y el tiempo de secado puede ser, por ejemplo, de aproximadamente 30 minutos a 2 horas, preferiblemente de aproximadamente 1 hora. Esta etapa puede realizarse bajo atmósfera inerte, como por ejemplo atmósfera de argón.

En las realizaciones de la invención, se realiza una etapa posterior de enfriamiento de la mezcla pirolizada. Esta etapa se realiza a una velocidad de enfriamiento de aproximadamente 2 °C/min.

Las partículas de Si de tamaño micrométrico obtenidas en el proceso de acuerdo con la invención, particularmente en la etapa de molienda en seco (a), presentan un tamaño medio de 0,1 - 100 μm . Las partículas de Si de tamaño nanométrico obtenidas en el proceso de acuerdo con la invención, particularmente en la etapa de molienda en húmedo (b) presentan un tamaño medio de partículas de tamaño nanométrico obtenidas en la etapa (b) de 10 - 100 nm.

La invención proporciona, de acuerdo con un aspecto, un material de Si en partículas que se prepara por el procedimiento de acuerdo con la invención y como se describió anteriormente. En realizaciones de la invención, un tamaño medio de las partículas es de aproximadamente 10 - 100 nm, preferiblemente de aproximadamente 50 - 90 nm, más preferiblemente de aproximadamente 70 nm. Además, en realizaciones de la invención, el material tiene un contenido de carbono de aproximadamente 0,5 - 10 % en peso, preferiblemente de aproximadamente 2 - 5 % en peso.

La invención proporciona, de acuerdo con otro aspecto, un ánodo que se fabrica usando el material de acuerdo con la invención y como se describió anteriormente.

La invención proporciona, de acuerdo con otro aspecto más, una celda electroquímica o un aparato de almacenamiento de energía electroquímica que comprende el ánodo de acuerdo con la invención y como se describió anteriormente.

La invención proporciona, de acuerdo con un aspecto adicional, un aparato de almacenamiento de energía electroquímica que comprende el ánodo de acuerdo con la invención y como se describió anteriormente. El aparato de almacenamiento electroquímico puede ser una batería de iones de litio, una batería de silicio-aire o una batería de polímero.

Ejemplo 1

Se fundieron 10 kg de silicio (Si) de grado metalúrgico disponible comercialmente en un horno de inducción usando un crisol de grafito en atmósfera de argón. El silicio líquido se mantuvo durante 10 minutos para una homogeneización completa a una temperatura de 1.450 °C y se moldeó en un molde de grafito para permitir el enfriamiento a temperatura ambiente. El contenido de impurezas del lingote obtenido medido por espectroscopía de fluorescencia de rayos X es inferior al 2 % en peso del material.

Ejemplo 2

El lingote del Ejemplo 1 se trituró en partículas de tamaño en centímetros usando una trituradora de mandíbula (JCA-100, Makino) con un revestimiento de circonio resistente a la abrasión para reducir la contaminación por metales.

Ejemplo 3

Las partículas de tamaño en centímetros del Ejemplo 2 se molieron adicionalmente usando una trituradora de rodillos (MRCA-1, Makino) que tiene rodillos de circonio para lograr partículas de tamaño milimétrico.

Ejemplo 4

Las partículas de tamaño milimétrico del Ejemplo 3 se molieron en un molino de perlas (PV-250, Hosokawa) usando perlas de circonio de 5 mm para lograr partículas de tamaño micrométrico. Las observaciones del analizador de dispersión láser (LA-950V2, Horiba) muestran que la molienda en seco conduce a partículas primarias de tamaño micrométrico en el intervalo de 0,3 μm - 3 μm (Figura 2).

Ejemplo 5

Las partículas de tamaño en milímetros del Ejemplo 3 se molieron en un molino de discos y anillos (Pulverisette 9, Fritsch) usando un revestimiento de carburo de tungsteno para lograr partículas de tamaño micrométrico (Figura 3).

Las observaciones del analizador de dispersión láser (LA-950V2, Horiba) muestran que la molienda en seco conduce a partículas primarias de tamaño micrométrico en el intervalo de 0,3 μm - 100 μm después de 300 segundos (Figura 4).

Ejemplo 6

Las partículas de tamaño milimétrico del Ejemplo 3 se molieron usando un molino de ciclón (150BMW, planta de Shizuoka) para lograr un polvo de tamaño micrométrico. Las observaciones del analizador de dispersión láser (LA-950V2, Horiba) muestran que la molienda en seco conduce a partículas primarias de tamaño micrométrico en el intervalo de 0,2 μm - 20 μm después de una pasada (Figura 5).

Ejemplo 7

El polvo de tamaño micrométrico del Ejemplo 6 se dispersó en una solución de alcohol isopropílico (IPA) al 10 % en peso de concentración sólida en presencia de un agente tensioactivo Triton 100X (0,5 % en peso hasta sólido) y luego se molió en un molino de perlas (molino SC100/32-ZZ, Nippon Coke) utilizando perlas de circonio de 0,3 mm para lograr partículas de tamaño nanométrico (Figura 6).

Las observaciones del analizador de dispersión láser (LA-950V2, Horiba) muestran que la molienda en húmedo conduce a partículas primarias de tamaño nanométrico en el intervalo de 100 nm - 1.000 nm después de 300 minutos (Figura 7).

Ejemplo 8

La dispersión de partículas del Ejemplo 7 se molió en un molino de perlas (molino MSC-100-ZZ, Nippon Coke) usando perlas de circonio de 0,03 mm para lograr partículas de tamaño nanométrico (Figura 8).

Las observaciones del analizador de dispersión láser (LA-950V2, Horiba) muestran que la molienda en húmedo conduce a partículas primarias de tamaño nanométrico en el intervalo de 40 nm - 150 nm después de 695 minutos (Figura 9).

Ejemplo comparativo 9

El experimento se realizó como se describió anteriormente en el Ejemplo 7 con la diferencia de que el polvo de tamaño micrométrico se dispersó en ciclohexano (en lugar de IPA). Después de la molienda en húmedo, el tamaño de partícula estaba en el intervalo de 80 nm - 180 nm después de 700 minutos.

Ejemplo 10

En una última etapa, una solución de poli(anhídrido maleico-1-alt-octadeceno) disuelto en IPA se mezcla con el Si en IPA, en una proporción de 5 % en peso de poli(anhídrido maleico-1-alt-octadeceno) sobre Si. La solución mezclada se agitó completamente y luego se secó a temperatura ambiente soplando con aire seco mientras se agitaba.

El polvo seco se calienta a 725 °C a razón de 6 °C/min y se mantiene durante 1 h a 725 °C en un horno rotativo bajo flujo de argón, y luego se enfría a una velocidad de enfriamiento de 2 °C/min. Después de este tratamiento, se obtienen grandes agregados de nanopartículas recubiertas de carbono que tienen un tamaño medio de 50 - 200 nm. El contenido de carbono pirolítico es del 1,4 %, medido por un analizador de C, S (procedimiento LECO). El producto así obtenido se designa por C-Si.

Ejemplo 11

Para la evaluación electroquímica, los ánodos se prepararon mezclando el polvo de Si con conductor de carbono y aglutinante soluble en agua de alginato, y H₂O. Posteriormente, la suspensión se aplicó a la lámina de cobre y se secó a 120 °C al vacío durante 12 h. La caracterización electroquímica se realizó en una celda de tipo moneda con litio metálico como ánodo en LiPF₆-EC-DEC 1 M. Se evaluaron tres electrodos compuestos de ánodos; Si molido en seco (Ejemplo 4), nano-Si en IPA (Ejemplo 8) y nano-Si en ciclohexano (Ejemplo 9). Las celdas se ciclaron entre 2,5V y 10 mV. La primera descarga en la Figura 10 muestra que el tamaño de partícula afecta el perfil de voltaje de la celda. Además, el uso de un disolvente diferente como medio de molienda ayuda a reducir aún más el tamaño de las partículas. El voltaje medio aumentó gradualmente cuando disminuyó el tamaño de partícula: 35 mV para molienda en seco de Si (0,3 - 3,0 μm), 78 mV para nano-Si-ciclohexano (80 - 180 nm) y 92 mV para nano-Si-IPA (50 - 150 mV). La reducción del tamaño de partícula mejora el rendimiento de este material y también aumenta ligeramente el voltaje de descarga desde cero voltios, lo que indica que se mejora la seguridad de la batería.

Aunque la presente invención se ha descrito anteriormente mediante realizaciones específicas de la misma, puede modificarse, sin apartarse de la presente invención como se define en las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de preparación de un material en partículas que comprende partículas de silicio (Si), un óxido del mismo o una aleación del mismo, comprendiendo el procedimiento:
 - (a) partículas de molienda en seco de un lingote de silicio (Si), un óxido del mismo o una aleación del mismo para obtener partículas de tamaño micrométrico; y
 - (b) molienda en húmedo de las partículas micrométricas dispersas en un vehículo disolvente para obtener partículas de tamaño nanométrico que tengan un tamaño entre 10 y 100 nanómetros, opcionalmente se agrega un agente estabilizador durante o después de la molienda en húmedo;
 - (d) mezclar las partículas de tamaño nanométrico con un precursor de carbono; y
 - (e) pirolizar la mezcla, formando así una capa de carbono conductor en al menos parte de la superficie de las partículas;en el que el vehículo disolvente es un alcohol C₁-C₁₂.
2. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el óxido es SiO_x.
3. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la aleación comprende al menos uno de Li, Al, Mg, Fe, Ge, C, Bi, Ag, Sn, Zn, B, Ti, Sr, P y O.
4. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 3, en el que una cantidad de elementos de aleación es aproximadamente 2 % en peso o menos del material en partículas.
5. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende además una etapa de (c) secar las partículas de tamaño nanométrico.
6. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la etapa (a) se realiza en un molino de perlas, preferiblemente usando perlas de circonio; un molino de discos y anillos; un molino de chorro; o un molino de ciclón.
7. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el disolvente del vehículo es isopropanol.
8. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que una cantidad del vehículo disolvente se ajusta de modo que represente aproximadamente 5 - 20 % en peso del material en partículas, preferiblemente aproximadamente 8 - 15 % en peso del material en partículas, más preferiblemente aproximadamente 10 % en peso del material en partículas.
9. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el precursor de carbono es un material orgánico.
10. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el precursor de carbono se selecciona del grupo que consiste en un monómero, un oligómero, un polímero y un copolímero entrecruzable; preferiblemente el precursor de carbono es poli(anhídrido maleico-1-alt-octadeceno).
11. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el carbono conductor formado es no-pulverulento, y está en una cantidad de aproximadamente 0,5 - 10 % en peso del material en partículas, preferiblemente aproximadamente 2 - 5 % en peso del material en partículas.
12. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que se realiza la etapa (e):
 - a una temperatura de aproximadamente 600 - 800 °C, preferiblemente aproximadamente 650 - 750 °C, más preferiblemente aproximadamente 730 °C; y/o
 - a una velocidad de aproximadamente 3 - 10 °C/min, preferiblemente aproximadamente 6 °C/min; y/o
 - durante un período de aproximadamente 30 minutos a 2 horas, preferiblemente aproximadamente 1 hora; y/o
 - bajo atmósfera inerte, preferiblemente atmósfera de argón.
13. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que el agente estabilizante es un tensioactivo.
14. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en el que el material en partículas se usa como un ánodo en una celda electroquímica o un aparato de energía de almacenamiento electroquímico seleccionado del grupo que consiste en una batería de iones de litio, una batería de silicio-aire y una batería de polímero.

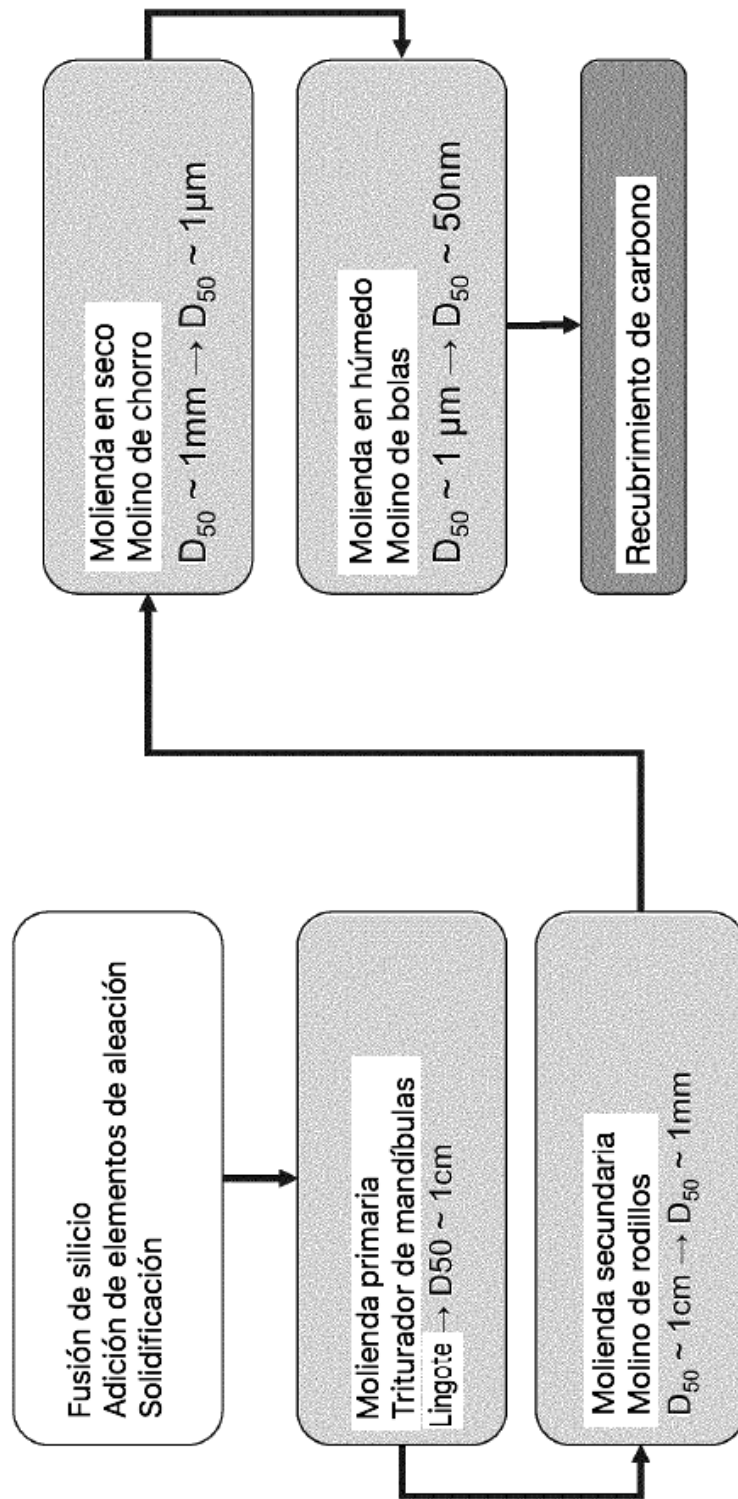


Figura 1

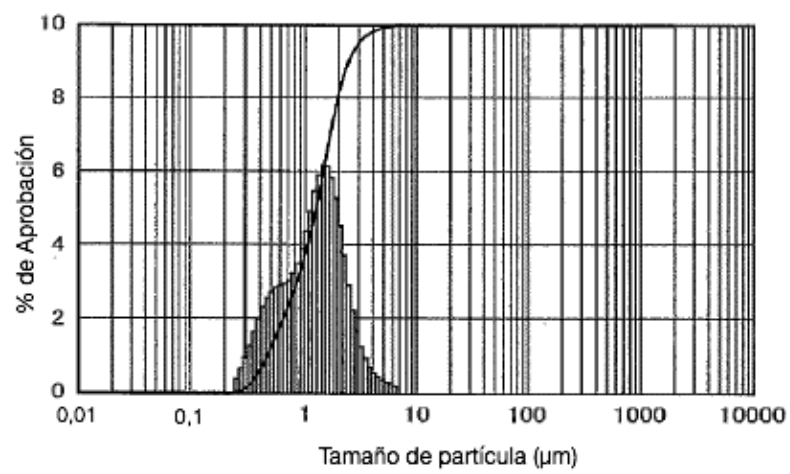


Figura 2

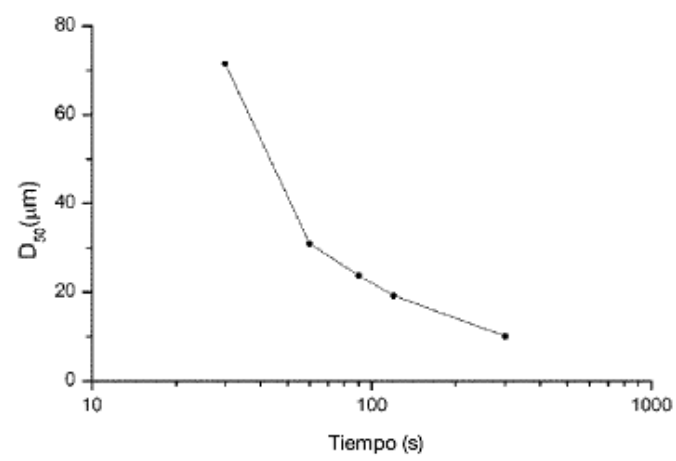


Figura 3

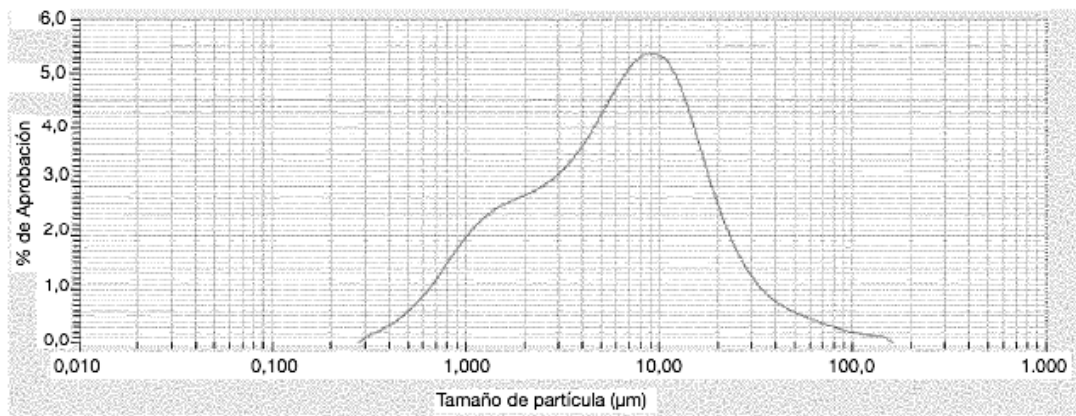


Figura 4

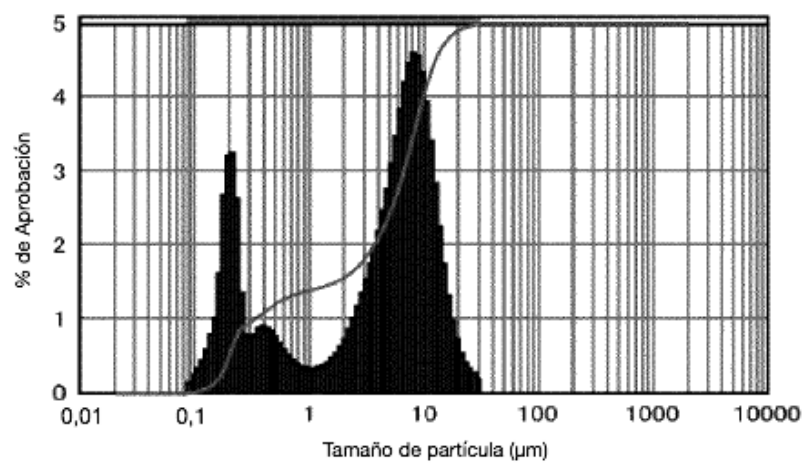


Figura 5

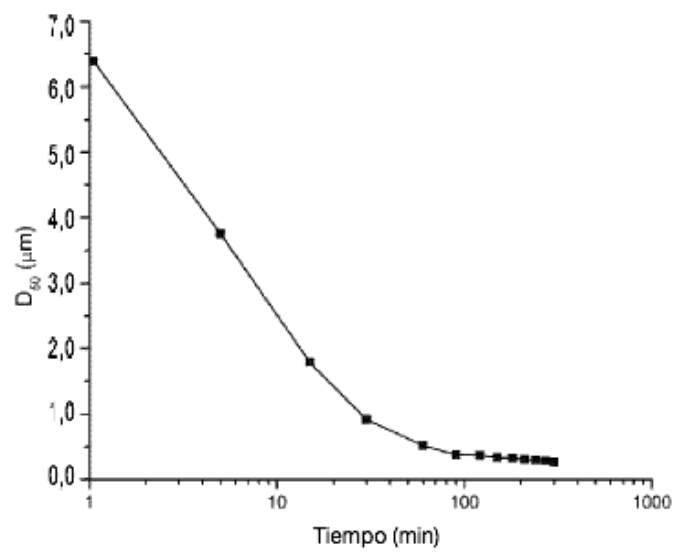


Figura 6

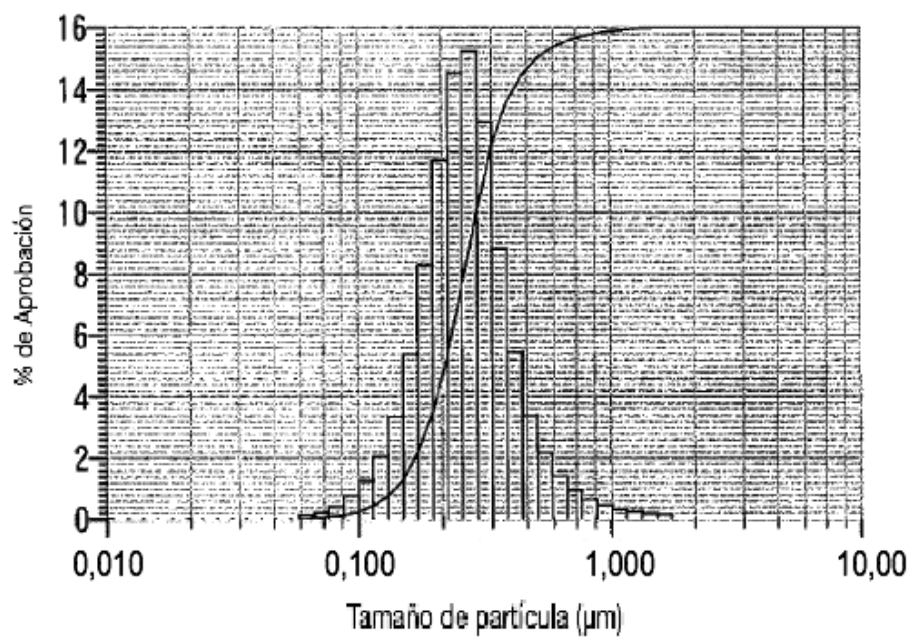


Figura 7

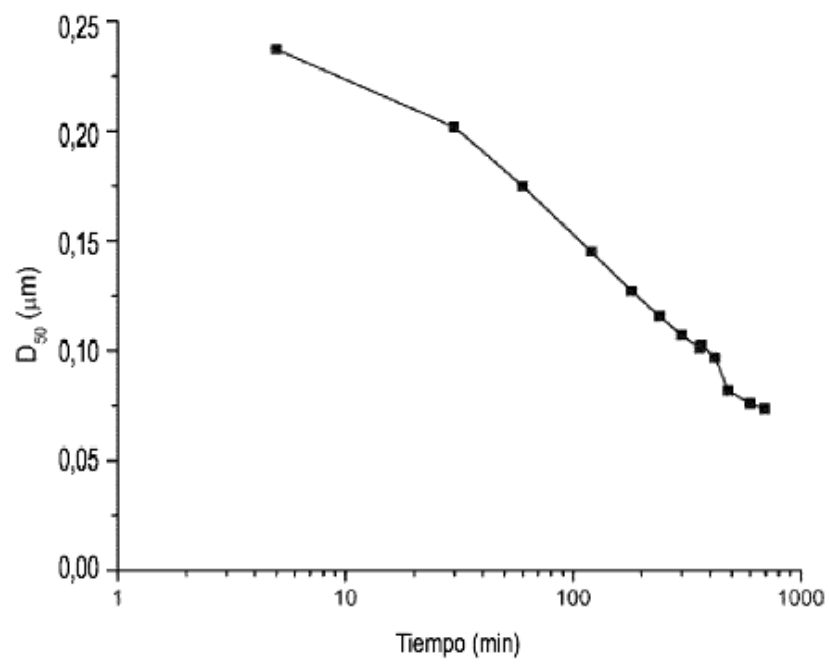


Figura 8

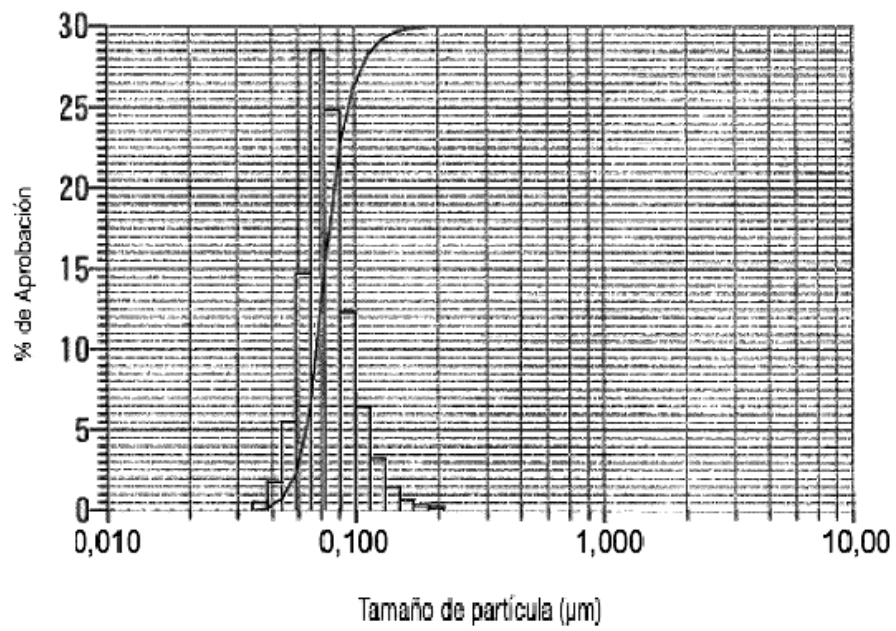


Figura 9

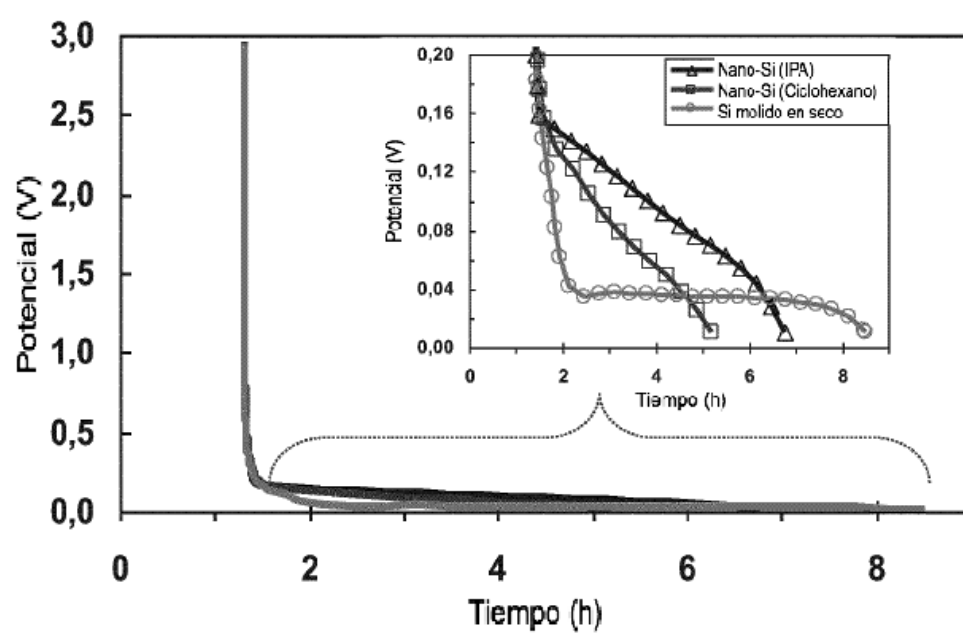


Figura 10