

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 981 894**

21 Número de solicitud: 202390140

51 Int. Cl.:

H01M 10/42 (2006.01)

H01M 10/54 (2006.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/38 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A2

22 Fecha de presentación:

28.09.2022

30 Prioridad:

29.06.2022 CN 202210754683

43 Fecha de publicación de la solicitud:

11.10.2024

71 Solicitantes:

**GUANGDONG BRUNP RECYCLING
TECHNOLOGY CO., LTD. (50.0%)
No.6, Zhixin Avenue, Leping Town,
Sanshui District
528137 Foshan, Guangdong CN y
HUNAN BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY CO.,
LTD. (50.0%)**

72 Inventor/es:

**CHEN, Jiangdong;
YU, Haijun;
XIE, Yinghao;
WANG, Tao y
LI, Changdong**

74 Agente/Representante:

TORNER LASALLE, Elisabet

54 Título: **MÉTODO PARA REPARAR UN MATERIAL DE SILICIO-CARBONO DE DESHECHO Y
APLICACION DEL MISMO**

57 Resumen:

La presente invención da a conocer un método para reparar un material de silicio-carbono de desecho y se refiere al campo técnico de las baterías secundarias. El método para reparar un material de silicio-carbono de desecho incluye las siguientes etapas: (1) tratar previamente el material de silicio-carbono de desecho para obtener una mezcla pulverulenta; (2) mezclar la mezcla pulverulenta obtenida en la etapa (1) con un compuesto de armazón metálico-orgánico, y lavar y secar la mezcla para obtener un polvo negro; y (3) mezclar el polvo negro obtenido en la etapa (2) con grafito, calcinar la mezcla en una atmósfera de acetileno y someter el producto calcinado a deposición en fase de vapor, enfriamiento, lavado y secado para obtener un material de silicio-carbono. En la presente invención, se repara el material de ánodo de silicio-carbono de desecho gastado, y los defectos tales como agujeros y huecos en el material se llenan completamente con carbono de diversos tamaños para obtener un material modificado de silicio-carbono con una alta estabilidad estructural, resolviendo de ese modo el inconveniente de que el aumento en el volumen del material de silicio durante la carga y la descarga provoca daño estructural.

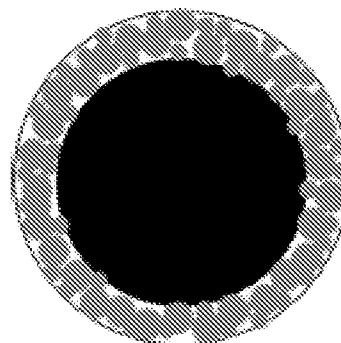


FIG. 1

ES 2 981 894 A2

DESCRIPCIÓN

MÉTODO PARA REPARAR UN MATERIAL DE SILICIO-CARBONO DE DESECHO Y APLICACIÓN DEL MISMO

5 CAMPO TÉCNICO

La presente invención se refiere al campo técnico de las baterías secundarias, en particular a un método para reparar un material de silicio-carbono de desecho y a una aplicación del mismo.

ANTECEDENTES

10 Las baterías de iones de litio (LIBs, por sus siglas en inglés) son dispositivos de almacenamiento de energía importantes con las ventajas de una gran capacidad, un peso ligero, una larga vida útil, etc. Existen muchas elecciones para los ánodos de las LIB, tales como el litio metálico (Li), grafito, silicio, materiales compuestos de silicio-carbono, seleniuro de estaño (SnSe_x), tetróxido de manganeso (Mn_3O_4) y disulfuro de renio (ReS_2). Entre ellos, los ánodos de metal de
15 litio se han estudiado ampliamente debido a sus ventajas de una gran capacidad teórica, una baja densidad, un bajo potencial redox, etc. Sin embargo, en comparación con otros tipos de ánodos, el problema de las dendritas de litio en los ánodos de litio es más grave, y el crecimiento de las dendritas de litio provoca graves problemas de seguridad, que dificultan la aplicación práctica de los ánodos de metal de litio. Además, los ánodos de grafito son los más comunes entre los ánodos
20 para las baterías de iones de litio en la industria. El motivo es porque el ánodo de grafito tiene una excelente conductividad y estabilidad a largo plazo; sin embargo, la capacidad específica del mismo es relativamente baja (de aproximadamente $372 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$), que no puede satisfacer los requisitos de los consumidores de una densidad de energía y una densidad de potencia altas. Los ánodos de silicio-carbono combinan en su totalidad las ventajas básicas del silicio y el carbono y muestran las
25 características de una alta capacidad, una alta resistencia mecánica, una alta resistencia a la temperatura, una alta tasa, etc. Además, los ánodos de silicio-carbono son muy prometedores como material de ánodo para las baterías de litio debido a sus ventajas de una plataforma de tensión de litio de desintercalación más baja (menor de 0,5 V frente a Li/Li^+), una baja reactividad con una disolución de electrolito, la abundante reserva del elemento silicio en la corteza de la tierra, un bajo
30 precio, etc.

El silicio es un material de ánodo de LIB que tiene una alta capacidad teórica ($4200 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$), abundantes recursos y un bajo precio, y apenas presenta problemas de dendritas de litio. Sin embargo, el volumen del material de silicio cambia en gran medida (aproximadamente el 300 %)

durante la carga y la descarga, lo que conduce a su rotura; además, la conductividad del ánodo de silicio es relativamente deficiente. Todos los problemas anteriores dificultan gravemente la aplicación práctica del mismo. Con el fin de resolver los problemas existentes en los ánodos de silicio, el desarrollo de un nuevo material de ánodo a base de silicio es una medida clave. Combinar
5 silicio y carbono para formar un material de silicio-carbono puede mejorar eficazmente la conductividad de un ánodo de silicio al tiempo que alivia los efectos adversos provocados por el cambio de volumen del mismo. Durante el funcionamiento del ánodo de silicio-carbono, a menudo aumenta el volumen del material de silicio durante la carga y la descarga, lo que hace que el material sea propenso a defectos tales como agujeros, grietas y huecos, o incluso conduce a daño
10 estructural al material, haciendo que el ánodo no pueda usarse. En la actualidad, una vez que el ánodo de silicio-carbono presenta defectos o se consume, generalmente se descarta y no puede usarse nunca más. Con el fin de reducir la contaminación al medioambiente, si el material de ánodo de silicio-carbono de desecho se repara eficazmente, se conseguirá la reutilización de recursos, se reducirá el coste, se mejorarán los beneficios medioambientales y se consigue la gestión del ciclo de vida completo. En la actualidad, no hay ningún informe en la bibliografía sobre la reparación de
15 materiales de ánodo de silicio-carbono de desecho a nivel nacional e internacional.

SUMARIO

En vista de esto, un objeto de la presente invención es proporcionar un método para reparar
20 un material de silicio-carbono de desecho y una aplicación del mismo, con el fin de superar los inconvenientes anteriores de la tecnología existente.

Para lograr el objeto anterior, la solución técnica usada por la presente invención es un método para reparar un material de silicio-carbono de desecho, incluyendo el método las siguientes etapas:

(1) tratar previamente el material de silicio-carbono de desecho para obtener una mezcla
25 pulverulenta;

(2) someter la mezcla pulverulenta obtenida en la etapa (1) y un compuesto de armazón metálico-orgánico a ultrasonificación y molienda con bolas, y luego lavar y secar el producto para obtener un polvo negro; y

(3) mezclar el polvo negro obtenido en la etapa (2) con grafito, calcinar la mezcla en una
30 atmósfera de acetileno y someter el producto calcinado a deposición en fase de vapor, enfriamiento, lavado y secado para obtener un material de silicio-carbono.

En la presente invención, se repara el material de silicio-carbono de desecho gastado, y los defectos tales como agujeros y huecos en el material se llenan casi por completo con carbono de diversos tamaños para obtener un material de silicio-carbono con una alta estabilidad estructural,
35 resolviendo de ese modo el inconveniente de que el aumento en el volumen del material de silicio durante la carga y la descarga provoca daño estructural; además, los materiales de carbono de

diversos tamaños se usan para sintetizar un material compuesto de alta estabilidad, lo que reduce las reacciones secundarias entre la superficie del ánodo de silicio y una disolución de electrolito, inhibe el engrosamiento continuo de una película de SEI y mejora el rendimiento del ánodo de silicio.

En la presente invención, la disolución de electrolito orgánico residual en el ánodo de silicio-carbono recuperado se usa como fuente de carbono y se reutiliza el material recuperado, mediante lo cual no sólo se reduce la contaminación de la disolución de electrolito al medioambiente, sino que también se utilizan eficazmente los contaminantes para sintetizar carbono con tamaños de partícula más pequeños; además, coopera con el grafito con tamaños de partícula más grandes para llenar los huecos en el material de ánodo, inhibiendo eficazmente de ese modo la expansión de volumen del ánodo de silicio durante la carga y la descarga. En la presente invención, al usar el compuesto de armazón metálico-orgánico como fuente de carbono en combinación con fuentes de carbono tales como grafito, disolución de electrolito orgánico y gas de acetileno reducido, puede llenarse la estructura del material con carbono de diversos tamaños, mejorando eficazmente de ese modo la estabilidad estructural del material y resolviendo el problema de expansión del material. Puesto que el material de silicio-carbono de desecho usado en la presente invención es una lámina de electrodo obtenida después de cargarse y descargarse muchas veces, en la que permanece una disolución de electrolito orgánico como residuo, la disolución de electrolito residual puede usarse como fuente de carbono e incorporarse en el material de silicio-carbono durante la calcinación. Además, en la presente invención, se introducen adicionalmente iones metálicos (Zn, Co, etc.) en el material de ánodo para sintetizar carburos metálicos, que mejoran la conductividad del material y proporcionan más sitios activos para la intercalación de Li^+ , mejorando de ese modo el rendimiento electroquímico del material.

Preferiblemente, en la etapa (1), la operación específica del tratamiento previo implica someter el material de ánodo de silicio-carbono de desecho a molienda con bolas, tamizado y eliminación de impurezas, en la que la velocidad de molienda con bolas es de 300-500 rpm y el tiempo de molienda con bolas es de 0,5-2 h.

Al controlar la velocidad de rotación de molienda con bolas específica para introducir la fuente de carbono, puede obtenerse carbono de pequeño tamaño que se incrusta fácilmente en el material de silicio-carbono de desecho.

Preferiblemente, en la etapa (2), el compuesto de armazón metálico-orgánico es al menos uno de ZIF-67, ZIF-8 o MOF-5. De manera adicionalmente preferible, el compuesto de armazón metálico-orgánico es ZIF-67.

Preferiblemente, en la etapa (2), el tiempo de ultrasonificación es de 0,5-1 h, la velocidad de molienda con bolas es de 300-500 rpm y el tiempo de molienda con bolas es de 0,5-2 h; y el lavado incluye lavar con agua y una disolución de etanol en orden, la concentración de la disolución de etanol es del 30-99,5 % en peso, la temperatura de secado es de 50-70 °C, el tiempo de secado es de 6-18 h y el método de secado es secado a vacío.

Preferiblemente, en la etapa (3), la razón en masa del polvo negro con respecto al grafito es polvo negro : grafito = 1 : (1-5).

Preferiblemente, en la etapa (3), la calcinación es calcinación por fases e implica específicamente: una primera fase, en la que la velocidad de rampa durante la calcinación es de 2-7 °C/min, la temperatura de calcinación es de 300-400 °C y el tiempo de calcinación es de 1,5-2,5 h; una segunda fase, en la que la velocidad de rampa durante la calcinación es de 2-7 °C/min, la temperatura de calcinación es de 500-600 °C y el tiempo de calcinación es de 1,5-2,5 h; y una tercera fase, en la que la velocidad de rampa durante la calcinación es de 2-7 °C/min, la temperatura de calcinación es de 700-800 °C y el tiempo de calcinación es de 4-6 h.

En el presente procedimiento experimental, los inventores de la presente solicitud han hallado que el uso de la calcinación por fases que tiene tres fases puede optimizar adicionalmente el llenado del material de silicio-carbono de desecho con diversas fuentes de carbono. En particular, inicialmente, se descompone la disolución de electrolito orgánico en carbono a 300-400 °C, luego se descompone el compuesto de armazón metálico-orgánico en carbono a 500-600 °C y finalmente se reduce el acetileno para dar carbono a 700-800 °C, de modo que pueden llenarse mejor los defectos en la estructura interna del material de silicio-carbono de desecho, y puede conseguirse mejor el reciclaje del ánodo de silicio-carbono de desecho.

Preferiblemente, en la etapa (3), el lavado incluye lavar con agua y una disolución de etanol en orden, la concentración de la disolución de etanol es del 30-99,5 % en peso, la temperatura de secado es de 50-70 °C, el tiempo de secado es de 6-18 h y el método de secado es secado a vacío.

Además, la presente invención proporciona un material de silicio-carbono preparado usando el método para reparar un material de silicio-carbono de desecho anteriormente mencionado.

Además, la presente invención proporciona una aplicación del material de silicio-carbono en un material activo de ánodo.

Además, la presente invención proporciona además un material activo de ánodo que incluye el material de silicio-carbono anteriormente mencionado.

Además, la presente invención proporciona un método para preparar un material activo de ánodo, incluyendo el método las siguientes etapas:

(a) mezclar un agente conductor con un material de silicio-carbono, luego añadir un aglutinante y continuar mezclando para obtener una mezcla;

(b) dispersar la mezcla obtenida en la etapa (a) en un disolvente para formar una suspensión; y

(c) aplicar la suspensión obtenida en la etapa (c) sobre un colector de corriente, y secar y luego laminar el colector de corriente para obtener el material activo de ánodo.

La presente invención proporciona el material de silicio-carbono reparado como material activo

de ánodo y, por tanto, puede obtenerse un ánodo con una alta capacidad, un ciclo largo y una alta tasa.

Preferiblemente, en la etapa (a), el agente conductor es al menos uno de negro de acetileno o grafeno, el aglutinante es al menos uno de caucho de estireno-butadieno (SBR, por sus siglas en inglés), carboximetilcelulosa (CMC) de sodio o poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF, por sus siglas en inglés), y el modo de mezclado es mezclado en seco y agitación; y basada en el porcentaje en masa, la razón del agente conductor, el material de silicio-carbono y el aglutinante es agente conductor : material de silicio-carbono : aglutinante = (10-20) : (70-80) : (10-20).

Preferiblemente, en la etapa (b), el disolvente es al menos uno de agua o N,N-dimetilacetamida; y el contenido de sólidos de la suspensión preparada es del 40-60 % en peso y la viscosidad de la suspensión es de 4500-6000 cps.

Preferiblemente, en la etapa (c), el colector de corriente incluye una lámina de cobre.

En comparación con la tecnología existente, la presente invención presenta los siguientes efectos beneficiosos: (1) el método de preparación proporcionado por la presente invención tiene un funcionamiento sencillo, condiciones de reacción leves y ninguna contaminación al medioambiente, y es adecuado para la producción industrial. (2) En la presente invención, se repara el material de ánodo de silicio-carbono de desecho gastado, y los defectos tales como agujeros y huecos en el material se llenan completamente con carbono de diversos tamaños para obtener un material modificado de silicio-carbono con una alta estabilidad estructural, resolviendo de ese modo el inconveniente de que el aumento en el volumen del material de silicio durante la carga y la descarga provoca daño estructural; además, los materiales de carbono de diversos tamaños se usan para sintetizar un material compuesto de alta estabilidad, lo que reduce las reacciones secundarias entre la superficie del ánodo de silicio y una disolución de electrolito, inhibe el engrosamiento continuo de una película de SEI y mejora el rendimiento del ánodo de silicio. (3) En la presente invención, la disolución de electrolito orgánico residual en el ánodo de silicio-carbono recuperado se usa como fuente de carbono y se reutiliza el material recuperado, mediante lo cual no sólo se reduce la contaminación de la disolución de electrolito al medioambiente, sino que también se reutilizan eficazmente los contaminantes para sintetizar carbono con tamaños de partícula más pequeños; además, en combinación con grafito con tamaños de partícula más grandes, llena completamente los huecos, inhibiendo eficazmente de ese modo la expansión de volumen del ánodo de silicio durante la carga y la descarga. (4) En la presente invención, al usar el compuesto de armazón metálico-orgánico como fuente de carbono en combinación con fuentes de carbono tales como grafito, disolución de electrolito orgánico y gas de acetileno reducido, se mejora la estabilidad estructural del material al llenarse con carbono de diversos tamaños y se resuelve el problema de la expansión del material. Adicionalmente se introducen iones metálicos (Zn, Co, etc.) para sinterizar carburos metálicos, que mejoran la conductividad del material y proporcionan más sitios activos para la intercalación de Li^+ , mejorando de ese modo el rendimiento electroquímico. (5)

En la presente invención, al controlar las condiciones del procedimiento, la incrustación de carbono se guía eficazmente de manera direccional, para reparar los defectos estructurales del material y, a su vez, conseguir el reciclaje del ánodo de silicio-carbono de desecho.

5 BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

La FIG. 1 es un diagrama esquemático de la morfología de un material de silicio-carbono preparado en la realización 1 de la presente invención;

la FIG. 2 es una imagen de microscopio electrónico de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) del material de silicio-carbono preparado en la realización 1 de la presente invención;

10 la FIG. 3 es un diagrama de isoterma de adsorción-desorción del material de silicio-carbono preparado en la realización 1 de la presente invención;

la FIG. 4 es un diagrama de rendimiento de ciclo de los materiales de silicio-carbono preparados en las realizaciones 1-6 de la presente invención; y

15 la FIG. 5 es un diagrama de rendimiento de ciclo de los materiales de silicio-carbono preparados en la realización 1 y los ejemplos comparativos 1-4.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

Con el fin de ilustrar mejor el objeto, la solución técnica y las ventajas de la presente invención, la presente invención se ilustrará adicionalmente a continuación junto con los dibujos adjuntos y
20 realizaciones específicas.

En las realizaciones, los métodos experimentales usados son todos ellos métodos convencionales a menos que se especifique lo contrario, y los materiales, reactivos, etc., empleados pueden obtenerse todos ellos de fuentes comerciales a menos que se especifique lo contrario; y

25 La disolución de ZIF-67 se preparó de manera casera durante el experimento. Se pesaron 8 mmol de nitrato de cobalto hexahidratado y 32 mmol de 2-metilimidazol y se agitaron y disolvieron por separado en 100 ml de disolución de metanol, y se mezclaron las dos disoluciones y se agitaron durante 30 min, y se dejaron reposar a temperatura ambiente durante 24 h para obtener la disolución de ZIF-67. La preparación de la disolución de ZIF-67 no se limitó al método de preparación anterior.

30 La disolución de ZIF-8 se preparó de manera casera durante el experimento. Se pesaron 1,5 g de nitrato de zinc hexahidratado y se disolvieron en 70 ml de disolución de metanol para preparar la disolución A, se pesaron 3,3 g de 2-metilimidazol y se disolvieron en 70 ml de disolución de metanol para preparar la disolución B, se añadió la disolución B a la disolución A, y se agitó la disolución mixta a temperatura ambiente durante 24 h para obtener la disolución de ZIF-8. La preparación de la disolución de ZIF-8 no se limitó al método de preparación anterior.

35 La disolución de MOF-5 se preparó de manera casera durante el experimento. Se pesaron

1,21 g de nitrato de zinc hexahidratado y se disolvieron en 40 ml de disolución de N,N-dimetilformamida (DMF), luego se añadieron 0,34 g de ácido tereftálico (H₂BDC) a temperatura ambiente, se añadieron adicionalmente 1,6 g de trietanolamina (TEA) con agitación, y se hizo reaccionar la mezcla a temperatura ambiente durante 4 h para obtener la disolución de MOF-5. La
 5 preparación de la disolución de MOF-5 no se limitó al método de preparación anterior.

Realizaciones 1-6 y ejemplos comparativos 1-4

Realización 1

Un método para reparar un material de silicio-carbono de desecho incluía las siguientes etapas:

(1) tratar previamente el material de silicio-carbono de desecho para obtener una mezcla
 10 pulverulenta, en el que la operación específica del tratamiento previo implicaba colocar el material de ánodo de silicio-carbono de desecho en un crisol de cerámica, añadir el mismo peso de perlas de cerámica y realizar molienda con bolas con un molino de bolas planetario, en el que se llevaron a cabo molienda con bolas, tamizado y eliminación de impurezas, la rotación era en las direcciones positiva y negativa, la velocidad de molienda con bolas era de 300 rpm y el tiempo de molienda con
 15 bolas era de 0,5 h;

(2) mezclar la mezcla pulverulenta obtenida en la etapa (1) con la disolución de ZIF-67, luego someter la mezcla a ultrasonificación durante 0,5 h, colocar el producto de ultrasonificación en un crisol de cerámica, añadir el mismo peso de perlas de cerámica, realizar molienda con bolas en las direcciones positiva y negativa (la velocidad de rotación era de 500 rpm en cualquier caso) por
 20 medio de un molino de bolas planetario durante 1 h, y someter el producto a centrifugación, filtración, lavado y secado para obtener un polvo negro, en el que la razón en peso de la mezcla pulverulenta con respecto a la disolución de ZIF-67 era mezcla pulverulenta : disolución de ZIF-67 = 1 : 3; el lavado incluía lavar con agua y disolución de etanol varias veces en secuencia, en el que la temperatura de secado era de 60 °C, el tiempo de secado era de 12 h y el método de secado era
 25 secado a vacío; y

(3) mezclar el polvo negro obtenido en la etapa (2) con grafito, calcinar la mezcla en una atmósfera de acetileno y someter el producto calcinado a deposición en fase de vapor, enfriamiento, lavado y secado para obtener un material de silicio-carbono, en el que la razón en masa del polvo negro con respecto al grafito era polvo negro : grafito = 1 : 1; la calcinación era calcinación por fases
 30 e implicaba específicamente: una primera fase, en la que la velocidad de rampa durante la calcinación era de 2 °C/min, la temperatura de calcinación era de 400 °C y el tiempo de calcinación era de 2 h; una segunda fase, en la que la velocidad de rampa durante la calcinación era de 2 °C/min, la temperatura de calcinación era de 600 °C y el tiempo de calcinación era de 2 h; y una tercera fase, en la que la velocidad de rampa durante la calcinación era de 2-7 °C/min, la
 35 temperatura de calcinación era de 800 °C y el tiempo de calcinación era de 4 h; y el lavado se llevó a cabo hasta que la disolución era neutra, seguido de filtración, la temperatura de secado era de

70 °C, el tiempo de secado era de 12 h y el método de secado era secado a vacío.

Realización 2

Un método para reparar un material de silicio-carbono de desecho incluía las siguientes etapas:

(1) tratar previamente el material de silicio-carbono de desecho para obtener una mezcla pulverulenta, en el que la operación específica del tratamiento previo implicaba colocar el material de ánodo de silicio-carbono de desecho en un crisol de cerámica, añadir el mismo peso de perlas de cerámica y realizar molienda con bolas con un molino de bolas planetario, en el que se llevaron a cabo molienda con bolas, tamizado y eliminación de impurezas, la rotación era en las direcciones positiva y negativa, la velocidad de molienda con bolas era de 300 rpm y el tiempo de molienda con bolas era de 2 h;

(2) mezclar la mezcla pulverulenta obtenida en la etapa (1) con la disolución de ZIF-67, luego someter la mezcla a ultrasonificación durante 1 h, colocar el producto de ultrasonificación en un crisol de cerámica, añadir el mismo peso de perlas de cerámica, realizar molienda con bolas en las direcciones positiva y negativa (la velocidad de rotación era de 300 rpm en cualquier caso) por medio de un molino de bolas planetario durante 1 h, y someter el producto a centrifugación, filtración, lavado y secado para obtener un polvo negro, en el que la razón en peso de la mezcla pulverulenta con respecto a la disolución de ZIF-67 era mezcla pulverulenta : disolución de ZIF-67 = 1 : 3; el lavado incluía lavar con agua y disolución de etanol en secuencia, en el que la temperatura de secado era de 50 °C, el tiempo de secado era de 18 h y el método de secado era secado a vacío; y

(3) mezclar el polvo negro obtenido en la etapa (2) con grafito, calcinar la mezcla en una atmósfera de acetileno y someter el producto calcinado a deposición en fase de vapor, enfriamiento, lavado y secado para obtener un material de silicio-carbono, en el que la razón en masa del polvo negro con respecto al grafito era polvo negro : grafito = 1 : 5; la calcinación era calcinación por fases e implicaba específicamente: una primera fase, en la que la velocidad de rampa durante la calcinación era de 7 °C/min, la temperatura de calcinación era de 300 °C y el tiempo de calcinación era de 2,5 h; una segunda fase, en la que la velocidad de rampa durante la calcinación era de 7 °C/min, la temperatura de calcinación era de 500 °C y el tiempo de calcinación era de 2,5 h; y una tercera fase, en la que la velocidad de rampa durante la calcinación era de 7 °C/min, la temperatura de calcinación era de 700 °C y el tiempo de calcinación era de 6 h; y el lavado se llevó a cabo hasta que la disolución era neutra, seguido de filtración, la temperatura de secado era de 50 °C, el tiempo de secado era de 18 h y el método de secado era secado a vacío.

Realización 3

Un método para reparar un material de silicio-carbono de desecho incluía las siguientes etapas:

(1) tratar previamente el material de silicio-carbono de desecho para obtener una mezcla pulverulenta, en el que la operación específica del tratamiento previo implicaba colocar el material de ánodo de silicio-carbono de desecho en un crisol de cerámica, añadir el mismo peso de perlas

de cerámica y realizar molienda con bolas con un molino de bolas planetario, en el que se llevaron a cabo molienda con bolas, tamizado y eliminación de impurezas, la rotación era en las direcciones positiva y negativa, la velocidad de molienda con bolas era de 300 rpm y el tiempo de molienda con bolas era de 0,5 h;

5 (2) mezclar la mezcla pulverulenta obtenida en la etapa (1) con la disolución de ZIF-67, luego someter la mezcla a ultrasonificación durante 0,5 h, colocar el producto de ultrasonificación en un crisol de cerámica, añadir el mismo peso de perlas de cerámica, realizar molienda con bolas en las direcciones positiva y negativa (la velocidad de rotación era de 500 rpm en cualquier caso) por medio de un molino de bolas planetario durante 1 h, y someter el producto a centrifugación, filtración,
10 lavado y secado para obtener un polvo negro, en el que la razón en peso de la mezcla pulverulenta con respecto a la disolución de ZIF-67 era mezcla pulverulenta : disolución de ZIF-67 = 1 : 3; el lavado incluía lavar con agua y disolución de etanol en secuencia, en el que la temperatura de secado era de 70 °C, el tiempo de secado era de 6 h y el método de secado era secado a vacío; y

(3) mezclar el polvo negro obtenido en la etapa (2) con grafito, calcinar la mezcla en una
15 atmósfera de acetileno y someter el producto calcinado a deposición en fase de vapor, enfriamiento, lavado y secado para obtener un material de silicio-carbono, en el que la razón en masa del polvo negro con respecto al grafito era polvo negro : grafito = 1 : 1; la calcinación era calcinación por fases e implicaba específicamente: una primera fase, en la que la velocidad de rampa durante la calcinación era de 4 °C/min, la temperatura de calcinación era de 300 °C y el tiempo de calcinación
20 era de 1,5 h; una segunda fase, en la que la velocidad de rampa durante la calcinación era de 4 °C/min, la temperatura de calcinación era de 500 °C y el tiempo de calcinación era de 1,5 h; y una tercera fase, en la que la velocidad de rampa durante la calcinación era de 4 °C/min, la temperatura de calcinación era de 700 °C y el tiempo de calcinación era de 10 h; y el lavado se llevó a cabo hasta que la disolución era neutra, seguido de filtración, la temperatura de secado era de 70 °C, el
25 tiempo de secado era de 6 h y el método de secado era secado a vacío.

Realización 4

Mediante una comparación simple entre la realización 4 y la realización 1, la única diferencia entre la realización 4 y la realización 1 se basa en que el método de calcinación en la etapa (3) era diferente (no se usó calcinación por fases).

30 Un método para reparar un material de silicio-carbono de desecho incluía las siguientes etapas:

(1) tratar previamente el material de silicio-carbono de desecho para obtener una mezcla pulverulenta, en el que la operación específica del tratamiento previo implicaba colocar el material de ánodo de silicio-carbono de desecho en un crisol de cerámica, añadir el mismo peso de perlas de cerámica y realizar molienda con bolas con un molino de bolas planetario, en el que se llevaron
35 a cabo molienda con bolas, tamizado y eliminación de impurezas, la rotación era en las direcciones positiva y negativa, la velocidad de molienda con bolas era de 300 rpm y el tiempo de molienda con

bolas era de 0,5 h;

(2) mezclar la mezcla pulverulenta obtenida en la etapa (1) con la disolución de ZIF-67, luego someter la mezcla a ultrasonificación durante 0,5 h, colocar el producto de ultrasonificación en un crisol de cerámica, añadir el mismo peso de perlas de cerámica, realizar molienda con bolas en las direcciones positiva y negativa (la velocidad de rotación era de 500 rpm en cualquier caso) por medio de un molino de bolas planetario durante 1 h, y someter el producto a centrifugación, filtración, lavado y secado para obtener un polvo negro, en el que la razón en peso de la mezcla pulverulenta con respecto a la disolución de ZIF-67 era mezcla pulverulenta : disolución de ZIF-67 = 1 : 3; el lavado incluía lavar con agua y disolución de etanol varias veces en secuencia, en el que la temperatura de secado era de 60 °C, el tiempo de secado era de 12 h y el método de secado era secado a vacío; y

(3) mezclar el polvo negro obtenido en la etapa (2) con grafito, calcinar la mezcla en una atmósfera de acetileno y someter el producto calcinado a deposición en fase de vapor, enfriamiento, lavado y secado para obtener un material de silicio-carbono, en el que la razón en masa del polvo negro con respecto al grafito era polvo negro : grafito = 1 : 1; la velocidad de rampa durante la calcinación era de 2 °C/min, la temperatura de calcinación era de 800 °C y el tiempo de calcinación es de 8 h; y el lavado se llevó a cabo hasta que la disolución era neutra, seguido de filtración, la temperatura de secado era de 70 °C, el tiempo de secado era de 12 h y el método de secado era secado a vacío.

Realización 5

Mediante una comparación simple entre la realización 5 y la realización 1, la única diferencia entre la realización 5 y la realización 1 se basa en que la selección del compuesto de armazón metálico-orgánico en la etapa (2) era diferente (se usó ZIF-8 en la realización 5).

Un método para reparar un material de silicio-carbono de desecho incluía las siguientes etapas:

(1) tratar previamente el material de silicio-carbono de desecho para obtener una mezcla pulverulenta, en el que la operación específica del tratamiento previo implicaba colocar el material de ánodo de silicio-carbono de desecho en un crisol de cerámica, añadir el mismo peso de perlas de cerámica y realizar molienda con bolas con un molino de bolas planetario, en el que se llevaron a cabo molienda con bolas, tamizado y eliminación de impurezas, la rotación era en las direcciones positiva y negativa, la velocidad de molienda con bolas era de 300 rpm y el tiempo de molienda con bolas era de 0,5 h;

(2) mezclar la mezcla pulverulenta obtenida en la etapa (1) con la disolución de ZIF-8, luego someter la mezcla a ultrasonificación durante 0,5 h, colocar el producto de ultrasonificación en un crisol de cerámica, añadir el mismo peso de perlas de cerámica, realizar molienda con bolas en las direcciones positiva y negativa (la velocidad de rotación era de 500 rpm en cualquier caso) por medio de un molino de bolas planetario durante 1 h, y someter el producto a centrifugación, filtración,

lavado y secado para obtener un polvo negro, en el que la razón en peso de la mezcla pulverulenta con respecto a la disolución de ZIF-8 era mezcla pulverulenta : ZIF-8 = 1 : 3; el lavado incluía lavar con agua y disolución de etanol varias veces en secuencia, en el que la temperatura de secado era de 60 °C, el tiempo de secado era de 12 h y el método de secado era secado a vacío; y

- 5 (3) mezclar el polvo negro obtenido en la etapa (2) con grafito, calcinar la mezcla en una atmósfera de acetileno y someter el producto calcinado a deposición en fase de vapor, enfriamiento, lavado y secado para obtener un material de silicio-carbono, en el que la razón en masa del polvo negro con respecto al grafito era polvo negro : grafito = 1 : 1; la calcinación era calcinación por fases e implicaba específicamente: una primera fase, en la que la velocidad de rampa durante la
10 calcinación era de 2 °C/min, la temperatura de calcinación era de 400 °C y el tiempo de calcinación era de 2 h; una segunda fase, en la que la velocidad de rampa durante la calcinación era de 2 °C/min, la temperatura de calcinación era de 600 °C y el tiempo de calcinación era de 2 h; y una tercera fase, en la que la velocidad de rampa durante la calcinación era de 2-7 °C/min, la temperatura de calcinación era de 800 °C y el tiempo de calcinación era de 4 h; y el lavado se llevó
15 a cabo hasta que la disolución era neutra, seguido de filtración, la temperatura de secado era de 70 °C, el tiempo de secado era de 12 h y el método de secado era secado a vacío.

Realización 6

Mediante una comparación simple entre la realización 6 y la realización 1, la única diferencia entre la realización 6 y la realización 1 se basa en que la selección del compuesto de armazón
20 metálico-orgánico en la etapa (2) era diferente (se usó MOF-5 en la realización 6).

Un método para reparar un material de silicio-carbono de desecho incluía las siguientes etapas:

- (1) tratar previamente el material de silicio-carbono de desecho para obtener una mezcla pulverulenta, en el que la operación específica del tratamiento previo implicaba colocar el material de ánodo de silicio-carbono de desecho en un crisol de cerámica, añadir el mismo peso de perlas
25 de cerámica y realizar molienda con bolas con un molino de bolas planetario, en el que se llevaron a cabo molienda con bolas, tamizado y eliminación de impurezas, la rotación era en las direcciones positiva y negativa, la velocidad de molienda con bolas era de 300 rpm y el tiempo de molienda con bolas era de 0,5 h;

- (2) mezclar la mezcla pulverulenta obtenida en la etapa (1) con la disolución de MOF-5, luego
30 someter la mezcla a ultrasonificación durante 0,5 h, colocar el producto de ultrasonificación en un crisol de cerámica, añadir el mismo peso de perlas de cerámica, realizar molienda con bolas en las direcciones positiva y negativa (la velocidad de rotación era de 500 rpm en cualquier caso) por medio de un molino de bolas planetario durante 1 h, y someter el producto a centrifugación, filtración, lavado y secado para obtener un polvo negro, en el que la razón en peso de la mezcla pulverulenta
35 con respecto a MOF-5 era mezcla pulverulenta : MOF-5 = 1 : 3; el lavado incluía lavar con agua y disolución de etanol varias veces en secuencia, en el que la temperatura de secado era de 60 °C,

el tiempo de secado era de 12 h y el método de secado era secado a vacío; y

(3) mezclar el polvo negro obtenido en la etapa (2) con grafito, calcinar la mezcla en una atmósfera de acetileno y someter el producto calcinado a deposición en fase de vapor, enfriamiento, lavado y secado para obtener un material de silicio-carbono, en el que la razón en masa del polvo negro con respecto al grafito era polvo negro : grafito = 1 : 1; la calcinación era calcinación por fases e implicaba específicamente: una primera fase, en la que la velocidad de rampa durante la calcinación era de 2 °C/min, la temperatura de calcinación era de 400 °C y el tiempo de calcinación era de 2 h; una segunda fase, en la que la velocidad de rampa durante la calcinación era de 2 °C/min, la temperatura de calcinación era de 600 °C y el tiempo de calcinación era de 2 h; y una tercera fase, en la que la velocidad de rampa durante la calcinación era de 2-7 °C/min, la temperatura de calcinación era de 800 °C y el tiempo de calcinación era de 4 h; y el lavado se llevó a cabo hasta que la disolución era neutra, seguido de filtración, la temperatura de secado era de 70 °C, el tiempo de secado era de 12 h y el método de secado era secado a vacío.

Ejemplo comparativo 1

Mediante una comparación simple entre el ejemplo comparativo 1 y la realización 1, la única diferencia entre el ejemplo comparativo 1 y la realización 1 se basa en que la etapa (2) era diferente, y en el ejemplo comparativo 1, la disolución de ZIF-67 se reemplazó por una disolución de metanol.

El ejemplo comparativo 1 era un método para reparar un material de silicio-carbono de desecho, que incluía las siguientes etapas:

(1) tratar previamente el material de silicio-carbono de desecho para obtener una mezcla pulverulenta, en el que la operación específica del tratamiento previo implicaba colocar el material de ánodo de silicio-carbono de desecho en un crisol de cerámica, añadir el mismo peso de perlas de cerámica y realizar molienda con bolas con un molino de bolas planetario, en el que se llevaron a cabo molienda con bolas, tamizado y eliminación de impurezas, la rotación era en las direcciones positiva y negativa, la velocidad de molienda con bolas era de 300 rpm y el tiempo de molienda con bolas era de 0,5 h;

(2) mezclar la mezcla pulverulenta obtenida en la etapa (1) con una disolución de metanol, luego someter la mezcla a ultrasonificación durante 0,5 h, colocar el producto de ultrasonificación en un crisol de cerámica, añadir el mismo peso de perlas de cerámica, realizar molienda con bolas en las direcciones positiva y negativa (la velocidad de rotación era de 500 rpm en cualquier caso) por medio de un molino de bolas planetario durante 1 h, y someter el producto a centrifugación, filtración, lavado y secado para obtener un polvo negro, en el que la razón en peso de la mezcla pulverulenta con respecto a la disolución de metanol era mezcla pulverulenta : disolución de metanol = 1 : 3; el lavado incluía lavar con agua y disolución de etanol varias veces en secuencia, en el que la temperatura de secado era de 60 °C, el tiempo de secado era de 12 h y el método de secado era secado a vacío; y

(3) mezclar el polvo negro obtenido en la etapa (2) con grafito, calcinar la mezcla en una atmósfera de acetileno y someter el producto calcinado a deposición en fase de vapor, enfriamiento, lavado y secado para obtener un material de silicio-carbono, en el que la razón en masa del polvo negro con respecto al grafito era polvo negro : grafito = 1 : 1; la calcinación era calcinación por fases e implicaba específicamente: una primera fase, en la que la velocidad de rampa durante la calcinación era de 2 °C/min, la temperatura de calcinación era de 400 °C y el tiempo de calcinación era de 2 h; una segunda fase, en la que la velocidad de rampa durante la calcinación era de 2 °C/min, la temperatura de calcinación era de 600 °C y el tiempo de calcinación era de 2 h; y una tercera fase, en la que la velocidad de rampa durante la calcinación era de 2-7 °C/min, la temperatura de calcinación era de 800 °C y el tiempo de calcinación era de 4 h; y el lavado se llevó a cabo hasta que la disolución era neutra, seguido de filtración, la temperatura de secado era de 70 °C, el tiempo de secado era de 12 h y el método de secado era secado a vacío.

Ejemplo comparativo 2

Mediante una comparación simple entre el ejemplo comparativo 2 y la realización 1, la única diferencia entre el ejemplo comparativo 2 y la realización 1 se basa en que la etapa (3) era diferente, y no hubo mezclado con grafito en el ejemplo comparativo 2.

El ejemplo comparativo 2 era un método para reparar un material de silicio-carbono de desecho, que incluía las siguientes etapas:

(1) tratar previamente el material de silicio-carbono de desecho para obtener una mezcla pulverulenta, en el que la operación específica del tratamiento previo implicaba colocar el material de ánodo de silicio-carbono de desecho en un crisol de cerámica, añadir el mismo peso de perlas de cerámica y realizar molienda con bolas con un molino de bolas planetario, en el que se llevaron a cabo molienda con bolas, tamizado y eliminación de impurezas, la rotación era en las direcciones positiva y negativa, la velocidad de molienda con bolas era de 300 rpm y el tiempo de molienda con bolas era de 0,5 h;

(2) mezclar la mezcla pulverulenta obtenida en la etapa (1) con la disolución de ZIF-67, luego someter la mezcla a ultrasonificación durante 0,5 h, colocar el producto de ultrasonificación en un crisol de cerámica, añadir el mismo peso de perlas de cerámica, realizar molienda con bolas en las direcciones positiva y negativa (la velocidad de rotación era de 500 rpm en cualquier caso) por medio de un molino de bolas planetario durante 1 h, y someter el producto a centrifugación, filtración, lavado y secado para obtener un polvo negro, en el que la razón en peso de la mezcla pulverulenta con respecto a la disolución de ZIF-67 era mezcla pulverulenta : disolución de ZIF-67 = 1 : 3; el lavado incluía lavar con agua y disolución de etanol varias veces en secuencia, en el que la temperatura de secado era de 60 °C, el tiempo de secado era de 12 h y el método de secado era secado a vacío; y

(3) calcinar el polvo negro obtenido en la etapa (2) en una atmósfera de acetileno, y someter el

producto calcinado a deposición en fase de vapor, enfriamiento, lavado y secado para obtener un material de silicio-carbono, en el que la calcinación era calcinación por fases e implicaba específicamente: una primera fase, en la que la velocidad de rampa durante la calcinación era de 2 °C/min, la temperatura de calcinación era de 400 °C y el tiempo de calcinación era de 2 h; una
 5 segunda fase, en la que la velocidad de rampa durante la calcinación era de 2 °C/min, la temperatura de calcinación era de 600 °C y el tiempo de calcinación era de 2 h; y una tercera fase, en la que la velocidad de rampa durante la calcinación era de 2-7 °C/min, la temperatura de calcinación era de 800 °C y el tiempo de calcinación era de 4 h; y el lavado se llevó a cabo hasta que la disolución era neutra, seguido de filtración, la temperatura de secado era de 70 °C, el tiempo de secado era de 12
 10 h y el método de secado era secado a vacío.

Ejemplo comparativo 3

Mediante una comparación simple entre el ejemplo comparativo 3 y la realización 1, la única diferencia entre el ejemplo comparativo 3 y la realización 1 se basa en que la etapa (3) era diferente, y en el ejemplo comparativo 3, la calcinación en la atmósfera de acetileno se reemplazó por
 15 calcinación en una atmósfera de nitrógeno.

El ejemplo comparativo 3 era un método para reparar un material de silicio-carbono de desecho, que incluía las siguientes etapas:

(1) tratar previamente el material de silicio-carbono de desecho para obtener una mezcla pulverulenta, en el que la operación específica del tratamiento previo implicaba colocar el material
 20 de ánodo de silicio-carbono de desecho en un crisol de cerámica, añadir el mismo peso de perlas de cerámica y realizar molienda con bolas con un molino de bolas planetario, en el que se llevaron a cabo molienda con bolas, tamizado y eliminación de impurezas, la rotación era en las direcciones positiva y negativa, la velocidad de molienda con bolas era de 300 rpm y el tiempo de molienda con bolas era de 0,5 h;

(2) mezclar la mezcla pulverulenta obtenida en la etapa (1) con la disolución de ZIF-67, luego someter la mezcla a ultrasonificación durante 0,5 h, colocar el producto de ultrasonificación en un crisol de cerámica, añadir el mismo peso de perlas de cerámica, realizar molienda con bolas en las
 30 direcciones positiva y negativa (la velocidad de rotación era de 500 rpm en cualquier caso) por medio de un molino de bolas planetario durante 1 h, y someter el producto a centrifugación, filtración, lavado y secado para obtener un polvo negro, en el que la razón en peso de la mezcla pulverulenta con respecto a la disolución de ZIF-67 era mezcla pulverulenta : disolución de ZIF-67 = 1 : 3; el lavado incluía lavar con agua y disolución de etanol varias veces en secuencia, en el que la temperatura de secado era de 60 °C, el tiempo de secado era de 12 h y el método de secado era secado a vacío; y

(3) mezclar el polvo negro obtenido en la etapa (2) con grafito, calcinar la mezcla en una atmósfera de nitrógeno, y someter el producto calcinado a deposición en fase de vapor,

enfriamiento, lavado y secado para obtener un material de silicio-carbono, en el que la razón en masa del polvo negro con respecto al grafito era polvo negro : grafito = 1 : 1; la calcinación era calcinación por fases e implicaba específicamente: una primera fase, en la que la velocidad de rampa durante la calcinación era de 2 °C/min, la temperatura de calcinación era de 400 °C y el tiempo de calcinación era de 2 h; una segunda fase, en la que la velocidad de rampa durante la calcinación era de 2 °C/min, la temperatura de calcinación era de 600 °C y el tiempo de calcinación era de 2 h; y una tercera fase, en la que la velocidad de rampa durante la calcinación era de 2-7 °C/min, la temperatura de calcinación era de 800 °C y el tiempo de calcinación era de 4 h; y el lavado se llevó a cabo hasta que la disolución era neutra, seguido de filtración, la temperatura de secado era de 70 °C, el tiempo de secado era de 12 h y el método de secado era secado a vacío.

Ejemplo comparativo 4

En el ejemplo comparativo 4, se usó un método de tratamiento convencional en la técnica, que incluía las siguientes etapas:

(1) tratar previamente el material de silicio-carbono de desecho para obtener una mezcla pulverulenta, en el que la operación específica del tratamiento previo implicaba colocar el material de ánodo de silicio-carbono de desecho en un crisol de cerámica, añadir el mismo peso de perlas de cerámica y realizar molienda con bolas con un molino de bolas planetario, en el que se llevaron a cabo molienda con bolas, tamizado y eliminación de impurezas, la rotación era en las direcciones positiva y negativa, la velocidad de molienda con bolas era de 300 rpm y el tiempo de molienda con bolas era de 0,5 h;

(2) someter la mezcla pulverulenta obtenida en la etapa (1) a calcinación en una atmósfera de nitrógeno, en el que la temperatura se aumentó hasta 800 °C a una velocidad de rampa de 2 °C/min y el tiempo de calcinación era de 2 h, y realizar enfriamiento, lavado hasta que la disolución era neutra, filtración y secado a una temperatura de 70 °C durante un tiempo de secado de 12 h, en el que el método de secado era secado a vacío.

Ejemplo de aplicación

Se prepararon materiales activos de ánodo a partir de los materiales de silicio-carbono preparados en las realizaciones 1-6 de la presente invención y los ejemplos comparativos 1-4. La preparación incluía las siguientes etapas:

(a) mezclar el agente conductor (negro de acetileno) con un material de silicio-carbono (los materiales de silicio-carbono preparados en las realizaciones 1-6 y los ejemplos comparativos 1-4), añadir un aglutinante (CMC al 5 % y SBR al 5 %) y continuar mezclando para obtener una mezcla, en el que la razón del agente conductor : el material de silicio-carbono : el aglutinante era 1 : 8 : 1;

(b) dispersar la mezcla obtenida en la etapa (a) en un disolvente para formar una suspensión, que era una suspensión que tenía un contenido de sólidos del 50 % en peso y una viscosidad de 4500-6000 cps; y

(c) aplicar la suspensión obtenida en la etapa (c) a un colector de corriente, y secar y laminar el colector de corriente para obtener un material activo de ánodo, en el que el grosor de recubrimiento era de 100-110 μm (el grosor podía variar en posiciones diferentes a lo largo de la misma extensión), y la densidad de compactación era de 1,75-1,85 g/cm^3 (el grosor podía variar en posiciones diferentes a lo largo de la misma extensión).

Ensayo de rendimiento

Método de ensayo de rendimiento de ciclo: se llevó a cabo un ensayo de carga y descarga a corriente constante mediante operaciones de carga y descarga en electrodos a una corriente constante, que era un método electroquímico para estudiar las características de capacitancia de los electrodos. La ventana de tensión de ensayo del material correspondiente era de 0,02-1,2 V y las densidades de corriente usadas eran de 0,05, 0,1, 0,25, 0,5, 1, 2 y 4 Ag^{-1} , respectivamente. Para el ensayo se usó un dispositivo de ensayo exhaustivo de baterías Xinwei CT-3008W.

Resultados del ensayo: tal como se muestran en las figuras a continuación.

La FIG. 1 era un diagrama esquemático de la morfología del material de silicio-carbono preparado en la realización 1 de la presente invención y la FIG. 2 era una imagen de microscopio electrónico de barrido (SEM) del material de silicio-carbono preparado en la realización 1 de la presente invención. Según las FIGs. 1 y 2, pudo observarse que el material reparado en la realización 1 se reparó mediante 4 tipos diferentes de llenado con carbono, lo que aumentó la estabilidad estructural del material; y los diagramas esquemáticos de las morfologías y las micrografías electrónicas de barrido de las otras realizaciones de la presente invención fueron similar a las de la realización 1, por lo que no se enumeraron en el presente documento.

La FIG. 3 era un diagrama de isoterma de adsorción-desorción del material de silicio-carbono preparado en la realización 1 de la presente invención. El método de ensayo implicó colocar una muestra de polvo que va a someterse a ensayo en un tubo para muestras con forma de U, permitir que un gas mixto que contenía una determinada proporción de adsorbato fluyera a través de la muestra y determinar la cantidad de adsorción (BET) de la muestra sometida a ensayo a las moléculas de adsorbato (N_2) según el cambio de la concentración de gas antes y después de la adsorción. Los resultados en la FIG. 3 mostraron que la muestra tenía un bucle de histéresis H3 típico, lo que indica que era un material mesoporoso pero tenía una alta capacidad de adsorción y desorción cuando $P/P_0 < 0,02$, lo que indica que tenía más estructuras microporosas, es decir, el material era un material poroso que estaba constituido principalmente por microporos y mesoporos; además, los defectos provocados por la expansión del silicio se llenaron con carbono con éxito.

La FIG. 4 era un diagrama de rendimiento de ciclo de los materiales de silicio-carbono preparados en las realizaciones 1-6. El método de ensayo implicó someter a ensayo un batería de botón formada por el ánodo obtenido en el ejemplo de aplicación y una lámina de litio, y la tensión de ensayo era de 0,02-1,2 V. Los resultados en la FIG. 4 mostraron que el material de silicio-carbono

reparado en la realización 1 mostraba un excelente rendimiento de ciclo (seguía habiendo una capacidad de 965 mAh g⁻¹ después de 1500 ciclos). Las realizaciones 1-3 tenían rendimientos de ciclo similares (seguía habiendo una mayor capacidad eléctrica después de 1500 ciclos de carga y descarga); en la realización 4, no se usó calcinación por fases, el rendimiento de ciclo era ligeramente deficiente y los huecos no pudieron llenarse completamente con carbono, pero la estabilidad estructural permaneció en cierta medida, lo que cumplía con los requisitos de materiales reparados. Las realizaciones 5 y 6 mostraron que los materiales de silicio-carbono preparados usando el compuesto de armazón metálico-orgánico ZIF-67 mostraban un mejor rendimiento electroquímico, mientras que la selección del compuesto de armazón metálico-orgánico era diferente, dando como resultado un rendimiento electroquímico ligeramente peor.

La FIG. 5 era un diagrama de rendimiento de ciclo de los materiales de silicio-carbono preparados en la realización 1 y los ejemplos comparativos 1-4. El método de ensayo implicó someter a ensayo una batería de botón formada por el ánodo obtenido en el ejemplo de aplicación y una lámina de litio, y la tensión de ensayo era de 0,02-1,2 V. Los resultados en la FIG. 5 mostraron que la ausencia de cualquier clase de carbono podía conducir a la incapacidad de llenar completamente los defectos de expansión, lo que condujo al colapso de la estructura de la batería durante la carga y la descarga a largo plazo, provocando que el rendimiento de ciclo disminuyera considerablemente.

Finalmente, cabe destacar que las realizaciones anteriores se usan únicamente para ilustrar la solución técnica de la presente invención, en lugar de limitar el alcance de protección de la presente invención. Aunque la presente invención se ha descrito en detalle con referencia a las realizaciones preferidas, los expertos habituales en la técnica deben entender que la solución técnica de la presente invención puede modificarse o sustituirse de manera equivalente sin alejarse de la esencia y el alcance de la solución técnica de la presente invención.

REIVINDICACIONES

1. Método para reparar un material de silicio-carbono de desecho, que comprende las siguientes etapas:

(1) tratar previamente el material de silicio-carbono de desecho para obtener una mezcla pulverulenta;

(2) someter la mezcla pulverulenta obtenida en la etapa (1) y un compuesto de armazón metálico-orgánico a ultrasonificación y molienda con bolas, y luego lavar y secar el producto para obtener un polvo negro; y

(3) mezclar el polvo negro obtenido en la etapa (2) con grafito, calcinar la mezcla en una atmósfera de acetileno y someter el producto calcinado a deposición en fase de vapor, enfriamiento, lavado y secado para obtener un material de silicio-carbono.

2. Método para reparar un material de silicio-carbono de desecho según la reivindicación 1, en el que, en la etapa (1), la operación específica del tratamiento previo implica someter el material de silicio-carbono de desecho a molienda con bolas, tamizado y eliminación de impurezas, en el que la velocidad de molienda con bolas es de 300-500 rpm y el tiempo de molienda con bolas es de 0,5-2 h.

3. Método para reparar un material de silicio-carbono de desecho según la reivindicación 1, en el que, en la etapa (2), el compuesto de armazón metálico-orgánico es al menos uno de ZIF-67, ZIF-8 o MOF-5.

4. Método para reparar un material de silicio-carbono de desecho según la reivindicación 1, en el que, en la etapa (2), la ultrasonificación es de 0,5-1 h, la velocidad de molienda con bolas es de 300-500 rpm y el tiempo de molienda con bolas es de 0,5-2 h.

5. Método para reparar un material de silicio-carbono de desecho según la reivindicación 1, en el que, en la etapa (3), la razón en masa del polvo negro con respecto al grafito es polvo negro : grafito = 1 : (1-5).

6. Método para reparar un material de silicio-carbono de desecho según la reivindicación 1, en el que, en la etapa (3), la calcinación es calcinación por fases e implica específicamente: una primera fase, en la que la velocidad de rampa durante la calcinación es de 2-7 °C/min, la temperatura de calcinación es de 300-400 °C y el tiempo de calcinación es de 1,5-2,5 h; una segunda fase, en la que la velocidad de rampa durante la calcinación es de 2-7 °C/min, la temperatura de calcinación es de 500-600 °C y el tiempo de calcinación es de 1,5-2,5 h; y una tercera fase, en la que la velocidad de rampa durante la calcinación es de 2-7 °C/min, la temperatura de calcinación es de 700-800 °C y el tiempo de calcinación es de 4-6 h.

7. Material de silicio-carbono preparado mediante el método para reparar un material de silicio-carbono de desecho según una cualquiera de las reivindicaciones 1-6.

8. Aplicación del material de silicio-carbono según la reivindicación 7 en un material activo de ánodo.

9. Material activo de ánodo, que comprende el material de silicio-carbono según la reivindicación 7.

5 10. Método de preparación para el material activo de ánodo según la reivindicación 9, que comprende las siguientes etapas:

(a) mezclar un agente conductor con el material de silicio-carbono según la reivindicación 7, luego añadir un aglutinante y continuar mezclando para obtener una mezcla;

10 (b) dispersar la mezcla obtenida en la etapa (a) en un disolvente para formar una suspensión; y

(c) aplicar la suspensión obtenida en la etapa (c) sobre un colector de corriente, y secar y luego laminar el colector de corriente para obtener el material activo de ánodo.

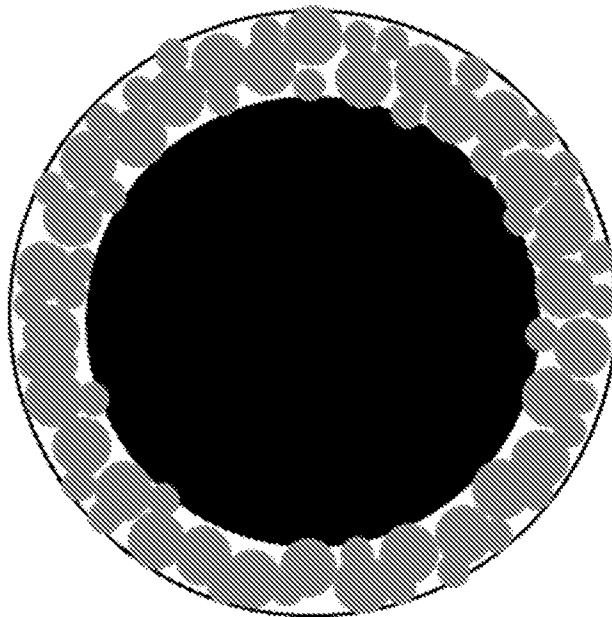


FIG. 1

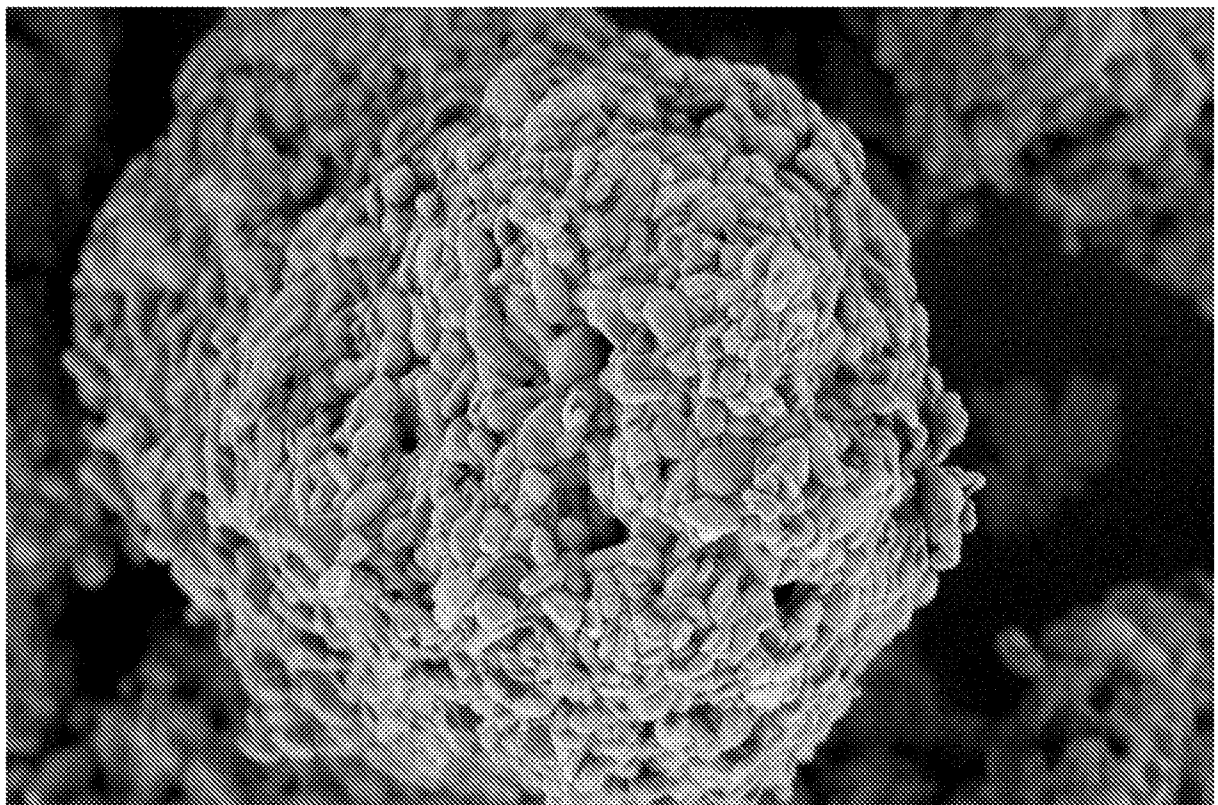


FIG. 2

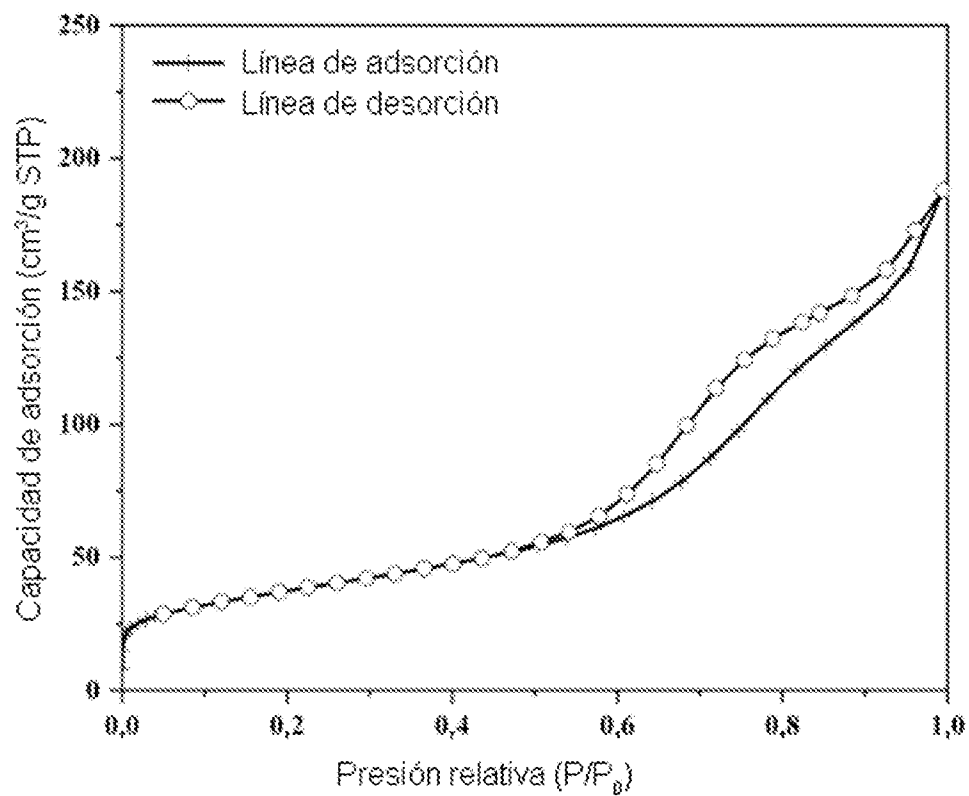


FIG. 3

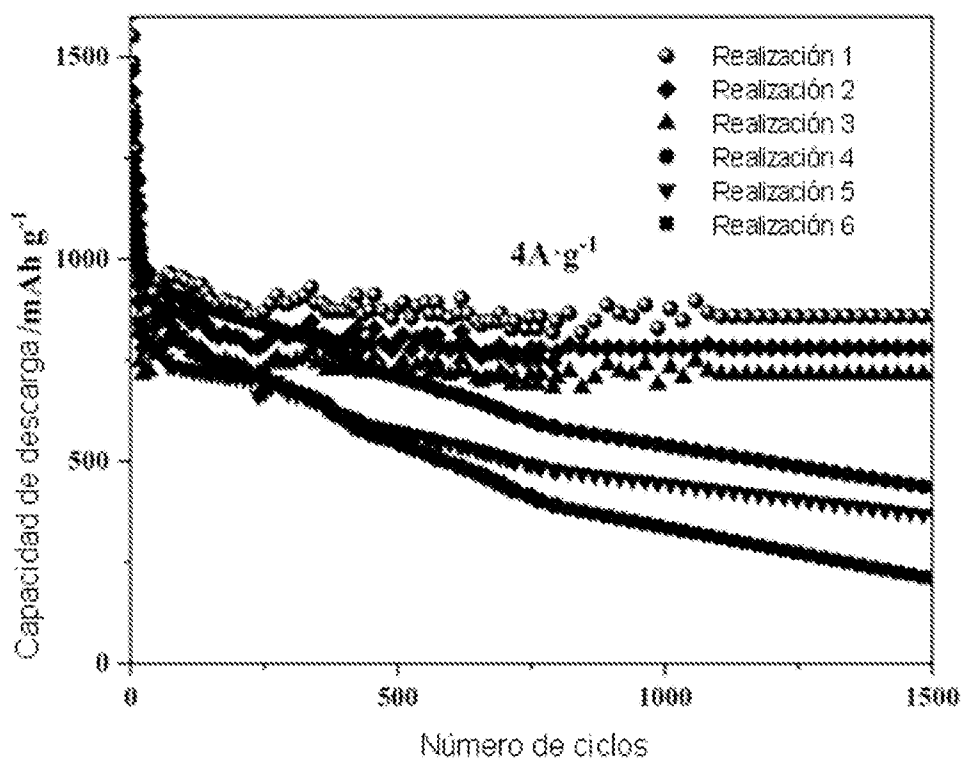


FIG. 4

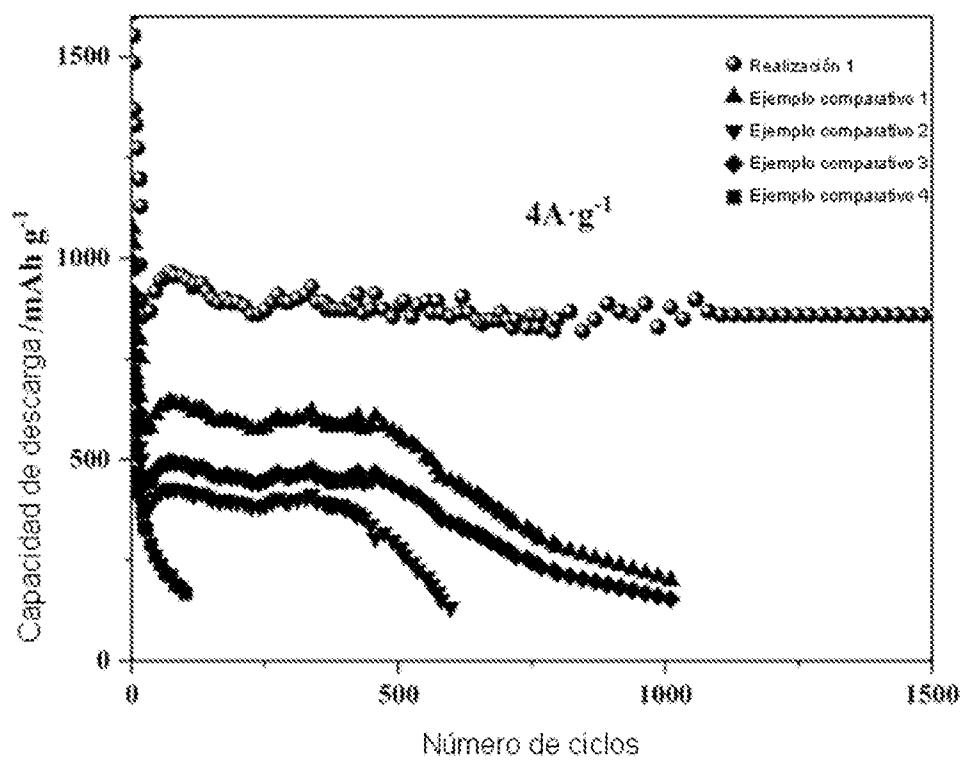


FIG. 5