

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 997 184**

21 Número de solicitud: 202390193

51 Int. Cl.:

C01B 32/05 (2007.01)

H01M 4/133 (2010.01)

H01M 4/587 (2010.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A2

22 Fecha de presentación:

15.11.2022

30 Prioridad:

30.03.2022 CN 202210326495

43 Fecha de publicación de la solicitud:

14.02.2025

71 Solicitantes:

**GUANGDONG BRUNP RECYCLING
TECHNOLOGY CO., LTD. (33.33%)
Block 2, 7 And 9, No.6, Zhixin Avenue, Leping
Town, Sanshui District
528137 Foshan, Guangdong CN;
HUNAN BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY CO.,
LTD. (33.33%) y
HUNAN BRUNP EV RECYCLING CO., LTD.
(33.33%)**

72 Inventor/es:

**FENG, Maohua;
LI, Changdong;
WU, Xingyu;
RUAN, Dingshan y
LIU, Baoye**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

54 Título: **Método de preparación y uso de material de electrodo negativo de carbono de microesfera porosa**

57 Resumen:

Un método de preparación para un material de electrodo negativo de carbono de microesfera porosa, cuyo método comprende: mezclar fibras vegetales con una sal de litio halogenada para obtener un sólido mezclado; calentar el sólido mezclado e introducir un gas oxidante para obtener una sustancia predisociada; mezclar la sustancia predisociada con una solución de disociación y calentarla para una reacción para obtener una solución de disociación de celulosa; añadir un híbrido a la solución de disociación de celulosa y someter la solución híbrida a secado por pulverización para obtener un precursor de microesfera; y calentar el precursor de microesfera en una atmósfera inerte para obtener el material de electrodo negativo de carbono de microesfera porosa. En el material preparado del electrodo negativo de carbón duro de microesfera porosa, las microesferas porosas tienen poros ricos en defectos, tal que el área de superficie específica puede ser aumentada, los sitios activos pueden ser aumentados, y el contacto entre un electrodo y un electrolito puede ser promovido; por lo tanto, se mejora la capacidad de almacenamiento de litio reversible del carbono duro.

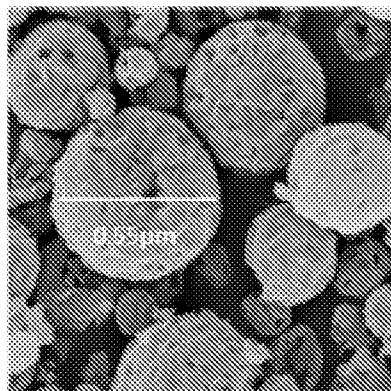


FIGURA 1

ES 2 997 184 A2

DESCRIPCIÓN

Método de preparación y uso de material de electrodo negativo de carbono de microesfera porosa

5

Campo de la invención

La presente divulgación pertenece al campo técnico de las baterías secundarias, y se refiere específicamente a un método para preparar un material de electrodo negativo de carbono de microesfera porosa y una aplicación del mismo.

10

Antecedentes de la invención

Con el agotamiento gradual de los combustibles fósiles, el almacenamiento de energía se ha convertido en una de las áreas de investigación más importantes del siglo XXI. Por esta razón, las baterías de iones de litio (LIB) han atraído una gran atención debido a sus ventajas de alta densidad de energía, larga vida útil y buena compatibilidad ambiental. Sin embargo, una variedad de aplicaciones emergentes de baterías, por ejemplo, en electrónica portátil, vehículos eléctricos y centrales de energía renovable, requieren un voltaje más alto, una densidad de energía más alta y un rendimiento de tasa superior, al tiempo que aumentan los costos, la vida útil del ciclo y la seguridad. Con el fin de aliviar la presión de la exploración de recursos minerales, los materiales de electrodos de carbono que pueden almacenar litio como el grafito han atraído la atención.

15

20

25

30

35

La celulosa es una de las principales fuentes de materiales de electrodos de carbono. Los materiales de electrodos de carbono convertidos a partir de la celulosa derivada de la biomasa han atraído la atención como precursores de los materiales de electrodos. Tienen ventajas significativas que incluyen una amplia gama de fuentes, gran producción, preparación respetuosa con el medio ambiente, siendo renovables, excelentes propiedades mecánicas, múltiples lugares de modificación, reducción de las emisiones de contaminantes en el proceso de producción de electrodos de grafito convencionales, reducción de los costos de producción y aprovechamiento pleno de los recursos de residuos de biomasa, lo que ayuda a promover una producción a gran escala de los materiales de electrodo negativo respetuosos con el medio ambiente y de bajo costo para la batería de iones de litio, con significación social y valor económico significativos. Los materiales de electrodos de carbono tienen una amplia gama de aplicaciones en campos como el almacenamiento y conversión de energía. Sin embargo,

la baja capacidad teórica, la baja densidad de energía y la mala estabilidad del ciclo de los materiales convencionales del electrodo de carbono limitan su aplicación en las baterías de litio.

5 Breve descripción de la invención

La presente divulgación tiene como objetivo resolver al menos uno de los problemas técnicos antes mencionados existentes en la técnica anterior. Con este fin, la presente divulgación proporciona un método para preparar un material de electrodo negativo de carbono de microesfera porosa y una aplicación del mismo.

De acuerdo con un primer aspecto de la presente divulgación, se proporciona un método para preparar un material de electrodo negativo de carbono de microesfera porosa, que comprende los pasos de:

15 S1: mezclar fibra vegetal con una sal de litio halogenada para obtener un sólido mezclado, calentar el sólido mezclado e introducir un gas oxidante para obtener un producto predisociado;

20 S2: mezclar el producto predisociado con una solución de disociación, calentar para reacción en un ambiente cerrado, y realizar una separación de sólido-líquido después de la reacción para obtener una solución de celulosa disociada, en donde la solución de disociación es una solución mezclada de una colina halogenada e hipoclorito de litio; y

25 S3: añadir un híbrido a la solución de celulosa disociada para obtener una solución híbrida, secar por pulverización la solución híbrida para obtener un precursor de microesfera, y calentar el precursor de la microesfera en una atmósfera inerte para obtener el material de electrodo negativo de carbono de microesfera porosa, en donde el híbrido se selecciona del grupo que consiste en ácido silícico, silicato de litio y una mezcla de los mismos.

30 En algunas realizaciones de la presente divulgación, en el paso S1, la fibra vegetal tiene una distribución de tamaño de partícula de $D_{50} \leq 0,5$ mm. Opcionalmente, la fibra vegetal se prepara secando y triturando una planta pompón. El pompón vegetal se tritura en polvo para aumentar el área expuesta de la celulosa de la planta pompón.

35 En algunas realizaciones preferidas de la presente divulgación, la planta pompón se

selecciona del grupo que consiste en *Conyza*, *Taraxacum*, *Calliandra*, *Ageratum* y una mezcla de los mismos.

5 En algunas realizaciones preferidas de la presente divulgación, en el paso S1, el calentamiento se lleva a cabo a una temperatura de 75-120 °C a un peso constante.

En algunas realizaciones de la presente divulgación, en el paso S1, una relación de masa de la fibra vegetal a la sal de litio halogenada es de 100: (1-10).

10 En algunas realizaciones de la presente divulgación, en el paso S1, la sal de litio halogenada se selecciona del grupo que consiste en cloruro de litio, bromuro de litio y una mezcla de los mismos.

15 En algunas realizaciones de la presente divulgación, en el paso S1, el calentamiento se lleva a cabo a una temperatura de 75-120 °C. La interacción de Li^+ y Cl^- con los grupos hidroxilo de celulosa romperá inicialmente los enlaces de hidrógeno entre algunas cadenas de celulosa a alta temperatura, lo que tiene el efecto de predisociación.

20 En algunas realizaciones de la presente divulgación, en el paso S1, el gas oxidante es el gas de cloro o gas de bromo, y una relación gas-sólido del gas oxidante al sólido mezclado es 100: (1-30) mL/g. Además, el gas oxidante es el gas de cloro. El restregado con un gas oxidante tiene los efectos de preoxidación y predisociación, facilitando la siguiente oxidación y disociación de la fibra vegetal mediante una solución de disociación.

25 En algunas realizaciones de la presente divulgación, en el paso S2, la solución mezclada tiene una concentración de colina halogenada de 0,1-1 g/L y una concentración de hipoclorito de litio de 0,5-5 g/L. La colina halogenada sirve para promover el efecto de la solución de disociación. La colina halogenada promueve la hinchazón de la celulosa para formar una mezcla homogénea, y se utiliza para acelerar la oxidación y disociación de la celulosa.

30 En algunas realizaciones de la presente divulgación, en el paso S2, el calentamiento se lleva a cabo a una temperatura de 75-120 °C. El calentamiento en un ambiente cerrado evita que el gas se escape y, por lo tanto, facilita la oxidación de la celulosa. Además, el calentamiento se lleva a cabo durante 5-30 min.

35 En algunas realizaciones de la presente divulgación, en el paso S2, un residuo sólido y un

gas desbordante también se obtienen mediante la separación de sólido-líquido. El residuo sólido se devuelve al paso S1 para ser mezclado con la sal de litio halogenada para la re-disociación, y el gas desbordante se puede devolver al proceso de calentamiento en el paso S1 para ser utilizado como un gas oxidante.

5

En algunas realizaciones de la presente divulgación, en el paso S2, la colina halogenada se selecciona del grupo que consiste en cloruro de colina o su derivado, bromuro de colina o su derivado, yoduro de colina o su derivado, y una mezcla de los mismos.

- 10 En algunas realizaciones de la presente divulgación, en el paso S3, la solución de celulosa disociada tiene una concentración de carbono de 0,5-3 % en peso, y una relación de sólido-líquido del híbrido a la solución de celulosa disociada es (0,01-1): 100 g/mL. Preferiblemente, la concentración de carbono de la solución de celulosa disociada se ajusta al 0,8-2 % en peso. La concentración de carbono de la solución de celulosa disociada se ajusta diluyendo con
- 15 agua o concentrando. La concentración de carbono se ajusta para facilitar el siguiente tratamiento de hibridación de la adición de un híbrido. Controlar la relación de silicio-carbono en un cierto rango es beneficioso para mejorar el rendimiento electroquímico del material del electrodo negativo.

- 20 En algunas realizaciones de la presente divulgación, en el paso S3, la atmósfera inerte se selecciona del grupo que consiste en argón, nitrógeno, neón y una mezcla de los mismos. Una corriente de una atmósfera inerte puede eliminar el exceso de grupos funcionales (hidroxilo, aldehído, etc.) y especies de carbono.

- 25 En algunas realizaciones de la presente divulgación, en el paso S3, el calentamiento se lleva a cabo a una temperatura de 400-850 °C durante 0,5-6 h.

- El segundo aspecto de la presente divulgación también proporciona el uso del material de electrodo negativo de carbono de microesfera porosa preparado por el método en la
- 30 fabricación de un electrodo negativo de la batería de litio.

- El tercer aspecto de la presente divulgación también proporciona el uso del material de electrodo negativo de carbono de microesfera porosa preparado por el método en una batería de iones de litio.

35

Según una realización preferida de la presente divulgación, existen al menos los siguientes

efectos beneficiosos:

1. En la presente divulgación, la fibra vegetal se somete a un tratamiento de baño de sal con una sal de litio halogenada y a un restregado con un gas oxidante. Un ambiente de fase sólida a alta temperatura facilita que los iones de litio y los iones halógenos de la sal de litio halogenada reaccionen respectivamente con el oxígeno y el hidrógeno en los grupos hidroxilo de la celulosa para generar radicales peroxi. La introducción de un gas oxidante para una mayor reacción de oxidación promueve la ruptura adicional de los enlaces de hidrógeno y destruye parte de la estructura rígida de la celulosa. El uso de una sal de litio halogenada no introducirá otras impurezas, y también puede lograr la pre-litiación del material del electrodo negativo. Además, la sal de litio y la celulosa entrarán en la solución de disociación de la fase líquida. Sin la adición subsiguiente de sal, los iones de litio de la sal de litio no reaccionada restante y los iones halógenos en el ambiente de fase líquida reaccionarán de nuevo con el oxígeno y el hidrógeno en los grupos hidroxilo de la celulosa para facilitar la disociación por la solución de disociación, de este modo aumentando significativamente la tasa de hidrólisis de la celulosa.

2. El tratamiento de predisociación basado en el calentamiento del baño de sal y el restregado de gas promueve la formación de defectos en los grupos hidroxilo de la celulosa. Luego, el disolvente eutéctico profundo de colina halogenada y la oxidación suave del hipoclorito de litio en la solución de disociación permiten que los aniones proporcionados por la solución de disociación tengan interacción inducida por electrones con los átomos de hidrógeno en los grupos hidroxilo de celulosa y hemicelulosa deficientes en electrones, que puede destruir eficazmente los enlaces intermoleculares de hidrógeno en la celulosa y hemicelulosa y promover más disociación y mayor tasa de disociación.

3. A la solución de celulosa disociada, se añade ácido silícico/silicato de litio para el tratamiento de hibridación. La capacidad de almacenamiento de litio del silicio es más alta que la del carbono, y la adición de litio puede lograr la pre-litiación. Mediante el secado por pulverización a presión, se preparó un precursor de la microesfera, que luego se calentó e introdujo con gas para obtener un material de electrodo negativo de carbono duro de microesfera porosa. Las microesferas porosas tienen bastantes defectos y poros, que pueden aumentar el área superficial específica, aumentar los sitios activos, promover el contacto entre el electrodo y el electrolito, y así mejorar la capacidad de almacenamiento de litio reversible del carbono duro.

Breve descripción de los dibujos

La presente divulgación se describe más adelante junto con los dibujos y las realizaciones,
5 en los que:

La FIGURA 1 muestra una imagen SEM del material de electrodo negativo de carbono de la microesfera porosa preparado en el Ejemplo 3 de la presente divulgación.

10 Descripción detallada de la invención

En adelante, el concepto de la presente divulgación y los efectos técnicos producidos por la presente divulgación se describirán clara y completamente junto con las realizaciones, a fin de comprender plenamente el propósito, las características y los efectos de la presente
15 divulgación. Es evidente que las realizaciones descritas son solo una parte de las realizaciones de la presente divulgación, en lugar de todas ellas. Todas las demás realizaciones obtenidas por aquellos expertos en la técnica basadas en las realizaciones de la presente divulgación sin ningún trabajo creativo caen en el alcance de la presente divulgación.

20 **Ejemplo 1**

En este ejemplo, un material de electrodo negativo de carbono de microesfera porosa fue preparado por los siguientes procesos específicos:

25 (1) Una planta pompón limpia (*Taraxacum*) se secó a 85 °C, y luego el pompón seco se envió a una trituradora para tritarlo para obtener un polvo de pompón ($D_{50} \leq 0,5$ mm). El polvo de pompón y el cloruro de litio se mezclaron bien en una relación de masa de 100:2,5 para obtener un sólido mezclado. El sólido mezclado fue enviado a un recipiente de calentamiento para el tratamiento de calentamiento en baño de sal (117 °C, durante 8 min) y restregado con
30 gas de cloro (en una relación de gas-sólido de 100:2,5 mL/g) para obtener un primer sólido (un producto predisociado), y el gas de cloro fue recuperado.

35 (2) El primer sólido y una solución de disociación (0,15 g/L de cloruro de colina + 0,87 g/L de hipoclorito de litio) se añadieron en un recipiente resistente al ácido y al calor, se agitaron bien, se calentaron a 75 °C durante 27 minutos bajo agitación continua, y se oxidaron en un

ambiente cerrado para obtener una primera solución oxidada que contiene un sólido, que luego se separó para obtener un segundo sólido y una segunda solución (una solución de celulosa disociada).

- 5 (3) La segunda solución se midió para la concentración de carbono con un analizador de azufre de carbono, se diluyó a una concentración de carbono de 0,53 % en peso, se agregó con ácido silícico (en una relación de sólido-líquido de 0,12:100 g/mL), y mezcló bien para el tratamiento de hibridación para obtener una solución híbrida. La solución híbrida se introdujo entonces en un secador por pulverización a presión para secado por pulverización a 150 °C
10 para obtener un precursor de microesfera. El precursor de la microesfera fue enviado a un horno tubular, al cual se introdujo un flujo de gas nitrógeno, sinterizado a 850 °C durante 1,25 h, enfriado y lavado durante 3 veces para eliminar los iones de Si o Li restantes en la superficie, secado y deshidratado para obtener un material de electrodo negativo de carbono de microesfera porosa.

15

Ejemplo 2

En este ejemplo, un material de electrodo negativo de carbono de microesfera porosa fue preparado por los siguientes procesos específicos:

20

- (1) Una planta pompón limpia (*Taraxacum*) se secó a 85 °C, y luego el pompón seco se envió a una trituradora para tritarlo para obtener un polvo de pompón ($D_{50} \leq 0,5$ mm). El polvo de pompón y el cloruro de litio se mezclaron bien en una relación de masa de 100:3,5 para obtener un sólido mezclado. El sólido mezclado fue enviado a un recipiente de calentamiento para el tratamiento de calentamiento en baño de sal (110 °C, durante 12 min) y restregado con gas de cloro (en una relación de gas-sólido de 100:8,5 mL/g) para obtener un primer sólido (un producto predisociado), y el gas de cloro fue recuperado.

25

- (2) El primer sólido y una solución de disociación (0,2 g/L de cloruro de colina + 2 g/L de hipoclorito de litio) se añadieron en un recipiente resistente al ácido y al calor, se agitaron bien, se calentaron a 85 °C durante 18 minutos bajo agitación continua, y se oxidaron en un ambiente cerrado para obtener una primera solución oxidada que contiene un sólido, que luego se separó para obtener un segundo sólido y una segunda solución (una solución de celulosa disociada).

35

- (3) La segunda solución se midió para la concentración de carbono con un analizador de

azufre de carbono, se concentró a una concentración de carbono de 1,2 % en peso, se agregó con ácido silícico (en una relación de sólido-líquido de 0,35:100 g/mL), y se mezcló bien para el tratamiento de hibridación para obtener una solución híbrida. La solución híbrida se introdujo entonces en un secador por pulverización a presión para secado por pulverización a 150 °C para obtener un precursor de microesfera. El precursor de microesfera fue enviado a un horno tubular, al cual se introdujo un flujo de gas nitrógeno, se sinterizó a 750 °C durante 2,5 h, se enfrió y lavó varias veces, se secó y deshidrató para obtener un material de electrodo negativo de carbono de microesfera porosa.

10 Ejemplo 3

En este ejemplo, un material de electrodo negativo de carbono de microesfera porosa fue preparado por los siguientes procesos específicos:

15 (1) Una planta pompón limpia (*Taraxacum*) se secó a 95 °C, y luego el pompón seco se envió a una trituradora para triturarlo para obtener un polvo de pompón ($D_{50} \leq 0,5$ mm). El polvo de pompón y el cloruro de litio se mezclaron bien en una relación de masa de 100:5 para obtener un sólido mezclado. El sólido mezclado fue enviado a un recipiente de calentamiento para el tratamiento de calentamiento en baño de sal (100 °C, durante 32 min) y se restregó con gas de cloro (en una relación de gas-sólido de 100:15 mL/g) para obtener un primer sólido (un producto predisociado), y el gas de cloro fue recuperado.

25 (2) El primer sólido y una solución de disociación (0,6 g/L de cloruro de colina + 3,5 g/L de hipoclorito de litio) se añadieron en un recipiente resistente al ácido y al calor, se agitaron bien, se calentaron a 95 °C durante 10 minutos bajo agitación continua, y se oxidaron en un ambiente cerrado para obtener una primera solución oxidada que contiene un sólido, que luego se separó para obtener un segundo sólido y una segunda solución (una solución de celulosa disociada).

30 (3) La segunda solución se midió para la concentración de carbono con un analizador de azufre de carbono, se concentró a una concentración de carbono de 1,5 % en peso, se agregó con silicato de litio (en una relación de sólido-líquido de 0,65:100 g/mL), y se mezcló bien para el tratamiento de hibridación para obtener una solución híbrida. La solución híbrida se introdujo entonces en un secador por pulverización a presión para secado por pulverización a 150 °C para obtener un precursor de microesfera. El precursor de microesfera fue enviado a un horno tubular, al cual se introdujo un flujo de gas nitrógeno, se sinterizó a 650 °C durante

4,5 h, se enfrió y lavó durante 3 veces para eliminar los iones de Si o Li restantes en la superficie, se secó y deshidrató para obtener un material de electrodo negativo de carbono de microesfera porosa.

5 Ejemplo 4

En este ejemplo, un material de electrodo negativo de carbono de microesfera porosa fue preparado por los siguientes procesos específicos:

10 (1) Una planta pompón limpia (*Calliandra*) se secó a 100 °C, y luego el pompón seco se envió a una trituradora para trituración para obtener un polvo de pompón ($D_{50} \leq 0,5$ mm). El polvo de pompón y el cloruro de litio se mezclaron bien en una relación de masa de 100:10 para obtener un sólido mezclado. El sólido mezclado fue enviado a un recipiente de calentamiento para el tratamiento de calentamiento en baño de sal (80 °C, durante 45 min) y se restregó con
15 gas de cloro (en una relación de gas-sólido de 100:30 mL/g) para obtener un primer sólido (un producto predisociado), y el gas de cloro fue recuperado.

(2) El primer sólido y una solución de disociación (0,8 g/L de cloruro de colina + 5 g/L de hipoclorito de litio) se añadieron en un recipiente resistente al ácido y al calor, se agitaron bien,
20 se calentaron a 120 °C durante 2 minutos bajo agitación continua, y se oxidaron en un ambiente cerrado para obtener una primera solución oxidada que contiene un sólido, que luego se separó para obtener un segundo sólido y una segunda solución (una solución de celulosa disociada).

25 (3) La segunda solución se midió para la concentración de carbono con un analizador de azufre de carbono, se concentró a una concentración de carbono del 2% en peso, se agregó con silicato de litio (en una relación de sólido-líquido de 0,65:100 g/mL), y se mezcló bien para el tratamiento de hibridación para obtener una solución híbrida. La solución híbrida se introdujo entonces en un secador por pulverización a presión para secado por pulverización a
30 150 °C para obtener un precursor de microesfera. El precursor de microesfera fue enviado a un horno tubular, al cual se introdujo un flujo de gas nitrógeno, se sinterizó a 550 °C durante 6 h, se enfrió y lavó durante 3 veces para eliminar los iones de Si o Li restantes en la superficie, se secó y deshidrató para obtener un material de electrodo negativo de carbono de microesfera porosa.

35

Ejemplo comparativo 1

En este ejemplo comparativo, se preparó un material de electrodo negativo de carbono de microesfera porosa mediante los siguientes procesos específicos, que difirieron del ejemplo 4 en que no hubo adición de cloruro de litio, calentamiento de baño de sal y restregado con gas de cloro en el paso (1):

(1) Una planta de pompón limpia (*Calliandra*) se secó a 100 °C, y luego el pompón seco se envió a una trituradora para trituración para obtener un polvo de pompón ($D_{50} \leq 0,5$ mm, un primer sólido).

(2) El polvo de pompón triturado y una solución de disociación (0,8 g/L de cloruro de colina + 5 g/L de hipoclorito de litio) se añadieron en un recipiente resistente al ácido y al calor, se agitaron bien, se calentaron a 120 °C durante 2 minutos bajo agitación continua, y se oxidaron en un ambiente cerrado para obtener una primera solución oxidada que contiene un sólido, que luego se separó para obtener un segundo sólido y una segunda solución.

(3) La segunda solución se midió para la concentración de carbono con un analizador de azufre de carbono, se concentró a una concentración de carbono del 2 % en peso, se agregó con silicato de litio (en una relación de sólido-líquido de 0,65:100 g/mL), y se mezcló bien para el tratamiento de hibridación para obtener una solución híbrida. La solución híbrida se introdujo entonces en un secador por pulverización a presión para secado por pulverización a 150 °C para obtener un precursor de microesfera. El precursor de microesfera fue enviado a un horno tubular, al cual se introdujo un flujo de gas nitrógeno, se sinterizó a 550°C durante 6 h, se enfrió y lavó durante 3 veces, se secó y deshidrató para obtener un material de electrodo negativo de carbono de microesfera porosa.

Ejemplo comparativo 2

30

En este ejemplo comparativo, se preparó un material de electrodo negativo de carbono de microesfera porosa mediante los siguientes procesos específicos, que difirieron del ejemplo 3 en que no se realizó el paso (2):

(1) Una planta pompón limpia (*Taraxacum*) se secó a 95 °C, y luego el pompón seco se envió a una trituradora para triturarlo para obtener un polvo de pompón ($D_{50} \leq 0,5$ mm). El polvo de

pompón y el cloruro de litio se mezclaron bien en una relación de masa de 100:5 para obtener un sólido mezclado. El sólido mezclado fue enviado a un recipiente de calentamiento para el tratamiento de calentamiento en baño de sal (100 °C, durante 32 min) y se restregó con gas cloro (en una relación de gas-sólido de 100:15 mL/g) para obtener un primer sólido, y el gas cloro fue recuperado.

(2) El primer sólido se dispersó en agua a una concentración de carbono de 1,5 % en peso, se añadió con silicato de litio (en una relación de sólido-líquido de 0,65:100 g/mL), y se mezcló bien para el tratamiento de hibridación para obtener una solución híbrida. La solución híbrida se introdujo entonces en un secador por pulverización a presión para secado por pulverización a 150 °C para obtener un precursor de microesfera. El precursor de microesfera fue enviado a un horno tubular, al cual se introdujo un flujo de gas nitrógeno, se sinterizó a 650 °C durante 4,5 h, se enfrió y lavó durante 3 veces, se secó y deshidrató para obtener un material de electrodo negativo de carbono de microesfera porosa.

Ejemplo comparativo 3

En este ejemplo comparativo, se preparó un material de electrodo negativo de carbono de microesfera porosa mediante los siguientes procesos específicos, que difirieron del ejemplo 2 en que el ácido silícico no fue añadido en el paso (3):

(1) Una planta pompón limpia (*Taraxacum*) se secó a 85 °C, y luego el pompón seco se envió a una trituradora para triturarlo para obtener un polvo de pompón ($D_{50} \leq 0,5$ mm). El polvo de pompón y el cloruro de litio se mezclaron bien en una relación de masa de 100:3,5 para obtener un sólido mezclado. El sólido mezclado fue enviado a un recipiente de calentamiento para el tratamiento de calentamiento en baño de sal (110 °C, durante 12 min) y se restregó con gas cloro (en una relación de gas-sólido de 100:8,5 mL/g) para obtener un primer sólido, y el gas cloro fue recuperado.

(2) El primer sólido y una solución de disociación (0,2 g/L de cloruro de colina + 2 g/L de hipoclorito de litio) se añadieron en un recipiente resistente al ácido y al calor, se agitaron bien, se calentaron a 85 °C durante 18 minutos bajo agitación continua, y se oxidaron en un ambiente cerrado para obtener una primera solución oxidada que contiene un sólido, que luego se separó para obtener un segundo sólido y una segunda solución.

(3) La segunda solución se midió para la concentración de carbono con un analizador de

azufre de carbono, se concentró a una concentración de carbono de 1,2 % en peso, y luego se introdujo en un secador de pulverización a presión para secado por pulverización a 150 °C para obtener un precursor de microesfera. El precursor de microesfera fue enviado a un horno tubular, al cual se introdujo un flujo de gas nitrógeno, se sinterizó a 750 °C durante 2,5 h, se enfrió y lavó durante 3 veces, se secó y deshidrató para obtener un material de electrodo negativo de carbono de microesfera porosa.

Tabla 1. Área de superficie específica y datos D50 de materiales en los Ejemplos 1-4 y Ejemplos comparativos 1-3

Muestra	Área de superficie específica (m ² /g)	D50 (μm)
Ejemplo 1	0,83	0,43
Ejemplo 2	0,82	0,51
Ejemplo 3	0,87	0,48
Ejemplo 4	0,89	0,49
Ejemplo comparativo 1	0,73	0,43
Ejemplo comparativo 2	0,75	0,45
Ejemplo comparativo 3	0,86	0,45

Como se puede ver en la Tabla 1, los Ejemplos comparativos 1 y 2 tenían un área de superficie específica que era significativamente menor que los ejemplos. Esto se debe a que la disociación insuficiente en los ejemplos comparativos conduce a la ruptura incompleta de los enlaces de hidrógeno en la celulosa, lo que afectó aún más la eficiencia de la elaboración de poros por el flujo de aire, lo que resultó en una APUESTA más baja.

Tabla 2. Tasa de disociación del primer sólido en los Ejemplos 1-4 y Ejemplos comparativos 1 y 3

Muestra	Tasa de disociación del primer sólido (%)
Ejemplo 1	65,7
Ejemplo 2	66,3
Ejemplo 3	71,2
Ejemplo 4	68,4
Ejemplo comparativo 1	54,7
Ejemplo comparativo 3	67,3

Nota: Tasa de disociación del primer sólido (%) = (masa del primer sólido-masa del segundo sólido)/ masa del primer sólido * 100 %.

- 5 Como se puede ver en la Tabla 2, dado que el Ejemplo Comparativo 1 no fue sometido al tratamiento previo a la disociación, tuvo una tasa de disociación significativamente menor que los Ejemplos y el Ejemplo Comparativo 3.

Ejemplo de prueba

10

Los materiales del electrodo negativo preparados en los Ejemplos 1-4 y los Ejemplos comparativos 1-3, el acetileno negro y el fluoruro de polivinilideno se disolvieron en N-metilpirrolidona en una relación de masa de 8:1:1 y se molieron para formar un material activo similar a la pasta. Un sustrato de lámina de Cu fue recubierto uniformemente con el material activo tipo pasta, colocado en un horno al vacío y secado a 85 °C durante 8 h para preparar una lámina de electrodo. La lámina de litio se utilizó como contra electrodo y una solución de hexafluorofosfato de litio de 1 mol/L (LiPF₆) en EC/DMC/DEC (una solución mezclada con una relación de masa de 1:1:1) como el electrolito para ensamblar la celda de botón tipo CR2025 en una guantera, que fue probado para el rendimiento electroquímico a una densidad de corriente de 0,1 A/g y 0,01-3 V en un sistema de prueba de la batería tipo TIERRA. Los resultados se muestran en la Tabla 3.

20

Tabla 3. Datos de prueba de rendimiento electroquímico de los Ejemplos 1-4 y Ejemplos comparativos 1-3

25

Muestra	Capacidad específica de descarga inicial (mAh/g)	30 ^{ta} capacidad específica de descarga (mAh/g)	100 ^{ta} capacidad específica de descarga (mAh/g)	Eficiencia coulombica inicial (%)	30 ^o Eficiencia coulombica (%)	100 ^{ma} Eficiencia coulombica (%)
Ejemplo 1	381,2	362,3	353,5	80,75	90,51	94,63
Ejemplo 2	386,7	361,4	352,6	81,19	89,07	93,92
Ejemplo 3	391,1	369,8	360,8	82,29	90,11	94,22

Ejemplo 4	396,4	387,1	377,7	81,89	92,84	98,17
Ejemplo comparativo 1	379,2	340,7	323,8	72,12	84,83	88,70
Ejemplo comparativo 2	345,3	322,7	310,1	71,89	83,60	91,10
Ejemplo comparativo 3	368,4	302,0	294,7	75,36	78,64	82,77

En la Tabla 3 se puede observar que el rendimiento de la muestra en los ejemplos fue en todos más alto que el de los ejemplos comparativos con respecto a la capacidad específica de descarga inicial, 30 y 100, y las muestras en los ejemplos también tenían una cierta ventaja con respecto a la eficiencia coulombica. Esto se debe a que el Ejemplo Comparativo 1 y el Ejemplo Comparativo 2 no sufrieron una disociación suficiente, resultando en una porosidad menor que los ejemplos. Por lo tanto, el área de superficie específica fue relativamente baja, lo que afectó la capacidad de almacenamiento de litio reversible del carbono duro. El ejemplo comparativo 3 no se sometió a un tratamiento de hibridación, lo que resultó en un contenido de silicio más bajo que los ejemplos. Por lo tanto, la capacidad de almacenamiento de litio se redujo, lo que llevó a una menor capacidad específica.

Las realizaciones de la presente divulgación se han descrito en detalle anteriormente junto con los dibujos. Sin embargo, la presente divulgación no se limita a las realizaciones antes mencionadas, y se pueden hacer varias modificaciones sin apartarse del propósito de la presente divulgación dentro del alcance del conocimiento poseído por aquellos expertos en la técnica. Además, en el caso de ningún conflicto, las realizaciones de la presente divulgación y las características en las realizaciones pueden combinarse entre sí.

REIVINDICACIONES

1. Un método para preparar un material de electrodo negativo de carbono de microesfera porosa, que comprende los pasos de:

5

S1: mezclar fibra vegetal con una sal de litio halogenada para obtener un sólido mezclado, calentar el sólido mezclado e introducir un gas oxidante para obtener un producto predisociado;

10 S2: mezclar el producto predisociado con una solución de disociación, calentar para reacción en un ambiente cerrado, y realizar una separación de sólido-líquido después de la reacción para obtener una solución de celulosa disociada, en donde la solución de disociación es una solución mezclada de una colina halogenada e hipoclorito de litio; y

15 S3: añadir un híbrido a la solución de celulosa disociada para obtener una solución híbrida, secar por pulverización la solución híbrida para obtener un precursor de microesfera, y calentar el precursor de la microesfera en una atmósfera inerte para obtener el material de electrodo negativo de carbono de microesfera porosa, en donde el híbrido se selecciona del grupo que consiste en ácido silícico, silicato de litio y una mezcla de los mismos.

20

2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, donde en el paso S1, la fibra vegetal tiene una distribución del tamaño de partícula de $D_{50} \leq 0,5$ mm.

25 3. El método de acuerdo con la reivindicación 1, donde en el paso S1, una relación de masa de la fibra vegetal a la sal de litio halogenada es de 100: (1-10).

4. El método de acuerdo con la reivindicación 1, donde en el paso S1, la sal de litio halogenada se selecciona del grupo que consiste en cloruro de litio, bromuro de litio y una mezcla de los mismos.

30

5. El método de acuerdo con la reivindicación 1, donde en el paso S1, el calentamiento se lleva a cabo a una temperatura de 75-120 °C.

35 6. El método de acuerdo con la reivindicación 1, donde en el paso S1, el gas oxidante es gas cloro, y una relación de gas-sólido del gas oxidante al sólido mezclado es 100: (1-30) mL/g.

7. El método de acuerdo con la reivindicación 1, donde en el paso S2, la solución mezclada tiene una concentración de colina halogenada de 0,1-1 g/L y una concentración de hipoclorito de litio de 0,5-5 g/L.

5 8. El método de acuerdo con la reivindicación 1, donde en el paso S2, el calentamiento se lleva a cabo a una temperatura de 75-120 °C.

9. El método de acuerdo con la reivindicación 1, donde en el paso S3, la solución de celulosa disociada tiene una concentración de carbono de 0,5-3 % en peso, y una relación de sólido-

10 líquido del híbrido a la solución de celulosa disociada es (0,01-1): 100 g/mL.

10. Uso del material de electrodo negativo de carbono de microesfera porosa preparado por el método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 en la fabricación de un electrodo negativo de la batería de litio o de una batería de iones de litio.

15

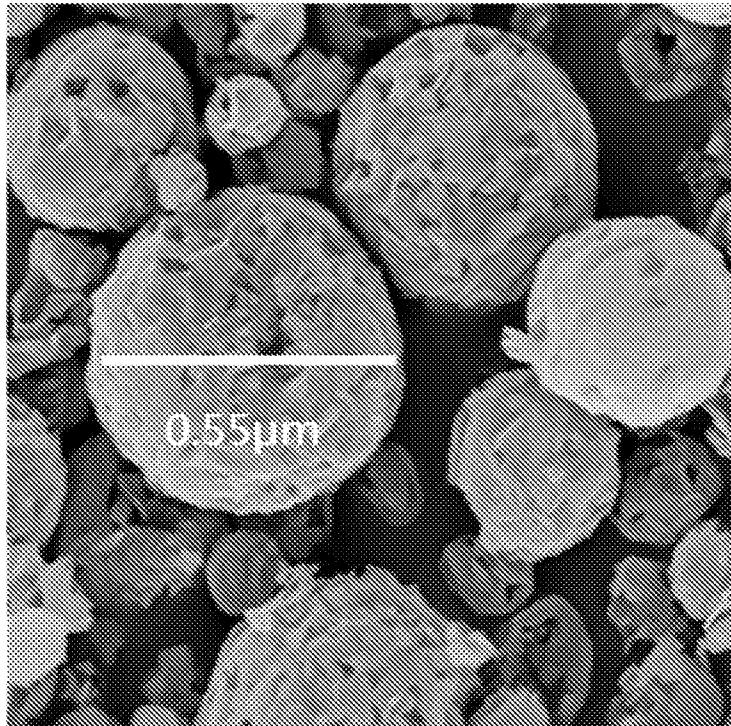


FIGURA 1