

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 984 346**

51 Int. Cl.:

B02C 17/20	(2006.01)	H01G 11/46	(2013.01)
B82Y 30/00	(2011.01)		
C04B 35/626	(2006.01)		
C09D 1/00	(2006.01)		
B82Y 40/00	(2011.01)		
H01G 11/36	(2013.01)		
H01G 11/86	(2013.01)		
H01B 1/04	(2006.01)		
H01M 4/13	(2010.01)		
H01M 4/36	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.05.2013 PCT/US2013/038967**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **21.11.2013 WO13173053**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.05.2013 E 13790097 (3)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.03.2024 EP 2849887**

54 Título: **Proceso de molienda en seco de materiales en partículas**

30 Prioridad:

18.05.2012 US 201213474860

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
29.10.2024

73 Titular/es:

DO, INHWAN (25.0%)
5876 Westminster
East Lansing, MI 48823, US;
KNOX, MICHAEL, R. (25.0%);
MURRAY, SCOTT, L. (25.0%) y
PRIVETTE, ROBERT, M. (25.0%)

72 Inventor/es:

DO, INHWAN;
KNOX, MICHAEL, R.;
MURRAY, SCOTT, L. y
PRIVETTE, ROBERT, M.

74 Agente/Representante:

SÁEZ MAESO, Ana

ES 2 984 346 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Proceso de molienda en seco de materiales en partículas

La siguiente es una especificación para ello.

Antecedentes de la invención

- 5 La presente invención trata de nanocompuestos de plaquetas de grafeno con silicio. Las partículas compuestas son útiles como electrodos y para aplicaciones eléctricas.

10 El grafito está formado por muchas capas de carbono en plaquetas altamente estructuradas. Estas plaquetas, cuando se separan de la superestructura del grafito, se denominan colectivamente grafeno. El grafeno tiene interesantes propiedades químicas, físicas y eléctricas. Estas propiedades hacen del grafeno un producto muy apreciado. La calidad del grafeno, definida por el diámetro de las partículas, el ancho de las partículas y el área de superficie determina su utilidad industrial. Es ventajoso cubrir o componer grafeno con partículas metálicas para aplicaciones eléctricas.

15 Xg Sciences, Inc. con sede en Lansing, Michigan, produce grafeno de grado "C" mediante un proceso de molienda mecánica en seco con medios plásticos y alta energía. Las características de tamaño de grado lo hacen especialmente adecuado para recubrirlo o mezclarlo con nanopartículas para formar materiales útiles para electrodos.

El solicitante tiene conocimiento de la publicación de la patente U.S. 2011/0111303 A1 que se publicó el 12 de mayo de 2011 como muestra de un proceso húmedo para tratar el grafeno con silicio.

20 Asimismo, los titulares de la patente tienen conocimiento del documento EP2275385 a nombre de Peukert, et al en el que se establece un proceso húmedo para triturar materiales en partículas, en donde el medio de trituración es zirconia estabilizada con itrio.

25 El documento WO 2009/127901 describe un nanocompuesto de fosfato metálico de litio/carbono como material catódico para celdas electroquímicas recargables con la fórmula general $LixMyM21_yPO4/C$ donde MI es Fe, Mn, Co, Ni, VF y M2 es Fe, Mn, Co, Ni, VF, Mg, Ca, Al, B, Cr, Zn, Cu, Nb, Zr, V, Ti y $x = 0.8-1.0$ y $y = 0.5-1.0$, con un contenido de carbono del 0.5 al 20% en peso.

30 El documento US 2009/0117467 describe una composición de material compuesto a base de plaquetas de grafeno a escala nanométrica para su uso como electrodo, en particular como ánodo de una batería de iones de litio. La composición comprende: (a) partículas o revestimiento a escala micrométrica o nanométrica que son capaces de absorber y desorber iones de litio; y (b) una pluralidad de plaquetas de grafeno a escala nanométrica (NGPs), en donde una plaqueta comprende una lámina de grafeno o una pila de láminas de grafeno que tienen un espesor de plaqueta inferior a 100 nm; en donde al menos una de las partículas o el recubrimiento está unido físicamente o químicamente a al menos una de las plaquetas de grafeno y la cantidad de plaquetas está en el intervalo de 2% a 90% en peso y la cantidad de partículas o recubrimiento en el intervalo de 98% a 10% en peso. También se describe una batería secundaria de litio que comprende dicho electrodo negativo (ánodo).

40 Zhongxue Chen et al. "In Situ Generation of Few-Layer Graphene Coatings on SnO₂-SiC Core-Shell Nanoparticles for High-Performance Lithium-Ion Storage"; Advanced Energy Materials; Vol.2, no.1, 2001-11-16, págs. 95-102 divulga un método de molienda con bolas simple para sintetizar una estructura de núcleo-cubierta de óxido de estaño-carburo de silicio/grafeno de pocas capas en la que partículas de SnO₂ de tamaño nanométricas se dispersan uniformemente en un núcleo de SiC de soporte y se encapsulan con recubrimientos de grafeno de pocas capas mediante pelado mecánico in situ.

Weifeng Zhao et al. "Preparation of graphene by exfoliation of graphite using wet ball milling"; J. Mater.Chem. 2010, 20, 5817-5819, divulga la molienda con bolas en húmedo para exfoliar plaquetas de grafito y convertirlas en grafeno en un medio líquido.

45 El documento CN 102 214 817 describe un material catódico de estructura nanocompuesta de carbono/silicio/carbono y un método de preparación del mismo, perteneciente al campo técnico de las tecnologías de suministro de energía electroquímica.

50 El documento EP 2 275 385 describe un método para producir a partir de partículas de un material estratificado plaquetas que comprenden el material estratificado, en donde las partículas se exponen a un tratamiento mecánico de trituración utilizando medios de trituración, siendo la energía de tensión de los medios de trituración SF GM inferior a 10 μ Nm. También describe un método de producción, a partir de partículas de un material estratificado, plaquetas que comprenden el material estratificado, en donde las partículas están expuestas a un tratamiento mecánico de trituración, exfoliando así al menos algunas de las partículas del

material estratificado para producir plaquetas del material estratificado, siendo al menos algunas de las plaquetas así generadas de menos de 4 nm de espesor.

Resumen de la invención

- 5 El grafeno producido por molienda en un medio con bolas tiene un tamaño de partícula muy pequeño con un área de superficie relativamente alta. Es especialmente adecuado para fabricar nanocompuestos o recubrimientos mediante el recubrimiento o mezclando otras partículas. Los metales u óxidos metálicos pueden ser recubiertos o formados en compuestos con grafeno de alta superficie y relación de aspecto relativamente baja. Los inventores creen que los materiales de esta invención tienen relaciones de aspecto únicas. El grafito molido mezclado con silicio tiene una relación de aspecto bastante cercana a 1, el grafeno procedente de un proceso GO, el grafeno cultivado epitaxialmente o el grafeno de un proceso de calentamiento intercalado tiene una relación de aspecto muy alta. El grafeno de relación de aspecto moderado de esta invención recubre mejor las partículas de 1 a 4 micrones y se mezcla mejor incluso con pequeñas nanopartículas.

Basándose en la espectroscopia Raman con la relación de aspecto, tamaño de partícula, y/o área de superficie, proporciona grafeno en esta invención que es único.

- 15 Basándose en la siguiente tabla calculada a partir de la Espectroscopía Raman y midiendo la altura del pico, se generó la siguiente tabla.

m ² /g	G	D	G/D	Pico G
250	50	5	10	1580
400	19	6	3.2	
500	21	7	3	
600	16	6	2.7	1585

- 20 El grafito nativo tiene una relación G/D muy alta. El grafito molido a polvo amorfo tiene la relación G/D. El material de la invención instantánea comienza alto y tiende hacia 2 cuanto más se procesa el material. El grafito amorfo también tiene un desplazamiento al rojo pico G a 2000 cm⁻¹. El material de la presente invención puede tener un pequeño desplazamiento al rojo, pero a partir de la calidad de los datos es difícil de determinar. La muy alta área de superficie y relación de aspecto confirman que se trata en gran medida de nanoplaquetas de grafeno.

- 25 El grafeno exfoliado mecánicamente es distinto del grafito molido porque mantiene la fuerte estructura cristalina sp². A medida que el grafito se muele hasta volverlo amorfo, la relación entre las líneas Raman G y D tiende a 2 y la línea G roja se desplaza de 1560 cm⁻¹ a 2000 cm⁻¹. El pico G se refiere como pico de grafeno. El pico D se refiere como pico de Desorden. Cuanto más se muele el grafito, más se reduce el pico G y aumenta el pico D.

- 30 Si las partículas añadidas son más grandes que el grafeno, se recubren con grafeno, y si tienen aproximadamente el mismo tamaño aproximado se forma un nanocompuesto. Los nanocompuestos son útiles para producir electrodos, especialmente para aplicaciones de baterías y condensadores.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es un gráfico del rendimiento de la batería de un Si/grafeno (200-250 m²/g, 100 minutos de tiempo de procesamiento).

- 35 La invención

- 40 Así, en la presente invención, hay un proceso de molienda en seco de materiales en partículas, el proceso comprende: moler en seco los materiales en partículas con un medio de molienda de plástico que tiene una dureza en la escala de Brinell en el intervalo de 3 a 100; en donde al menos uno de los materiales en partículas es un material estratificado de grafito, en presencia de un material no estratificado de silicio; en donde el medio de molienda tiene una energía superficial equivalente a la energía superficial del material estratificado; en donde la molienda en seco exfolia el material estratificado para obtener un material exfoliado de grafeno que tiene un tamaño de partícula de 10 micrones a 5 nm de espesor, o menos, y una relación de aspecto de 5 a 200; y en donde la molienda en seco compone el material no estratificado con el material exfoliado.

- 45 El material exfoliado tiene un tamaño de partícula de 10 micrones por 5 nm de grosor, o menos. Además, la molienda en seco se controla controlando la energía superficial de los medios de molienda, además de controlar la dureza de los medios de molienda.

Descripción detallada de la invención

El grafeno producido por los métodos de esta invención tiene una relación de aspecto relativamente estrecha, mayor que el grafito. Para esta invención, las relaciones de aspecto superiores a 5 e inferiores a 200 son parte de la invención y se prefieren las relaciones de aspecto superiores a 10 e inferiores a 25.

- 5 El grafeno pequeño, es decir, de 1 a 5 nanómetros de espesor y de 50 a 100 nanómetros de diámetro, área de superficie alta (por encima de 500 BET) relación de aspecto media, es un tamaño único para el recubrimiento con pequeñas partículas de metal o de óxido de metal.

- 10 El metal utilizado en esta invención es el silicio metaloide. Otros metales útiles son los metales estaño, hierro, magnesio, manganeso, aluminio, plomo, oro, plata, titanio, platino, paladio, rutenio, cobre, níquel, rodio y aleaciones de cualquiera de los anteriores.

- 15 El medio de molienda de plástico utilizado en la presente invención tiene una dureza en la escala de Brinell en el intervalo de 3 a 100. El medio de molienda de plástico se selecciona del grupo que consiste esencialmente en poliacetales, poliacrilatos, tales como, por ejemplo, metacrilato de metilo, policarbonato, poliestireno, polipropileno, polietileno, politetrafluoroetileno, polietilen-imida, cloruro de polivinilo, poliamin-imida, fenólicos y resinas termoendurecibles a base de formaldehído, y aleaciones de cualquiera de los plásticos mencionados.

- 20 Los óxidos metálicos en partículas útiles son óxidos metálicos seleccionados de silicio, estaño, hierro, magnesio, manganeso, aluminio, plomo, oro, plata, titanio, platino, paladio, rutenio, cobre, níquel, rodio, tungsteno, cobalto, molibdeno y aleaciones de cualquiera de los óxidos metálicos mencionados anteriormente, en donde el metal y las partículas de metal y de óxido metálico tienen un tamaño de 100 micrones o menos. Se prefieren los tamaños de partícula de 10 micrones o menos, y los más preferidos son los tamaños de partícula de 5 micrones o menos.

Los carburos metálicos, los nitruros metálicos son útiles en esta invención, así como los materiales no estratificados.

El grafeno útil en esta invención tiene un espesor de 5 nm o menos.

25 Ejemplos

Ejemplo 1

- 30 Se cargaron dos gramos de grafito natural y 1 g de Si tamaño micrométrico (1 a 4 μm) en un contenedor de trituración de acero inoxidable de 65 ml y se molieron en presencia de 24 g de bolas de polimetilmetacrilato. Las bolas de polimetilmetacrilato consistían en dos tamaños diferentes, a saber, 1/4 pulgadas y 3/8 pulgadas de diámetro. La molienda de alta energía fue operada a < 1500 rpm y su velocidad de sujeción fue de 1060 ciclos/min. Las bolas de polimetilmetacrilato se pueden sustituir por policarbonato, poliestireno, polipropileno, polietileno, politetrafluoroetileno, polietilenimida, cloruro de polivinilo y poliamida-imida para controlar la eficiencia de la molienda, el tamaño del grafeno, la distribución de porosidad y el área de superficie a un tiempo de molienda fijo, la calidad del contacto entre el Si y la superficie del grafeno. El área de superficie del compuesto Si/grafeno producido puede variar de $100\text{m}^2/\text{g}$ a $700\text{m}^2/\text{g}$ en función del tiempo de molienda (60 a 500 min.) y de la composición Si/grafeno y el tipo de materiales de las bolas.

- 40 El resultado del rendimiento de la batería de una muestra de Si/grafeno (200 a $250\text{m}^2/\text{g}$, 100 min. de procesamiento) como ánodo para una batería de iones de litio se representa *infra*. El Si/grafeno muestra una alta capacidad ($>800\text{mAh/g}$, carga del electrodo) a lo largo de 35 ciclos a 100mA/g , lo que respalda la forma flexible y de bajo coste, simple, que ahorra tiempo, ambientalmente benigna y flexible de producir materiales compuestos basados en grafeno de alto rendimiento para aplicaciones de energía. Cierta fluctuación de la capacidad se debe a la variación de la temperatura.

Ejemplo de referencia 2

- 45 Dos gramos de grafito natural y 1 g de óxidos metálicos de tamaño nanométrico (Fe_2O_3 , NiO , CoO s, MnO_3) fueron cargados en un contenedor de trituración de acero inoxidable de 65 ml y molidos en presencia de 24 g de bolas de polimetilmetacrilato. Los productos se pueden utilizar como materiales anódicos para baterías de litio y electrodos para supercondensadores.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso de molienda en seco de materiales en partículas, comprendiendo el proceso:
- moler en seco los materiales en partículas con un medio de molienda de plástico que tenga una dureza en la escala de Brinell en el intervalo de 3 a 100;
- 5 en donde al menos uno de los materiales en partículas es un material estratificado de grafito, en presencia de un material no estratificado de silicio;
- en donde el medio de molienda tiene una energía superficial equivalente a la energía superficial del material estratificado;
- 10 en donde la molienda en seco exfolia el material estratificado para obtener un material exfoliado de grafeno que tiene un tamaño de partícula de 10 micrones por 5 nm de espesor, o menos, y una relación de aspecto de 5 a 200;
- y en donde la molienda en seco compone el material no estratificado con el material exfoliado.
2. El procedimiento como se reivindica en la reivindicación 1, en donde el material exfoliado tiene una relación de aspecto superior a aproximadamente 25;
- 15 o
- en donde el material exfoliado tiene un tamaño comprendido entre 50 nm y 10 micrones;
- o
- en donde el material exfoliado tiene un espesor de 1 nm a 5 nm.
3. El proceso como se reivindica en la reivindicación 1, en donde el plástico se selecciona del grupo que
- 20 consiste en:
- i. polimetilmetacrilato,
- ii. policarbonato,
- iii. poliestireno,
- iv. polipropileno,
- 25 v. polietileno,
- vi. politetrafluoroetileno,
- vii. polietilenimida,
- viii. cloruro de polivinilo,
- ix. poliamina-imida, y,
- 30 x. aleaciones de cualquiera de i. a ix.
4. El procedimiento como se reivindica en la reivindicación 1, en donde el material en partículas no estratificado tiene un tamaño inferior a 100 micrones.

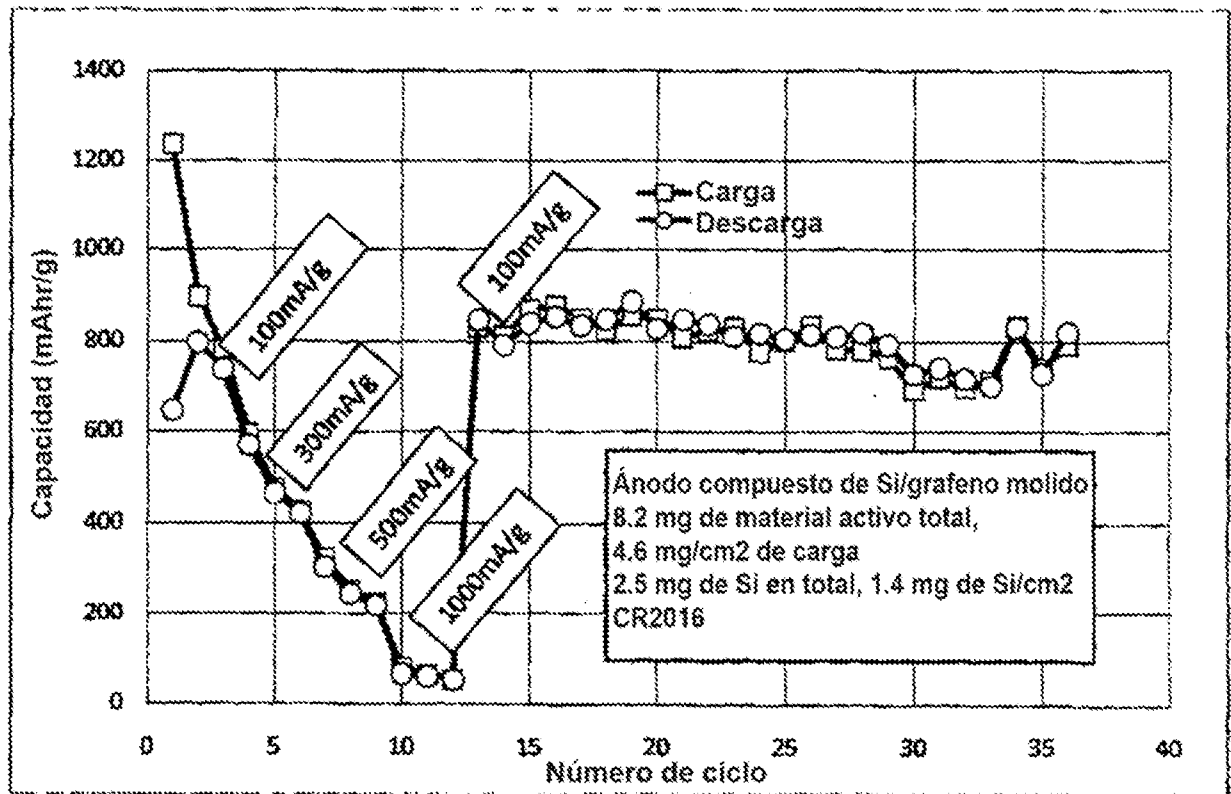


FIG 1