

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 010 499**

21 Número de solicitud: 202490006

51 Int. Cl.:

**C01B 32/05** (2007.01)

**C01B 32/90** (2007.01)

**C23C 18/40** (2006.01)

**H01M 4/38** (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A2

22 Fecha de presentación:

**20.02.2023**

30 Prioridad:

**05.05.2022 CN 202210479728**

43 Fecha de publicación de la solicitud:

**03.04.2025**

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 para preparar material de electrodo negativo compuesto de silicio-carbono y uso del mismo**

57 Resumen:

En el presente documento se describe un método para preparar un material de electrodo negativo compuesto de silicio-carbono y su uso. El método comprende: calentar un polímero súper reticulado en una atmósfera inerte para carbonizarlo para dar un carburo poroso; mezclar el carburo poroso con una solución que contiene silicio para dar una suspensión de carburo poroso que contiene silicio; agregar un agente complejante, una sal metálica y un agente reductor a la suspensión de carburo poroso que contiene silicio para la reacción, separar las fases sólida y líquida después de la reacción y calentar un sólido resultante en una atmósfera inerte para dar el compuesto de material del electrodo negativo silicio-carbono. Mediante el procesamiento con metal intercalado con silicio se reduce una sal metálica con un agente reductor bajo la acción de un agente complejante, de modo que se aplica una capa metálica sobre la capa de silicio adsorbida sobre el carburo poroso. La capa de metal y el silicio se alean a alta temperatura, de modo que se mejora el rendimiento de expansión, flexión y compresión del material. La capa metálica puede soportar eficazmente la tensión del cambio de volumen debido a la expansión del silicio y también mejora la conductividad eléctrica del material.

ES 3 010 499 A2

## DESCRIPCIÓN

Método para preparar material de electrodo negativo compuesto de silicio-carbono y uso del mismo

5

Campo técnico

La presente divulgación pertenece al campo técnico de las baterías de iones de litio y se refiere particularmente a un método de preparación de un material de ánodo compuesto de silicio/carbono y al uso del mismo.

10

Antecedentes

Los materiales anódicos a base de silicio tienen perspectivas de aplicación comercial prometedoras debido a sus abundantes fuentes, bajo costo, alta capacidad teórica de almacenamiento de litio y voltaje de delitiación adecuado. Sin embargo, a diferencia del grafito, el silicio se contrae y expande repetidamente durante un proceso de desintercalación/intercalación de litio, de modo que un contacto eléctrico de una lámina de electrodo negativo se pierde fácilmente y, por lo tanto, se desactiva un material en la lámina de electrodo negativo, lo que puede reducir en gran medida las perspectivas de aplicación de materiales anódicos a base de silicio. Además, debido a que los materiales anódicos a base de silicio tienen una gran superficie específica y producen un gran número de reacciones secundarias defectuosas, la aplicación práctica de los materiales anódicos a base de silicio también tiene problemas tales como una baja eficiencia coulombica en la primera semana, estabilidad de ciclos largos insuficientes y pobre desempeño de la tarifa.

15

20

25

Actualmente, se combina un material anódico a base de silicio con un material de carbono y se regula un diseño morfológico entre ambos para sintetizar una estructura con alta estabilidad, de manera que un material anódico de silicio/carbono obtenido pueda mejorar la difusión de iones de litio y aumentar la velocidad de transmisión de electrones para mejorar la estabilidad del ciclo, que es un medio eficaz para resolver los defectos de los materiales de los ánodos de silicio.

30

Por ejemplo, además de las propiedades de un material de carbono ordinario, un material de carbono poroso tiene ventajas tales como área superficial específica alta, área de contacto alta, estructura porosa controlable y fácil modificación porque la introducción de abundantes

35

estructuras de poros proporciona un espacio para que el silicio se expanda. Por lo tanto, sigue siendo un problema cómo optimizar una estructura de un material de carbono poroso y combinar el material de carbono poroso con un material de ánodo a base de silicio para mejorar el rendimiento de un material de ánodo de silicio/carbono.

5

## Resumen

La presente divulgación pretende resolver al menos uno de los problemas técnicos existentes en el estado de la técnica. En vista de esto, la presente divulgación proporciona un método de preparación de un material de ánodo compuesto de silicio/carbono y un uso del mismo.

10

Según un aspecto de la presente divulgación, se proporciona un método de preparación de un material de ánodo compuesto de silicio/carbono, que incluye los siguientes pasos:

S1: calentar un polímero hiperreticulado en una atmósfera inerte para su carbonización para obtener un carburo poroso;

15

S2: mezclar el carburo poroso con una solución que contiene silicio para obtener una suspensión de carburo poroso que contiene silicio; y

20

S3: añadir un agente complejante, una sal metálica y un agente reductor a la suspensión de carburo poroso que contiene silicio para permitir una reacción, y una vez completada la reacción, realizar una separación sólido-líquido para obtener un sólido, y calentar el sólido en atmósfera inerte para obtener el material anódico compuesto de silicio/carbono.

25

En algunas realizaciones de la presente divulgación, el paso S1 comprende además la preparación del polímero hiperreticulado que comprende: en una atmósfera inerte, mezclar un compuesto de bencenodiol, un disolvente y un agente reticulante, después de enfriar, agregar un catalizador y mezclar y calentar una mezcla resultante para permitir una reacción para obtener el polímero hiperreticulado. Preferiblemente, el compuesto de bencenodiol es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en *p*-bencenodimetanol, *m*-bencenodimetanol, *o*-bencenodietanol, *p*-bencenodietanol, *m*-bencenodietanol y *o*-bencenodietanol. El disolvente es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en tetraclorometano, triclorometano, cloroetano, dicloroetano, tricloroetano, cloropropano, dicloropropano, tricloropropano y tetracloropropano. El agente reticulante es dimetoximetano. El catalizador es cloruro de hierro.

30

35

En algunas realizaciones de la presente divulgación, en el paso S1, una relación del compuesto de bencenodiol al disolvente, al catalizador y al agente reticulante es (5-10) g: (15-80) mL: (1,2-6) g: (1-5) mL.

5

En algunas realizaciones de la presente divulgación, en el paso S1, el enfriamiento se realiza a una temperatura de 0 °C a 12 °C.

En algunas realizaciones de la presente divulgación, en el paso S1, el compuesto de bencenodiol, el disolvente y el agente reticulante se mezclan durante 2 h a 4 h, y después de añadir el catalizador, se mezcla una mezcla resultante durante 6 h a 12h.

10

En algunas realizaciones de la presente divulgación, en el paso S1, la mezcla resultante se calienta para permitir una reacción a una temperatura de 60 °C a 120 °C durante 1 h a 3 h.

15

En algunas realizaciones de la presente divulgación, en el paso S1, el calentamiento para la carbonización se realiza de la siguiente manera: calentar a una temperatura de 100 °C a 320 °C durante 0,1 h a 3 h, y luego calentar a una temperatura de 600 °C a 1.000 °C durante 8 h a 24 h, durante el calentamiento para la carbonización se introduce un gas inerte para permitir el tratamiento de expansión de poros bajo la acción del flujo de gas. Además, el caudal del gas inerte está en el intervalo de 0,005 m<sup>3</sup>/min a 0,08 m<sup>3</sup>/min.

20

En algunas realizaciones de la presente divulgación, en el paso S1, el carburo poroso tiene un tamaño de partícula D50 de 2 µm a 26 µm y un área de superficie específica de 200 m<sup>2</sup>/g a 350 m<sup>2</sup>/g.

25

En algunas realizaciones de la presente divulgación, en el paso S2, la solución que contiene silicio es una suspensión de nanosílice o una suspensión de nanosilicio, y un porcentaje en masa de silicio en la solución que contiene silicio está en un rango de 0,001 % a 0,75 %. La nanosílice tiene una fórmula química de SiO<sub>x</sub>, donde 0 < x ≤ 2.

30

En algunas realizaciones de la presente divulgación, en el paso S3, el agente complejante es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en tartrato de potasio y sodio, ácido etilendiaminotetraacético y ácido tartárico.

35

En algunas realizaciones de la presente divulgación, en el paso S3, la sal metálica es al menos

una seleccionada del grupo que consiste en un sulfato soluble, un cloruro soluble, un nitrato soluble, un bromuro soluble y un fosfato de cobre soluble o plata; y el agente reductor es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en ácido hipofosforoso e hipofosfito de sodio.

- 5 En algunas realizaciones de la presente divulgación, en el paso S3, el calentamiento se realiza a una temperatura de 550 °C a 1100 °C durante 1 h a 5 h.

En algunas realizaciones de la presente divulgación, en el paso S3, el material de ánodo compuesto de silicio/carbono tiene un tamaño de partícula D50 de 0,5 µm a 23 µm.

10

En algunas realizaciones de la presente divulgación, en el paso S3, un porcentaje en masa de silicio en el material de ánodo compuesto de silicio/carbono está en un rango de 0,001 a 0,35.

- 15 En algunas realizaciones de la presente divulgación, en el paso S3, un porcentaje en masa de metal en el material de ánodo compuesto de silicio/carbono está en un rango de 0,001 a 0,02.

20 En algunas realizaciones de la presente divulgación, en el paso S3, una relación en masa del agente complejante a la sal metálica al agente reductor en la suspensión de carburo poroso que contiene silicio es (1-10): (0,2-5): (10-50), donde la relación en masa de la sal metálica al silicio en la suspensión porosa de carburo que contiene silicio es (0,1-2): 3.

25 En algunas realizaciones de la presente divulgación, la atmósfera inerte es al menos una atmósfera seleccionada del grupo que consiste en neón, helio, argón, criptón, xenón y nitrógeno.

La presente divulgación también proporciona el uso del método de preparación descrito anteriormente en la preparación de una batería de iones de litio.

30

Según una realización preferida de la presente divulgación, la presente divulgación tiene al menos los siguientes efectos benéficos:

- 35 1. En el carburo poroso obtenido sometiendo un polímero hiperreticulado a un tratamiento de carbonización a alta temperatura, una capa de carbono puede proporcionar varios canales para la transmisión de electrones y Li<sup>+</sup>, proporcionar un gran espacio interno en exceso y

proporcionar un gran espacio amortiguador para la expansión de volumen de silicio, de modo que el efecto de volumen de un material de ánodo a base de silicio durante un proceso de desintercalación/intercalación de litio se reduce en cierta medida, mejorando así el rendimiento cíclico del material de ánodo.

5

2. El silicio, como material semiconductor, tiene una mala conductividad eléctrica, y un efecto de expansión del silicio durante un proceso cíclico de carga y descarga también deteriora aún más la estructura del material del ánodo. Por lo tanto, una sal metálica se reduce con el agente reductor bajo la acción de un agente complejante mediante un tratamiento de metal incrustado en silicio, de modo que se forma una capa metálica con excelente ductilidad y conductividad eléctrica sobre una capa de silicio adsorbida sobre el carburo poroso; y luego la capa metálica se alea con silicio a una temperatura elevada, de manera que el silicio aleado quede estrechamente unido. El material de ánodo compuesto de silicio/carbono preparado posee extensibilidad, capacidad de flexión y compresibilidad mejoradas. La capa de metal puede soportar eficazmente una tensión debida a un cambio de volumen causado por la expansión del silicio y mejorar la conductividad eléctrica del material.

10

15

#### Breve descripción de los dibujos

20 La presente divulgación se describe con más detalle a continuación con referencia a los dibujos y ejemplos adjuntos, en los que,

FIGURA 1 es una imagen de microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) del material de ánodo compuesto de silicio/carbono según el Ejemplo 1 de la presente divulgación.

25

#### Descripción detallada

Los conceptos y efectos técnicos de la presente divulgación se describen clara y completamente a continuación junto con ejemplos, para permitir que los objetivos, características y efectos de la presente divulgación se comprendan completamente. Aparentemente, los ejemplos descritos son simplemente algunos y no todos los ejemplos de la presente divulgación. Todos los demás ejemplos obtenidos por los expertos en la técnica basándose en los ejemplos de la presente divulgación sin esfuerzos creativos deberían estar dentro del alcance de protección de la presente divulgación.

30

35

**Ejemplo 1**

En este ejemplo, se preparó un material de ánodo compuesto de silicio/carbono, y un proceso de preparación específico fue el siguiente:

5

1. Se pesaron *p*-bencenodimetanol (100 g), tetraclorometano, cloruro de hierro y dimetoximetano según una relación de 5 g: 15 mL: 2 g: 1,2 mL; y el *p*-bencenodimetanol, tetraclorometano y dimetoximetano se mezclaron y agitaron durante 2 h en un recipiente con atmósfera de nitrógeno y luego se enfriaron durante 0,5 h en un baño de agua con hielo a 2 °C, luego se añadió el cloruro de hierro pesado y la mezcla resultante se agitó adicionalmente durante 6 h para obtener una mezcla homogénea;

10

2. La mezcla homogénea se calentó a 75 °C durante 3 h para obtener un polímero hiperreticulado, y el polímero hiperreticulado se lavó repetidamente con una solución mixta de etanol y agua para eliminar el exceso de tetraclorometano y cloruro de hierro; el recipiente que contenía el polímero hiperreticulado se transfirió a un dispositivo de calentamiento, y el polímero hiperreticulado se sometió a calentamiento de primer paso a 110 °C durante 3 h y luego a calentamiento de segundo paso a 865 °C durante 15 h, durante el calentamiento se utilizó nitrógeno introducido de manera que se permitiera un tratamiento de expansión de poros bajo la acción de un flujo de gas (0,01 m<sup>3</sup>/min) para obtener un carburo poroso; y el carburo poroso se sometió a molienda de bolas en un molino de bolas para obtener un material de carburo poroso con un tamaño de partícula D50 de aproximadamente 6,3 µm;

15

20

3. Se mezclaron 80 g del material de carburo poroso obtenido después de la molienda de bolas en el paso 2 con 100 mL de una suspensión de nanosílice durante 5 h (siendo un tamaño de partícula de nanosílice de aproximadamente 40 nm, y un porcentaje en masa de silicio en la suspensión de nanosílice siendo 0,13 %) para obtener una suspensión de carburo poroso que contiene silicio; y la mitad de la suspensión porosa de carburo que contiene silicio no se trató adicionalmente, es decir, no se sometió a tratamiento con metal incluido, sino que se dejó reposar durante 3 h y se sometió a separación sólido-líquido para obtener un sólido, y el sólido se calentó a 845 °C durante 3 h en una atmósfera de argón para obtener un carburo poroso que contenía silicio con un porcentaje en masa de silicio del 0,07 %;

25

30

4. Se mezclaron la otra mitad de la suspensión de carburo poroso que contiene silicio, ácido etilendiaminotetraacético, sulfato de cobre y ácido hipofosforoso (se agregó una relación en masa de ácido etilendiaminotetraacético a sulfato de cobre y ácido hipofosforoso a la otra

35

mitad de la suspensión de carburo poroso que contiene silicio era de 1,2:1,7:12, y una relación de masa de sulfato de cobre a silicio en la suspensión de carburo poroso que contenía silicio era de 0,2:3), y la mezcla resultante se agitó a 75 °C para permitir una reacción; después de que se completó la reacción, se dejó reposar el sistema de reacción durante 3 h y se sometió a separación sólido-líquido, y el sólido resultante se lavó para eliminar impurezas y luego se calentó a 845 °C durante 3 h en una atmósfera de argón para obtener un carburo poroso con una aleación de silicio y cobre; y el carburo poroso con una aleación de silicio-cobre se sometió a molienda con bolas (D50 controlada a aproximadamente 6,5 µm) y desmagnetización para obtener el material anódico compuesto de silicio/carbono, con porcentaje en masa de silicio y cobre de 0,07 % y 0,004 %. Respectivamente.

## Ejemplo 2

En este ejemplo, se preparó un material de ánodo compuesto de silicio/carbono, y un proceso de preparación específico fue el siguiente:

1. Se pesaron *p*-bencenodimetanol (100 g), tetraclorometano, cloruro de hierro y dimetoximetano según una relación de 6 g: 20 mL: 2,7 g: 1,5 mL; y el *p*-bencenodimetanol, tetraclorometano y dimetoximetano se mezclaron y agitaron durante 2 h en un recipiente con atmósfera de nitrógeno y luego se enfriaron durante 0,5 h en un baño de agua con hielo a 2 °C, luego se añadió el cloruro de hierro pesado y la mezcla resultante se agitó adicionalmente durante 6 h para obtener una mezcla homogénea;

2. La mezcla homogénea se calentó a 75 °C durante 3 h para obtener un polímero hiperreticulado, y el polímero hiperreticulado se lavó repetidamente con una solución mixta de etanol y agua para eliminar el exceso de tetraclorometano y cloruro de hierro; el recipiente que contenía el polímero hiperreticulado se transfirió a un dispositivo de calentamiento, y el polímero hiperreticulado se sometió a un calentamiento de primer paso a 110 °C durante 2 h y luego a un calentamiento de segundo paso a 865 °C durante 15 h, durante el calentamiento se utilizó nitrógeno introducido de manera que se permitiera un tratamiento de expansión de poros bajo la acción de un flujo de gas (0,01 m<sup>3</sup>/min) para obtener un carburo poroso; y el carburo poroso se sometió a molienda de bolas en un molino de bolas para obtener un material de carburo poroso con un tamaño de partícula D50 de aproximadamente 5,3 µm.

3. Se mezclaron 80 g del material de carburo poroso obtenido después de la molienda de bolas en el paso 2 con 100 mL de una suspensión de nanosílice durante 5 h (siendo un tamaño

de partícula de nanosílice de aproximadamente 40 nm, y el porcentaje en masa de silicio en la suspensión de nanosílice es 0,13 %) para obtener una suspensión de carburo poroso que contiene silicio; y la mitad de la suspensión porosa de carburo que contiene silicio no se trató adicionalmente, es decir, no se sometió a tratamiento con metal incluido, sino que se dejó  
 5 reposar durante 3 h y se sometió a separación sólido-líquido para obtener un sólido, y el sólido se calentó a 870 °C durante 3 h en una atmósfera de argón para obtener un carburo poroso que contenía silicio, con un porcentaje en masa de silicio de 0,11 %;

4. Se mezclaron la otra mitad de la suspensión de carburo poroso que contiene silicio, ácido etilendiaminotetraacético, sulfato de cobre y ácido hipofosforoso (se agregó una relación en  
 10 masa de ácido etilendiaminotetraacético a sulfato de cobre y ácido hipofosforoso a la otra mitad de la suspensión de carburo poroso que contiene silicio era 1,6:2,3:22, y una relación de masa de sulfato de cobre a silicio en la suspensión de carburo poroso que contenía silicio era 0,27:3), y la mezcla resultante se agitó a 75 °C para permitir una reacción; después de  
 15 que se completó la reacción, se dejó reposar el sistema de reacción durante 3 h y se sometió a separación sólido-líquido, y el sólido resultante se lavó para eliminar impurezas y luego se calentó a 870 °C durante 3 h en una atmósfera de argón para obtener una carburo poroso con una aleación de silicio y cobre; y el carburo poroso con una aleación de silicio-cobre se sometió a molienda con bolas (D50 controlada a aproximadamente 5,9 µm) y  
 20 desmagnetización para obtener el material anódico compuesto de silicio/carbono, con porcentaje en masa de silicio y cobre de 0,11 % y 0,007 %. respectivamente.

### Ejemplo 3

25 En este ejemplo, se preparó un material de ánodo compuesto de silicio/carbono, y un proceso de preparación específico fue el siguiente:

1. Se pesaron *p*-bencenodimetanol (100 g), tetraclorometano, cloruro de hierro y dimetoximetano según una relación de 6 g: 20 mL: 2,7 g: 1,5 mL; y el *p*-bencenodimetanol,  
 30 tetraclorometano y dimetoximetano se mezclaron y agitaron durante 2 h en un recipiente con atmósfera de nitrógeno y luego se enfriaron durante 0,5 h en un baño de agua con hielo a 2 °C, luego se añadió el cloruro de hierro pesado y la mezcla resultante se agitó adicionalmente durante 6 h para obtener una mezcla homogénea.

35 2. La mezcla homogénea se calentó a 75 °C durante 3 h para obtener un polímero hiperreticulado, y el polímero hiperreticulado se lavó repetidamente con una solución mixta de

etanol y agua para eliminar el exceso de tetraclorometano y cloruro de hierro; el recipiente que contenía el polímero hiperreticulado se transfirió a un dispositivo de calentamiento, y el polímero hiperreticulado se sometió a calentamiento de primer paso a 110 °C durante 2 h y luego a calentamiento de segundo paso a 865 °C durante 15 h, durante el calentamiento se utilizó neón, introducido de manera que se permitiera un tratamiento de expansión de poros bajo la acción de un flujo de gas (0,015 m<sup>3</sup>/min) para obtener un carburo poroso; y el carburo poroso se sometió a molienda de bolas en un molino de bolas para obtener un material de carburo poroso con un tamaño de partícula D50 de aproximadamente 5,6 µm;

3. Se mezclaron 80 g del material de carburo poroso obtenido después de la molienda de bolas en el paso 2 con 100 mL de una suspensión de nanosílice durante 5 h (el tamaño de partícula de nanosílice era de aproximadamente 40 nm, y el porcentaje en masa de silicio en la suspensión de nanosílice es 0,23 %) para obtener una suspensión de carburo poroso que contiene silicio; y la mitad de la suspensión porosa de carburo que contiene silicio no se trató adicionalmente, es decir, no se sometió a tratamiento con metal incluido, sino que se dejó reposar durante 3 h y se sometió a separación sólido-líquido para obtener un sólido, y el sólido se calentó a 960 °C durante 2,5 h en una atmósfera de argón para obtener un carburo poroso que contenía silicio con un porcentaje en masa de silicio del 0,14 %;

4. Se mezclaron la otra mitad de la suspensión de carburo poroso que contiene silicio, ácido etilendiaminotetraacético, sulfato de cobre y ácido hipofosforoso (se agregó una relación en masa de ácido etilendiaminotetraacético a sulfato de cobre y ácido hipofosforoso a la otra mitad de la suspensión de carburo poroso que contiene silicio que tiene una relación de masa de 3:3,5:28, y una relación de masa de sulfato de cobre a silicio en la suspensión de carburo poroso que contiene silicio que es de 0,3:3), y se agitó una mezcla resultante a 75 °C para permitir una reacción; una vez completada la reacción, se dejó reposar el sistema de reacción durante 3 h y se sometió a separación sólido-líquido, y el sólido resultante se lavó para eliminar impurezas y luego se calentó a 960 °C durante 2,5 h en una atmósfera de argón para obtener un carburo poroso con una aleación de silicio y cobre; y el carburo poroso con una aleación de silicio-cobre se sometió a molienda con bolas (D50 controlada a aproximadamente 5,1 µm) y desmagnetización para obtener el material anódico compuesto de silicio/carbono, con porcentaje en masa de silicio y cobre de 0,14 % y 0,006 % respectivamente.

#### Ejemplo 4

En este ejemplo, se preparó un material de ánodo compuesto de silicio/carbono, y un proceso

de preparación específico fue el siguiente:

1. Se pesaron *o*-bencenodimetanol (100 g), tetraclorometano, cloruro de hierro y dimetoximetano según una relación de 6 g: 40 mL: 4,2 g: 2,0 mL; y el *o*-bencenodimetanol, tetraclorometano y dimetoximetano se mezclaron y agitaron durante 2 h en un recipiente con atmósfera de nitrógeno y luego se enfriaron durante 0,5 h en un baño de agua con hielo a 6 °C, luego se añadió el cloruro de hierro pesado y la mezcla resultante se agitó adicionalmente durante 6 h para obtener una mezcla homogénea;
2. La mezcla homogénea se calentó a 75 °C durante 3 h para obtener un polímero hiperreticulado, y el polímero hiperreticulado se lavó repetidamente con una solución mixta de etanol y agua para eliminar el exceso de tetraclorometano y cloruro de hierro; el recipiente lleno con el polímero hiperreticulado se transfirió a un dispositivo de calentamiento, y el polímero hiperreticulado se sometió a calentamiento de primer paso a 110 °C durante 2 h y luego a calentamiento de segundo paso a 735 °C durante 15 h, durante el calentamiento del neón, se introdujo de manera que se permitiera un tratamiento de expansión de poros bajo la acción de un flujo de gas (0,015 m<sup>3</sup>/min) para obtener un carburo poroso; y el carburo poroso se sometió a molienda de bolas en un molino de bolas para obtener un material de carburo poroso con un tamaño de partícula D50 de aproximadamente 3,4 µm;
3. Se mezclaron 80 g del material de carburo poroso obtenido después de la molienda de bolas en el paso 2 con 100 mL de una suspensión de nanosílice durante 5 h (el tamaño de partícula de nanosílice era de aproximadamente 40 nm, y el porcentaje en masa de silicio en la suspensión de nanosílice es 0,24 %) para obtener una suspensión de carburo poroso que contiene silicio; y la mitad de la suspensión porosa de carburo que contiene silicio no se trató adicionalmente, es decir, no se sometió a tratamiento con metal incluido, sino que se dejó reposar durante 3 h y se sometió a separación sólido-líquido para obtener un sólido, y el sólido se calentó a 960 °C durante 2,5 h en una atmósfera de argón para obtener un carburo poroso que contenía silicio con un porcentaje en masa de silicio del 0,15 %;
4. Se mezclaron la otra mitad de la suspensión porosa de carburo que contiene silicio, tartrato de potasio y sodio, cloruro de plata y ácido hipofosforoso (se añadió una relación en masa de tartrato de potasio y sodio a cloruro de plata y ácido hipofosforoso a la otra mitad de la suspensión porosa de carburo que contiene silicio es de 8:3,2:36, y la relación en masa del cloruro de plata con respecto al silicio en la suspensión de carburo poroso que contiene silicio es de 0,3:3), y la mezcla resultante se agitó a 60 °C para permitir una reacción; una vez

completada la reacción, se dejó reposar el sistema de reacción durante 3 h y se sometió a separación sólido-líquido, y el sólido resultante se lavó para eliminar impurezas y luego se calentó a 960 °C durante 2,5 h en una atmósfera de argón para obtener un carburo poroso con una aleación de silicio y plata; y el carburo poroso con una aleación de silicio-plata se sometió a molienda con bolas (D50 controlada a aproximadamente 3,5 µm) y desmagnetización para obtener el material anódico compuesto de silicio/carbono, con porcentaje en masa de silicio y plata de 0,15 % y 0,003 % respectivamente.

### Ejemplo de prueba

1. La conductividad eléctrica se probó mediante el método de sonda de cuatro puntos para los carburos porosos que contienen silicio y los materiales de ánodo compuesto de silicio/carbono, obtenidos en los Ejemplos 1 a 4, y los resultados se muestran en la Tabla 1.

2. Se calculó una relación de expansión de la lámina anódica de acuerdo con la siguiente fórmula: relación de expansión de la lámina anódica = (espesor de una lámina anódica cargada - espesor de la lámina anódica secada)/espesor de la lámina anódica seca \* 100 %, y los resultados del cálculo se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Área superficial específica, conductividad eléctrica y relación de expansión de la lámina anódica de los materiales anódicos.

|           | Área superficial específica (m <sup>2</sup> /g) | Conductividad eléctrica (S·cm <sup>-1</sup> ) |                                                | Relación de expansión de la hoja del ánodo (%) |                                                |
|-----------|-------------------------------------------------|-----------------------------------------------|------------------------------------------------|------------------------------------------------|------------------------------------------------|
|           | Carburo poroso                                  | Carburo poroso que contiene silicio           | Material de ánodo compuesto de silicio/carbono | Carburo poroso que contiene silicio            | Material de ánodo compuesto de silicio/carbono |
| Ejemplo 1 | 272,86                                          | 0,0033                                        | 0,0096                                         | 27,1                                           | 23,3                                           |
| Ejemplo 2 | 278,65                                          | 0,0028                                        | 0,0103                                         | 29,4                                           | 24,7                                           |
| Ejemplo 3 | 285,19                                          | 0,0023                                        | 0,0109                                         | 31,2                                           | 25,3                                           |
| Ejemplo 4 | 300,21                                          | 0,0012                                        | 0,0103                                         | 36,4                                           | 26,5                                           |

Puede verse a partir de los resultados de las pruebas en la Tabla 1 que los carburos porosos obtenidos en el paso 2 tienen un área superficial específica alta, y los materiales de ánodo compuestos de silicio/carbono tienen una conductividad eléctrica significativamente mejorada en comparación con los materiales en los que el silicio y el carbono no están compuestos.

Además, uno de los materiales de ánodo compuestos de silicio/carbono tiene mejores tasas de expansión durante un proceso de carga y descarga que los materiales en los que no están compuestos silicio y carbono.

- 5 3. Prueba de rendimiento electroquímico: Se fabricó mediante raspado una lámina anódica de una batería. Cada uno de los carburos porosos que contienen silicio y materiales de ánodo compuestos de silicio/carbono preparados en los Ejemplos 1 a 5, un agente conductor SuperP y fluoruro de polivinilideno (PVDF, por sus siglas en inglés) se pesaron según una relación de masa de 8:1:1 y se mezclaron completamente en *N*-metilpirrolidona (NMP, por sus siglas en inglés) como disolvente, y la mezcla resultante se recubrió sobre una lámina de cobre con un raspador, luego se presionó y se secó en una estufa de vacío a 80 °C durante 3 h; y se perforó y cortó una lámina recubierta para formar un disco con un diámetro de 12 mm. En una media celda, se usó una lámina seca en el lado del ánodo, una lámina de litio como contraelectrodo en el lado del cátodo, Celgard 2400 como separador y LiPF<sub>6</sub> 1 M en una mezcla de EC, DMC, y se usó DEC (en una relación de volumen de 1:1:1) como electrolito. Se utilizó un sistema de detección de batería CT2001A para probar la media celda preparada para determinar el rendimiento de carga y descarga a un voltaje en un rango de 0,01 V a 2,0 V y una densidad de corriente de 100 mA/g, y los resultados de la prueba se muestran en la Tabla 2.

20 Tabla 2. Rendimiento electroquímico de materiales anódicos

|           | Capacidad específica de carga inicial (mAh/g) |                                                | Eficiencia coulombica inicial (%)   |                                                | Retención de capacidad después de 200 ciclos (%) |                                                |
|-----------|-----------------------------------------------|------------------------------------------------|-------------------------------------|------------------------------------------------|--------------------------------------------------|------------------------------------------------|
|           | Carburo poroso que contiene silicio           | Material de ánodo compuesto de silicio/carbono | Carburo poroso que contiene silicio | Material de ánodo compuesto de silicio/carbono | Carburo poroso que contiene silicio              | Material de ánodo compuesto de silicio/carbono |
| Ejemplo 1 | 508,7                                         | 523,5                                          | 76,3                                | 86,3                                           | 71,6                                             | 83,1                                           |
| Ejemplo 2 | 701,8                                         | 722,8                                          | 75,8                                | 86,8                                           | 71,1                                             | 83,6                                           |
| Ejemplo 3 | 795,1                                         | 812,6                                          | 75,4                                | 87,4                                           | 70,7                                             | 84,2                                           |
| Ejemplo 4 | 802,3                                         | 835,9                                          | 73,9                                | 87,5                                           | 69,3                                             | 84,3                                           |

- 25 Puede verse a partir de los resultados de las pruebas en la Tabla 2 que los materiales de ánodo compuestos de silicio/carbono son superiores a los carburos porosos que contienen silicio en los que el silicio y el carbono no están compuestos en términos de la capacidad específica de carga inicial, la capacidad coulombica, eficiencia y retención de capacidad después de 200 ciclos, lo que indica que la capa de metal compuesto puede soportar

efectivamente una tensión debido a un cambio de volumen causado por la expansión del silicio y reducir aún más el efecto de volumen de un material de ánodo a base de silicio durante un proceso de desintercalación/intercalación de litio.

- 5 Los ejemplos de la presente divulgación se describen en detalle con referencia a los dibujos adjuntos, pero la presente divulgación no se limita a los ejemplos anteriores. Dentro del alcance del conocimiento que poseen los expertos en el campo técnico, también se pueden realizar varios cambios sin apartarse del propósito de la presente divulgación. Además, los ejemplos de la presente divulgación y las características de los ejemplos se pueden combinar
- 10 entre sí en una situación que no entre en conflicto.

## REIVINDICACIONES

1. Un método de preparación de un material de ánodo compuesto de silicio/carbono, que comprende los siguientes pasos:

5

S1: calentar un polímero hiperreticulado en una atmósfera inerte para su carbonización para obtener un carburo poroso;

10

S2: mezclar el carburo poroso con una solución que contiene silicio para obtener una suspensión de carburo poroso que contiene silicio; y

15

S3: agregar un agente complejante, una sal metálica y un agente reductor a la suspensión de carburo poroso que contiene silicio para permitir una reacción, y una vez completada la reacción, realizar una separación sólido-líquido para obtener un sólido y calentar el sólido en una atmósfera inerte para obtener el material de ánodo compuesto de silicio/carbono.

20

2. El método de preparación según la reivindicación 1, donde el paso S1 comprende además la preparación del polímero hiperreticulado que comprende: en una atmósfera inerte, mezclar un compuesto de bencenodiol, un disolvente y un agente reticulante, después de enfriar, añadir un catalizador y mezclar y calentar una mezcla resultante para permitir una reacción para obtener el polímero hiperreticulado.

25

3. El método de preparación según la reivindicación 1, donde el paso S1, el calentamiento para la carbonización se realiza de la siguiente manera: calentamiento a una temperatura de 100 °C a 320 °C durante 0,1 h a 3 h, y luego calentamiento a una temperatura de 600 °C a 1.000 °C durante 8 h a 24 h, durante el calentamiento para la carbonización, se introduce un gas inerte para permitir el tratamiento de expansión de poros bajo la acción del flujo de gas.

30

4. El método de preparación según la reivindicación 1, donde el paso S1, el carburo poroso tiene un tamaño de partícula D50 de 2 µm a 26 µm y un área superficial específica de 200 m<sup>2</sup>/g a 350 m<sup>2</sup>/g.

35

5. El método de preparación según la reivindicación 1, donde el paso S2, la solución que contiene silicio es una suspensión de nanosílice o una suspensión de nanosilicio, y un porcentaje en masa de silicio en la solución que contiene silicio está en un rango de 0,001 % a 0,75 %.

6. El método de preparación según la reivindicación 1, donde el paso S3, el agente complejante es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en tartrato de potasio y sodio, ácido etilendiaminotetraacético y ácido tartárico.

5

7. El método de preparación según la reivindicación 1, donde el paso S3, la sal metálica es al menos una seleccionada del grupo que consiste en un sulfato soluble, un cloruro soluble, un nitrato soluble, un bromuro soluble y un fosfato de cobre soluble o plata; y el agente reductor es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en ácido hipofosforoso e hipofosfito de sodio.

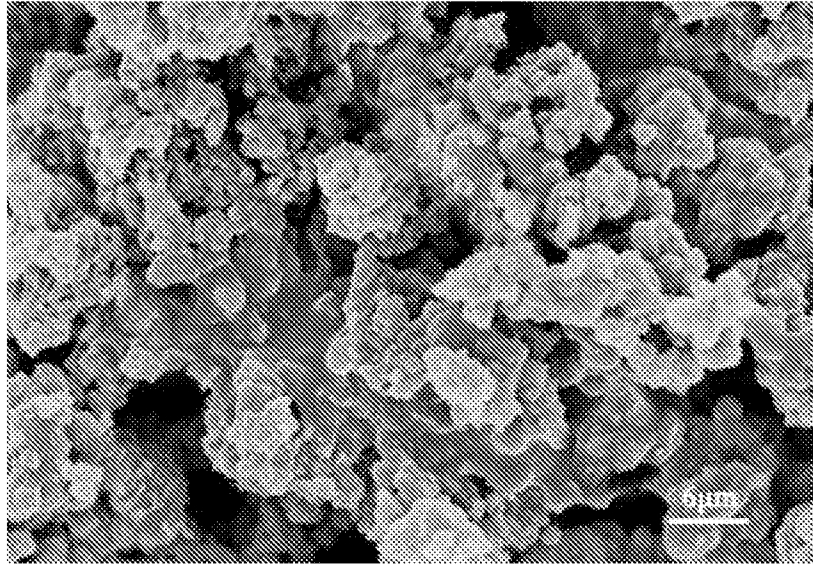
10

8. El método de preparación según la reivindicación 1, donde el paso S3, el calentamiento se realiza a una temperatura de 550 °C a 1100 °C durante 1 h a 5 h.

15

9. El método de preparación según la reivindicación 1, donde el paso S3, el material de ánodo compuesto de silicio/carbono tiene un tamaño de partícula D50 de 0,5 µm a 23 µm.

10. Uso del método de preparación según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 en la preparación de una batería de iones de litio.



**FIGURA 1**