

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 994 592**

21 Número de solicitud: 202490005

51 Int. Cl.:

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A2

22 Fecha de presentación:

13.12.2022

30 Prioridad:

14.01.2022 CN 202210042731

43 Fecha de publicación de la solicitud:

27.01.2025

71 Solicitantes:

**GUANGDONG BRUNP RECYCLING
TECHNOLOGY CO., LTD. (33.33%)
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:

**ZHONG, Yingsheng;
YU, Haijun;
LI, Aixia;
XIE, Yinghao;
LI, Bo y
LI, Changdong**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

54 Título: **MATERIAL DE ELECTRODO NEGATIVO DE SILICIO-CARBONO, Y MÉTODO DE PREPARACIÓN DEL MISMO Y USO DEL MISMO**

57 Resumen:

La presente solicitud se refiere al campo técnico de las baterías de iones de litio y describe un material de electrodo negativo de silicio-carbono, un método de preparación para el mismo y un uso del mismo. La fórmula química general del material del electrodo negativo de silicio-carbono es $\text{Li}_x\text{Si@C-R}_s\text{O}_t/\text{B-Z}_a\text{O}_b$; R es al menos uno de circonio, cobre, níquel, cobalto, manganeso, cromo, titanio, molibdeno, plata, magnesio, calcio, germanio, estaño y antimonio; Z es al menos uno de aluminio, magnesio y zinc; s y t son cada uno independientemente 1, 2, 3, 4 o 5; a es igual a 1 o 2 y b es igual a 1 o 3. Según el material de electrodo negativo de silicio-carbono de la presente solicitud, debido a que contiene un polímero de ácido bórico (BAP), el área de superficie específica y D50 del material de electrodo negativo de silicio-carbono son mejores, y por ende mejoran las propiedades electroquímicas.

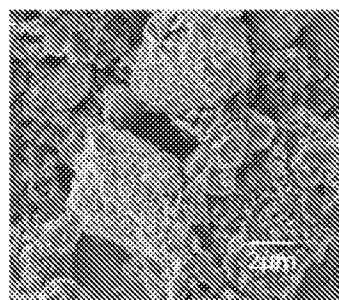


FIGURA 1

ES 2 994 592 A2

DESCRIPCIÓN

MATERIAL DE ELECTRODO NEGATIVO DE SILICIO-CARBONO, Y MÉTODO DE PREPARACIÓN DEL MISMO Y USO DEL MISMO

5

Campo técnico

Las realizaciones de la presente divulgación pertenecen al campo técnico de las baterías de iones de litio (LIB, por sus siglas en inglés) y se relaciona particularmente con un material de ánodo de silicio-carbono, y un método de preparación y un uso del mismo.

10

Antecedentes

En los últimos años, debido a que algunos metales y electrolitos liberados de las baterías de energía de desecho causan contaminación al medio ambiente y hay recursos limitados para la fabricación de LIB, las empresas de reciclaje relevantes han intensificado sus esfuerzos en el reciclaje de baterías de energía de desecho. Los materiales reciclables comunes en las baterías de energía de desecho incluyen materiales catódicos como óxido de litio y cobalto (LCO, por sus siglas en inglés), fosfato de litio y hierro (LFP, por sus siglas en inglés) y óxido de litio, níquel, manganeso y cobalto (LNMCO, por sus siglas en inglés); materiales colectores de corriente como cobre y papel de aluminio; y materiales anódicos tales como grafito. El grafito es un material anódico clave y, por lo tanto, es muy importante desarrollar un proceso de reciclaje eficiente para recuperar grafito de una batería desechada, lo que puede reducir el impacto de la minería en el medio ambiente y mejorar la tasa de reciclaje de los recursos de grafito.

La industria de vehículos de nueva energía muestra requisitos cada vez mayores en cuanto a la densidad de potencia y la vida útil de las baterías eléctricas, y es muy importante desarrollar un material de ánodo con excelente rendimiento de almacenamiento de litio y respeto al medio ambiente para las baterías eléctricas. En comparación con los materiales anódicos de grafito (a base de carbono), los materiales anódicos a base de silicio tienen una capacidad específica teórica más alta. En la actualidad, en un proceso de desintercalación e intercalación de litio de un material de ánodo a base de silicio, la expansión del volumen del silicio provocará la separación del material del electrodo de un colector de corriente, e incluso provocará la pulverización del propio silicio, lo que provocará un fallo funcional del material del ánodo. Además, el propio silicio tiene una mala conductividad eléctrica, lo que reduce la eficiencia de transmisión de una batería.

La expansión del volumen del silicio

reducirá los poros de una batería y, por tanto, el litio precipitará, lo que plantea graves problemas de seguridad.

5 Breve descripción de la invención

Lo siguiente es un resumen de los temas descritos en detalle en la presente divulgación. El presente resumen no pretende limitar el alcance de la protección de las reivindicaciones.

Las realizaciones de la presente divulgación proporcionan un material de ánodo de silicio-carbono, y un método de preparación y un uso del mismo. El material de ánodo de silicio-carbono evita problemas tales como cambios de gran volumen de un ánodo de silicio, destrucción de una estructura de material y falla funcional de un ánodo, facilita el reciclaje de desechos de grafito en baterías de energía de desecho y mejora el valor de uso eficiente de materiales del ánodo.

15 Las realizaciones de la presente divulgación proporcionan las siguientes soluciones técnicas:

Se proporciona un material de ánodo de silicio-carbono, que tiene una fórmula química de $\text{Li}_f\text{-Si@C-R}_s\text{O}_t/\text{BZ}_a\text{O}_b$, donde R es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en circonio, cobre, níquel, cobalto, manganeso, cromo, titanio, molibdeno, plata, magnesio, calcio, germanio, estaño y antimonio; Z es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en aluminio, magnesio y zinc; s y t son cada uno independientemente 1, 2, 3, 4 o 5; a es 1 o 2; y b es 1 o 3.

Preferiblemente, R puede ser al menos uno seleccionado del grupo que consiste en circonio, cobre, níquel, cobalto, manganeso, cromo, titanio, molibdeno y plata.

25 Preferiblemente, el Z_aO_b puede ser uno seleccionado del grupo que consiste en Al_2O_3 , MgO y ZnO .

Preferiblemente, el R_sO_t puede ser al menos uno seleccionado del grupo que consiste en ZrO_2 , NiO , MnO y CuO .

30 Preferiblemente, el material del ánodo de silicio-carbono puede ser al menos uno seleccionado del grupo que consiste en $\text{Li}_{0,04}\text{-Si@C-CuO/B-MgO}$, $\text{Li}_{0,03}\text{-Si@C-MnO/B-MgO}$, $\text{Li}_{0,02}\text{-Si@C-ZrO}_2/\text{B-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Li}_{0,02}\text{-Si@C-NiO/B-Al}_2\text{O}_3$.

Se proporciona un método de preparación del material de ánodo de silicio-carbono descrito anteriormente, donde el método de preparación se proporciona para preparar el material de ánodo de silicio-carbono descrito anteriormente.

5 El método de preparación del material del ánodo de silicio-carbono puede incluir los siguientes pasos:

mezclar un sol de sílice, una sal R soluble y un polímero de ácido bórico (BAP, por sus siglas en
10 inglés) y agitar, añadir un polvo de grafito y mezclar para permitir una reacción para obtener un precursor de sal Si@C-R/BAP ; someter el precursor de sal Si@C-R/BAP a un tratamiento térmico para obtener $\text{Si@C-R}_s\text{O}_t/\text{B}$;

separar una celda electrolítica con un bloque de grafito como cátodo y un metal Z como ánodo
15 mediante una membrana conductora de iones de litio en dos semiceldas: una semicelda catódica y una semicelda anódica; colocando los $\text{Si@C-R}_s\text{O}_t/\text{B}$ en la semicelda catódica, energizándola para electrólisis para permitir un tratamiento de intercalación de litio, sometiendo una mezcla resultante en la semicelda catódica a separación sólido-líquido (SLS, por sus siglas en inglés) para obtener un sólido, y lavando y secando el sólido para obtener $\text{Li}_f\text{Si@C-R}_s\text{O}_t/\text{B}$;

20 agregar una fuente de litio a un electrolito en la semicelda del ánodo, agitar para permitir una reacción y someter un sistema de reacción resultante a SLS para obtener un producto sólido; y mezclar el producto sólido con el $\text{Li}_f\text{Si@C-R}_s\text{O}_t/\text{B}$ exhaustivamente, y someter una mezcla resultante a un tratamiento térmico para obtener el material del ánodo de silicio-carbono.

25 Preferiblemente, el bloque de grafito se puede preparar mediante el siguiente proceso: someter una batería de energía recuperada a pirólisis y tamizar para obtener un polvo negro de batería; agregar ácido sulfúrico al polvo negro de la batería para ajustar el pH, agregar un agente reductor, agitar y someter una mezcla resultante a SLS para obtener un residuo sólido; y lavar el residuo sólido con agua antes de mezclarlo con un agente dispersante, triturar y moldear en prensa para
30 obtener el bloque de grafito.

Más preferentemente, una relación sólido a líquido entre el polvo negro de batería y el ácido sulfúrico puede ser de 100 a 300 g/l.

Más preferentemente, el ácido sulfúrico puede tener una concentración de 1 mol/L a 10 mol/L; y más preferiblemente, el ácido sulfúrico puede tener una concentración de 5 mol/L a 10 mol/L.

- 5 Preferiblemente, el agente reductor puede ser al menos uno seleccionado del grupo que consiste en piro sulfato de sodio, piro sulfato de potasio, sulfito de sodio, sulfito de potasio, tiosulfato de sodio y tiosulfato de potasio.

10 Más preferiblemente, una relación sólido a líquido del agente reductor al ácido sulfúrico puede ser de 10 a 100 g/l.

Más preferiblemente, el agente dispersante puede ser al menos uno seleccionado del grupo que consiste en proteína líquida, glicerina y ácido benzoico.

- 15 Más preferiblemente, una relación sólido a líquido del residuo sólido al agente dispersante puede ser de 30 a 400 g/l.

Más preferentemente, el polvo de grafito puede tener un tamaño de partícula inferior a 5 μm .

- 20 Preferiblemente, el sol de sílice, el polvo de grafito y el BAP pueden tener una relación sólido-sólido-líquido de (10-50) g: (2-30) g: (0,1-5) ml.

Preferiblemente, una cantidad adicional de R en la sal de R soluble puede ser de 0,01 a 0,10 de la masa total del sol de sílice y el polvo de grafito.

- 25 Preferiblemente, la sal R soluble puede ser al menos una seleccionada del grupo que consiste en un sulfato soluble, un nitrato soluble, un fosfato soluble, un cloruro soluble y un bromuro soluble de circonio, cobre, níquel, cobalto, manganeso, cromo, titanio, molibdeno, plata, magnesio, calcio, germanio, estaño y antimonio.

- 30 Preferiblemente, el BAP puede ser al menos uno seleccionado del grupo que consiste en 4-borato-4',4'-dimetiltrifenilamina y ácido B,B'-tieno[3,2-B]tiofen-2,5-diacilbis[borónico].

Preferiblemente, el tratamiento térmico se puede realizar entre 200°C y 400°C durante 2 h a 6 h.

Preferiblemente, el metal activo Z puede ser al menos uno seleccionado del grupo que consiste en magnesio, aluminio, manganeso y zinc.

Preferiblemente, la membrana conductora de iones de litio puede caracterizarse porque sólo
5 pueden pasar iones de litio durante la electrólisis.

Preferiblemente, pueden estar los $\text{Si@C-R}_s\text{O}_t/\text{B}$ y un agente conductor en la semicelda catódica.

Más preferentemente, el agente conductor se puede obtener mezclando dimetilglicol, carbonato
10 de etileno (EC, por sus siglas en inglés) y hexafluorofosfato de litio en una relación de volumen de 1:1,5:1.

Más preferiblemente, el hexafluorofosfato de litio puede tener una concentración de 1,5 mol/L a 2
15 mol/L.

Más preferentemente, el material $\text{Si@C-R}_s\text{O}_t/\text{B}$ puede estar unido al electrodo cerca de un potencial catódico en la semicelda catódica.

Más preferiblemente, una relación sólido a líquido del $\text{Si@C-R}_s\text{O}_t/\text{B}$ al agente conductor puede ser
20 de 10 g/L a 50 g/L.

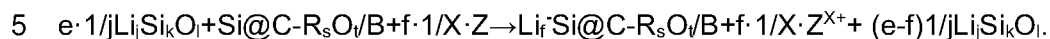
Preferiblemente, se puede controlar una diferencia de potencial entre el cátodo y el ánodo para que sea superior a 2,5 V.

25 Preferiblemente, un electrolito en la semicelda del ánodo puede ser una solución de silicato de litio, y la solución de silicato de litio puede tener una concentración de 0,02 mol/L a 0,15 mol/L.

Más preferiblemente, el silicato de litio puede ser al menos uno seleccionado del grupo que consiste en $\text{Li}_2\text{Si}_5\text{O}_{11}$, Li_8SiO_6 , Li_2SiO_3 , Li_4SiO_4 , $\text{Li}_6\text{Si}_2\text{O}_7$, y $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$.
30

Preferiblemente, una relación en masa del producto sólido al $\text{Li-Si@C-R}_s\text{O}_t/\text{B}$ puede ser (0,1-5):100.

El solicitante investigó el uso de silicato de litio como electrolito en la semicelda del ánodo y una fuente de litio para el tratamiento de intercalación de litio, y el tratamiento de intercalación de litio se puede expresar de la siguiente manera:



Preferiblemente, el tratamiento térmico se puede realizar entre 200°C y 400°C durante 2 h a 6 h.

Preferiblemente, el tratamiento térmico puede realizarse bajo una atmósfera de nitrógeno.

10 La presente divulgación también proporciona una batería que incluye el material de ánodo de silicio-carbono descrito anteriormente.

En comparación con la tecnología relacionada, las realizaciones de la presente divulgación tienen
15 los siguientes efectos beneficiosos.

1. Dado que el material de ánodo de silicio-carbono de las realizaciones de la presente divulgación incluye $Si@C-R_sO_t/B$, un área de superficie específica (SSA, por sus siglas en inglés) y D_{50} del material del ánodo de silicio-carbono son prominentes, lo que mejora el rendimiento
20 electroquímico.

2. En la preparación de $Si@C-R_sO_t/B$ en las realizaciones de la presente divulgación, la estabilidad del $Si@C-R_sO_t/B$ obtenido se puede mejorar mezclando un sol de sílice, un polvo de grafito y un BAP, y esto se debe principalmente a que existen enlaces coordinados internos N-B
25 en las moléculas de BAP; y $Si@C-R_sO_t/B$ obtenido mezclando el sol de sílice, el polvo de grafito y el BAP sometido a un tratamiento térmico tiene una estructura más escamosa y menos estructuras en bloques, donde las estructuras escamosas tienen una gran superficie y muchos sitios de contacto y se ven menos afectadas por cambios de volumen, lo que optimiza un modo de difusión de iones (imágenes SEM en la FIG. 1 a la FIG. 3, comparado con el ejemplo comparativo).
30 Además, en comparación con el ejemplo comparativo, el material de ánodo de silicio-carbono de la presente divulgación tiene un mejor rendimiento cíclico y de velocidad, lo que indica que el rendimiento del material de ánodo de silicio-carbono que contiene BAP mejora significativamente.

3. En las realizaciones de la presente divulgación, se obtiene un polvo negro de batería lixiviando con un ácido y un agente reductor, que es un residuo insoluble que incluye principalmente polvo de grafito; y el polvo de grafito se puede utilizar directamente como fuente de carbono para $\text{Li}_f\text{-Si@C-R}_s\text{O}_t/\text{B-Z}_a\text{O}_b$ por un lado, y puede usarse como material catódico para electrólisis en un
 5 proceso de intercalación de litio, por otro lado, lo que reduce el coste de preparación.

Otros aspectos se pueden entender después de leer y comprender los dibujos y la descripción detallada.

10 Breve descripción de los dibujos

Los dibujos están destinados a proporcionar una mayor comprensión de la solución técnica en este documento y forman parte de la Descripción, junto con las realizaciones de la presente divulgación, para explicar la solución técnica en este documento y no constituyen una limitación de la solución técnica de la presente divulgación.

15 La FIG. 1 es una imagen de microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) del material de ánodo de silicio-carbono según el Ejemplo 3 de la presente divulgación;

La FIG. 2 es una imagen SEM del material de ánodo de silicio-carbono según el Ejemplo
 20 Comparativo 2 de la presente divulgación; y

La FIG. 3 muestra las capacidades de descarga específicas de los Ejemplos 1 y 3 y los Ejemplos Comparativos 1 y 2 de la presente divulgación después de 1 a 100 ciclos.

25 Descripción detallada de la invención

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
 30 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.

Ejemplo 1

Un material de ánodo de silicio-carbono de este ejemplo tiene una fórmula química de $\text{Li}_{0,02}\cdot\text{Si}@C\text{-ZrO}_2/\text{B-Al}_2\text{O}_3$.

5

Un método de preparación del material de ánodo de silicio-carbono de este ejemplo incluyó específicamente los siguientes pasos:

(1) preparación de un polvo de grafito: se recuperó una batería de energía tipo NCM, se sometió a pirólisis y se tamizó para obtener 150 g de un polvo negro de batería, se agregaron 1,5 L de ácido sulfúrico de 2,63 mol/L para ajustar el pH a 0,02, después se añadieron 20 g de sulfito de sodio y la mezcla resultante se agitó y se filtró para obtener 34 g de un residuo insoluble; el residuo insoluble se lavó con agua hasta neutralidad, se mezclaron 4 g del residuo insoluble con 20 ml de glicerina y la mezcla resultante se trituro en una trituradora para obtener un polvo de grafito con un tamaño de partícula inferior a 5 μm ; y el polvo de grafito se presionó con una máquina compresora de polvo para obtener grafito de escamas largas;

(2) preparación de $\text{Si}@C\text{-ZrO}_2/\text{B}$ en escamas: se mezclaron 40 g de un sol de sílice (con un contenido de sílice del 27,3%), 0,3 g de sulfato de circonio y 0,3 ml de 4-borato-4',4'-dimetiltrifenilamina y se agitaron con un mezclador ultrasónico, durante el cual 3 g del polvo de grafito se añadió para obtener un precursor de $\text{Si}@C\text{-Zr}(\text{SO}_4)_2/4\text{-borato-4',4'-dimetiltrifenilamina}$ homogéneo; y el precursor se secó en una estufa a 115°C hasta peso constante, luego se calentó a 210°C bajo nitrógeno durante 5 h, se enfrió y se lavó para obtener 10 g de un polvo negro $\text{Si}@C\text{-ZrO}_2/\text{B}$;

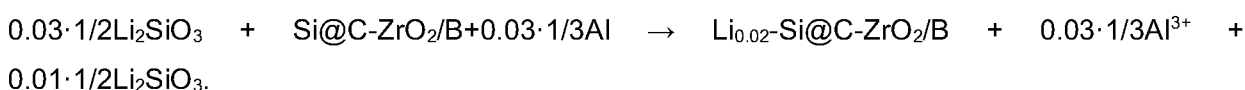
25

(3) una celda electrolítica se separó mediante una membrana conductora de iones de litio en dos semiceldas (semicelda catódica y semicelda anódica); en la semicelda catódica se utilizó como electrodo grafito de escamas largas, 10 g del material $\text{Si}@C\text{-ZrO}_2/\text{B}$ se unió al grafito y se añadieron 400 ml de un agente conductor (que se obtuvo mezclando dimetilglicol, EC y hexafluorofosfato de litio 1,5 M en una relación de volumen de 1:1,5:1); en la semicelda del ánodo, se adoptó una lámina de aluminio como electrodo y 400 ml de 0,064 mol/L Li_2SiO_3 fue adoptado como electrolito; la celda electrolítica se energizó durante 25 min para permitir un tratamiento de intercalación de litio, una mezcla resultante en la semicelda catódica se sometió a SLS para

obtener un sólido, y el sólido se lavó y se secó en un horno a 115°C para obtener 10,2 g de $\text{Li}_{0,02}\text{-Si@C-ZrO}_2/\text{B}$; y

(4) Se añadió gota a gota hidróxido de litio 0,37 M al electrolito en la semicelda del ánodo para precipitación, y la mezcla resultante se sometió a SLS para obtener un sólido, que era $\text{Al}(\text{OH})_3$; y 0,3 g de $\text{Al}(\text{OH})_3$ se mezcló exhaustivamente con 8 g de $\text{Li}_{0,02}\text{-Si@C-ZrO}_2/\text{B}$, y se calentó una mezcla resultante a 219°C bajo nitrógeno durante 3 h para obtener el material de ánodo de silicio-carbono $\text{Li}_{0,02}\text{-Si@C-ZrO}_2/\text{B-Al}_2\text{O}_3$.

10 Un proceso de reacción química de la intercalación de litio en este ejemplo fue el siguiente:



Ejemplo 2

15 Un material de ánodo de silicio-carbono de este ejemplo tiene una fórmula química de $\text{Li}_{0,02}\text{-Si@C-NiO/B-Al}_2\text{O}_3$.

Un método de preparación del material de ánodo de silicio-carbono de este ejemplo incluyó 20 específicamente los siguientes pasos:

(1) preparación de un polvo de grafito: se recuperó una batería de energía tipo NCM, se sometió a pirólisis y se tamizó para obtener 150 g de un polvo negro de batería, se agregaron 1,5 L de ácido sulfúrico de 2,63 mol/L para ajustar el pH a 0,02, después se añadieron 25 g de sulfito de sodio y la mezcla resultante se agitó y se filtró para obtener 34 g de un residuo insoluble; el residuo insoluble se lavó con agua hasta neutralidad, se mezclaron 4 g del residuo insoluble con 20 ml de glicerina y la mezcla resultante se trituro en una trituradora para obtener un polvo de grafito con un tamaño de partícula inferior a 5 μm ; y el polvo de grafito se comprimió con una máquina compresora de polvo para obtener grafito de escamas largas;

30 (2) preparación de Si@C-NiO/B en escamas: Se mezclaron 45 g de un sol de sílice (con un contenido de sílice del 27,3%), 0,2 g de sulfato de níquel y 0,3 ml de 4-borato-4',4'-dimetiltrifenilamina y se agitaron con un mezclador ultrasónico, durante el cual 4 g

del polvo de grafito se añadió para obtener un precursor de $\text{Si@C-NiSO}_4/4\text{-borato-4',4'-dimetiltrifenilamina}$ homogéneo; y el precursor se secó en una estufa a 115°C hasta peso constante, luego se calentó a 210°C bajo nitrógeno durante 5 h, se enfrió y se lavó para obtener 10 g de un polvo negro Si@C-NiO/B ;

5

(3) una celda electrolítica se separó mediante una membrana conductora de iones de litio en dos semiceldas (semicelda catódica y semicelda anódica); en la semicelda del cátodo, se adoptó como electrodo grafito de escamas largas, se unieron al grafito 10 g del material Si@C-NiO/B y se añadieron 400 ml de un agente conductor (que se obtuvo mezclando dimetil glicol, EC y hexafluorofosfato de litio 1,5 mol/L en una relación en volumen de 1:1,5:1); en la semicelda del ánodo, se adoptó una lámina de aluminio como electrodo y 400 ml de 0,064 mol/L Li_2SiO_3 fue adoptado como electrolito; la celda electrolítica se energizó durante 35 min para permitir un tratamiento de intercalación de litio, una mezcla resultante en la semicelda catódica se sometió a SLS para obtener un sólido, y el sólido se lavó y se secó en un horno a 115°C en un horno para obtener 10,2 g de $\text{Li}_{0,02}\text{-Si@C-NiO/B}$; y

(4) Se añadió gota a gota hidróxido de litio 0,37 M al electrolito en la semicelda del ánodo para precipitación, y la mezcla resultante se sometió a SLS para obtener un sólido, que era Al(OH)_3 ; y 0,3 g de Al(OH)_3 se mezcló exhaustivamente con 8 g de $\text{Li}_{0,02}\text{-Si@C-NiO/B}$, y la mezcla resultante se calentó a 219°C bajo nitrógeno durante 3 h para obtener el material de ánodo de silicio-carbono $\text{Li}_{0,02}\text{-Si@C-NiO/B-Al}_2\text{O}_3$.

Ejemplo 3

Un material de ánodo de silicio-carbono de este ejemplo tiene una fórmula química de $\text{Li}_{0,03}\text{-Si@C-MnO/B-MgO}$.

Un método de preparación del material de ánodo de silicio-carbono de este ejemplo incluyó específicamente los siguientes pasos:

30

(1) preparación de un polvo de grafito: se recuperó una batería de energía tipo NCM, se sometió a pirólisis y se tamizó para obtener 150 g de un polvo negro de batería, se agregaron 1,5 L de ácido sulfúrico de 2,63 mol/L para ajustar el pH a 0,02, después se añadieron 28 g de sulfito de sodio y

la mezcla resultante se agitó y se filtró para obtener 34 g de un residuo insoluble; el residuo insoluble se lavó con agua hasta neutralidad, se mezclaron 4 g del residuo insoluble con 20 ml de glicerina y la mezcla resultante se trituro en una trituradora para obtener un polvo de grafito con un tamaño de partícula inferior a 5 μm ; y el polvo de grafito se comprimió con una máquina
 5 compresora de polvo para obtener grafito de escamas largas;

(2) preparación de Si@C-MnO/B en escamas: Se mezclaron 45 g de un sol de sílice (con un contenido de sílice del 27,3%), 0,4 g de sulfato de manganeso y 0,4 ml de 4-borato-4',4'-dimetiltrifenilamina y se agitaron con un mezclador ultrasónico, durante el cual 3 g
 10 del polvo de grafito se añadió para obtener un precursor de Si@C-NiSO_4 /4-borato-4',4'-dimetiltrifenilamina homogéneo; y el precursor se secó en una estufa a 115°C hasta peso constante, luego se calentó a 260°C bajo nitrógeno durante 4 h, se enfrió y se lavó para obtener 13 g de un polvo negro Si@C-NiO/B ;

(3) una celda electrolítica se separó mediante una membrana conductora de iones de litio en dos semiceldas (semicelda catódica y semicelda anódica); en la semicelda del cátodo, se adoptó como electrodo el grafito de escamas largas, se unieron al grafito 10 g del material Si@C-NiO/B y se añadió 480 ml de un agente conductor (que se obtuvo mezclando dimetilglicol, EC, y hexafluorofosfato de litio 1,5 mol/L en una relación en volumen de 1:1,5:1); en la semicelda del
 20 ánodo, se adoptó una lámina de aluminio como electrodo y 480 ml de 0,087 mol/L Li_2SiO_3 fue adoptado como electrolito; la celda electrolítica se energizó durante 48 min para permitir un tratamiento de intercalación de litio, una mezcla resultante en la semicelda catódica se sometió a SLS para obtener un sólido, y el sólido se lavó y se secó en un horno a 115°C en un horno para obtener 10,2 g de $\text{Li}_{0,02}\text{-Si@C-NiO/B}$; y

(4) Se añadieron gota a gota 0,18 mol/L de hidróxido de litio al electrolito en la semicelda del ánodo para la precipitación, y la mezcla resultante se sometió a SLS para obtener un sólido que era Mg(OH)_2 ; y 0,22 g de Mg(OH)_2 se mezcló exhaustivamente con 9 g de $\text{Li}_{0,02}\text{-Si@C-NiO/B}$, y la mezcla resultante se calentó a 286°C bajo nitrógeno durante 2 h para obtener el material de
 30 ánodo de silicio-carbono $\text{Li}_{0,03}\text{-Si@C-MnO/B-MgO}$.

Ejemplo 4

Un material de ánodo de silicio-carbono de este ejemplo tiene una fórmula química de $\text{Li}_{0,03}\text{-Si@C-CuO/B-MgO}$.

Un método de preparación del material de ánodo de silicio-carbono de este ejemplo incluyó específicamente los siguientes pasos:

5

(1) preparación de un polvo de grafito: se recuperó una batería de energía tipo NCM, se sometió a pirólisis y se tamizó para obtener 150 g de un polvo de batería negro, se agregaron 1,5 L de ácido sulfúrico de 2,63 mol/L para ajustar el pH a 0,02, después se añadieron 32 g de sulfito de sodio y la mezcla resultante se agitó y se filtró para obtener 34 g de un residuo insoluble; el residuo

10 insoluble se lavó con agua hasta neutralidad, se mezclaron 4 g del residuo insoluble con 20 ml de glicerina y la mezcla resultante se trituró en una trituradora para obtener un polvo de grafito con un tamaño de partícula inferior a 5 μm ; y el polvo de grafito se comprimió con una máquina compresora de polvo para obtener grafito de escamas largas;

15 (2) preparación de Si@C-CuO/B en escamas: 45 g de un sol de sílice (con un contenido de sílice del 27,3%), 0,15 g de cloruro de cobre y 0,4 ml de ácido B,B'-tieno[3,2-B]tiofen-2,5-diacilbis[borónico] se mezclaron y agitaron con un mezclador ultrasónico, durante el cual se agregaron 3 g del polvo de grafito para obtener un precursor de Si@C-CuCl_2 / ácido B,B'-tieno[3,2-B]tiofen-2,5-diacilbis[borónico] homogéneo; y el precursor se

20 secó en una estufa a 115°C hasta peso constante, luego se calentó a 260°C bajo nitrógeno durante 4 h, se enfrió y se lavó para obtener 11 g de un polvo negro Si@C-CuO/B ;

(3) una celda electrolítica se separó mediante una membrana conductora de iones de litio en dos semiceldas (semicelda catódica y semicelda anódica); en la semicelda del cátodo, se adoptó como electrodo el grafito de escamas largas, se unieron al grafito 10 g del material Si@C-CuO/B y se añadieron 480 ml de un agente conductor (que se obtuvo mezclando dimetilglicol, EC, y hexafluorofosfato de litio 1,5 mol/L en una relación en volumen de 1:1,5:1); en la semicelda del ánodo, se adoptó una lámina de aluminio como electrodo y 480 ml de 0,087 mol/L Li_2SiO_3 fue adoptado como electrolito; la celda electrolítica se energizó durante 48 min para permitir un

25

30 tratamiento de intercalación de litio, una mezcla resultante en la semicelda catódica se sometió a SLS para obtener un sólido, y el sólido se lavó y se secó en un horno a 115°C en un horno para obtener 10,4 g de $\text{Li}_{0,04}\text{-Si@C-CuO/B}$; y

- (4) Se añadieron gota a gota 0,18 mol/L de hidróxido de litio al electrolito en la semicelda del ánodo para la precipitación, y la mezcla resultante se sometió a SLS para obtener un sólido que era $\text{Mg}(\text{OH})_2$; y 0,37 g de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ se mezcló exhaustivamente con 8 g de $\text{Li}_{0,02}\text{-Si@C-CuO/B}$, y la mezcla resultante se calentó a 360°C bajo nitrógeno durante 2 h para obtener el material de ánodo de silicio-carbono $\text{Li}_{0,04}\text{-Si@C-CuO/B-MgO}$.

Ejemplo comparativo 1 (sin tratamiento de intercalación de litio)

- 10 Un material de ánodo de silicio-carbono de este ejemplo comparativo tiene una fórmula química de $\text{Li}_{0,02}\text{-Si@C-ZrO}_2\text{/B-Al}_2\text{O}_3$.

Un método de preparación del material de ánodo de silicio-carbono de este ejemplo comparativo incluyó específicamente los siguientes pasos:

- 15 (1) preparación de un polvo de grafito: se recuperó una batería de energía tipo NCM, se sometió a pirólisis y se tamizó para obtener 150 g de un polvo negro de batería, se agregaron 1,5 L de ácido sulfúrico de 2,63 mol/L para ajustar el pH a 0,02, después se añadieron 25 g de sulfito de sodio y la mezcla resultante se agitó y se filtró para obtener 34 g de un residuo insoluble; el residuo insoluble se lavó con agua hasta neutralidad, se mezclaron 4 g del residuo insoluble con 20 ml de glicerina y la mezcla resultante se trituró en una trituradora para obtener un polvo de grafito con un tamaño de partícula inferior a 5 μm ; y el polvo de grafito se comprimió con una máquina compresora de polvo para obtener grafito de escamas largas; y
- 25 (2) preparación de $\text{Si@C-ZrO}_2\text{/B}$ en escamas: Se mezclaron 40 g de un sol de sílice (con un contenido de sílice del 27,3%), 0,3 g de sulfato de circonio y 0,3 ml de 4-borato-4',4'-dimetiltrifenilamina y se agitaron con un mezclador ultrasónico, durante el cual 3 g del polvo de grafito se añadió para obtener un precursor de $\text{Si@C-Zr}(\text{SO}_4)_2\text{/4-borato-4',4'-dimetiltrifenilamina}$ homogéneo; y el precursor se secó en una estufa a 115°C hasta peso constante, luego se calentó a 210°C bajo nitrógeno durante 5 h, se enfrió y se lavó para obtener 10 g de un polvo negro $\text{Si@C-ZrO}_2\text{/B}$.
- 30

Ejemplo Comparativo 2 (sin añadir BAP)

Un material de ánodo de silicio-carbono de este ejemplo comparativo tiene una fórmula química de $\text{Li}_{0,03}\text{-Si@C-MnO/B-MgO}$.

Un método de preparación del material de ánodo de silicio-carbono de este ejemplo comparativo

5 incluyó específicamente los siguientes pasos:

(1) preparación de un polvo de grafito: se recuperó una batería de energía tipo NCM, se sometió a pirólisis y se tamizó para obtener 150 g de un polvo de batería negro, se agregaron 1,5 L de ácido sulfúrico de 2,63 mol/L para ajustar el pH a 0,02, después se añadieron 20 g de sulfito de sodio y la mezcla resultante se agitó y se filtró para obtener 34 g de un residuo insoluble; el residuo insoluble se lavó con agua hasta neutralidad, se mezclaron 4 g del residuo insoluble con 20 ml de glicerina y la mezcla resultante se trituro en una trituradora para obtener un polvo de grafito con un tamaño de partícula inferior a 5 μm ; y el polvo de grafito se comprimió con una máquina compresora de polvo para obtener grafito de escamas largas;

15 (2) preparación de Si@C-MnO/B en escamas: Se mezclaron 45 g de un sol de sílice (con un contenido de sílice del 27,3%), 0,4 g de sulfato de manganeso y 0,4 ml de 4-borato-4',4'-dimetiltrifenilamina y se agitaron con un mezclador ultrasónico, durante el cual 3 g del polvo de grafito se añadió para obtener un precursor homogéneo de $\text{Si@C-MnSO}_4/4\text{-borato-4',4'-dimetiltrifenilamina}$; y el precursor se secó en una estufa a 115 °C hasta peso constante, luego se calentó a 260 °C en atmósfera de nitrógeno durante 4 h, se enfrió y se lavó para obtener 13 g de un polvo negro Si@C-MnO/B ;

25 (3) una celda electrolítica se separó mediante una membrana conductora de iones de litio en dos semiceldas (semicelda catódica y semicelda anódica); en la semicelda del cátodo, se adoptó como electrodo el grafito de escamas largas, se unieron al grafito 10 g del material Si@C-MnO/B y se añadió 480 ml de un agente conductor (que se obtuvo mezclando dimetilglicol, EC, y hexafluorofosfato de litio 1,5 mol/L en una relación en volumen de 1:1,5:1); en la semicelda del ánodo, se adoptó una lámina de aluminio como electrodo y 480 ml de 0,087 mol/L Li_2SiO_3 fue adoptado como electrolito; la semicelda catódica se energizó durante 48 minutos para permitir un tratamiento de intercalación de litio, una mezcla resultante se sometió a SLS para obtener un sólido, y el sólido se lavó y se secó en una estufa a 115°C para obtener 10,2 g de $\text{Li}_{0,02}\text{-Si@C-MnO/B}$; y

(4) Se añadieron gota a gota 0,18 mol/L de hidróxido de litio al electrolito en la semicelda del ánodo para la precipitación, y la mezcla resultante se sometió a SLS para obtener un sólido, que era $\text{Mg}(\text{OH})_2$; y 0,22 g del $\text{Mg}(\text{OH})_2$ se mezcló exhaustivamente con 9 g de $\text{Li}_{0,02}\text{-Si@C-MnO}$, y se calentó una mezcla resultante a 286°C bajo nitrógeno durante 2 h para obtener el material de ánodo de silicio-carbono $\text{Li}_{0,03}\text{-Si@C-MnO-MgO}$.

Análisis de los Ejemplos 1 a 4 y Ejemplos Comparativos 1 y 2:

La Fig. 1 es una imagen SEM del material de ánodo de silicio-carbono en el Ejemplo Comparativo 2, y se puede ver que el material de ánodo de silicio-carbono $\text{Li}_{0,03}\text{-Si@C-MnO-MgO}$ preparado en el Ejemplo Comparativo 2 tiene estructuras tanto en bloques como en escamas, y el material del ánodo de silicio-carbono en bloques tiene un tamaño de aproximadamente 5 μm . La Fig. 2 muestra una imagen SEM del material de ánodo de silicio-carbono en el Ejemplo 3, y se puede ver que el material de ánodo de silicio-carbono $\text{Li}_{0,03}\text{-Si@C-MnO/B-MgO}$ preparado en el Ejemplo 3 tiene estructuras más escamosas y menos estructuras en bloques, y el material de ánodo de silicio-carbono escamoso tiene un tamaño de aproximadamente 400 nm a 800 nm.

La Tabla 1 muestra el SSA y D_{50} de los materiales de ánodo de silicio-carbono en los Ejemplos 1 a 3 y los Ejemplos Comparativos 1 y 2. La SSA y el D_{50} de cada uno de los materiales de ánodo de silicio-carbono preparados en los Ejemplos 1 a 3 son mejores que el SSA y D_{50} de cada uno de los materiales de ánodo de silicio-carbono preparados en los Ejemplos Comparativos 1 y 2. Además, el SSA del material de ánodo de silicio-carbono preparado en el Ejemplo Comparativo 1 es mayor que el SSA del material de ánodo de silicio-carbono en el Ejemplo Comparativo 2, y el D_{50} del material de ánodo de silicio-carbono preparado en el Ejemplo Comparativo 1 es inferior a D_{50} del material de ánodo de silicio-carbono en el Ejemplo Comparativo 2, lo que indica que la adición de BAP permite mejorar SSA y D_{50} del material del ánodo de silicio-carbono.

Análisis de los Ejemplos 1 y 3 y Ejemplos Comparativos 1 y 2:

Se utilizó un método electroquímico para preparar los electrodos. Primero se preparó una lámina de electrodo de la siguiente manera: cada uno de los materiales activos del ánodo de silicio-carbono preparados en los Ejemplos 1 y 3 y los Ejemplos Comparativos 1 y 2, un agente

- conductor Super P y un aglutinante se pesaron con una balanza electrónica según una proporción de masa de 8:1,5:0,5, se colocó en una botella de pesaje específica y se sometió a una dispersión completa, se añadió agua ultrapura (UPW, por sus siglas en inglés) como disolvente y la suspensión resultante se agitó exhaustivamente con un agitador magnético y luego se recubrió con una lámina de cobre (un colector de corriente) con una máquina recubridora, y se coloca en una estufa de secado a 85°C durante 8 h para obtener una lámina; y la lámina se cortó mediante una máquina cortadora para obtener una lámina de electrodo con un diámetro de aproximadamente 12 mm, que podría usarse para una prueba electroquímica.
- 10 Conjunto de pilas de botón: Se calculó una carga de los materiales activos sobre la lámina de electrodo, la lámina de electrodo se transfirió a una caja de guantes y se apilaron secuencialmente una carcasa de electrodo, un electrodo negativo de silicio, un separador, un contraelectrodo metálico de litio y espuma de níquel para ensamblar la batería. Una vez ensamblada la semicelda, se sometió a un embalaje a presión. Una vez completado el embalaje, la pila de botón debía permanecer a temperatura ambiente durante la noche. Se realizó una prueba en un ambiente a temperatura ambiente (15°C a 25°C), con un rango de voltaje de 0,001 V a 1,5 V, una densidad de corriente de 0,5 A/g, 1 A/g, 1,5 A/g, o 3 A/g, y 100 ciclos, como se muestra en la FIG. 3.
- 20 Tabla 1 SSA y conductividad eléctrica de cada uno de los ánodos de silicio-carbono de los Ejemplos 1 a 4 y Ejemplos Comparativos 1 y 2

Grupo	BET (m ² /g)	D ₉₀ (μm)	D ₅₀ (μm)
Ejemplo 1	0,481	1,22	0,69
Ejemplo 2	0,468	1,24	0,68
Ejemplo 3	0,446	1,01	0,64
Ejemplo 4	0,455	1,33	0,67
Ejemplo comparativo 1	0,363	1,56	0,83
Ejemplo comparativo 2	0,247	7,43	3,73

- La Fig. 3 muestra capacidades de descarga específicas de los Ejemplos 1, 3 y los Ejemplos Comparativos 1, 2 después de 1 a 100 ciclos. Con referencia a la Tabla 1 y la FIG. 3, a una densidad de corriente de 0,5 A/g, después del primer ciclo, las capacidades de descarga

específicas de los Ejemplos 1 y 3 alcanzaron respectivamente 2,259 mAh/g y 2,647 mAh/g y las capacidades de descarga específicas de los Ejemplos Comparativos 1 y 2 alcanzaron respectivamente 1,798 mAh. /g y 2,302 mAh/g; y a una densidad de corriente de 3 A/g, después de 31 ciclos, las capacidades de descarga específicas de los Ejemplos 1 y 3 alcanzaron
5 respectivamente 1,473 mAh/g y 1,289 mAh/g y las capacidades de descarga específicas de los Ejemplos Comparativos 1 y 2 alcanzaron respectivamente 601 mAh/g. y 1,018 mAh/g, lo que indica que los Ejemplos 1 y 3 tienen un rendimiento de velocidad y rendimiento de ciclado excelentes. La SSA, D_{50} y D_{90} de cada uno de los materiales de ánodo de silicio-carbono preparados en los Ejemplos 1 y 3 son mejores que el SSA, D_{50} y D_{90} de cada uno de los materiales
10 de ánodo de silicio-carbono preparados en los Ejemplos Comparativos 1 y 2; y especialmente, el material de ánodo de silicio-carbono preparado en el Ejemplo Comparativo 1 tiene un SSA mayor y un D_{50} y D_{90} menor en comparación con el material de ánodo de silicio-carbono preparado en el Ejemplo Comparativo 1, lo que indica que el material de ánodo de silicio-carbono tratado con BAP tiene un rendimiento superior.

15 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
20 presente divulgación y las características de los ejemplos se pueden combinar entre sí en una situación que no entre en conflicto.

REIVINDICACIONES

1. Un material de ánodo de silicio-carbono, donde el material de ánodo de silicio-carbono tiene una fórmula química de $\text{Li}_f\text{-Si@C-R}_s\text{O}_t/\text{BZ}_a\text{O}_b$, donde R es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en circonio, cobre, níquel, cobalto, manganeso, cromo, titanio, molibdeno, plata, magnesio, calcio, germanio, estaño y antimonio; Z es al menos uno seleccionado del grupo formado por aluminio, magnesio y zinc; s y t son cada uno independientemente 1, 2, 3, 4 o 5; a es 1 o 2; y b es 1 o 3.

2. El material de ánodo de silicio-carbono según la reivindicación 1, donde el Z_aO_b es uno seleccionado del grupo que consiste en Al_2O_3 , MgO y ZnO .

10

3. El material de ánodo de silicio-carbono según la reivindicación 1, donde el R_sO_t es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en ZrO_2 , NiO , MnO y CuO .

4. El material de ánodo de silicio-carbono según la reivindicación 1, donde el material de ánodo de silicio-carbono es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en $\text{Li}_{0.04}\text{-Si@C-CuO/B-MgO}$, $\text{Li}_{0.03}\text{-Si@C-MnO/B-MgO}$, $\text{Li}_{0.02}\text{-Si@C-ZrO}_2/\text{B-Al}_2\text{O}_3$, y $\text{Li}_{0.02}\text{-Si@C-NiO/B-Al}_2\text{O}_3$.

5. Un método de preparación del material de ánodo de silicio-carbono según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde el método de preparación se proporciona para preparar el material de ánodo de silicio-carbono según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.

6. El método de preparación según la reivindicación 5, que comprende los siguientes pasos: mezclar un sol de sílice, una sal R soluble y un polímero de ácido bórico (BAP) y agitar, añadir un polvo de grafito, mezclar para permitir una reacción para obtener un precursor de sal Si@C-R/BAP ; someter el precursor de sal Si@C-R/BAP a un tratamiento térmico para obtener $\text{Si@C-R}_s\text{O}_t/\text{B}$;

separar una celda electrolítica con un bloque de grafito como cátodo y un metal Z como ánodo mediante una membrana conductora de ion de litio en dos semiceldas: una semicelda catódica y una semicelda anódica; colocar el $\text{Si@C-R}_s\text{O}_t/\text{B}$ en la semicelda catódica, energizándola para electrólisis para permitir un tratamiento de intercalación de litio, someter una mezcla resultante en la semicelda catódica a separación sólido-líquido (SLS) para obtener un

sólido, y lavar y secar el sólido para obtener $\text{Li}_f\text{Si}@\text{C-R}_s\text{O}_t/\text{B}$;

agregar una fuente de litio a un electrolito en la semicelda del ánodo, agitar para permitir una reacción y someter un sistema de reacción resultante a SLS para obtener un producto sólido; y mezclar el producto sólido con el $\text{Li}_f\text{Si}@\text{C-R}_s\text{O}_t/\text{B}$ exhaustivamente, y sometiendo una mezcla sólida resultante a un tratamiento térmico para obtener el material del ánodo de silicio-carbono.

5

7. El método de preparación según la reivindicación 6, donde el bloque de grafito se prepara mediante el siguiente proceso: someter una batería de energía recuperada a pirólisis y tamizar para obtener un polvo negro de batería; agregar ácido sulfúrico al polvo negro de la batería para ajustar el pH, agregar un agente reductor, agitar y someter una mezcla resultante a SLS para obtener un residuo sólido; y lavar el residuo sólido con agua, antes de mezclarlo con un agente dispersante, triturar y prensar para obtener el bloque de grafito.

10

8. El método de preparación según la reivindicación 7, donde el agente reductor es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en piro sulfato de sodio, piro sulfato de potasio, sulfito de sodio, sulfito de potasio, tiosulfato de sodio y tiosulfato de potasio.

15

9. El método de preparación según la reivindicación 7, donde el agente dispersante es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en proteína líquida, glicerina y ácido benzoico.

20

10. El método de preparación según la reivindicación 6, donde la sal R soluble es al menos una seleccionada del grupo que consiste en un sulfato soluble, un nitrato soluble, un fosfato soluble, un cloruro soluble y un bromuro soluble de circonio, cobre, níquel, cobalto, manganeso, cromo, titanio, molibdeno, plata, magnesio, calcio, germanio, estaño y antimonio.

25

11. El método de preparación según la reivindicación 6, donde el BAP es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en 4-borato-4',4'-dimetiltrifenilamina y ácido B,B'-tieno[3,2-B]tiofen-2,5-diacilbis[borónico].

30

12. El método de preparación según la reivindicación 6, donde la fuente de litio es al menos una seleccionada del grupo que consiste en hidróxido de litio, cloruro de litio, sulfato de litio y nitrato de litio.

13. Una batería que comprende el material de ánodo de silicio-carbono según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.

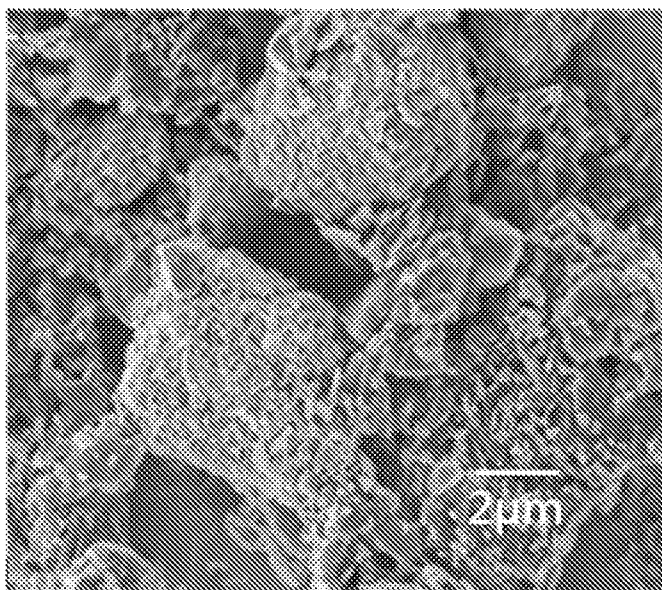


FIGURA 1

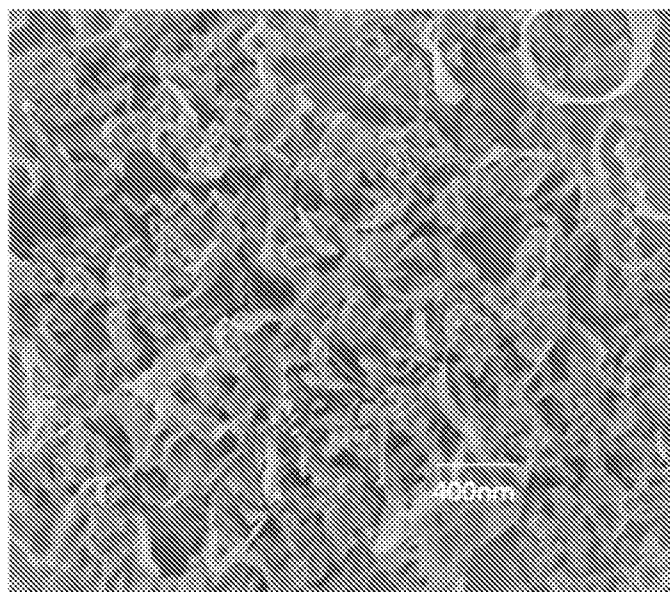


FIGURA 2

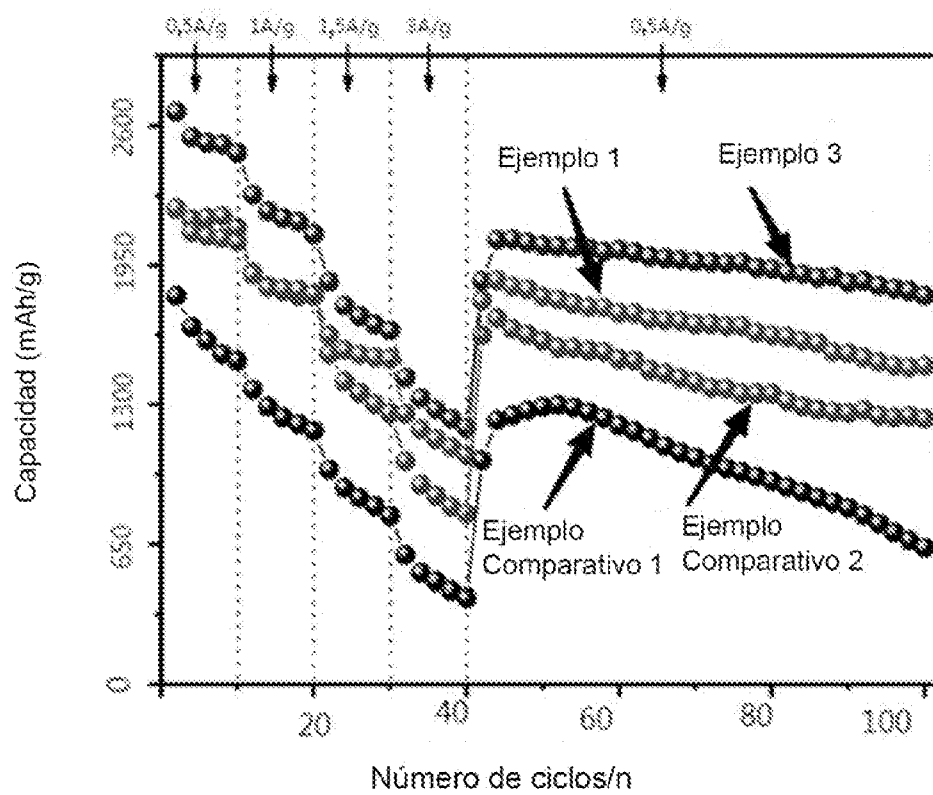


FIGURA 3