

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 981 439**

21 Número de solicitud: 202390107

51 Int. Cl.:

H01M 4/583 (2010.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

H01M 10/54 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A2

22 Fecha de presentación:

12.05.2022

30 Prioridad:

20.08.2021 CN 202110962970

43 Fecha de publicación de la solicitud:

08.10.2024

71 Solicitantes:

**GUANGDONG BRUNP RECYCLING
TECHNOLOGY CO., LTD. (33.3%)**

**No. 6 Zhixin Avenue, Leping Town, Sanshui
District Foshan**

528137 Guangdong CN;

**HUNAN BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY CO.,
LTD. (33.3%) y**

**HUNAN BRUNP EV RECYCLING CO., LTD.
(33.3%)**

72 Inventor/es:

FAN, Xia;

LI, Changdong;

ZHANG, Zhenhua;

MAO, Linlin;

RUAN, Dingshan y

CAI, Yong

74 Agente/Representante:

BERCIAL ARIAS, Cristina

54 Título: **MATERIAL DE ÁNODO COMPUESTO DE SILICIO-CARBONO Y MÉTODO DE PREPARACIÓN Y USO DEL MISMO**

57 Resumen:

La presente descripción se refiere al campo técnico de materiales de baterías, y describe un material de ánodo compuesto de silicio/carbono, y un método de preparación y uso del mismo. El método de preparación incluye las siguientes etapas: S1. disolver un polvo de ánodo de grafito en una disolución de ácido, y llevar a cabo una separación sólido-líquido (SSL) para obtener un precipitado; y lavar y secar el precipitado, añadir un agente reductor, y someter la mezcla resultante a un tratamiento térmico para obtener un material de grafito purificado; y S2, mezclar un polvo de silicio modificado con el material de grafito, añadir una mezcla resultante a una disolución de N,N-dimetilformamida (DMF) que contiene poliimida (PI), y agitar; y someter la mezcla resultante a destilación y después a carbonización para obtener el material de ánodo compuesto de silicio/carbono. La presente descripción no sólo usa lixiviación ácida para purificar el polvo de ánodo de grafito recuperado, sino que también usa un agente reductor para llevar a cabo un tratamiento térmico en una atmósfera de cloro para purificar aún más el polvo de ánodo de grafito recuperado, mejorando así la pureza del polvo de grafito recuperado.

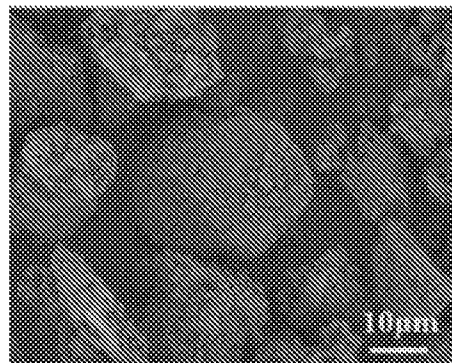


FIG. 1

ES 2 981 439 A2

DESCRIPCIÓN

MATERIAL DE ÁNODO COMPUESTO DE SILICIO-CARBONO Y MÉTODO DE PREPARACIÓN Y USO DEL MISMO

5

CAMPO TÉCNICO

10 La presente descripción se refiere al campo técnico de materiales de baterías, y se refiere específicamente a un material de ánodo compuesto de silicio-carbono, y a un método de preparación y uso del mismo.

ANTECEDENTES

15 Debido a las ventajas del alto voltaje, la alta capacidad específica, el rendimiento de ciclo superior, el peso ligero, y similares, los materiales de baterías de ion de litio (LIB) se usan ampliamente y tienen perspectivas de aplicación prometedoras. La cuota de mercado de los materiales de LIB está creciendo, lo que promueve el cambio de la demanda de recursos de los combustibles fósiles a los combustibles
20 para baterías de litio, y también hace que este recurso sea cada vez más escaso.

Con la rápida industrialización y el desarrollo de vehículos de nuevas energías, se ha usado ampliamente una LIB eléctrica, uno de los componentes importantes. Sin embargo, como una LIB se carga y descarga constantemente durante el uso, el
25 rendimiento de la LIB se atenuará gradualmente, y se degradará para su uso o se desechará cuando la atenuación alcance un nivel específico. En la actualidad, la tasa de reciclaje de baterías desechadas en China sigue siendo muy baja. En particular, con el desarrollo económico, las LIB se han usado cada vez más ampliamente y se han desarrollado a gran escala, y en consecuencia el problema de escasez de
30 recursos y el problema medioambiental se han vuelto cada vez más graves. El reciclaje de baterías desechadas también ha llamado cada vez más la atención. Una gran cantidad de baterías desechadas, si no se reciclan de manera eficaz, no solo dañarán el medioambiente ecológico y la salud humana, sino que también provocarán un desperdicio de recursos. Cómo reciclar las LIB de manera ecológica y
35 libre de contaminación es un problema urgente en la cadena de la industria

automotriz de nuevas energías.

En la actualidad, el reciclaje de las LIB desechadas se centra principalmente en el reciclaje de materiales de cátodo, y se presta más atención a la separación y purificación de óxido de litio y cobalto (LCO) y materiales ternarios. Dado que las LIB desechadas incluyen 97% de grafito y otros materiales de carbono, es muy importante recuperar y reusar el grafito del ánodo.

Debido a la alta capacidad específica teórica (4.200 mAh/g a alta temperatura, y 3.580 mAh/g a temperatura ambiente), bajo potencial de delitiación ($< 0,5$ v), respeto por el medioambiente, abundantes reservas, bajo coste, y otras ventajas, se considera que los materiales de ánodo a base de silicio son materiales de ánodo de LIB con mucho potencial con alta densidad de energía. Sin embargo, con la intercalación o extracción de iones de litio durante un proceso de carga y descarga, un volumen de silicio en un material de ánodo de silicio se expande o contrae en más de 300%. La expansión y contracción sustanciales causan daños graves a la estructura de un material hospedante de silicio, y eventualmente conducen a la separación de un material activo de electrodo de un colector de corriente, lo que reduce considerablemente el rendimiento de ciclo de una batería. Además, los materiales de ánodo de silicio tienen una conductividad eléctrica deficiente, que es otro factor clave que limita las aplicaciones de los materiales de ánodo de silicio. Actualmente, la expansión volumétrica del silicio se alivia principalmente mediante la nanocrystalización, y la conductividad eléctrica se mejora mediante revestimiento de carbono amorfo y la combinación con un material de carbono. El principio es que el carbono, cuando se usa como matriz de dispersión, puede amortiguar el cambio de volumen de un ánodo de silicio durante la intercalación y extracción de litio y puede mantener la estabilidad de una estructura, y la alta conductividad eléctrica del carbono puede mejorar la conductividad eléctrica dentro de una batería. En la técnica relacionada, se da a conocer un método de preparación de un material de ánodo de silicio-carbono, en el que se depositan nanotubos de carbono (CNT) y nanofibras de carbono (CNF) sobre una superficie de polvo de silicio nanométrico o se incrustan entre partículas de silicio nanométricas para formar un núcleo, y una superficie del núcleo se reviste con una capa de carbono. El material de ánodo de silicio-carbono tiene una capacidad específica inicial de más de 500 mAh/g, y una retención de la capacidad de más de 92% después de 60 ciclos. Sin embargo, el método de

preparación es demasiado complicado y debe implementarse con instrumentos especiales. Además, en la técnica relacionada, se da a conocer un método de preparación de un material de ánodo de silicio-carbono, en el que se prepara un material de silicio poroso mediante decapado en dos etapas, y después el material se
5 reviste con carbono para obtener el material de ánodo de silicio-carbono. Sin embargo, este método tiene un coste relativamente alto, y no se puede usar a gran escala. En la actualidad, los materiales de grafito comerciales se usan generalmente para producir materiales de ánodo de silicio-carbono, lo que requiere un coste de producción relativamente alto.

10

SUMARIO

La presente descripción pretende resolver al menos uno de los problemas técnicos existentes en la técnica anterior. En vista de esto, la presente descripción
15 proporciona un material de ánodo compuesto de silicio-carbono, y un método de preparación y uso del mismo. El método tiene las ventajas de una operación conveniente, bajo coste de producción, bajo consumo de energía, y similares, y es adecuado para la producción industrial.

20 Para lograr el objetivo anterior, la presente descripción adopta las siguientes soluciones técnicas:

Se proporciona un método de preparación de un material de ánodo compuesto de silicio-carbono, que incluye las siguientes etapas:

25

S1. disolver un polvo de ánodo de grafito en una disolución de ácido, y llevar a cabo una separación sólido-líquido (SSL) para obtener un precipitado; y lavar y secar el precipitado, añadir un agente reductor, y someter la mezcla resultante a un tratamiento térmico para obtener un material de grafito purificado; y

30

S2. mezclar un polvo de silicio modificado con el material de grafito, añadir una mezcla resultante a una disolución de *N,N*-dimetilformamida (DMF) que contiene poliimida (PI) y agitar; y someter la mezcla resultante a destilación y después a carbonización para obtener el material de ánodo compuesto de silicio-carbono.

35

Preferiblemente, en S2, el polvo de silicio modificado puede ser un polvo de silicio modificado por una disolución de agente de acoplamiento de silano (AAS); y la disolución de AAS se obtiene hidrolizando un AAS con una disolución acuosa de ácido acético.

5

Más preferiblemente, el polvo de silicio modificado se puede preparar como sigue: hidrolizando un AAS con una disolución acuosa de ácido acético, añadiendo un producto resultante a un polvo de silicio, y sometiendo la mezcla resultante a dispersión ultrasónica, y secando para obtener el polvo de silicio modificado.

10

El polvo de silicio se modifica por el AAS a través del siguiente principio de modificación: (1) un grupo Si-X unido a un átomo de silicio se hidroliza para generar un oligosiloxano con Si-OH; (2) el Si-OH en el oligosiloxano forma un enlace de hidrógeno con el -OH en la superficie de una matriz de Si; y (3) durante un procedimiento de calentamiento y curado, se forma un enlace covalente con una matriz a través de una reacción de deshidratación.

15

Más preferiblemente, el AAS puede ser uno del grupo que consiste en γ -metacriloxipropiltrimetoxisilano y γ -glicidoxipropiltrimetoxisilano.

20

Más preferiblemente, la disolución acuosa de ácido acético puede tener un pH de 3,5 a 5,5.

Más preferiblemente, una relación másica del polvo de silicio a la disolución de AAS puede ser 100:(1-2).

25

Más preferiblemente, la dispersión ultrasónica se puede llevar a cabo durante 2 min a 10 min.

30

Preferiblemente, en S1, el polvo de ánodo de grafito se puede obtener desmontando, triturando, y tamizando una LIB desechada.

Preferiblemente, en S1, la disolución de ácido puede ser una del grupo que consiste en ácido sulfúrico y ácido clorhídrico.

35

Preferiblemente, en S1, el agente reductor puede ser al menos uno del grupo que consiste en coque, carbón activado, y negro de humo.

5 Preferiblemente, en S1, un procedimiento específico del tratamiento térmico puede ser como sigue: mezclar un material de grafito seco y el agente reductor, y someter la mezcla resultante a un tratamiento térmico en una atmósfera de cloro.

Más preferiblemente, el material de grafito seco y el agente reductor se mezclan en un horno, primero se introduce nitrógeno en el horno para reemplazar el aire en el
10 horno, se aumenta la temperatura en el horno, y después se introduce cloro en lugar de nitrógeno para el tratamiento térmico. En la atmósfera de cloro, las impurezas formarán cloruros y complejos en una fase gaseosa o condensada, y escaparán, purificando así el material de grafito.

15 Preferiblemente, en S1, el tratamiento térmico se puede llevar a cabo a 1.000°C hasta 1.200°C durante 2 h a 5 h.

Preferiblemente, en S2, una relación másica del material de grafito al polvo de silicio modificado puede ser (6-9):1.

20

Preferiblemente, en S2, la destilación puede ser destilación a vacío.

Preferiblemente, en S2, el polvo de silicio modificado se puede mezclar con el material de grafito para obtener un polvo mixto; y una relación másica del polvo mixto
25 a la PI puede ser (98-90):(10-20).

Preferiblemente, en S2, una relación sólido a líquido de PI a DMF en la disolución de DMF que contiene PI puede ser 1:(8-12) g/ml.

30 Preferiblemente, en S2, la carbonización se puede llevar a cabo a 500°C hasta 800°C durante 4 h a 10 h.

Se proporciona un material de ánodo compuesto de silicio-carbono preparado mediante el método de preparación. A un voltaje de 0,01 V a 2 V y una densidad de
35 corriente de 100 mA/g, el material de ánodo compuesto de silicio-carbono demuestra

una capacidad específica de 670 mAh/g a 760 mAh/g para la intercalación inicial de litio, una capacidad específica de 530 mAh/g a 610 mAh/g para la desintercalación inicial de litio, una eficiencia inicial de carga y descarga de 80% a 81%, y una retención de la capacidad de 95% a 97% después de 50 ciclos.

5

Se proporciona una batería que incluye el material de ánodo compuesto de silicio-carbono.

En comparación con la técnica anterior, la presente descripción tiene los siguientes efectos beneficiosos.

10

1. La presente descripción no sólo usa lixiviación ácida para purificar el polvo de ánodo de grafito recuperado, sino que también usa un agente reductor para llevar a cabo un tratamiento térmico en una atmósfera de cloro para purificar aún más el polvo de ánodo de grafito recuperado, mejorando así la pureza del polvo de grafito recuperado. Además, se añaden un polvo de silicio modificado y una disolución de DMF que contiene PI. En el polvo de silicio modificado, un extremo de AAS se injerta en una superficie de un polvo de silicio a través de un enlace covalente, y el otro extremo se reticula con PI. Por lo tanto, el AAS puede servir como puente entre la PI y la superficie del polvo de silicio para mejorar la compatibilidad y la adhesión entre el polvo de silicio y la PI, lo que mejora el rendimiento mecánico del material de polvo de silicio y por lo tanto mejora el rendimiento del material compuesto de silicio-carbono.

15

20

25

2. En la presente descripción, un material de ánodo de una LIB desechada se usa como materia prima para sintetizar un material compuesto de silicio-carbono a través del reciclaje. El método tiene un bajo coste y un destacado efecto de purificación, y el material compuesto de silicio-carbono preparado muestra un excelente rendimiento de ciclo. La presente descripción logra una mayor utilización de los recursos de desecho, desempeña un papel principal en la protección medioambiental y la reutilización de recursos, y tiene perspectivas de industrialización prometedoras.

30

3. El método de la presente descripción puede utilizar una amplia variedad de materias primas de grafito, y tiene una baja dependencia de una fuente de la materia prima de grafito. Se pueden usar en combinación uno o más tipos de grafito

35

recuperado, lo que reduce aún más el coste de fabricación de un material compuesto de silicio-carbono y mejora el valor de aplicación del grafito de desecho.

4. El método de la presente descripción adopta una disolución de DMF que contiene PI, en la que PI es una fuente de carbono ampliamente disponible. Debido a la presencia de nitrógeno en PI, después de que se carboniza PI, se logra el dopaje de nitrógeno para el material de carbono para formar una red conductora estable, lo que mejora la conductividad eléctrica del silicio y en última instancia mejora el rendimiento de ciclo de una batería.

10

5. A un voltaje de 0,01 V a 2 V y una densidad de corriente de 100 mA/g, el material compuesto de silicio-carbono preparado mediante el método de la presente descripción demuestra una capacidad específica de 670 mAh/g a 760 mAh/g para la primera intercalación de litio, una capacidad específica de 530 mAh/g a 610 mAh/g para la primera desintercalación de litio, una eficiencia inicial de carga y descarga de 80% a 81%, y una retención de la capacidad de 95% a 97% después de 50 ciclos. El material compuesto de silicio-carbono de la presente descripción tiene un rendimiento comparable al de un material compuesto de silicio-carbono preparado a partir de grafito comercial, y el material compuesto de la presente descripción se puede usar para satisfacer el requisito de las LIB de una alta densidad de energía.

20

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

La FIG. 1 es una imagen de microscopía electrónica de barrido (SEM) del material compuesto de silicio-carbono preparado en el Ejemplo 1; y

25

la FIG. 2 es un gráfico que muestra el rendimiento de ciclo de los materiales compuestos de silicio-carbono preparados en los Ejemplos 1 y 2 y los Ejemplos 1 y 2 Comparativos a una densidad de corriente de 100 mA/g.

30

DESCRIPCIÓN DETALLADA

Los conceptos y efectos técnicos de la presente descripción se describen clara y completamente a continuación junto con ejemplos, para permitir que los objetivos, características y efectos de la presente descripción se comprendan completamente.

35

Aparentemente, los ejemplos descritos son simplemente unos pocos de todos los ejemplos de la presente descripción. Todos los otros ejemplos obtenidos por los expertos en la técnica basados en los ejemplos de la presente descripción sin esfuerzos creativos deben caer dentro del alcance de protección de la presente descripción.

Ejemplo 1

En este ejemplo, se preparó un material compuesto de silicio-carbono mediante las siguientes etapas específicas:

S1. Se retiraron las carcassas de las LIB desechadas, se separaron las láminas de electrodos positivo y negativo, y se recogieron alrededor de 500 g de láminas de electrodo negativo para su posterior tratamiento; y las láminas de electrodo negativo recuperadas se trituraron durante 15 min a una velocidad de rotación de 34.000 r/min, y después se tamizaron a través de un tamiz de malla 300 de modo que la hoja metálica de cobre y un polvo de ánodo de grafito se separaron para obtener alrededor de 380 g de polvo de ánodo de grafito.

S2. Los 380 g de polvo de ánodo de grafito se añadieron a una disolución de ácido sulfúrico 5 mol/l, y la mezcla resultante se agitó durante 6 h, y después se sometió a SSL para eliminar los iones metálicos residuales; un precipitado sólido resultante se lavó repetidamente con agua desionizada y etanol absoluto hasta que el filtrado resultante era neutro ($\text{pH} = 7$), y después se secó a 60°C durante 12 h para obtener alrededor de 300 g de un material de grafito; el material de grafito obtenido se mezcló a conciencia con 0,5% (0,5% de la masa del material de grafito) de coque, y la mezcla resultante se colocó en un horno; primero se introdujo nitrógeno en el horno para reemplazar el aire en el horno, después se aumentó la temperatura del horno, y cuando la temperatura alcanzó 300°C , se introdujo cloro en lugar de nitrógeno; y se llevó a cabo un tratamiento térmico a 900°C durante 5 h en una atmósfera de cloro para obtener 240 g de un material de grafito purificado.

S3. AAS kh570 (γ -metacriloxipropiltrimetoxisilano, fabricante: Nanjing Reagent) se hidrolizó con una disolución acuosa de ácido acético a $\text{pH} = 4$; se tomaron 100 g de un polvo de silicio y se añadieron a un vaso de precipitados de 200 ml, y se añadió

kh570 hidrolizado en una cantidad de 1,2% de la masa del polvo de silicio; y la mezcla resultante se sometió a dispersión ultrasónica durante 5 min, y después a una reacción a 80°C durante 10 h en un horno, para obtener un polvo de silicio modificado.

5

S4. El material de grafito obtenido en S2 se añadió a 35 g del polvo de silicio modificado obtenido en S3 para obtener un material mixto; se disolvieron 35 g de PI en 350 ml de DMF para obtener una disolución transparente e incolora sin residuo; y el material mixto se añadió a la disolución transparente e incolora, y la mezcla resultante se sometió a dispersión a alta velocidad durante 5 h, y después a destilación a vacío para eliminar la DMF, para obtener un polvo.

S5. El polvo obtenido en S4 se tamizó a través de un tamiz de malla 300, se calentó a 600°C en una atmósfera de nitrógeno para someterlo a carbonización durante 6 h, después se enfrió de forma natural a temperatura ambiente, y se extrajo para obtener el material de ánodo compuesto de silicio-carbono.

15

Ejemplo 2

En este ejemplo, se preparó un material compuesto de silicio-carbono mediante las siguientes etapas específicas:

S1. Se retiraron las carcacas de las LIB desechadas, se separaron las láminas de electrodos positivo y negativo, y se recogieron alrededor de 500 g de láminas de electrodo negativo para su posterior tratamiento; y las láminas de electrodo negativo recuperadas se trituraron durante 15 min a una velocidad de rotación de 34.000 r/min, y después se tamizaron a través de un tamiz de malla 300 de modo que la hoja metálica de cobre y un polvo de ánodo de grafito se separaron para obtener alrededor de 380 g de polvo de ánodo de grafito.

30

S2. Los 380 g de polvo de ánodo de grafito se añadieron a una disolución de ácido sulfúrico 5 mol/l, y la mezcla resultante se agitó durante 4 h, y después se sometió a SSL para eliminar los iones metálicos residuales; un precipitado sólido resultante se lavó repetidamente con agua desionizada y etanol absoluto hasta que el filtrado resultante era neutro ($\text{pH} = 7$), y después se secó a 70°C durante 10 h para obtener

35

alrededor de 300 g de un material de grafito; el material de grafito obtenido se mezcló a conciencia con 1% (1% de la masa del material de grafito) de coque, y la mezcla resultante se colocó en un horno; primero se introdujo nitrógeno en el horno para reemplazar el aire en el horno, después se aumentó la temperatura del horno, y
 5 cuando la temperatura alcanzó 300°C, se introdujo cloro en lugar de nitrógeno; y se llevó a cabo un tratamiento térmico a 1.100°C durante 5 h en una atmósfera de cloro para obtener 236,4 g de un material de grafito purificado.

10 S3. AAS kh560 (γ -glicidoxipropiltrimetoxisilano) se hidrolizó con una disolución acuosa de ácido acético a pH = 4; se tomaron 100 g de un polvo de silicio y se añadieron a un vaso de precipitados de 200 ml, y se añadió kh560 hidrolizado en una cantidad de 1,6% de la masa del polvo de silicio; y la mezcla resultante se sometió a dispersión ultrasónica durante 8 min, y después a una reacción a 90°C durante 10 h en un horno, para obtener un polvo de silicio modificado.

15

S4. El material de grafito obtenido en S2 se añadió a 30 g del polvo de silicio modificado obtenido en S3 para obtener un material mixto; se disolvieron 30 g de PI en 350 ml de DMF para obtener una disolución transparente e incolora sin residuo; y el material mixto se añadió a la disolución transparente e incolora, y la mezcla
 20 resultante se sometió a dispersión a alta velocidad durante 5 h, y después a destilación a vacío para eliminar la DMF, para obtener un polvo.

S5. El polvo obtenido en S4 se tamizó a través de un tamiz de malla 300, se calentó a 800°C en una atmósfera de nitrógeno para someterlo a carbonización durante 4 h, después se enfrió de forma natural a temperatura ambiente, y se extrajo para obtener
 25 el material de ánodo compuesto de silicio-carbono.

Ejemplo 1 Comparativo

30 En este ejemplo comparativo, se preparó un material compuesto de silicio-carbono, y el procedimiento de preparación fue diferente del Ejemplo 1 principalmente en que se omitió la etapa de decapado. El procedimiento de preparación incluyó específicamente las siguientes etapas:

35 S1. Se retiraron las carcassas de las LIB desechadas, se separaron las láminas de

electrodos positivo y negativo, y se recogieron alrededor de 500 g de láminas de electrodo negativo para su posterior tratamiento; y las láminas de electrodo negativo recuperadas se trituraron durante 15 min a una velocidad de rotación de 34.000 r/min, y después se tamizaron a través de un tamiz de malla 300 de modo que la hoja metálica de cobre y un polvo de ánodo de grafito se separaron para obtener
5 alrededor de 380 g de polvo de ánodo de grafito.

S2. Los 380 g de polvo de ánodo de grafito se mezclaron a conciencia con 0,5% (0,5% de la masa del material de grafito) de coque, y la mezcla resultante se colocó
10 en un horno; primero se introdujo nitrógeno en el horno para reemplazar el aire en el horno, después se aumentó la temperatura del horno, y cuando la temperatura alcanzó 300°C, se introdujo cloro en lugar de nitrógeno; y se llevó a cabo un tratamiento térmico a 900°C durante 5 h en una atmósfera de cloro para obtener un material de grafito purificado.

S3. AAS kh570 (γ -metacriloxipropiltrimetoxisilano, fabricante: Nanjing Reagent) se hidrolizó con una disolución acuosa de ácido acético a pH = 4; se tomaron 100 g de un polvo de silicio y se añadieron a un vaso de precipitados de 200 ml, y se añadió kh570 hidrolizado en una cantidad de 1,2% de la masa del polvo de silicio; y la
20 mezcla resultante se sometió a dispersión ultrasónica durante 5 min, y después a una reacción a 80°C durante 10 h en un horno, para obtener un polvo de silicio modificado.

S4. El material de grafito obtenido en S2 se añadió a 35 g del polvo de silicio modificado obtenido en S3 para obtener un material mixto; se disolvieron 35 g de PI en 350 ml de DMF para obtener una disolución transparente e incolora sin residuo; y el material mixto se añadió a la disolución transparente e incolora, y la mezcla resultante se sometió a dispersión a alta velocidad durante 5 h, y después a destilación a vacío para eliminar la DMF, para obtener un polvo.

S5. El polvo obtenido en S4 se tamizó a través de un tamiz de malla 300, se calentó a 600°C en una atmósfera de nitrógeno para someterlo a carbonización durante 6 h, después se enfrió de forma natural a temperatura ambiente, y se extrajo para obtener el material de ánodo compuesto de silicio-carbono.

Ejemplo 2 Comparativo

En este ejemplo comparativo, se preparó un material compuesto de silicio-carbono, y el procedimiento de preparación fue diferente del Ejemplo 2 principalmente en que se usó grafito comercial en lugar del material de grafito recuperado. El procedimiento de preparación incluyó específicamente las siguientes etapas:

S1. AAS kh560 se hidrolizó con una disolución acuosa de ácido acético a pH = 4; se tomaron 100 g de un polvo de silicio y se añadieron a un vaso de precipitados de 200 ml, y se añadió kh560 hidrolizado en una cantidad de 1,6% de la masa del polvo de silicio; y la mezcla resultante se sometió a dispersión ultrasónica durante 8 min, y después a una reacción a 90°C durante 8 h en un horno, para obtener un polvo de silicio modificado.

S2. Se tomaron 300 g de un polvo de grafito comercial, y se añadieron a 30 g del polvo de silicio modificado obtenido en la etapa anterior, para obtener un material mixto; se disolvieron 35 g de PI en 350 ml de DMF para obtener una disolución transparente e incolora sin residuo; y el material mixto se añadió a la disolución transparente e incolora, y la mezcla resultante se sometió a dispersión a alta velocidad durante 5 h, y después a destilación a vacío para eliminar la DMF, para obtener un polvo.

S3. El polvo obtenido en S2 se tamizó a través de un tamiz de malla 300, se calentó a 800°C en una atmósfera de nitrógeno, y se mantuvo a esa temperatura durante 4 h, después se enfrió naturalmente a temperatura ambiente, y se extrajo para obtener el material de ánodo compuesto de silicio-carbono.

Ejemplo de ensayo

Se prepararon pilas de botón a partir de los materiales de ánodo compuestos de silicio-carbono obtenidos en los ejemplos y ejemplos comparativos, y se llevaron a cabo ensayos eléctricos, que eran específicamente como sigue:

Cada uno de los materiales de ánodo compuestos de silicio-carbono preparados en los Ejemplos 1 y 2 y los Ejemplos 1 y 2 Comparativos, negro de humo conductor, y

fluoruro de polivinilideno (PVDF) se mezclaron en una relación másica de 92:2:6, y se añadió una cantidad apropiada de N-metilpirrolidona (NMP), y la mezcla resultante se agitó durante un tiempo específico para obtener una suspensión de ánodo; la suspensión se revistió uniformemente sobre una hoja metálica de cobre, y se secó a 85°C durante un tiempo específico, y después se perforó la lámina de electrodo; la lámina de electrodo perforada se secó a vacío a 100°C durante 12 h en un horno de secado a vacío; la lámina de electrodo, el diafragma, la lámina de litio, el electrolito, y las carcasas positiva y negativa se ensamblaron en un orden específico en una caja de guantes para obtener una pila de botón CR2430; y la pila ensamblada se mantuvo durante 3 h para el ensayo.

La pila se ensayó en las siguientes condiciones: temperatura ambiente: 25°C, voltaje de carga y descarga: 0,01 V a 2,0 V, y densidad de corriente: 100 mA/g. Los resultados del ensayo se muestran en la Tabla 1.

15

Tabla 1 Comparación de rendimiento electroquímico entre los ejemplos y ejemplos comparativos

	Capacidad específica para la primera intercalación de litio (mAh/g)	Capacidad específica para la primera desintercalación de litio (mAh/g)	Eficiencia de carga y descarga inicial/%	Retención de capacidad después de 50 ciclos/%
Ejemplo 1	706,1	569,8	80,7	95,9
Ejemplo 2	673,7	540,3	80,2	95,7
Ejemplo 1 Comparativo	567,6	428,0	75,4	86,8
Ejemplo 2 Comparativo	670,2	575,9	80,4	96,2

Se puede observar a partir de la Tabla 1 que los materiales compuestos preparados en los Ejemplos 1 y 2 tenían una capacidad específica de 670 mAh/g a 750 mAh/g para la intercalación inicial de litio, una capacidad específica de 520 mAh/g a 600 mAh/g para la desintercalación inicial de litio, una eficiencia inicial de carga y

descarga de 80% a 81%, y una retención de capacidad de 95% a 97% después de 50 ciclos. Comparado con el Ejemplo 1, el Ejemplo 1 Comparativo no tenía etapa de decapado, y un material de ánodo de silicio-carbono preparado tenía un alto contenido de impurezas y una baja capacidad. En el Ejemplo 2 Comparativo, debido a que se usó grafito comercial como materia prima, el material de ánodo de silicio-carbono preparado tenía una alta capacidad, una alta eficiencia inicial de carga y descarga, y una retención de capacidad de 96,2% después de 50 ciclos, que era ligeramente mayor que la del material de ánodo compuesto de silicio-carbono preparado a partir de grafito recuperado en el Ejemplo 1, sin una ventaja de rendimiento obvia. El material de ánodo de silicio-carbono preparado a partir de un material de ánodo recuperado de un electrodo negativo de LIB desechada en la presente descripción tuvo un rendimiento excelente. Muestra que el método para preparar un material de ánodo compuesto de silicio-carbono que usa un electrodo negativo de LIB desechada en la presente descripción tiene una alta viabilidad.

La FIG. 1 es una imagen de SEM del material compuesto de silicio-carbono preparado en el Ejemplo 1, y se puede observar de la imagen que las partículas de silicio nanométricas están uniformemente dispersas en el material compuesto de silicio-carbono preparado en el Ejemplo 1. La FIG. 2 muestra las curvas de rendimiento de ciclo de los materiales compuestos de silicio-carbono preparados en los Ejemplos 1 y 2 y los Ejemplos 1 y 2 Comparativos a una densidad de corriente de 100 mA/g, y se puede observar de la figura que el material compuesto de silicio-carbono preparado en el Ejemplo 1 tiene una estabilidad de ciclo destacada, un alto rendimiento de ciclo, y una retención de la capacidad de 95,9% después de 50 ciclos, lo muestra que no hay una diferencia de rendimiento significativa con respecto al producto preparado a partir de grafito comercial en el Ejemplo 2 Comparativo, y tiene perspectivas de aplicación prometedoras.

Los ejemplos de la presente descripción se describen en detalle con referencia a los dibujos que se acompañan, pero la presente descripción no se limita a los ejemplos anteriores. Dentro del alcance del conocimiento que poseen aquellos de pericia normal en el campo técnico, también se pueden realizar diversos cambios sin apartarse de la finalidad de la presente descripción. Además, los ejemplos en la presente descripción o las características en los ejemplos pueden combinarse entre sí en una situación sin conflictos.

REIVINDICACIONES

1. Un método de preparación de un material de ánodo compuesto de silicio-carbono, que comprende las siguientes etapas:

5

S1. disolver un polvo de ánodo de grafito en una disolución de ácido, y llevar a cabo una separación sólido-líquido para obtener un precipitado; y lavar y secar el precipitado, añadir un agente reductor, y someter la mezcla resultante a un tratamiento térmico para obtener un material de grafito purificado; y

10

S2. mezclar un polvo de silicio modificado con el material de grafito, añadir a una disolución de *N,N*-dimetilformamida que contiene poliimida, y agitar; y someter la mezcla resultante a destilación y después a carbonización para obtener el material de ánodo compuesto de silicio/carbono.

15

2. El método de preparación según la reivindicación 1, en el que, en S2, el polvo de silicio modificado es un polvo de silicio modificado mediante una disolución de agente de acoplamiento de silano; y la disolución de agente de acoplamiento de silano se obtiene hidrolizando un agente de acoplamiento de silano con una disolución acuosa de ácido acético.

20

3. El método de preparación según la reivindicación 2, en el que el agente de acoplamiento de silano es uno seleccionado del grupo que consiste en γ -metacriloxipropiltrimetoxisilano y γ -glicidoxipropiltrimetoxisilano.

25

4. El método de preparación según la reivindicación 2, en el que una relación másica del polvo de silicio a la disolución de agente de acoplamiento de silano es 100:(1-2).

30

5. El método de preparación según la reivindicación 1, en el que, en S1, el polvo de ánodo de grafito se obtiene desmontando, triturando, y tamizando una batería de ion de litio desechada.

35

6. El método de preparación según la reivindicación 1, en el que, en S1, el agente reductor es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en coque,

carbón activado, y negro de humo.

7. El método de preparación según la reivindicación 1, en el que, en S1, un procedimiento específico del tratamiento térmico es como sigue: mezclar un material
5 de grafito seco y el agente reductor, y someter la mezcla resultante a tratamiento térmico en una atmósfera de cloro.

8. El método de preparación según la reivindicación 1, en el que, en S2, el polvo de silicio modificado se mezcla con el material de grafito para obtener un polvo mixto;
10 y una relación másica del polvo mixto a la poliimida es (98-90):(10-20).

9. Un material de ánodo compuesto de silicio-carbono preparado mediante el método de preparación según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que a un voltaje de 0,01 V a 2 V y una densidad de corriente de 100 mA/g, el material de
15 ánodo compuesto de silicio-carbono tiene una capacidad de intercalación de litio específica de 670 mAh/g a 760 mAh/g, una capacidad de desintercalación de litio específica de 530 mAh/g a 610 mAh/g, una eficiencia inicial de carga-descarga de 80% a 81%, y una tasa de retención de capacidad de 95% a 97% después de 50 ciclos.

20

10. Una batería que comprende el material de ánodo compuesto de silicio-carbono según la reivindicación 9.

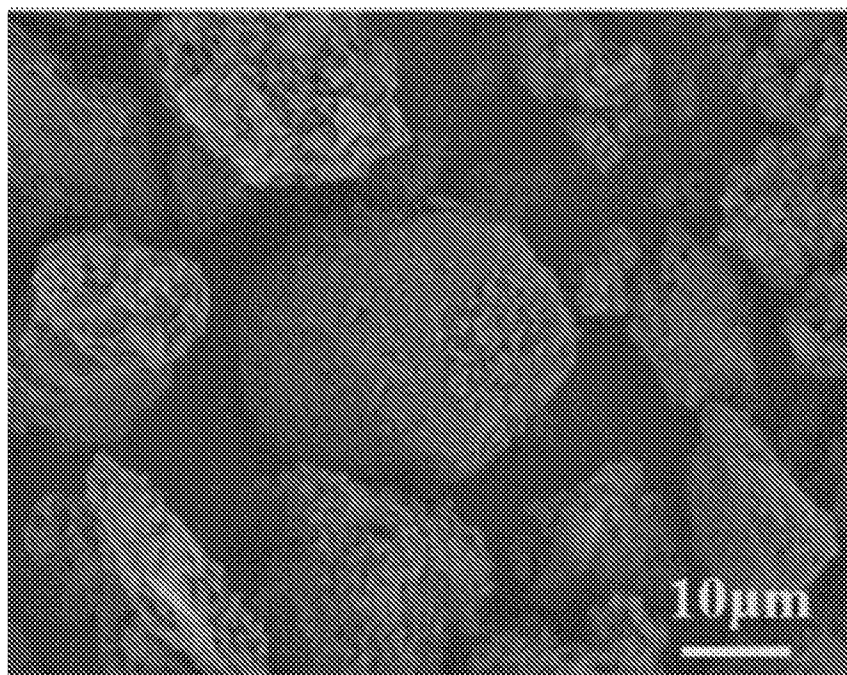


FIG. 1

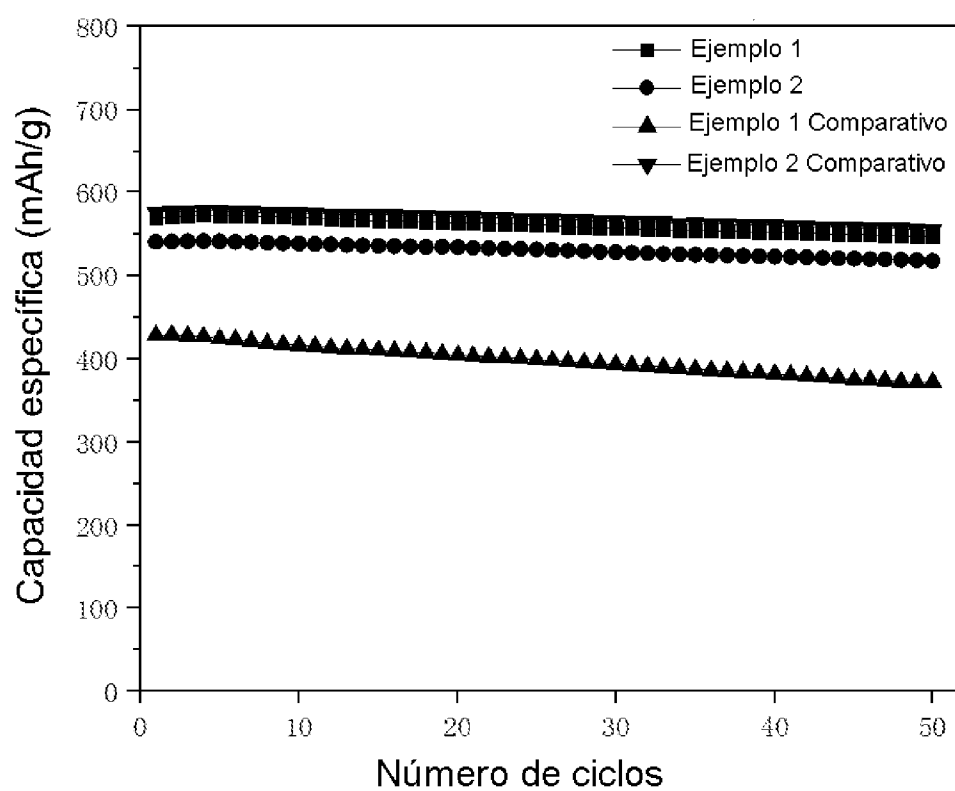


FIG. 2