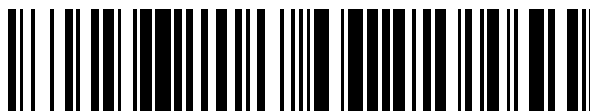


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 875 925**

51 Int. Cl.:

H01M 4/96	(2006.01) C08K 9/04	(2006.01)
H01M 4/90	(2006.01)	
C09C 1/46	(2006.01)	
C09C 1/56	(2006.01)	
C09D 7/62	(2008.01)	
H01M 4/36	(2006.01)	
H01M 4/587	(2010.01)	
C09D 5/24	(2006.01)	
H01M 4/62	(2006.01)	
C08K 3/04	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.10.2003** **PCT/CA2003/001619**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **06.05.2004** **WO04038834**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.10.2003** **E 03809226 (8)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.05.2021** **EP 1554765**

54 Título: **Partícula que comprende un núcleo a base de grafito recubierto de al menos una capa continua o discontinua, sus procedimientos de obtención y sus usos**

30 Prioridad:

23.10.2002 CA 2409524

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
11.11.2021

73 Titular/es:

HYDRO-QUEBEC (100.0%)
75, Boulevard René-Lévesque Ouest
Montréal, Québec H2Z 1A4, CA

72 Inventor/es:

ZAGHIB, KARIM;
CHAREST, PATRICK;
GUERFI, ABDELBAST;
PERRIER, MICHEL y
KINOSHITA, KIMIO

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 875 925 T3

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

DESCRIPCIÓN

Partícula que comprende un núcleo a base de grafito recubierto de al menos una capa continua o discontinua, sus procedimientos de obtención y sus usos

Campo de la invención

La presente invención se refiere a nuevas partículas constituidas de un núcleo conductor a base de grafito. El núcleo de estas partículas está recubierto al menos parcialmente con la ayuda de un segundo material. La superficie externa del núcleo está recubierta en todo o en parte por el segundo material de naturaleza y/o forma física diferente de la del núcleo.

La presente invención se refiere también a procedimientos que permiten la preparación de mezclas homogéneas de partículas recubiertas de la invención, por trituración conjunta de las partículas destinadas a constituir el núcleo con las partículas de un agente funcional inter-reactivo. Las partículas del agente funcional inter-reactivo poseen un tamaño mayor que el de las partículas constitutivas del núcleo de las partículas recubiertas de la invención.

La presente invención se refiere también a los usos de este nuevo tipo de partículas que poseen propiedades electroquímicas y mecánicas particularmente interesantes, especialmente como material constitutivo de electrodos para generadores electroquímicos y como aditivo en las pinturas.

Estado de la técnica

La patente japonesa que tiene el número P2000-51121 describe una batería secundaria a base de litio compuesta de un ánodo cuyo componente principal es el carbono y un cátodo cuyo componente principal es un óxido metálico de transición que contiene litio y un electrolito. El material del cátodo que compone el cátodo anteriormente mencionado contiene una superficie modificada con carbono cubierto por una estructura de espinela a base de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Este material posee un voltaje de actividad mayor que 1,2 voltios, y a este voltaje presenta una pasivación limitada. Este material catódico se obtiene mezclando un hidróxido de litio y un óxido de titanio con carbono en una solución coloidal. Después del secado y de la solidificación, la mezcla se trata a una temperatura comprendida entre 400 ° y 1000° Celsius en una atmósfera no oxidante.

La patente US-A-5.521.026 describe la preparación de dispersiones poliméricas que comprenden grandes cantidades de partículas sólidas no conductoras, por cotrituración, en presencia de un disolvente no polar. Las películas de esparcimiento obtenidas para las baterías a partir de estas dispersiones poliméricas son más uniformes y presentan una menor porosidad.

El artículo de Zhu Q. *et al.* (Carbon, 1999, 37(9), 1475-1484) describe un método para aplicar un revestimiento de SiC sobre partículas de grafito que utiliza dos etapas sucesivas de revestimiento de estas partículas de grafito, mediante dos mezclas diferentes a base de polvo de SiC. El primer revestimiento está constituido de una mezcla resultante de la trituración conjunta de un polvo de α -SiC, un polvo de grafito, un agente dispersante, un agente reticulante y un disolvente.

La solicitud de patente SU 826469 describe un procedimiento de preparación de gránulos de grafito por trituración de partículas de grafito, y después por aplicación de una capa de cobre electrolítico de 20 μm de grosor en un baño electrolítico en presencia de ácido hidrofúorobórico y finalmente por aplicación del segundo revestimiento a base de estaño.

La solicitud de patente JP 51 080317 describe un material a base de grafito que comprende un revestimiento de carburo de sílice. Este material se obtiene a partir de partículas de coque de petróleo que se mezclan con un agente aglutinante para dar lugar a una pasta que después se moldea, se calienta y se grafitiza, sobre la cual se aplica una capa de carburo de sílice.

La solicitud de patente EP 1 081 777-A2 describe un material de electrodo negativo que comprende un material activo constituido de estaño y de otro elemento seleccionado entre los elementos que no permiten el almacenamiento de los iones de litio, estando dicho material activo recubierto, al menos en parte, por una capa de un material conductor de electricidad. Esta capa se puede depositar sobre el material activo por inmersión de este en una solución del elemento constitutivo del material en un disolvente o por mecanofusión.

El artículo de Dr. J. Stein *et al.* (Process Engineering 2002, vol. 79, n°4, E11-E15) describe un procedimiento de mecanofusión para el recubrimiento de partículas de grafito.

Los procedimientos conocidos en la actualidad para la preparación de partículas recubiertas presentan especialmente los inconvenientes siguientes:

- el uso de importantes cantidades de disolventes tóxicos;

- una duración muy larga de implementación del procedimiento;
- unos costes muy elevados, especialmente en el caso de procedimientos que utilizan técnicas de deposición por plasma;
- una falta de polivalencia en lo que se refiere a la diversidad de las partículas recubiertas que se pueden preparar mediante la implementación de un mismo procedimiento;
- unos problemas de aglomeración y de gran dispersión granulométrica a nivel de las partículas preparadas; y
- una limitación en lo que se refiere al grosor del recubrimiento que se puede depositar sobre el núcleo.

Las partículas recubiertas conocidas en la actualidad presentan especialmente el inconveniente de presentar una porosidad no uniforme que es perjudicial para la potencia de las baterías que incorporan tales materiales.

Existía, por lo tanto, la necesidad de un nuevo procedimiento que permitiera la preparación de partículas recubiertas y desprovisto de al menos uno de los inconvenientes de la técnica anterior.

Existía también la necesidad de mezclas de nuevas partículas recubiertas que tuvieran al menos una de las propiedades siguientes:

- una distribución homogénea;
- la ausencia de pequeñas partículas (finos);
- una buena capacidad electroquímica;
- una buena seguridad durante su incorporación en baterías, y
- una buena estabilidad mecánica del recubrimiento.

Breve descripción de las figuras

Figura 1: esta figura ilustra de manera esquemática 3 modos distintos de implementación de un procedimiento según la presente invención, que permiten el recubrimiento de una partícula de grafito con diferentes materiales y por el método de mecanofusión.

El método A esquematiza el recubrimiento mediante partículas de grafito de tamaño pequeño (B) sobre un grafito de gran tamaño (A) y de forma prismática.

El método B esquematiza el recubrimiento de un mismo grafito con cerámica.

El método C esquematiza el recubrimiento de un mismo grafito con partículas metálicas.

Figura 2: esta figura representa, de manera esquemática, el principio de recubrimiento del grafito con diferentes tipos de materiales: grafito, cerámica y metal.

Figura 3: esta figura representa, de manera esquemática, el recubrimiento del grafito con una multicapa de materiales tales como un metal, una cerámica o un grafito, así como el recubrimiento con capas constituidas de mezclas de estos materiales.

Figuras 4 y 5: estas figuras son unas fotografías realizadas con un microscopio electrónico de barrido (MEB) y que muestran el recubrimiento de un grafito de tamaño de 20 micrómetros, con un grafito de tamaño comprendido respectivamente entre 3 y 5 micrómetros, utilizando el método de mecanofusión.

Figuras 6A y 6B son unas fotografías con MEB de las partículas recubiertas según la invención, obtenidas en el ejemplo A.

Figuras 7A y 7B son unas fotografías con MEB de las partículas recubiertas según la invención, obtenidas en el ejemplo C.

Figuras 8A y 8B son unas fotografías con MEB de las partículas recubiertas, obtenidas en el ejemplo F.

Figuras 9A y 9B son unas fotografías con MEB de las partículas recubiertas, obtenidas en el ejemplo G.

Resumen de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento que permite la preparación de partículas constituidas de un núcleo conductor que comprende al menos un grafito recubierto al menos parcialmente en su superficie por trituración conjunta con partículas más pequeñas de un agente funcional inter-reactivo de un tamaño determinado y de una naturaleza y/o de una forma diferente de la del núcleo de la partícula recubierta.

Las partículas así obtenidas presentan propiedades electroquímicas particularmente interesantes, y ventajosamente se utilizan, especialmente, como material aislante o conductor para electrodos de generador eléctrico.

Definición general de la invención

Un primer objeto de la presente invención está constituido por un procedimiento que permite la preparación de una mezcla homogénea de partículas que comprenden un núcleo conductor a base de grafito cuya superficie está recubierta al menos parcialmente, preferentemente en al menos el 10%, más preferiblemente aún en al menos el 80%, por un recubrimiento a base de material diferente en su composición o en su forma física del aquel que constituye el núcleo.

De manera ventajosa, la mezcla homogénea de partículas recubiertas obtenida se caracteriza por una distribución granulométrica de un solo pico, obtenida preferentemente cuando se realiza una medición de granulometría con la ayuda del aparato Microtrac X100 de la compañía MICROTRAC y/o por un porcentaje de conversión $\geq 90\%$.

El procedimiento comprende al menos una etapa de cotrituración de las partículas destinadas a constituir el núcleo de las partículas recubiertas, denominadas partículas-núcleo y cuyo tamaño medio es X, por partículas de al menos un agente funcional inter-reactivo que tiene un tamaño medio Y menor que el tamaño X.

De manera ventajosa, las partículas-núcleo, así como las partículas-recubrimiento utilizadas presentan una baja dispersión granulométrica, que es preferentemente de $[-50\%, +50\%]$. Es decir, que las mezclas de partículas X y de partículas Y correspondientes no contienen partículas cuyo tamaño sea mayor o menor en más del 50% al tamaño X, respectivamente al tamaño Y.

En el ámbito de la presente invención, la expresión partícula-núcleo que comprende al menos un grafito se refiere a las partículas constitutivas del núcleo de las partículas recubiertas de la invención, y están constituidas de al menos un grafito. El tamaño de estas partículas varía ventajosamente de 1 a 50 micrómetros, y es preferentemente del orden de 20 micrómetros.

El grafito presente en el núcleo de las partículas recubiertas es indistintamente un grafito natural o sintético, o una mezcla de al menos dos de estos últimos.

En el ámbito de la presente invención, la expresión agente funcional interactivo se refiere a un material orgánico o inorgánico, o a una mezcla de estos últimos. Este material asegura una doble función que se manifiesta por una transformación química y por una transformación física de los elementos que contiene. Así, se produce la modificación de la superficie del núcleo mediante el recubrimiento con una capa de un material seleccionado, y la formación de enlaces químicos en la superficie del núcleo. Por lo tanto, hay una transformación del agente funcional inter-reactivo en una forma ligada a la estructura del núcleo, pero también una transformación en el interior de la estructura, por ejemplo, en el caso de los siloxanos que se transforman por calentamiento y pérdida de oxígeno, durante la cotrituración, en sílice.

En el ámbito de la presente invención, la expresión tamaño medio de partículas corresponde al valor de media altura al 50% (d50) del pico de distribución.

Se pueden igualmente utilizar como agente funcional interactivo los grafitos que tienen una forma física diferente de la del núcleo, pero que pertenecen a la misma clase de cristalinidad, ya sea alta, es decir, para una d_{002} menor o igual a 340, o baja, es decir con d_{002} mayor que 340. A título de ejemplo, cuando las partículas-núcleo son de forma esférica o prismática, o una mezcla de estas dos, entonces las partículas-recubrimiento pueden ser, por ejemplo, en forma de fibra, C60 o C70.

Como agente funcional inter-reactivo se pueden utilizar también las cerámicas. Se utilizan preferentemente las cerámicas de tipo TiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , SiC , Si_3N_4 . Las de tipo TiO_2 y/o ZrO_2 , y más particularmente las que tienen una granulometría comprendida entre 10 y 500 nanómetros, que representan una variante particularmente interesante.

Se pueden utilizar también las sales fluoradas tales como LiF , o los fluoruros alcalinostéreos tales como $(\text{LiF})\text{CaF}_2$.

También se puede utilizar los metales y las aleaciones. Entre las aleaciones, las de tipo metálico y más particularmente aún las aleaciones metálicas que contienen unos elementos del grupo constituido por Si, Sn, Ag y Al son de un interés particular.

Se pueden también utilizar como agente funcional inter-reactivo: los óxidos, preferentemente los óxidos de tipo MgO , Li_2CO_3 y SiO_2 , y los óxidos de silicio que resultan ser particularmente interesantes.

- 5 El agente funcional inter-reactivo se puede seleccionar del grupo constituido por los polímeros en estado sólido a temperatura ambiente.

Se seleccionan preferentemente:

- 10 - los polímeros con cuatro ramas que tienen preferentemente unas terminaciones híbridas, aún más preferiblemente los que tienen unas terminaciones híbridas acrilato (preferentemente metacrilato) y alcoxi (preferentemente alcoxi con de 1 a 8 átomos de carbono, más preferiblemente aún metoxi o etoxi), o también vinilo; siendo una rama al menos (y preferentemente al menos dos ramas) de dicho polímero de cuatro ramas, susceptible(s) de dar lugar a una reticulación;
- 15 - los polióxidos de propileno y los polióxidos de etileno de un peso molecular medio que varía ventajosamente de 150 a 20.000; y
- 20 - los polisiloxanos $[Si(R)-O-]$ tales como los de tipo poli(dimetil)siloxano, poli(etoxisiloxano), poli(octametil)trisiloxano, que tienen preferentemente un peso molecular que varía de 150 a 10.000, más preferiblemente aún los polisiloxanos de tipo poli(dimetilsiloxano-co-metilfenilsiloxano) que tienen preferentemente un peso molecular de alrededor de 800; y
- 25 - las mezclas de al menos dos de estos últimos. Los polímeros de cuatro ramas se definen más en detalle en la solicitud PCT WO/0363287.

También se pueden utilizar mezclas de agentes funcionales interactivos para la implementación del procedimiento de la invención. Así, a título de ejemplos, las dos mezclas siguientes constituidas por:

- 30 - un 60% de poli(dimetilsiloxano) y por un 40% de TiO_2 , y
- un 54% de poli(dimetilsiloxano), un 36% de TiO_2 y un 10% de Li_2CO_3 .

35 El tamaño X de las partículas constitutivas del núcleo y el Y de las partículas utilizadas para constituir el recubrimiento del núcleo verifican la relación $Y/X < 1$. Preferentemente, X es mayor en al menos el 150%, y preferentemente en al menos el 200% a Y. Esta característica tiene un papel importante en lo que se refiere a la uniformidad de las mezclas de partículas recubiertas obtenidas.

40 Según una realización ventajosa de la invención, las partículas de tamaño X y/o las de tamaño Y utilizadas poseen una forma física de tipo cilíndrico, prismático y/o de paleta.

La etapa de cotrituración se realiza preferentemente bajo una atmósfera inerte, a fin de disminuir los riesgos de evaporación del carbono debido a la formación de CO_2 .

45 La atmósfera inerte seleccionada está constituida preferentemente por uno o varios gases inertes. Preferentemente, se utiliza una atmósfera constituida de un gas seleccionado del grupo constituido por argón y nitrógeno y las mezclas de estos gases, más preferiblemente aún en presencia de argón sustancialmente puro.

50 La etapa de cotrituración del procedimiento de la invención se realiza ventajosamente a una temperatura comprendida entre 20 y 1000° Celsius, y preferentemente a una temperatura comprendida entre 25 y 800° Celsius.

La duración de la etapa de cotrituración está comprendida ventajosamente entre 10 segundos y 4 horas. Preferentemente, esta duración está comprendida entre 60 segundos y 3 horas.

55 La etapa de cotrituración del procedimiento de la invención se puede llevar a cabo en seco o en presencia de agua o de un disolvente orgánico. Este disolvente se selecciona ventajosamente del grupo constituido por las cetonas, los alquenos, los alcanos, los alcoholes, y las mezclas de al menos dos de estos últimos.

Preferentemente se utilizará agua, acetona, tolueno, heptano, metanol, o una mezcla de al menos dos de estos últimos.

60 El agua, debido a su carácter no contaminante, es el disolvente preferido.

El disolvente residual se elimina preferentemente por extracción o por evaporación al final de la etapa de cotrituración. Esta eliminación del disolvente se realiza preferentemente hasta un 90%.

65

El disolvente se añade ventajosamente antes del inicio de la cotrituración. Por ejemplo, se prepara una mezcla de partículas-recubrimiento y del disolvente y después se añaden, una vez homogeneizada la mezcla, las partículas-núcleo.

- 5 La cantidad de disolvente utilizada representa entre el 1 y el 10% del peso de las partículas-recubrimiento sometidas a la cotrituración. Preferentemente, se utilizan entre el 2 y el 5% de disolvente.

10 Según otra realización particularmente ventajosa del procedimiento de la invención, los tamaños de las partículas se seleccionan de tal manera que la relación Y/X varíe entre 0,17 y 0,6, preferentemente que dicha relación varíe entre 0,25 y 0,35.

15 Las técnicas utilizadas para la cotrituración son los métodos habitualmente utilizados en la técnica considerada. Así, cuando la cotrituración se realiza mecánicamente, se utiliza, por ejemplo, el HEBM, el chorro de molienda por aire (air-miling), la mecanofusión tal como la de tipo Hosokawa, la hibridación, por ejemplo, la realizada implementando un sistema NHS-0 comercializado por la compañía NAR-Japón y/o mediante la implementación de una combinación de estas técnicas.

20 Según un modo ventajoso, la cotrituración se realiza por mecanofusión a una velocidad de rotación de la instalación comprendida entre 2.000 y 3.000 rpm, preferiblemente dicha velocidad de rotación está comprendida entre 2.300 y 2.700 rpm. Según este modo, la duración de la cotrituración está ventajosamente comprendida entre 10 y 210 minutos, más preferiblemente aún la duración está comprendida entre 15 y 60 minutos.

Según otra realización ventajosa de la invención, las partículas de la mezcla obtenida tienen una forma elipsoidal.

25 Ventajosamente, la densidad de compactación de la mezcla de partículas obtenida mediante el procedimiento de la invención es al menos 2 veces mayor que la de la mezcla inicial de las partículas de tamaño X, y de las de tamaño Y utilizadas al inicio de dicho procedimiento. Preferentemente, la densidad de compactación del producto final es $> 0,9$ g/cc, aún más preferiblemente la densidad de compactación es ≥ 1 g/cc.

30 El procedimiento de la invención se realiza ventajosamente con unas partículas de tamaño X que poseen una superficie específica, medida con la ayuda del microscopio electrónico de barrido, que varía de 1 a $50 \text{ m}^2/\text{g}$, más preferiblemente aún la superficie específica está comprendida entre 2 y $10 \text{ m}^2/\text{g}$.

35 La superficie específica (BET) de las partículas de tamaño Y varía entre 5 y $800 \text{ m}^2/\text{g}$, preferentemente varía entre 10 y $500 \text{ m}^2/\text{g}$.

40 Cuando el recubrimiento de las partículas se realiza utilizando unas partículas de cerámica de tamaño medio Y_c , se seleccionan preferiblemente estas partículas de manera que la relación Y_c/X sea menor que 1, y preferentemente que la relación esté comprendida entre 0,0008 y 0,007.

Se obtienen unos resultados particularmente interesantes con unas cerámicas electrónicamente conductoras. Tales cerámicas se seleccionan preferentemente del grupo constituido por los nitruros, en particular TiN y GaN.

45 Cuando se utiliza una cerámica electrónicamente no conductora, esta última se selecciona preferentemente del grupo constituido por Al_2O_3 y BaTiO_3 .

Cuando se utiliza una cerámica electrónicamente semiconductor, esta última se selecciona preferiblemente del grupo constituido por SiC y BaTiO_3 .

50 Según una variante particularmente interesante de implementación del procedimiento de la invención, se utilizan, como agente funcional inter-reactivo, unas partículas de cerámica que tienen un tamaño medio Y_c tal que $10 \text{ nm} < Y_c < 1 \text{ }\mu\text{m}$, preferentemente tal que $50 \text{ nm} < Y_c < 150 \text{ nm}$.

55 Cuando las partículas de tamaño medio Y son partículas de una aleación (en lo sucesivo denominadas partículas de tamaño Y_a), están constituidas ventajosamente, al menos en parte, de Al, Sn, Ag, Si, o de una mezcla de al menos dos de estos últimos elementos, y la relación Y_a/X es tal que $0,005 > Y_a/X > 0,2$, preferentemente, dicha relación verifica la relación $0,007 > Y_a/X > 0,0008$.

60 Un segundo objeto de la presente invención está constituido por las partículas recubiertas susceptibles de obtenerse mediante uno de los procedimientos constitutivos del primer objeto de la presente invención.

Las partículas se obtienen según la reivindicación 31.

65 Estas partículas comprenden un núcleo conductor, constituido de al menos un grafito, recubierto de manera continua o discontinua con al menos una capa obtenida a partir de un agente funcional inter-reactivo seleccionado del grupo constituido por los grafitos de una naturaleza y/o de una forma diferente de la que constituye el núcleo, pero de misma

cristalinidad, las cerámicas, los metales y las aleaciones, especialmente las aleaciones de tipo metálico, así como las mezclas de al menos dos de estos últimos.

5 Entre estas partículas, aquellas cuyo núcleo está constituido de un grafito de una pureza mayor que el 95% son particularmente interesantes en lo que se refiere a sus propiedades electroquímicas. Para la optimización de las propiedades electroquímicas, es importante, en efecto, cuando hay impurezas presentes en el núcleo, que no interfieran con las propiedades electrónicas de dicha partícula recubierta.

10 Así, según otra realización particular de las partículas, se realiza un recubrimiento que neutraliza las interferencias electrónicas generadas por las impurezas presentes en el núcleo de grafito. Dicho recubrimiento protector está constituido por un material diferente de la o de las impurezas presentes en el núcleo de grafito y susceptibles de generar reacciones parasitarias. A título de ejemplo de impurezas susceptibles de estar presentes en el núcleo de grafito: se pueden mencionar las de tipo Al_2O_3 , SiO_2 , óxido de hierro o azufre.

15 Las partículas recubiertas de la invención presentan preferentemente un tamaño comprendido entre 7 y 100 micrómetros, preferentemente el tamaño del núcleo está comprendido entre 10 y 30 micrómetros, y el recubrimiento del núcleo es ventajosamente de grafito, y de un grosor medio comprendido entre 1 y 5 micrómetros.

20 Otra subfamilia particularmente interesante de partículas de la invención está constituida por las partículas en las que el recubrimiento del núcleo está constituido por una cerámica de un grosor medio comprendido entre 50 y 150 nanómetros.

25 Otra subfamilia particularmente interesante de partículas según la invención está constituida por las partículas en las que el núcleo está recubierto de dos capas sucesivas continuas y/o discontinuas, teniendo cada una de las capas preferentemente unos grosores respectivos E_1 y E_2 comprendidos entre 50 nanómetros y 5 micrómetros, mediante etapas sucesivas de cotrituración. Estas partículas de recubrimiento doble se preparan mediante la realización de dos cotrituraciones sucesivas. Las partículas recubiertas obtenidas en la primera etapa de cotrituración tienen ahora el papel de "núcleo", y las partículas-recubrimiento utilizadas para realizar el segundo recubrimiento son de un tamaño sustancialmente menor que el tamaño de las partículas recubiertas una primera vez. Las otras condiciones de
30 realización de la segunda cotrituración siguen siendo sustancialmente similares.

Dos capas sucesivas pueden estar constituidas de un material diferente.

35 A título de ejemplo, una subfamilia de partículas con multirecubrimiento según la invención está constituida por las partículas cuyo núcleo está recubierto de tres capas, teniendo cada una de las 3 capas respectivamente un grosor E_1 , E_2 , E_3 comprendido preferentemente entre 50 nanómetros y 5 micrómetros, y siendo los grosores de las tres capas tales que su suma es preferentemente menor que 10 micrómetros. En estas partículas de tres capas, cada una de las 3 capas puede estar constituida de un material diferente. Cabe señalar que el mismo enfoque es aplicable para la preparación de estas partículas de 3 recubrimientos que en el caso de las partículas de 2 recubrimientos, con la
40 diferencia de que se realiza una etapa suplementaria de cotrituración de la partícula-núcleo de doble recubrimiento por unas partículas-recubrimiento de un tamaño sustancialmente menor que el tamaño de las partículas de doble recubrimiento. Las otras condiciones de realización para la tercera cotrituración siguen siendo sustancialmente las mismas.

45 Las partículas de recubrimiento múltiple así preparadas presentan propiedades electroquímicas y mecánicas particularmente interesantes, especialmente en lo que se refiere a la capacidad electroquímica y a la seguridad de funcionamiento de las baterías que los incorporan, y esto gracias a la ausencia de exotermias importantes.

50 Las partículas constituidas de un núcleo de grafito recubierto en su superficie externa en al menos un 80% por dicho recubrimiento presentan excelentes propiedades electrónicas.

Las mezclas de partículas de la presente invención presentan excelentes propiedades eléctricas, y especialmente una conductividad electrónica que puede variar entre 10^{-22} y $10^3 \text{ Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

55 En el caso de mezclas de partículas en las que el núcleo está constituido de grafito y el recubrimiento es de tipo metálico, se mide una conductividad electrónica mayor que $300 \text{ Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

60 En el caso de una mezcla de partículas en la que el recubrimiento está constituido de aluminio, la conductividad electrónica medida es mayor que $350 \text{ Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, y alcanza incluso, en la mayoría de los casos, unos valores mayores que aproximadamente de $377 \times 10^3 \text{ Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

Un tercer objeto de la presente invención está constituido por el uso de las partículas recubiertas según el segundo objeto de la invención como material aislante o conductor para electrodos de generadores eléctricos.

Según un modo ventajoso, se utilizan unas partículas recubiertas de CeO_2 , Li_3PO_4 , de grafito-Ag, Li_2CO_3 y/o de MgO -grafito, Li_2CO_3 -LiF en las pilas de combustible. Las partículas tienen, en esta aplicación, el papel de almacenamiento de energía.

- 5 Un cuarto objeto de la presente invención está constituido por el uso de partículas recubiertas de la invención, especialmente de polímeros-grafitos en revestimientos, preferentemente en pinturas. Las partículas recubiertas desempeñan en esta aplicación el papel de aditivo que refuerza, especialmente, las propiedades mecánicas de la película de pintura formada.

10 Definición de modos preferidos de la invención

Una cotrituración del grafito, en forma de fibras, por el grafito en forma de esferas, se obtiene mezclando un grafito de tamaño de partícula de $20\ \mu\text{m}$ con otro grafito que tiene un tamaño de partículas que varía de 2 a $7\ \mu\text{m}$. Esta cotrituración se obtiene mediante una mezcla en seco o por vía disolvente utilizando un molino de bolas (ball mill) de alta energía "HEBM" de Spex, por mecanofusión de tipo Hosokawa o por "hibridación" de tipo Nara. La partícula del grafito natural o artificial, de forma prismática en su origen, pasa a una nueva forma elipsoidal. La mezcla de $\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_3$ con un grafito de tamaño de partícula de $20\ \mu\text{m}$. Esta mezcla se obtiene por HEBM en un medio seco o líquido o por mecanofusión. La densidad de compactación (tap density) de la mezcla y la partícula final se transforma en forma elipsoidal. La mezcla del cotriturado de tres elementos se forma por un grafito natural de $20\ \mu\text{m}$ con un polvo metálico de tipo Sn y con una cerámica de tipo $\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_3$. La mezcla grafito-metal se cotitura por HEBM (seco o en un disolvente) o por mecanofusión o por hibridación, la partícula se transforma en forma elipsoidal.

Se constata así un aumento de la densidad de compactación (tap density) del electrodo (generalmente expresada en gramos por cm^3), la cinética y la intercalación del litio en el grafito.

25 **Ejemplos**

Los ejemplos siguientes se dan a título puramente ilustrativo y no deben interpretarse como constituyentes de una limitación cualquiera de la invención.

30 Método A: Cotrituración del grafito con el grafito

La partícula núcleo de grafito natural tiene un tamaño medio de $20\ \mu\text{m}$ y tiene forma prismática. Este grafito se mezcla con un grafito de forma esférica y que presenta un tamaño de partícula que varía entre 2 y $7\ \mu\text{m}$. Las partículas de grafito de tamaño pequeño sirven para el recubrimiento de las partículas del grafito de $20\ \mu\text{m}$. La cotrituración se obtiene por HEBM o por mecanofusión (de tipo Hosokawa).

Método B: cotrituración del grafito con cerámica.

40 La cotrituración se efectúa mediante una mezcla de grafito natural de tamaño de $20\ \mu\text{m}$ y de forma prismática con un 10% de $\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ de tamaño de partícula menor que $1\ \mu\text{m}$ (submicrómetro). El grafito natural se recubre con las partículas de cerámica, lo que hace que su forma sea elipsoidal. Esta cotrituración se obtiene por HEBM o por mecanofusión (de tipo Hosokawa).

45 Las propiedades electrónicas de la cerámica no afectan a la transformación de la partícula prismática hacia la forma elipsoidal del cotriturado. El potencial de intercalación del litio en la cerámica, que cubre el grafito, se superpone al potencial de la intercalación del litio en el grafito.

50 Método C: Cotrituración del grafito con un metal

Este método utiliza grafito natural de $20\ \mu\text{m}$ de forma prismática mezclado con un 20% de un polvo nanométrico de estaño (Sn). Esta mezcla se tritura por mecanofusión de tipo Hosokawa. Así, la forma prismática del grafito se cambia a una forma elipsoidal. La inserción del litio en el metal Sn induce una aleación (Li_xSn_y) que tiene un potencial más elevado con respecto al de la intercalación del litio en el grafito. La formación de la aleación metálica da lugar a un suplemento de capacidad másica (mAh/g) y volúmica (mAh/l) al electrodo. Así, la densidad de energía másica (Wh/kg) y volúmica (Wh/l) de la batería se aumenta.

Ejemplo:

60 Un grafito natural brasileño que tiene un tamaño de partícula de $350\ \mu\text{m}$ (matriz) se reduce a $20\ \mu\text{m}$ por molienda a chorro (Jet-milling) (grafito-A). El grafito B tiene un tamaño de partícula que varía de 2 a $10\ \mu\text{m}$, obtenido por molienda a chorro (jet milling) del grafito matriz. La densidad de compactación de los grafitos A y B es de aproximadamente $0,35\ \text{g/cc}$.

Se introduce una mezcla del 80% del grafito A y el 20% del grafito B en la mecanofusión de tipo Hosokawa modelo AMS-Lab durante 30 minutos. El producto obtenido tiene una densidad de compactación de 0,75 g/cc y una forma elipsoidal.

Por lo tanto, parece, en el caso de la intercalación en un grafito natural o artificial, que la cinética del litio está limitada por la forma prismática de las partículas de estos materiales (1). En estos materiales, la fracción de los planos basales f_b es dominante en comparación con la fracción edge f_e . Su densidad de compactación es baja (0,2-0,3 g/cc) a causa de la forma de prismático de sus partículas. Así, la cinética y la difusión del litio en el grafito se han incrementado por transformación de la forma prismática en una forma elipsoidal. Esta forma elipsoidal reduce la fracción f_b que parece representar la barrera limitante para la intercalación del litio en los grafitos.

Esta forma elipsoidal ventajosa se obtuvo así a título ilustrativo por los tres métodos descritos anteriormente, y además con un mínimo de materiales de partida.

Ejemplo A – recubrimiento a base de Li_2CO_3

Como primer componente de partida se utiliza una mezcla constituida por 500 gramos de partículas de un grafito tipo.

Las partículas de la mezcla que tienen un tamaño medio de 20 micrómetros y una forma prismática (NG20) se tratan con la ayuda de un dispositivo de mecanofusión tal como los comercializados por la compañía Hosokawa en Japón) durante 15 minutos a una temperatura de 25 grados Celsius.

Bajo el efecto del tratamiento, la superficie de las partículas de grafito se modifica y da como resultado una forma esférica, la mezcla así obtenida se califica de grafito SNG20.

Se mezclan 45 gramos de la mezcla de SNG20 con 5 gramos de Li_2CO_3 (μ), después se trata durante 25 segundos con la ayuda de un hibridizador comercializado por la compañía NARA en Japón.

Las partículas de grafito así obtenidas comprenden un recubrimiento que comprende un 10% de carbonato de litio (Li_2CO_3) y un 90% de grafito.

Las fotografías de estas partículas son las Figuras 6A y 6B.

Ejemplo B (recubrimiento de $\text{Li}_2\text{CO}_3+\text{LiF}$)

Se mezclan 45 gramos de SNG20 con 2,5 gramos de Li_2CO_3 y 2,5 gramos de LiF. La mezcla así preparada se trata durante 25 segundos con la ayuda de un hibridizador (NARA, Japón).

Las partículas de grafito obtenidas se caracterizan por un recubrimiento híbrido compuesto de Li_2CO_3 y de LiF.

Ejemplo C (recubrimiento de Si): HEBM+MECANO+hibridizador

Se tritura un polvo macroscópico constituido de partículas de 2 micrómetros de Si en un Spex HEBM (High energy Ball milling) durante 2 horas, y da como resultado un nanopulvo de Si.

Se mezcla una mezcla constituida de 45 gramos de partículas esféricas de grafito SNG20 con 5 gramos de Si (μ), después se trata durante 25 segundos por un hibridizador (NARA, Japón).

Las partículas de grafito así obtenidas comprenden un recubrimiento a base de partículas nano-Si, de un tamaño menor que 500 nanómetros.

Las partículas obtenidas son visibles en las fotografías de las Figuras 7A y 7B

Ejemplo D (recubrimiento de Si): HEBM+MECANO

Se tritura un polvo macroscópico de 2 micrómetros de Si en un Spex HEBM (High energy Ball milling) durante 2 horas para obtener un nano Si.

Se mezcla una mezcla de 45 gramos de partículas de grafito SNG20 con 5 gramos de partículas de nano Si durante 15 minutos por mecanofusión (Hosokawa, Japón).

Las partículas de grafito así obtenidas comprenden un recubrimiento a base de partículas nano-Si de un tamaño menor que 500 nanómetros.

Ejemplo E (recubrimiento de Si): HEBM+INOMISER+HIBRIDIZADOR

Se tritura un polvo macroscópico de partículas de silicio (Si) de un tamaño medio de 2 micrómetros en un Spex HEBM (High energy Ball milling) durante 2 horas, y da como resultado una mezcla de partículas de silicio.

Se mezclan 45 gramos de una mezcla de partículas de grafito SNG20 obtenido en el ejemplo A con 5 gramos de partículas de silicio de un tamaño medio de 500 nanómetros durante 25 segundos con la ayuda de un hibridizador (NARA, Japón).

Ejemplo F (Síntesis en función de aceite de silicona)

Se realiza por HEBM una mezcla de partículas del grafito SNG20 obtenido en el ejemplo A y de aceite de silicona en la proporción másica de (10:90).

La mezcla se calienta durante 4 horas bajo atmósfera controlada (argón).

Las fotografías de las partículas recubiertas así obtenidas se identifican en las Figuras 8A y 8B.

Ejemplo G (síntesis de partículas recubiertas en función de una aleación de polímero siloxano y ERM)

Se prepara por HEBM una mezcla constituida por unas partículas de grafito de tipo SNG20 y de un polímero híbrido con 4 ramas (PEO-PPO) siloxano-ERM (1:1) de la compañía DKS en la proporción másica (80:20).

La mezcla se calienta durante 4 horas bajo atmósfera controlada (argón) a una temperatura de 500 grados Celsius.

Las partículas de grafito así preparadas están parcialmente cubiertas, entre un 10 y un 30% de su superficie, por silicio y carbono amorfo. Son visibles en las fotografías que tienen el título Figuras 9A y 9B.

El carbono amorfo es el resultado de la pirólisis del polímero de tipo ERM. Este carbono asegura un doble papel, el primer papel es crear unos puentes de conducción electrónica entre el grafito y la aleación de silicio, una vez que se ha realizado la inserción del litio en el silicio.

El segundo papel del carbono es, gracias a la porosidad del carbono así formado en la superficie de las partículas, absorber la expansión volumétrica de la aleación.

Además, la mejora de la homogeneidad de las mezclas de partículas obtenidas mediante el procedimiento de la invención se ha demostrado de la manera siguiente.

Se procedió a una mezcla clásica de dos tipos de partículas, a saber, unas partículas de tipo Si o Li_2Co_3 de distribución granulométrica de 500 nm (d50) D10, 300 nm y D90, 1 micrómetro con unas partículas de grafito de distribución granulométrica de 20 micrómetros (d50) D10, 10 micrómetros y D90 28 micrómetros.

La mezcla así obtenida de manera tradicional, mediante simple mezcla, revela, durante un análisis granulométrico realizado con el aparato MicroTrac X100 de la compañía Horiba, dos picos relativos a concentraciones de 0,5 micrómetros y 20 micrómetros.

Por el contrario, cuando se realiza una coterituración íntima por mecanofusión o por hibridizador según el procedimiento de la invención, el análisis granulométrico revela un único pico a 20 micrómetros.

Estos resultados ponen en evidencia el hecho de que las partículas de grafito están completamente recubiertas por unas partículas de tipo Si o Li_2Co_3 . Por otro lado, estos resultados experimentales revelan una excelente fuerza de contacto entre las pequeñas partículas y el núcleo de grafito.

Aunque la presente invención se haya descrito con la ayuda de realizaciones específicas, se entiende que pueden agregarse varias variaciones y modificaciones a dichas realizaciones, y la presente invención tiene como objetivo cubrir tales modificaciones, usos o adaptaciones de la presente invención siguiendo, en general, los principios de la invención y que incluyen cualquier variación de la presente descripción que resultará conocida o convencional en el campo de actividad en el que se encuentra la presente invención, y que se puede aplicar a los elementos esenciales mencionados anteriormente, de acuerdo con el alcance de las reivindicaciones siguientes.

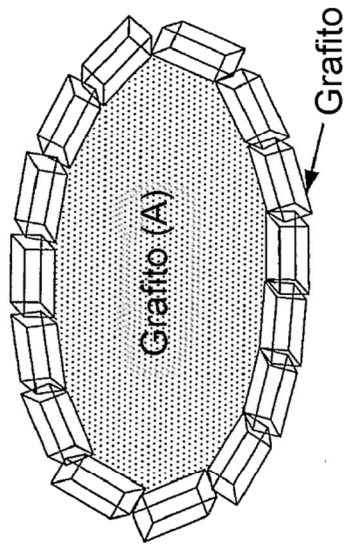
REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de preparación de una mezcla homogénea de partículas recubiertas que comprende un núcleo conductor a base de grafito y al menos dos recubrimientos parciales o completos de la superficie de dicho núcleo, siendo el recubrimiento a base de al menos dos agentes funcionales inter-reactivos constituidos de un material diferente en su composición y/o en su forma física del material constitutivo del núcleo de las partículas recubiertas, comprendiendo dicho procedimiento al menos una primera etapa de cotrituración de las partículas de grafito del núcleo con las partículas de un primer agente funcional inter-reactivo, teniendo las partículas de grafito un tamaño medio X, y teniendo las del primer agente funcional inter-reactivo un tamaño medio Y, de forma que la relación Y/X es menor que 1, sometiéndose las partículas recubiertas obtenidas en la primera etapa de cotrituración a una segunda cotrituración en presencia de un agente funcional inter-reactivo idéntico o diferente del primer agente funcional inter-reactivo utilizado en la primera etapa de cotrituración, siendo el tamaño medio de las partículas del segundo agente funcional inter-reactivo menor que el de las partículas recubiertas obtenidas en la primera etapa de cotrituración.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que los agentes funcionales inter-reactivos se seleccionan del grupo constituido por:
 - los grafitos de una forma diferente de la del o de los grafitos constitutivos del núcleo, pero que pertenecen a la misma clase de cristalinidad;
 - las cerámicas, preferentemente las cerámicas de tipo TiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , SiC , Si_3N_4 , más preferiblemente aún las de tipo TiO_2 y/o ZrO_2 ;
 - las sales fluoradas tales como LiF o los fluoruros alcalinotérreos tales como $(\text{LiF})\text{CaF}_2$;
 - los materiales y las aleaciones, preferentemente las aleaciones de tipo metálico, más preferiblemente aún las aleaciones metálicas que contienen uno de los elementos del grupo constituido por Si, Sn, Ag y Al;
 - los óxidos, preferentemente los óxidos de tipo MgO , Li_2CO_3 y SiO_2 ;
 - los polímeros en estado sólido a temperatura ambiente tales como:
 - los polímeros con cuatro ramas que tienen preferentemente unas terminaciones híbridas, aún más preferiblemente los que tienen unas terminaciones híbridas acrilato, preferentemente metacrilato y alcoxi, preferentemente alcoxi con de 1 a 8 átomos de carbono, más preferiblemente aún metoxi o etoxi, o también vinilo; siendo una rama al menos, y preferentemente al menos dos ramas, de dicho polímero de cuatro ramas, susceptible(s) de dar lugar a una reticulación,
 - los polióxidos de propileno y los polióxidos de etileno de un peso molecular medio que varía ventajosamente de 150 a 20000,
 - los polisiloxanos $[\text{Si}(\text{R})-\text{O}]_n$ tales como los de tipo poli(dimetil)siloxano, poli(etoxisiloxano), poli(octametil)trisiloxano, que tiene preferentemente un peso molecular que varía de 150 a 10000, más preferiblemente aún los polioxisiloxanos de tipo poli(dimetilsiloxano-co-metilfenilsiloxano) que tienen preferentemente un peso molecular de aproximadamente 800; y
 - las mezclas de al menos dos de estos últimos.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, en el que el tamaño de las partículas sometidas a la cotrituración se selecciona de manera que X sea mayor en al menos el 150%, y preferentemente en al menos el 200% a Y.
4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que al menos un 10%, preferentemente al menos un 80% de la superficie de los núcleos está recubierta de un recubrimiento.
5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la mezcla homogénea de partículas recubiertas obtenida se caracteriza por una distribución granulométrica de un único pico, preferentemente cuando se realiza una medición granulométrica con la ayuda del aparato Microtrac X100 de la compañía MICROTRAC y/o por un porcentaje de conversión $\geq 90\%$.
6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que las etapas de cotrituración se realizan bajo atmósfera inerte, preferentemente constituida de un gas seleccionado del grupo constituido por el argón y el nitrógeno, y las mezclas de estos gases, más preferiblemente aún en presencia de argón.
7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que las etapas de cotrituración se realizan a una temperatura comprendida entre 20 y 1000°Celsius, preferentemente a una temperatura comprendida entre 25 y 800°Celsius.

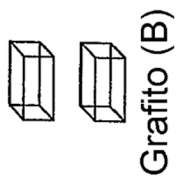
8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que las etapas de cotrituración se realizan durante un tiempo comprendido entre 10 segundos y 4 horas, preferentemente durante un tiempo comprendido entre 60 segundos y 3 horas.
9. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que las etapas de cotrituración se realizan en presencia de un disolvente seleccionado preferentemente del grupo constituido por el agua, los disolventes orgánicos, los disolventes inorgánicos y las mezclas de al menos dos de estos últimos, preferentemente el disolvente se selecciona del grupo constituido por el agua, las cetonas, los alquenos, los alcanos, y los alcoholes, más preferiblemente aún el disolvente se selecciona del grupo constituido por el agua, la acetona, el tolueno, el heptano, el metanol, y las mezclas de estos últimos con el agua.
10. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que el disolvente utilizado es agua.
11. Procedimiento según la reivindicación 9 o 10, en el que la cantidad de disolvente utilizado representa del 1 al 10% y preferentemente del 2 al 5% del peso total de las partículas-recubrimiento presentes en la mezcla de las partículas sometidas a la cotrituración.
12. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que las partículas de tamaño X y/o las de tamaño Y tienen una forma cilíndrica, prismática y/o de paleta.
13. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que la relación Y/X varía entre 0,17 y 0,6, preferentemente dicha relación varía entre 0,25 y 0,35.
14. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en el que la cotrituración se realiza mecánicamente, preferentemente por HEBM, por chorro de molienda por aire (jet air-milling), por mecanofusión de tipo Hosokawa, por hibridación y/o por realización de una combinación de estas técnicas.
15. Procedimiento según la reivindicación 14, realizado por mecanofusión a una velocidad de rotación de la instalación comprendida entre 2000 y 3000 rpm, y preferentemente dicha velocidad de rotación está comprendida entre 2300 y 2700 rpm.
16. Procedimiento según la reivindicación 15, realizado para un tiempo comprendido entre 10 y 210 minutos, más preferiblemente aún para un tiempo comprendido entre 15 y 60 minutos.
17. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, en el que las partículas de la mezcla obtenida tienen una forma elipsoidal.
18. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17, en el que la densidad de compactación de la mezcla de partículas obtenida es al menos 2 veces mayor que la de las partículas de tamaño X utilizadas al inicio de dicho procedimiento.
19. Procedimiento según la reivindicación 18, en el que la densidad de compactación del producto final es $> 0,9$ g/cc, preferentemente la densidad de compactación es ≥ 1 g/cc.
20. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 19, en el que la superficie específica (BET) de las partículas de tamaño X varía entre 1 y 50 m²/g, preferentemente la superficie específica está comprendida entre 2 y 10 m²/g.
21. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 20, en el que la superficie específica (BET) del grafito Y varía entre 5 y 800 m²/g, preferentemente dicha superficie específica varía entre 10 a 500 m²/g.
22. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 21, en el que las partículas de tamaño medio Y son unas partículas de cerámica designadas en lo sucesivo partículas de tamaño Yc.
23. Procedimiento según la reivindicación 22, en el que la relación Yc/X es menor que 1, preferentemente dicha relación está comprendida entre 0,0008 y 0,007.
24. Procedimiento según la reivindicación 22 o 23, en el que la cerámica es electrónicamente conductora, preferentemente seleccionada del grupo constituido por los nitruros, especialmente TiN y GaN.
25. Procedimiento según la reivindicación 21 o 22, en el que la cerámica es electrónicamente no conductora y se selecciona, preferentemente, del grupo constituido por Al₂O₃ y BaTiO₃.
26. Procedimiento según la reivindicación 21 o 22, en el que la cerámica es electrónicamente semiconductora y se selecciona, preferentemente, del grupo constituido por SiC y BaTiO₃.

27. Procedimiento según la reivindicación 22, en el que las partículas de la cerámica tienen un tamaño medio Y_c tal que $10 \text{ nm} < Y_c < 1 \text{ }\mu\text{m}$, preferentemente tal que $50 \text{ nm} < Y_c < 150 \text{ nm}$.
- 5 28. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 20, en el que las partículas de tamaño medio Y son unas partículas de una aleación, en lo sucesivo denominadas partículas de tamaño Y_a , constituidas al menos en parte de Al, Sn, Ag, Si, o de una mezcla de al menos dos de estas últimas.
- 10 29. Procedimiento según la reivindicación 28, en el que la relación Y_a/X es tal que $0,005 > Y_a/X > 0,2$, preferentemente dicha relación verifica la relación $0,007 > Y_a/X > 0,0008$.
- 15 30. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 29, en el que las partículas recubiertas preparadas comprenden un núcleo conductor a base de grafito y al menos tres recubrimientos parciales o completos de dicho núcleo, sometiéndose las partículas recubiertas obtenidas en la segunda etapa de cotrituración a una tercera cotrituración en presencia de un agente funcional inter-reactivo idéntico o diferente de los agentes funcionales inter-reactivos utilizados en las dos primeras etapas de cotrituración, siendo el tamaño medio de las partículas del tercer agente funcional inter-reactivo menor que el de las partículas recubiertas obtenidas en la segunda etapa de cotrituración.
- 20 31. Partícula recubierta susceptible de obtenerse por uno de los procedimientos según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 29, caracterizada por que dicha partícula comprende un núcleo al menos parcialmente constituido de grafito y recubierto de dos capas sucesivas continuas y/o discontinuas de un material obtenido a partir de al menos dos agentes funcionales inter-reactivos seleccionados del grupo constituido por los grafitos, las cerámicas, los metales, y las aleaciones, especialmente las aleaciones de tipo metálico, así como las mezclas de al menos dos de estas
- 25 últimas, teniendo cada una de las capas preferentemente unos grosores respectivos E_1 y E_2 comprendidos entre 50 nanómetros y 5 micrómetros.
32. Partícula según la reivindicación 31, constituida de un núcleo de grafito de una pureza mayor que el 95%.
- 30 33. Partícula según la reivindicación 32, en la que las impurezas presentes en el núcleo no interfieren con las propiedades electrónicas de dicha partícula.
34. Partícula según la reivindicación 33, en la que el recubrimiento del núcleo está constituido por un material diferente de la o de las impurezas presentes en el núcleo de grafito y susceptibles de generar reacciones parasitarias.
- 35 35. Partícula según una cualquiera de las reivindicaciones 31 a 34, en la que el núcleo tiene un tamaño comprendido entre 7 y 100 micrómetros, preferentemente el tamaño del núcleo está comprendido entre 10 y 30 micrómetros.
36. Partícula según una cualquiera de las reivindicaciones 31 a 35, en la que cada una de las 2 capas está constituida de un material diferente.
- 40 37. Partícula según una cualquiera de las reivindicaciones 31 a 36, en la que el núcleo está recubierto de tres capas, teniendo cada una de las 3 capas respectivamente un grosor E_1 , E_2 , E_3 , comprendida preferentemente entre 50 nanómetros y 5 micrómetros, y siendo los grosores de las tres capas tales que su suma es preferentemente menor que 10 micrómetros.
- 45 38. Partícula según la reivindicación 37, en la que cada una de las 3 capas está constituida de un material diferente.
39. Mezcla de partículas tales como se definen en una de las reivindicaciones 31 a 38, y que tiene al menos una de las propiedades siguientes:
- 50 - una conductividad electrónica que varía entre 10^{-22} y $10^3 \text{ Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$; y
- una distribución granulométrica restringida comprendida entre [-50%, +50%], es decir que las mezclas de partículas X y de partículas Y correspondientes no contienen partículas cuyo tamaño es ni mayor que ni menor que un 50% el tamaño X, respectivamente el tamaño Y.
- 55 40. Mezcla de partículas según la reivindicación 39, en la que el núcleo está constituido de grafito, el recubrimiento es de tipo metálico y la conductividad electrónica es mayor que $300 \text{ Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.
- 60 41. Mezcla de partículas según la reivindicación 40, en las que el recubrimiento está constituido de aluminio, y la conductividad electrónica es mayor que $350 \text{ Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, preferentemente mayor que aproximadamente $377 \times 10^3 \text{ Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.
- 65 42. Uso de una mezcla de partículas según la reivindicación 41, como material aislante o conductor para electrodo de generador eléctrico.

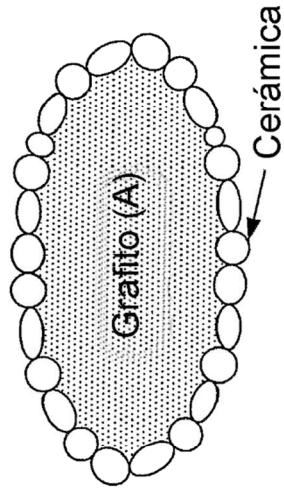
43. Uso de una mezcla de partículas según la reivindicación 39, recubiertas de CeO_2 , Li_2PO_4 , de grafito-Ag y/o de MgO-grafito en las pilas de combustible.
- 5 44. Uso de una mezcla de partículas según la reivindicación 39, recubiertas de polímeros-grafitos en unos revestimientos, preferentemente en las pinturas.



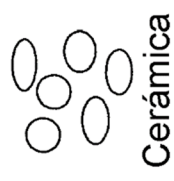
Mecanofusión



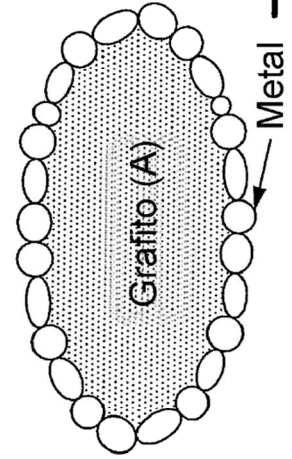
Método A



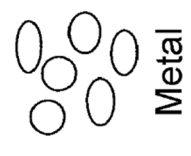
Mecanofusión



Método B



Mecanofusión



Método C

FEF - 1

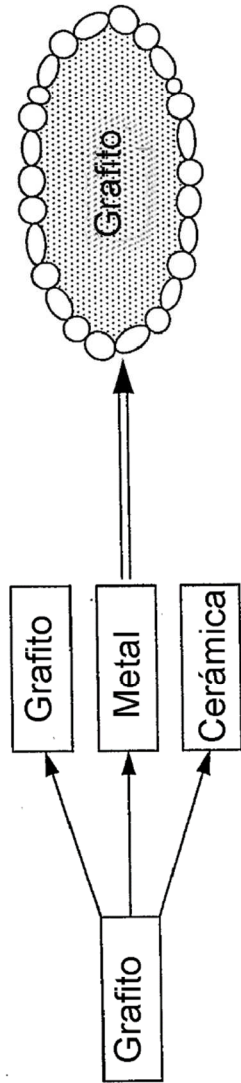


Fig. 2

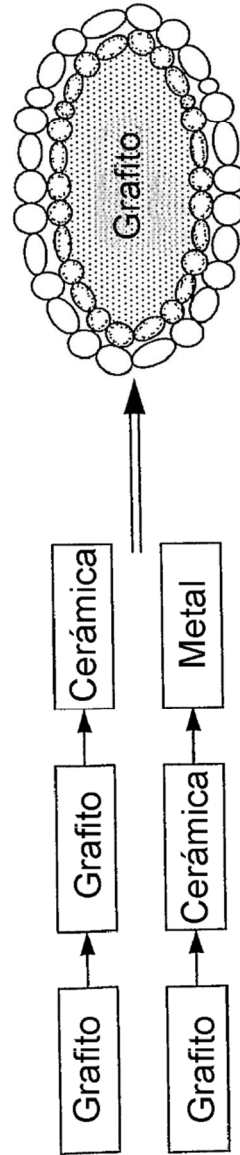


Fig. 3

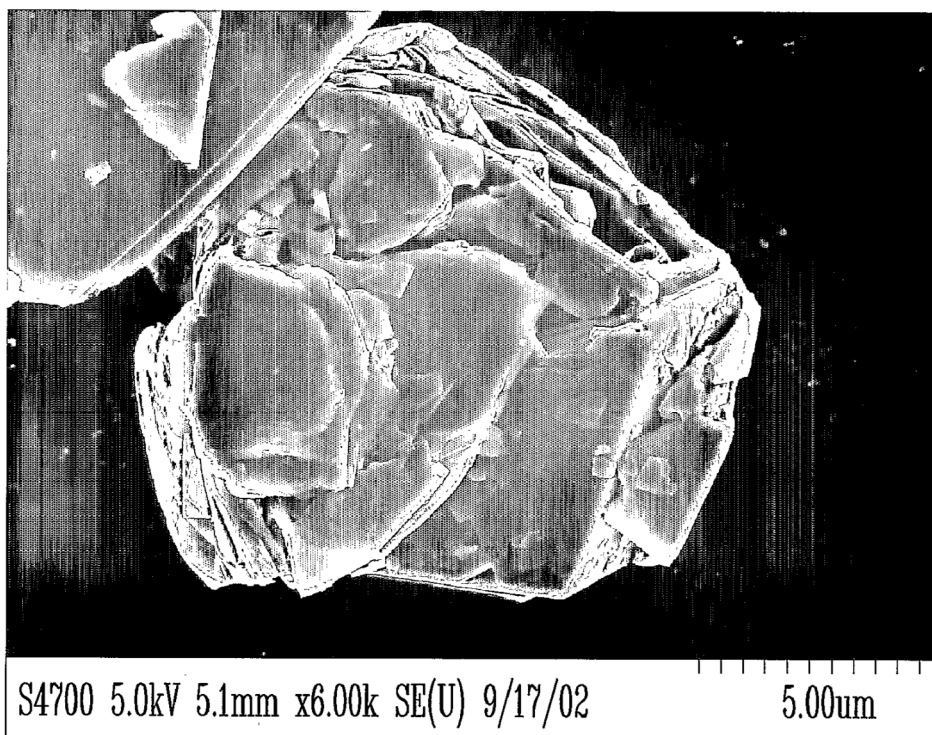


FIG. 4

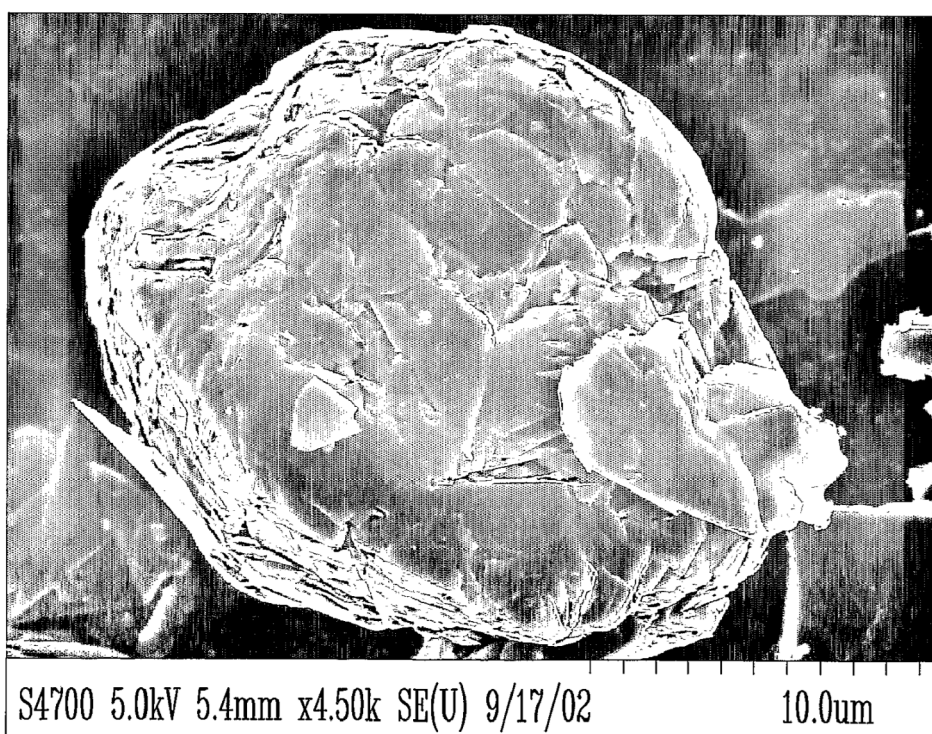
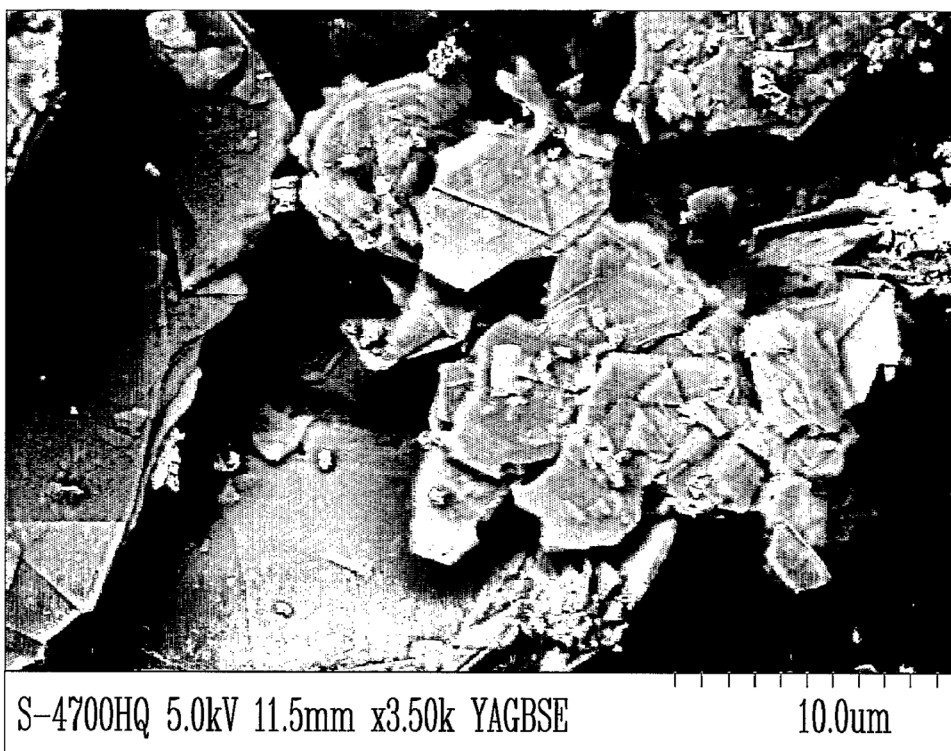
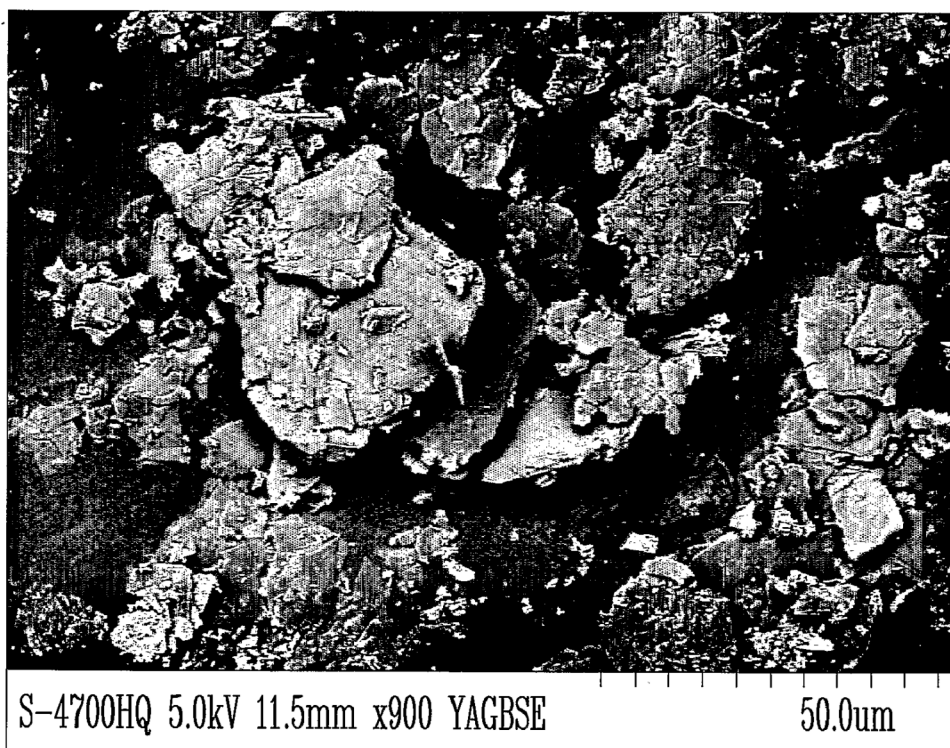


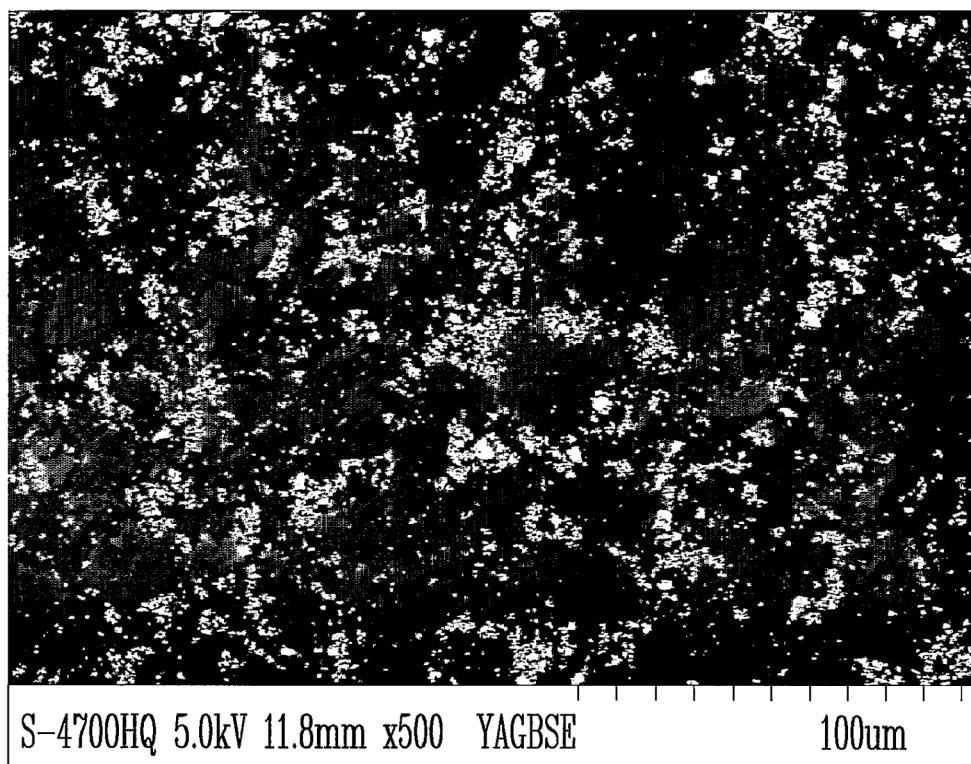
FIG. 5



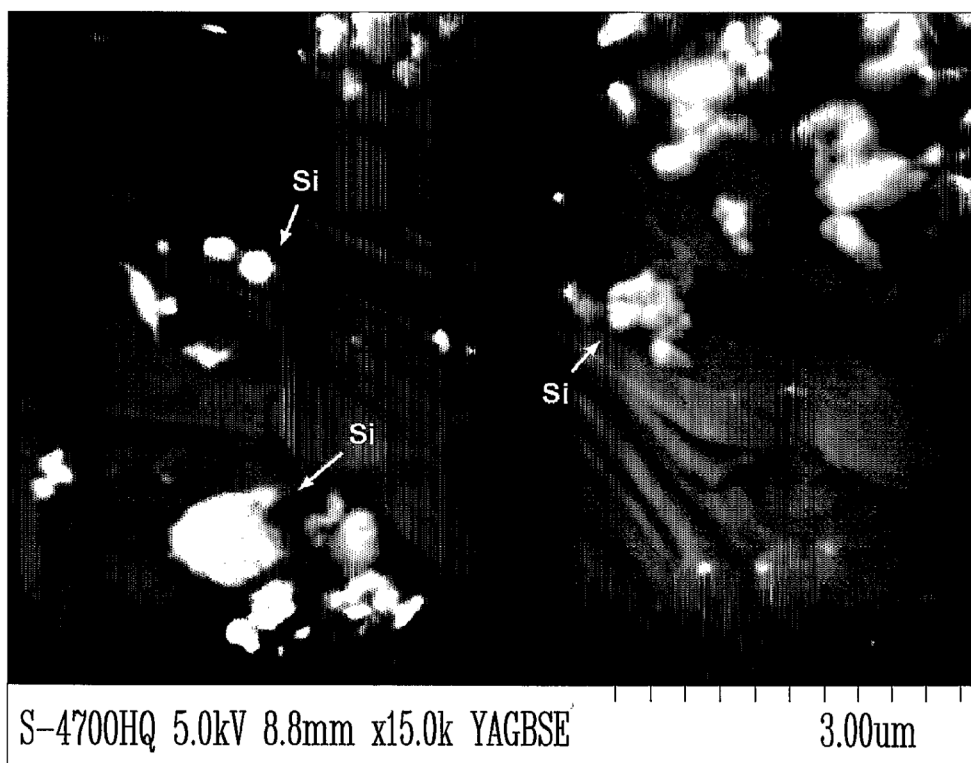
FEI - BA



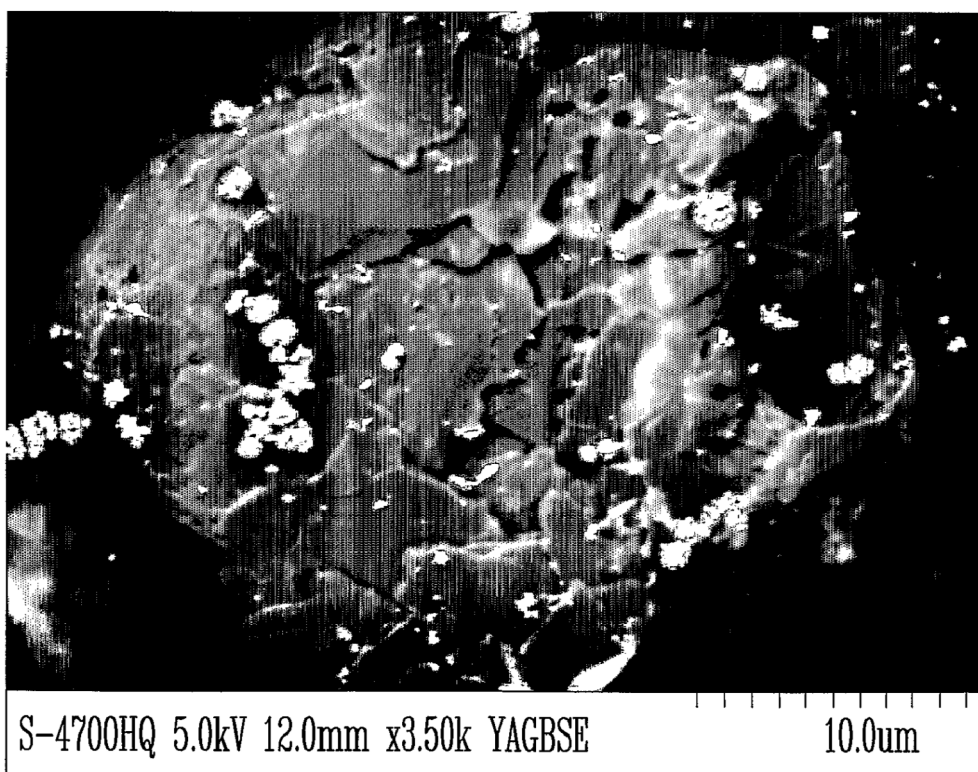
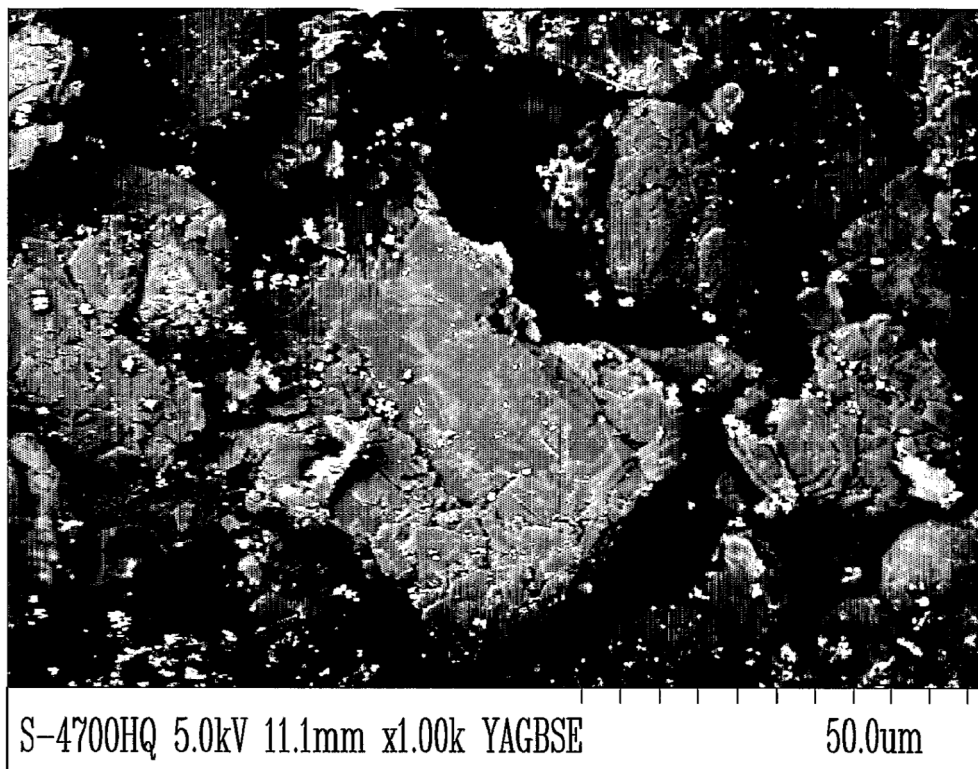
FEI - BB

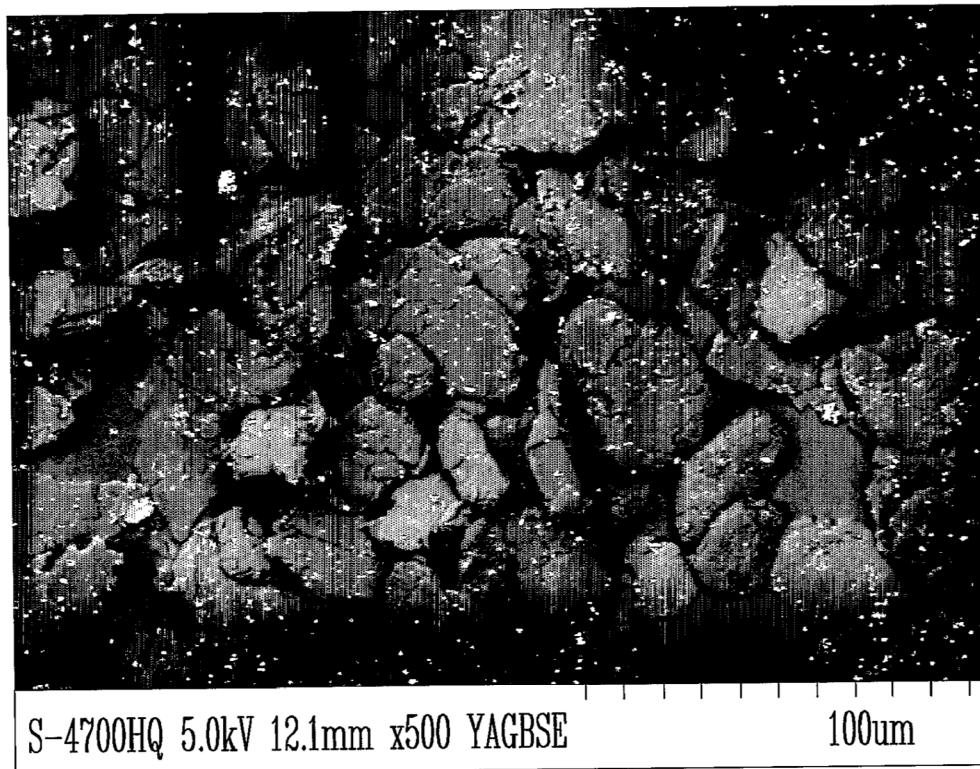


FEI - 7A

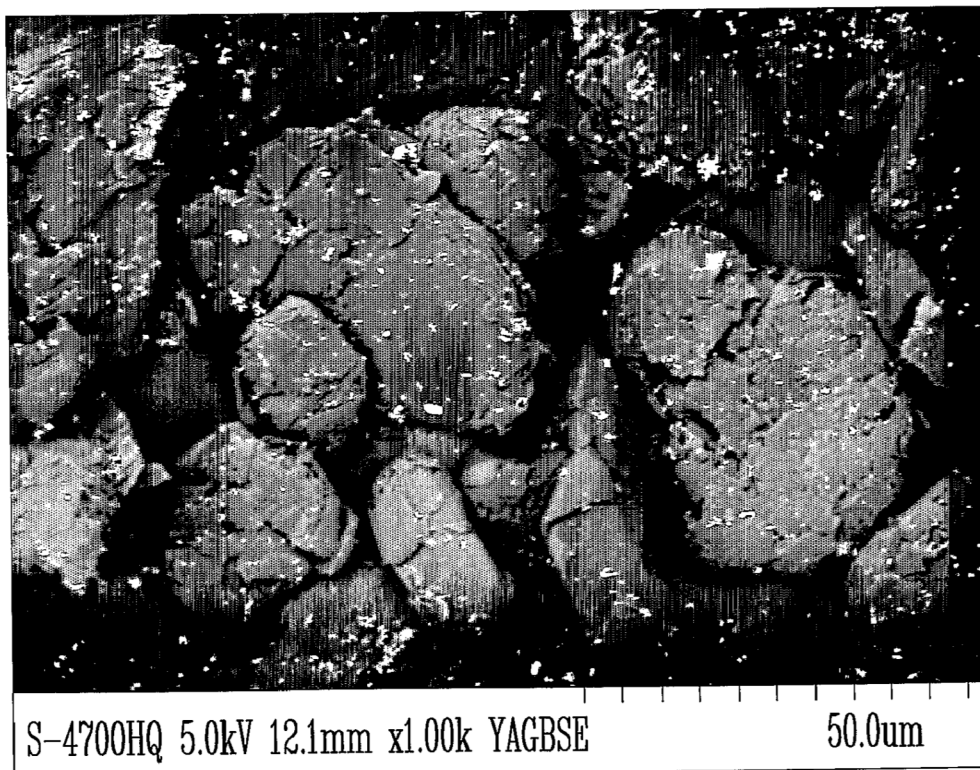


FEI - 7B





FEI - 9A



FEI - 9B