

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 999 147**

51 Int. Cl.:

C01B 32/00 (2007.01)

C01B 32/05 (2007.01)

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/587 (2010.01)

H01M 4/133 (2010.01)

B01J 13/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.04.2015** **E 18164006 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.10.2024** **EP 3375754**

54 Título: **Recubrimiento de carbono amorfo de partículas carbonosas a partir de dispersiones que incluyen compuestos orgánicos anfifílicos**

30 Prioridad:

14.04.2014 EP 14164651

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
24.02.2025

73 Titular/es:

IMERTECH SAS (100.00%)
43, Quai de Grenelle
75015 Paris, FR

72 Inventor/es:

MICHAUD, JULIE;
SPAHR, MICHAEL y
ZÜRCHER, SIMONE

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 999 147 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

Recubrimiento de carbono amorfo de partículas carbonosas a partir de dispersiones que incluyen compuestos orgánicos anfífilos

Campo de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar partículas carbonosas modificadas en superficie, en el que las partículas carbonosas están recubiertas con una capa superficial de carbono amorfo, así como a partículas carbonosas que pueden obtenerse mediante dicho procedimiento. La invención se refiere, además, a los usos de dichas partículas carbonosas modificadas en superficie en diversas aplicaciones, incluyendo como material de electrodo negativo en baterías de ion-litio, o como componentes en escobillas de carbón o materiales compuestos poliméricos.

Antecedentes de la invención

Los recubrimientos amorfos de carbono en la superficie de materiales grafiticos son deseables para aplicaciones técnicas que utilizan las propiedades centrales del carbono cristalino, pero en las que la superficie de las partículas con un alto grado de grafitización deteriora algunos parámetros de la aplicación relacionados con las propiedades superficiales del material grafitico. Además, los recubrimientos amorfos son deseables para aplicaciones técnicas en las que la química o morfología superficial del núcleo carbonoso deteriora algunos de los parámetros de aplicación relacionados con las propiedades superficiales del material carbonoso. El ajuste de la superficie de carbono se puede lograr mediante recubrimiento del carbono apropiado en la superficie del núcleo de carbono. Hay numerosos ejemplos de aplicaciones técnicas que utilizan carbono grafitico con una mayor compatibilidad dada por un mayor grado de amorfización en la superficie. Tal principio de núcleo-cubierta podría aplicarse a materiales de grafito utilizados como relleno en polímeros térmicamente conductores. El carbono grafitico es bien conocido por su capacidad para aumentar la conductividad térmica de los polímeros. En comparación con el grafito, la conductividad térmica del carbono amorfo es significativamente menor. Sin embargo, en el grafito, debido al alto grado de cristalinidad, la cantidad de grupos superficiales típicamente vinculados al carbono sp^3 en defectos superficiales como bordes prismáticos y líneas de dislocación es limitada. Esta es una razón por la que la adición de polvos de grafito a polímeros provoca una reducción drástica de las propiedades mecánicas del compuesto polimérico resultante. Los grupos superficiales en la superficie del carbono pueden formar enlaces químicos con algunos tipos de polímeros y, por lo tanto, mejorar significativamente las propiedades mecánicas de un compuesto polimérico. Debido a la alta concentración de átomos de carbono sp^3 , la cantidad de grupos superficiales en los carbonos amorfos es significativamente mayor que en los materiales grafiticos. Los compuestos poliméricos que contienen rellenos de grafito con estructura de núcleo/cubierta, por lo tanto, muestran alta conductividad térmica y al mismo tiempo mejores propiedades mecánicas que los compuestos con polvos de grafito sin recubrimiento.

Otro ejemplo destacado de la aplicación de material de grafito con estructura de núcleo-cubierta es el uso de grafito como material de electrodo negativo en baterías de iones de litio. Las baterías de iones de litio son ampliamente utilizadas en dispositivos de consumo portátiles como ordenadores portátiles, teléfonos móviles y cámaras de video o fotografiticas. Además, las baterías de litio de gran escala son una tecnología de batería atractiva para vehículos eléctricos híbridos, vehículos eléctricos enchufables y vehículos totalmente eléctricos, los cuales tendrán una cuota de mercado creciente en el futuro debido a su mejor rendimiento de combustible y reducción de las emisiones de gas CO_2 . La creciente importancia de la producción de energía renovable requiere grandes sistemas de almacenamiento de energía y las baterías de litio de gran tamaño se consideran como un posible sistema de baterías de utilización en redes eléctricas inteligentes para compensar el consumo de energía máxima en hogares o para almacenar la energía producida en sistemas fotovoltaicos fuera de la red.

El grafito se utiliza como material electroquímicamente activo en el electrodo negativo de una batería de iones de litio. La cristalinidad del grafito es necesaria para obtener altas cargas específicas reversibles (capacidad electroquímica reversible) hasta un valor teórico de 372 Ah/kg de grafito. El proceso electroquímico redox que genera la energía se basa en la intercalación electroquímica reversible del litio en la estructura del grafito. La capacidad reversible teórica corresponde a una estequiometría de LiC_6 del compuesto de intercalación de litio-grafito de etapa 1 formado en este proceso de intercalación. Durante el proceso de carga de la celda de iones de litio, los iones de litio del electrodo positivo que contienen materiales tales como $LiCo_xNi_yMn_zO_2$ donde $x+y+z=1$ y que presentan una estructura en capas, el $LiMn_2O_4$ con estructura de espinela, o $LiFePO_4$ de tipo olivino migran a través del electrolito y se intercalan en el electrodo negativo de grafito. Durante el proceso de descarga, los iones de litio se desintercalan del grafito y se insertan en la estructura del material del electrodo positivo.

Los materiales de grafito utilizados como material de electrodo negativo electroquímicamente activo en baterías de iones de litio con frecuencia presentan una cristalinidad de superficie reducida que obtienen de un recubrimiento de carbono amorfo. El recubrimiento de carbono amorfo reduce la superficie BET del material de electrodo negativo de grafito, por lo que junto con la menor reactividad de la superficie de carbono amorfo, reduce la reactividad de la superficie de grafito hacia el electrolito en contacto con los electrodos. Lo anterior lleva a una disminución de las pérdidas de carga específica ("capacidad electroquímica irreversible") durante el primer ciclo de inserción de litio

debido a la pasivación de las partículas de grafito. La pasivación de las partículas de grafito ocurre por la formación de la denominada "capa de interfase de electrolito sólido" (SEI, por sus siglas en inglés) en la superficie de las partículas de grafito a partir de los productos de descomposición del electrolito. En forma de una capa puramente conductora de iones, la SEI suprime la descomposición adicional del electrolito. Una mejor calidad de la SEI conduce a una mejor retención de capacidad durante los ciclos de carga/descarga subsiguientes, y a mayores durabilidad de la celda, seguridad de la celda y fiabilidad.

En los materiales de ánodo negativo de grafito comercial basados en el grafito natural, la forma de tipo lámina del grafito es redondeada. La forma de partícula isotrópica de los materiales de electrodo grafitico es necesaria para una tortuosidad óptima del electrodo, proporcionando altas tasas de difusión de iones de litio a altas corrientes de carga/descarga y, por lo tanto, ofreciendo una densidad de potencia suficientemente alta de la celda. Los detalles sobre la tecnología de baterías de iones de litio y los materiales carbonosos de ánodo negativo se describen en varias revisiones y monografías (ver, por ejemplo: P. Novák, D. Goers, M.E. Spahr, "Carbon Materials in Lithium-Ion Batteries", en: Carbons for Electrochemical Energy Storage and Conversion Systems, F. Béguin, E. Frackowiak (Eds.), capítulo 7, páginas 263 a 328, CRC Press, Boca Raton FL, EE. UU., 2010; Lithium-Ion Batteries-Science and Technologies, M. Yoshio, R.J. Brodd, A. Kozawa (Eds.), Springer, New York, New York, 2009; Lithium Batteries-Science and Technology, G.-A. Nazri, G. Pistoia (Eds.), Kluwer Academic Publishers, Norwell, MA, EE. UU., 2004; Carbon Anodes for Lithium-Ion Batteries, en: New Carbon Based Materials for Electrochemical Energy Storage Systems, I. Barsukov, C. S. Johnson, J. E. Doninger, W. Z. Barsukov (Eds.), capítulo 3, Springer, Dordrecht, Países Bajos, 2006).

De manera similar, los materiales de grafito isotrópico resultan ventajosos para las placas bipolares de grafito en celdas de combustible de membrana de intercambio protónico (PEM, por sus siglas en inglés). Las placas bipolares en celdas de combustible normalmente pueden verse afectadas por la baja conductividad a través del plano cuando se utilizan aditivos en escamas. Un material con mayor isotropía, tal como una estructura núcleo-cubierta esférica, mejora la conductividad a través del plano de la placa bipolar. El recubrimiento de carbono amorfo del relleno de grafito mejora la compatibilidad con la matriz polimérica. Además, la adición de nanopartículas metálicas a la estructura núcleo-cubierta aumenta la conductividad de la placa bipolar, a la vez que mantiene la resistencia a la corrosión del núcleo de grafito.

La combinación de una forma esférica y un recubrimiento de carbono amorfo en el material de núcleo-cubierta también presenta ventajas para aplicaciones de escobillas de carbono. La forma redondeada de las partículas de carbono normalmente se consigue mediante tratamientos mecánicos especiales. Los tratamientos mecánicos desgastan los bordes, redondeando de esta manera las partículas, y en consecuencia incrementando la fracción fina en la distribución de tamaños de partícula. Sin embargo, estos tratamientos mecánicos no cambian significativamente el carácter anisotrópico de las partículas; es decir, las partículas resultantes muestran contornos redondeados pero no presentan una forma esférica. Además, el aumento en la cantidad de finos incrementa el consumo de resina, que frecuentemente es el componente más caro. Con la forma altamente esférica del material de grafito de estructura de núcleo-cubierta, se produce un incremento de la resistividad eléctrica sin pérdida de las propiedades mecánicas de la escobilla de carbono final y resultan significativamente menos finos durante la producción.

Además, la forma esférica del material núcleo-cubierta puede aumentar la vida útil del material de fricción, al producirse un desgaste más controlado del material en comparación con las partículas de grafito en escamas. El recubrimiento amorfo en la cubierta también puede reducir el desgaste y aumentar la vida útil del material. Por ejemplo, el documento n.º US 3 838 188 describe, entre otras cosas, partículas de grafito y coque recubiertas con resina novolac de fenol-aldehído curada, antes y después de la carbonización. El documento n.º US 2014/065488 A1 da a conocer un método para la preparación de partículas compuestas de grafito recubiertas de carbono, en el que las partículas de grafito natural esféricas se dispersan en un solvente, opcionalmente junto con un precursor de carbono, tal como EPDM sulfonado, poliacrilato sódico, poliacrilonitrilo, resinas fenólicas y resinas epoxi, y donde la dispersión se seca por pulverización y se somete a una etapa de calentamiento para efectuar la carbonización del precursor, produciendo partículas compuestas modificadas con grafito. El documento n.º WO 03/064560 A1 da a conocer partículas carbonosas recubiertas que comprenden una capa de recubrimiento formada por un material formador de residuo de carbono fusible oxidado, y procedimientos para fabricar dichas partículas.

Estado de la técnica de conformación y recubrimiento de partículas de grafito

El redondeo de partículas de grafito en forma de lámina puede conseguirse mediante tratamientos mecánicos especiales, típicamente de grafito natural, en molinos de bolas, molinos de martillos, o mediante un procedimiento de molienda autógena.

Normalmente, en estos procedimientos se crea una gran cantidad de finos o polvo de grafito que deben separarse del producto de grafito redondeado, causando una pérdida significativa de grafito: los procedimientos industriales típicos para el redondeo de partículas de grafito presentan rendimientos de aproximadamente 30 % y, por lo tanto, no son sostenibles si se demandan grandes cantidades industriales de grafito de forma esférica. Además, el redondeo de los contornos de las partículas no cambia significativamente el carácter anisotrópico de la partícula.

El recubrimiento de las partículas de grafito con una capa de carbono amorfo actualmente se consigue en la industria principalmente mediante la mezcla de las partículas de grafito con brea de alquitrán de hulla, ya sea en un procedimiento de mezcla en el que la brea se mezcla en forma de polvos secos, líquido fundido, o disuelto en un solvente orgánico. Posteriormente, la mezcla seca de grafito/brea se carboniza y posteriormente se calcina bajo condiciones de gas inerte a temperaturas de aproximadamente 1500 °C. Uno de los principales problemas de este procedimiento de recubrimiento es el impacto de la brea de alquitrán de hulla u otros tipos de brea en el medio ambiente y la salud, ya que algunos de los ingredientes orgánicos policíclicos aromáticos (PAH, por sus siglas en inglés) de la brea son considerados altamente tóxicos, carcinógenos y/o mutagénicos. Por lo tanto, la brea de alquitrán de hulla se considera una sustancia de gran preocupación en la regulación REACH europea y requiere un uso controlado en los procedimientos de fabricación actuales. No es habitual que ninguna autoridad estatal en Europa otorgue nuevas autorizaciones para los procedimientos de producción que involucren brea de alquitrán de hulla. Por lo tanto, los procedimientos de producción de desarrollo reciente requieren alternativas al recubrimiento con brea aparentemente inexistentes hasta el momento. Las alternativas a la brea, como los polímeros especiales u otras sustancias orgánicas sólidas que resultan en un alto rendimiento de carbono durante la carbonización, son significativamente más caras, pueden no proporcionar la misma calidad de recubrimiento de carbono, o son también motivo de preocupación ambiental o de salud. Se ha utilizado la deposición química de vapor (DQV) de carbono pirolítico en la superficie de las partículas de grafito, pero los procedimientos de DQV que involucren polvos son, entre otras cosas, difíciles de escalar a cantidades industriales y, por lo tanto, resultan muy caros.

Las microesferas de mesocarbono grafitizado (MCMB, por sus siglas en inglés) representan un coque grafitico artificial con forma de partícula esférica. Al calentar brea de alquitrán de hulla a aproximadamente 450 °C, se forman en la fundición partículas de coque sólido esféricas. Las partículas esféricas se extraen, se oxidan a temperaturas elevadas al aire, se carbonizan y finalmente se grafitizan. Por lo tanto, los principios de los procedimientos para obtener MCMB son fundamentalmente diferentes a los procedimientos que parten de productos grafiticos como el material base.

En vista de los problemas y desventajas inherentes o asociados al recubrimiento superficial de partículas grafiticas u otras partículas carbonosas, existe una necesidad en la técnica de partículas carbonosas con superficie modificada ventajosamente recubiertas con carbono amorfo. En consecuencia, también existe una necesidad de procedimientos económicamente viables, no peligrosos y fiables para preparar partículas carbonosas recubiertas de carbono amorfo que presenten las propiedades deseadas.

Descripción resumida de la invención

La presente invención proporciona procedimientos y partículas que pueden obtenerse mediante dichos procedimientos que están diseñados para superar los problemas y limitaciones observados en relación con los procedimientos de la técnica anterior. En consecuencia, en un primer aspecto, la presente invención se refiere a partículas carbonosas modificadas en superficie recubiertas con carbono amorfo, caracterizadas por una superficie específica (SSA, por sus siglas en inglés) BET inferior a 6 m²/g, o inferior a 3 m²/g, o inferior a 2 m²/g; donde el núcleo de las partículas recubiertas con carbono amorfo es carbono grafitico que presenta una distancia interlamina c/2 de 0,337 nm o menos, según se define en las reivindicaciones adjuntas. En un segundo aspecto, la presente invención comprende partículas carbonosas modificadas en superficie recubiertas con carbono amorfo, caracterizadas por una SSA BET inferior a 12 m²/g, caracterizadas por una distancia entre capas c/2 de los núcleos de las partículas de 0,340 nm o más; donde el núcleo de las partículas recubiertas con carbono amorfo está formado por antracitas, coques, coque de petróleo, coque de acetileno, negro de carbón, nanotubos de carbono, fullerenos o mezclas de los mismos, según se define en las reivindicaciones adjuntas.

Las partículas de carbono modificadas en superficie recubiertas, entre otras cosas, muestran una superficie BET reducida en comparación con el material no tratado, y generalmente se caracterizan también por una mayor esfericidad e isotropía en comparación con el material no tratado. De hecho, el secado por pulverización de la dispersión de partículas de carbono resultará en partículas de forma bastante esférica, por lo menos en parte debido a la aglomeración de partículas más pequeñas, siempre que el tamaño de partícula de grafito de partida no sea excesivamente grueso (es decir, con un D₉₀ inferior a aproximadamente 25 µm). Los materiales carbonosos en bruto con un tamaño de partícula mayor que un D₉₀ de aproximadamente 25 µm (hasta un límite de aproximadamente 100 µm) típicamente no forman partículas esféricas, aunque todavía resultarán en partículas que presentan un recubrimiento de carbono amorfo en su superficie.

El procedimiento descrito en la presente memoria, por lo tanto, puede considerarse un procedimiento de "una sola etapa" para producir con un alto rendimiento partículas carbonosas de forma esférica recubiertas con carbono amorfo y caracterizadas por una superficie BET reducida, partiendo de grafito natural o sintético, grafito exfoliado, negro de carbón, coque basado en petróleo o carbón, grafeno, fibra de grafeno, nanotubos, fullerenos, nanogrfito o combinaciones de los mismos. Además, los compuestos de estos carbonos con metales o aleaciones pueden formarse mediante la adición a la dispersión de dichos metales o aleaciones.

La naturaleza sostenible del procedimiento y el producto resultante es otra ventaja del procedimiento descrito en la presente memoria. Dada la posibilidad de evitar materiales peligrosos y utilizar solventes no peligrosos (tales como

alcoholes o incluso agua), los procedimientos de la presente invención no solo resultan muy rentables, sino también ecológicos. Dado que el recubrimiento de carbono amorfo se consigue mediante la carbonización del precursor anfífilo, el material carbonoso modificado en superficie resultante presenta un contenido muy bajo o nulo de hidrocarburos aromáticos policíclicos no deseados (PAH, por sus siglas en inglés, p. ej., benzo[a]pireno, benzo[e]pireno, benzo[a]antraceno, criseno, benzo[b]fluoranteno, benzo[j]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno y dibenzo[a,h]antraceno). Un bajo contenido de PAH de esta manera generalmente resulta ventajoso y, dependiendo de dónde se utilice el material carbonoso, podría incluso volverse obligatorio en el futuro en vista de las regulaciones cada vez más estrictas con respecto a los compuestos cancerígenos y/o teratogénicos (tales como los PAH) en productos de consumo y otros materiales. De hecho, para los productos de consumo, el contenido de determinados PAH tales como los mencionados anteriormente no debe exceder 1 mg/kg o 0,5 mg/kg.

Otra ventaja proporcionada por el procedimiento está asociada, sin respaldo teórico, al uso de una etapa de secado por pulverización que garantiza una mayor uniformidad de las partículas carbonosas en comparación con las partículas no tratadas.

Los carbonos recubiertos y los compuestos de carbono presentan un alto grado de isotropía y una superficie reducida. En consecuencia, pueden utilizarse como materiales de electrodo negativo en baterías de iones de litio. En determinadas realizaciones, las partículas modificadas en superficie descritas en la presente memoria pueden utilizarse en baterías (p. ej., baterías de iones de litio) para vehículos eléctricos, vehículos eléctricos híbridos, y vehículos eléctricos híbridos enchufables. Por ejemplo, las partículas modificadas en superficie que presentan un núcleo grafitico descritas en la presente memoria pueden usarse en baterías de iones de litio que requieren una alta capacidad de celda, tales como vehículos eléctricos o vehículos eléctricos híbridos enchufables. En otras realizaciones, las partículas modificadas en superficie que presentan un núcleo no grafitico descritas en la presente memoria pueden utilizarse en baterías de iones de litio que requieren alta potencia pero que pueden tolerar una capacidad de celda menor, tales como, aunque sin limitación, vehículos eléctricos híbridos. También pueden aplicarse como rellenos en polímeros conductores eléctrica y térmicamente, que muestran compatibilidad mejorada con la mayoría de los polímeros, produciendo de esta manera materiales compuestos o compuestos de polímero con propiedades mecánicas mejoradas en comparación con los materiales estándares (sin tratar). Las partículas modificadas en superficie descritas en la presente memoria también se pueden usar ventajosamente como material de relleno en escobillas de carbono, materiales de fricción y placas bipolares de plástico. Además, las partículas modificadas en superficie descritas en la presente memoria se pueden utilizar en materiales precursores cerámicos o materiales verdes como formadoras de poros en piezas cerámicas, tales como rellenos de partículas de diésel.

Breve descripción de las figuras

La Figura 1 muestra imágenes de microscopio electrónico de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) de muestras preparadas a partir de un sustrato de grafito sintético (grafito sintético n.º 3) y a) 5 %, b) 10 % y c) 15 % en peso de una sal de lignosulfonato amónico (Arbo T11 N5), secada por pulverización y calcinada a 1050 °C durante 3 horas.

La Figura 2 ilustra cómo el precursor de carbono anfífilo (mostrado en la Fig. 2a) recubre el sustrato de carbono hidrofóbico a la vez que interactúa con el solvente hidrofílico en la dispersión, tal como se ilustra en la Fig. 2b).

La Figura 3 muestra un diagrama donde la esfericidad de diversas muestras se representa gráficamente frente a la distribución del tamaño de partícula, más específicamente frente a la distribución de volumen acumulado (Q3), en porcentaje.

Descripción detallada de la invención

Todos los términos utilizados en la presente solicitud presentarán el significado habitualmente empleado por un experto relevante en la materia.

Procedimientos para preparar partículas carbonosas modificadas en superficie recubiertas con carbono amorfo

La presente exposición incluye un procedimiento para preparar partículas carbonosas modificadas en superficie donde dichas partículas carbonosas están recubiertas con una capa de superficie de carbono amorfo, que comprende la dispersión de partículas carbonosas junto con un compuesto orgánico anfífilo, seguido del secado por pulverización de la dispersión, y posterior carbonización de las partículas secas por pulverización que comprenden el compuesto orgánico anfífilo sobre la superficie de dichas partículas.

En algunos casos, la etapa de dispersión se lleva a cabo en presencia de un solvente. Debido a la naturaleza anfífilica del compuesto orgánico, que de esta manera conduce a partículas carbonosas que presentan una superficie bastante polar e hidrofílica (ver la Fig. 2b), el solvente en determinados casos es un solvente polar. Muchos solventes polares respetuosos con el medio ambiente son conocidos por el experto en la materia. Por ejemplo, el solvente puede seleccionarse de agua, metanol, etanol, propanol, isopropanol, acetona o mezclas de los mismos. En vista de sus ventajas medioambientales, en algunos casos se utiliza agua como solvente para la dispersión de las partículas carbonosas. Idealmente, el agua utilizada como solvente es agua desionizada para evitar la deposición de sales no deseadas, iones, etc. sobre la superficie de las partículas.

Las partículas carbonosas a modificar generalmente incluyen partículas de carbono grafiticas y no grafiticas, tales como grafito natural o sintético, grafito exfoliado, negro de carbono, coque a base de petróleo o carbón, carbono duro, carbono vítreo, grafeno, grafeno de pocas capas, fibras de grafito; nanotubos, incluidos nanotubos de carbono, donde los nanotubos son nanotubos de pared simple (SWNT, por sus siglas en inglés), nanotubos de paredes múltiples (MWNT, por sus siglas en inglés), o combinaciones de los mismos; fullerenos, nanografito, o combinaciones de los mismos. En algunos casos, también se pueden usar mezclas junto con partículas no carbonosas (p. ej., partículas de metal o de óxido metálico) a modo de material de partida para el proceso descrito en la presente memoria.

Entre las partículas grafiticas se incluyen polvos de grafito natural y sintético, grafito exfoliado, grafeno (incluyendo grafeno de pocas capas), fibras de grafito o nanografito. Las partículas no grafiticas que pueden usarse como partículas base en el procedimiento de recubrimiento descrito en la presente memoria incluyen polvos de carbón suave y duro como negro de humo, coques de petróleo, antracitas o carbón vítreo, nanotubos (incluyendo nanotubos de carbono), fullerenos, o mezclas de los mismos. En este último caso, el recubrimiento sirve para reducir la superficie y optimizar la morfología de la superficie carbonosa de las partículas de carbono no grafiticas.

En determinados casos, las partículas carbonosas a modificar presentan una morfología no esférica, particularmente en el contexto de partículas grafiticas. En algunos casos, por lo menos el 10 %, por lo menos el 20 %, por lo menos el 30 %, por lo menos el 40 %, por lo menos el 50 %, por lo menos el 60 %, por lo menos el 70 % o por lo menos el 80% de las partículas que representan el material de partida presentan una relación de aspecto igual o inferior a 0,8. Alternativa o adicionalmente, la naturaleza no esférica de las partículas grafiticas en estos casos también puede caracterizarse por la proporción entre la intensidad de los picos [004] y los [110] mediante difracción de rayos X (para detalles sobre la determinación, ver la sección de método, posteriormente). De esta manera, en determinados casos, el material de partida carbonoso es un material grafitico caracterizado por una proporción entre de las superficies de los picos de las reflexiones [004] y [110] (porcentaje de superficie de pico [004]/[110]) superior a 3, superior a 4, superior a 5, superior a 6, superior a 7, superior a 8, superior a 9 o superior a 10. En cualquier caso, el porcentaje de superficie de pico [004]/[110] de las partículas de partida (es decir, no modificadas) habitualmente será mayor que la observada para las partículas obtenidas mediante los procedimientos descritos en la presente memoria, en particular para las partículas con un D_{90} inferior a aproximadamente $<25 \mu\text{m}$.

En algunos casos, el material de partida carbonoso utilizado como material de partida en el procedimiento, salvo la posible excepción de una etapa de molienda estándar, p. ej., para conseguir una PSD deseado o mayor uniformidad del tamaño de partículas, no ha sido sometido a ningún tratamiento (p. ej., otras etapas de modificación de la superficie) antes de preparar la dispersión con el compuesto orgánico anfífilico.

En cuanto al tamaño de partícula del material de partida, el procedimiento generalmente no está limitado a ningún tamaño. Sin embargo, se observa que las partículas carbonosas con un tamaño superior a $100 \mu\text{m}$ no resultan útiles en muchas aplicaciones. Por lo tanto, resulta preferente que la distribución del tamaño de partícula (PSD, por sus siglas en inglés) de dichas partículas no tratadas esté caracterizada por un D_{90} de $< 90 \mu\text{m}$ y/o un D_{50} de $< 50 \mu\text{m}$, aunque en algunas aplicaciones se prefiere una PSD con un D_{90} de $< 25 \mu\text{m}$. En ciertos casos, la PSD de las partículas carbonosas no tratadas está caracterizada por un D_{90} de $< 50 \mu\text{m}$, $< 40 \mu\text{m}$, $< 30 \mu\text{m}$, $< 25 \mu\text{m}$, o incluso $< 20 \mu\text{m}$, y/o un D_{50} de $< 25 \mu\text{m}$, $< 20 \mu\text{m}$, $< 15 \mu\text{m}$, o incluso $< 10 \mu\text{m}$.

En algunos casos, el compuesto orgánico anfífilico se añade en una proporción igual o menor a 1:3 (p/p), o en una proporción igual o menor a 1:4 (p/p), o en una proporción igual o menor a 1:5 (p/p), o en una proporción igual o menor a 1:6 (p/p), con respecto a las partículas carbonosas a recubrir (es decir, por ejemplo, 1 kg del compuesto anfífilico y 3 kg de polvo de grafito representarían una proporción de 1:3 (p/p), tal como se ha mencionado anteriormente).

El compuesto orgánico anfífilico sirve para estabilizar las partículas de grafito, particularmente cuando están presentes en el medio solvente polar o acuoso. Los compuestos orgánicos anfífilicos son moléculas con una entidad no polar que presentan una alta afinidad para el grafito y una entidad polar con alta afinidad para el agua u otro solvente polar (ver la Fig. 2a)). En la dispersión, las moléculas anfífilicas y las partículas carbonosas juntas forman una organización autoensamblada en la que las partículas carbonosas están recubiertas por las moléculas anfífilicas de tal forma que las entidades no polares de estas moléculas se adhieren a la superficie de las partículas de grafito mientras que las entidades polares forman en el exterior de la organización una superficie polar en contacto con el solvente o las moléculas de agua (mostrado esquemáticamente en la Fig. 2b)). Este procedimiento estabiliza la dispersión de las partículas de grafito en solventes polares tales como el agua.

El compuesto anfífilico utilizado en este procedimiento debe presentar un alto rendimiento de carbono cuando se descompone térmicamente a altas temperaturas en una atmósfera de gas inerte (carbonización). Entre los compuestos anfífilicos adecuados se pueden incluir, de esta manera, aunque sin limitación, copolímeros en bloque PEO-PPO-PEO, éteres poliglicólicos, éteres de alquil-aril-poli(etilenglicol), éteres de aril-etil-fenil-poliglicol, éster-éter de poliglicol arílico, surfactante no iónico de éster de glicol de polietileno con ácido carboxílico, éteres de alquil-polioxi(etileno), éteres de arilpolioxi(etileno), resinas basadas en novolac, como etoxilato de nonilfenol novolac, copolímeros de metacrilato de poliestireno, poli(acrilatos), copolímeros de poli(acrilato), sulfonatos de alquilo o fenilo, o combinaciones de los mismos.

Los inventores han encontrado que se pueden conseguir resultados excelentes mediante la utilización de ligninas sulfatadas o sales de lignosulfonato, y mezclas de las mismas como el compuesto anfífilico en los procedimientos de la invención. Son sulfonatos de polialquilfenilo de alto peso molecular generados habitualmente como subproductos de la producción de papel a partir de madera. Las sales de lignosulfonato útiles en los procedimientos descritos en la presente memoria pueden presentar una variedad de contraiones (amonio, calcio, sodio, etc.).

En algunos casos, el compuesto anfífilico representa la única fuente para el recubrimiento de carbono amorfo de las partículas carbonosas. En otros casos, se pueden añadir aditivos orgánicos adicionales, opcionalmente con alto rendimiento de carbono, a la dispersión para influir en la calidad, grosor y morfología resultante del recubrimiento de las partículas. Estos aditivos deben ser solubles en solventes o dispersos coloidalmente en el medio líquido. Entre los aditivos adecuados pueden incluirse, aunque sin limitación, alcohol furfúrico, furfural, alcohol polivinílico, resinas de fenol-formaldehído, resinas de formaldehído-tetrahidrofurano, sacarosa, glucosa u otros azúcares, cetona de éter polietílico, etilenglicol, sulfuro de polifenileno, cloruro de polivinilo, poliestireno, ácido piromelítico, ácido cítrico, polianilina, estireno, ácido tánico, ácido acético, cinamaldehído, ácido p-toluenosulfónico o látex sintético basado en caucho butílico estirenado, caucho butílico de nitrilo, caucho acrílico de poliestireno u otros aditivos adecuados basados en carbono. Otros aditivos preferidos se seleccionan del grupo que consiste en azúcares, tales como sacarosa, glucosa u otros azúcares y ácidos orgánicos, tales como ácido cítrico, ácido acético, ácido fórmico, ácido tánico o ácido málico. Tal como se describe en los ejemplos de trabajo, se han obtenido resultados excelentes con, entre otros, sacarosa, glucosa y ácido cítrico a modo de aditivos adicionales en los procedimientos de la invención.

El procedimiento también permite una mezcla homogénea de un componente de metal/metaloide o aleación, que en algunos casos se adhiere idealmente a la superficie del núcleo de carbono al incorporarlo en el recubrimiento de carbono. En consecuencia, en ciertos casos, se añade a la dispersión negro de carbón, grafito coloidal, nanotubos de carbono o por lo menos unos polvos finos de metal/metaloide, tales como silicio, aluminio, estaño, plata, cobre, níquel, antimonio, germanio; óxidos de metal/metaloide como TiO_2 , titanato de litio, SiO_x o SnO_x ; calcogenuros; o polvos de aleación de metal. En algunos casos, dicho metal/metaloide se selecciona de silicio, aluminio, estaño o de aleaciones que comprenden dichos metales. Como resultado del procedimiento de mezcla homogénea, varios de los componentes mencionados basados en carbono y metales/metaloideos se pueden combinar en el recubrimiento de carbono amorfo.

En las baterías de iones de litio, los metales o metaloides tales como el silicio, el aluminio o el estaño o las aleaciones metálicas derivadas son capaces de insertar litio de manera electroquímica con capacidades electroquímicas altamente reversibles. De esta manera, estos metales o metaloides pueden añadirse opcionalmente a la dispersión para aumentar la capacidad electroquímica reversible de las partículas compuestas por encima de la capacidad teórica del grafito.

Pueden añadirse otros aditivos a la dispersión para estabilizarla o influir en el procedimiento de secado por pulverización y formación de partículas. Entre tales aditivos se incluyen, por ejemplo, espesantes reológicos como almidón, carboximetilcelulosa, metilcelulosa, poliacrilatos y poliuretanos que además estabilizan la dispersión y suprimen la sedimentación rápida de las partículas, optimizando de esta manera el procedimiento de secado por pulverización. Entre todavía otros posibles aditivos se incluyen amoníaco, maltodextrina, goma arábiga, gelatinas, látex de poliestireno, polivinilpirrolidona, ácido poliláctico, ácido esteárico o combinaciones de los mismos.

La dispersión realizada durante el procedimiento descrito en la presente memoria se seca típicamente mediante secado por pulverización. El ajuste de las condiciones del secado por pulverización permite variar el tamaño de las partículas finales antes de la calcinación. En este sentido, la formación de la pulverización y el contacto consecuente de las gotas con el aire caliente en la cámara son sus características principales. Se ha encontrado que el tamaño de las gotas creadas durante la etapa de pulverización, así como la tasa de evaporación del solvente, se correlacionan fuertemente con el tamaño de las partículas del producto final. El flujo de aire caliente es típicamente concurrente, lo que garantiza que la evaporación de la pulverización sea rápida y el producto seco no experimente ninguna degradación térmica significativa. Una vez se ha evaporado totalmente el solvente de las gotas, el producto seco es arrastrado en el flujo de aire caliente del cual puede separarse, por ejemplo, mediante un ciclón. Los parámetros del procedimiento, tales como la temperatura de entrada, la temperatura de salida, la velocidad de la bomba y el flujo de gas para la pulverización del secador por pulverización pueden optimizarse individualmente, dependiendo de las características deseadas de las partículas, tal como es bien conocido por el experto en la materia.

La carbonización (también denominada "calcinación" en la presente memoria) de las partículas secadas por pulverización se consigue mediante la descomposición térmica del compuesto anfífilico y, opcionalmente, de los aditivos. La etapa de carbonización (que a temperaturas más altas puede incluir procedimientos de grafitización) generalmente se lleva a cabo bajo vacío, o en una atmósfera de gas inerte (p. ej., nitrógeno o argón) a temperaturas de hasta 3000 °C. Preferentemente, la carbonización se lleva a cabo en una atmósfera de nitrógeno o argón, a temperaturas que generalmente varían de 600 °C a 3000 °C, o de 800 °C a 3000 °C, o de 1000 °C a 2000 °C, o de 1000 °C a 1800 °C, o de 1000 °C a 1500 °C, o de 1000 °C a 1400 °C.

En algunos casos, antes de la etapa de carbonización, las partículas secadas por pulverización pueden someterse a

un pretratamiento, ya sea oxidativo o no oxidativo, con el fin de ajustar la morfología superficial final deseada. Esta etapa de pretratamiento opcional se lleva a cabo normalmente bajo vacío, o en una atmósfera de aire, nitrógeno, argón o CO₂ a temperaturas de hasta 700 °C. En algunos casos, el pretratamiento se lleva a cabo en una atmósfera de nitrógeno, y la temperatura es inferior a 700 °C, o inferior a 500 °C o incluso inferior a 300 °C.

En algunos casos, las partículas carbonizadas también pueden someterse a un tratamiento térmico adicional en una atmósfera de gas, tal como nitrógeno, argón, mezclas de nitrógeno con hidrocarburos como acetileno, propano o metano, o con gases oxidantes, tales como aire, vapor o CO₂ para ajustar la morfología y química superficial de las partículas carbonosas recubiertas de carbono amorfo. El tratamiento térmico opcional de las partículas carbonizadas se lleva a cabo típicamente a una temperatura que varía de 800 °C a 1600 °C. Los recubrimientos de carbono no grafitizable (carbono duro), así como los recubrimientos de carbono blando pueden incluso ser tratados a temperaturas más altas de hasta 3000 °C en una atmósfera de gas inerte.

Los compuestos de partículas de carbono resultantes presentan generalmente forma esférica o de bloques y muestran una superficie reducida en comparación con las partículas iniciales de núcleo de carbono.

Dado que el recubrimiento con carbono amorfo generalmente conduce a una reducción de la superficie específica BET (SSA BET), otro aspecto descrito en la presente memoria se refiere a un procedimiento para reducir la superficie específica BET de las partículas carbonosas, caracterizado porque dichas partículas carbonosas se someten al procedimiento descrito anteriormente.

Los polvos carbonosos modificados en superficie resultantes recubiertos con carbono amorfo presentan propiedades superiores en comparación con las partículas no recubiertas. Por ejemplo, proporcionan alta conductividad térmica a compuestos poliméricos a la vez que mantienen una mejor estabilidad mecánica que los polvos de carbono prístinos (es decir, no modificados). Cuando se utilizan como material de electrodo negativo en baterías de iones de litio, los polvos de grafito recubiertos según la presente invención muestran alta capacidad reversible con capacidades irreversibles reducidas en la primera reducción electroquímica, y también alta estabilidad de ciclado. La capacidad reversible puede mejorarse adicionalmente hasta más de la capacidad reversible teórica del grafito mediante la inclusión de polvos o aleaciones de metal que forman aleaciones de litio al insertar litio electroquímicamente. Los metales de ejemplo son, por ejemplo, polvos de silicio o estaño. En general, con respecto a las características de rendimiento de las partículas carbonosas modificadas en superficie resultantes cuando se emplean en baterías de iones de litio, los inventores han encontrado que el material se caracteriza por, entre otras cosas, una alta aceptación de litio, y mayores potencia y capacidad electroquímica.

Partículas carbonosas modificadas en superficie recubiertas con carbono amorfo

La presente invención se refiere a partículas carbonosas modificadas en superficie recubiertas con carbono amorfo tal como se define en las reivindicaciones adjuntas. Pueden, por ejemplo, obtenerse mediante los procedimientos descritos en la presente memoria.

Estas partículas carbonosas modificadas en superficie se caracterizan en determinadas realizaciones por una SSA BET inferior a 12 m²/g, o inferior a 9 m²/g, o inferior a 6 m²/g, o inferior a 3 m²/g, y en algunos casos incluso inferior a 2 m²/g, aunque resultará evidente para el experto en la materia que la SSA BET de las partículas depende en cierta medida de la SSA BET de las partículas del núcleo sin recubrimiento (en donde las partículas más pequeñas generalmente presentan una SSA BET más alto). En cualquier caso, el recubrimiento normalmente reduce la SSA BET a valores más bajos en comparación con los materiales no tratados.

Las partículas carbonosas modificadas en superficie según la presente invención pueden dividirse de manera general en dos grupos:

a) donde el núcleo de las partículas recubiertas con carbono amorfo está constituido de carbono grafitico ("grafito"), tal como grafito natural o sintético, grafito exfoliado, grafeno (incluyendo grafeno de pocas capas), fibras de grafito, nanogrfito o combinaciones de los mismos, y

b) donde el núcleo de las partículas recubiertas con carbono amorfo está constituido de carbono no grafitico, tal como antracitas, coques, negro de humo, carbono vítreo, nanotubos, incluyendo nanotubos de carbono, donde los nanotubos son nanotubos de pared sencilla (SWNT), nanotubos de pared múltiple (MWNT), o combinaciones de los mismos, fullerenos, o mezclas de los mismos.

De esta manera, en un aspecto, las partículas carbonosas modificadas en superficie recubiertas con carbono amorfo se caracterizan por una SSA BET inferior a 6 m²/g, o inferior a 3 m²/g, o inferior a 2 m²/g; donde el núcleo de las partículas recubiertas con carbono amorfo es carbono grafitico con una distancia entre capas c/2 de 0,337 nm o inferior ("partículas grafiticas modificadas en superficie"). Estas partículas carbonosas modificadas en superficie pueden caracterizarse adicionalmente, en determinadas realizaciones, porque las partículas del núcleo muestran una relación de aspecto inferior a 0,8. Alternativa o adicionalmente, dichas partículas carbonosas modificadas en superficie pueden caracterizarse porque por lo menos 10 %, por lo menos 20 %, por lo menos 30 %, por lo menos el 40 %, por lo menos

el 50 %, por lo menos el 60 %, por lo menos el 70 % o por lo menos el 80 % de las partículas que forman el núcleo de las partículas carbonosas modificadas en superficie muestran una relación de aspecto igual o menor a 0,8.

En algunas realizaciones de dicho aspecto de la presente invención, las partículas carbonosas modificadas en superficie se caracterizan, además, por una densidad en xileno inferior a aproximadamente 2,22 g/cm³, o inferior a aproximadamente 2,21 g/cm³, o inferior a aproximadamente 2,20 g/cm³, aunque en algunas realizaciones la densidad en xileno puede incluso ser inferior a 2,18 g/cm³ o 2,15 g/cm³, lo que difiere de los carbonos gráficos convencionales (sin recubrimiento) que típicamente presentan una densidad en xileno de entre 2,25 y 2,26 g/cm³.

En algunos casos, también se pueden usar mezclas junto con partículas no carbonosas (p. ej., partículas de metal/metaloide o de óxido de metal/metaloide) a modo de material de partida para el procedimiento descrito en la presente memoria.

Dichas partículas gráficas modificadas en superficie se caracterizan en algunas realizaciones por una relación de las superficies de pico de las reflexiones [004] y [110] (relación de superficie de pico en % [004]/[110]) que es inferior a 3,6, o inferior a 3,0, o inferior a 2,0. Los valores pequeños para la relación [004]/[110] de superficies de pico reflejan la distribución isotrópica de los dominios cristalinos dentro de la partícula. La proporción teórica [004]/[110] para una distribución completamente isotrópica de los dominios cristalinos sería de 1,56.

En algunas realizaciones de dicho aspecto de la presente invención, las partículas gráficas con superficie modificada se caracterizan, además, por una porosidad determinada mediante porosimetría de intrusión de mercurio de por lo menos aproximadamente 70 %, o de por lo menos aproximadamente 72 % o 74 %.

Las partículas gráficas con superficie modificada se caracterizan en determinadas realizaciones por una pérdida de masa de carbono pirolizado en una atmósfera de oxígeno puro determinada por TGA de por lo menos 4 %, o de por lo menos 5 % en peso. Se entenderá que la pérdida de masa del carbono pirolizado generalmente depende del grosor del recubrimiento, el cual a su vez depende de los parámetros del proceso, así como de la cantidad y rendimiento de carbono de la fuente de carbono para el recubrimiento. En cualquier caso, en realizaciones preferentes, el recubrimiento presentará un grosor que dará lugar a una pérdida de masa de entre 4 % y 35 %, o de entre 5 % y 25 %, o de entre 5 % y 20 %.

Las partículas gráficas con superficie modificada se caracterizan en determinadas realizaciones por una PSD con las siguientes características:

- a) un valor D₉₀ que varía de 15 a 45 µm, o de 20 a 40 µm, y/o
- b) un valor D₅₀ que varía de 10 a 25 µm, o de 15 a 20 µm, y/o
- c) un valor D₁₀ que varía de 5 a 15 µm, o de 6 a 12 µm.

Los inventores han encontrado que las partículas gráficas con superficie modificada se caracterizan adicionalmente en algunas realizaciones por un valor k_{RA,p} aproximadamente <1250, <1200, o <1000, mientras que en otras realizaciones se caracterizan adicionalmente por un valor k_{RA,p} aproximadamente <900, o <800, o <700, o <600, o <500, donde k_{RA,p} se define como el cociente del porcentaje de partículas (por volumen acumulado) que presentan una relación de aspecto (RA) de 0,8 o menos (Q3^(RA=0,8)) y la delta de pérdida de densidad en xileno entre el grafito "ideal" (que presenta una densidad de 2,26 g/cm³) y la densidad en xileno determinada de las partículas recubiertas:

$$k_{RA,p} = Q3(RA=0,8) / (2,26 - \text{densidad en xileno})$$

La relación de aspecto RA es el cociente de los diámetros de Feret mínimo a máximo determinados por el principio de calibrador de deslizamiento. Los diámetros de Feret mínimo y máximo se determinan para cada partícula individual y la distribución acumulada de la relación de aspecto se utilizan para determinar Q3 (para más información, ver la sección de Materiales y métodos, posteriormente).

Las partículas gráficas modificadas en superficie pueden, en algunas realizaciones, caracterizarse además por un valor k_{S,p} <400, donde k_{S,p} se define como la relación del porcentaje de partículas (por volumen acumulado) que presentan una esfericidad de 0,8 o menos (Q3^(S=0,8)) y la delta de pérdida de densidad en xileno entre el grafito "ideal" (con una densidad de 2,26 g/cm³) y la densidad en xileno determinada de las partículas recubiertas:

$$k_{S,p} = Q3(S=0,8) / (2,26 - \text{densidad en xileno})$$

La esfericidad se obtiene como la relación del perímetro del círculo equivalente al perímetro real (para detalles, ver la sección de Materiales y métodos, posteriormente).

Otro aspecto de la presente invención se refiere a partículas carbonosas modificadas en superficie recubiertas con carbono amorfo que comprenden un núcleo no gráfico, donde las partículas se caracterizan por un SSA BET inferior a 12 m²/g, y por una distancia entre capas c/2 de las partículas del núcleo de 0,340 nm o superior. El núcleo de dichas

partículas recubiertas con carbono amorfo está formado por antracitas, coques, coque de petróleo, coque de acetileno, negro de carbón, nanotubos de carbono, fullerenos o mezclas de los mismos.

En algunas realizaciones de este aspecto de la presente invención, las partículas carbonosas que presentan un núcleo no grafitico se caracterizan por un tamaño de cristalita L_c inferior a 10 nm, o inferior a 7 nm. Pueden caracterizarse adicionalmente por una superficie BET inferior a 7 m²/g, o inferior a 5 m²/g.

Las partículas carbonosas modificadas en superficie con un núcleo no grafitico se caracterizan, en determinadas realizaciones preferentes, por una porosidad (determinada por porosimetría por intrusión de mercurio) comprendida entre aproximadamente 55 % y aproximadamente 80 %, o entre aproximadamente 55 % y aproximadamente 75 %, o entre 60 % y 75 %.

Los inventores han encontrado, además, que las partículas carbonosas con un núcleo no grafitico pueden, en determinadas realizaciones, caracterizarse adicionalmente por un valor $k_{RA,p} < 800$, donde $k_{RA,p}$ se define como la relación del porcentaje de partículas (por volumen acumulado) que presentan una relación de aspecto (RA) de 0,8 o inferior ($Q3^{(RA=0,8)}$) y delta de pérdida de densidad en xileno entre una partícula de coque promedio sin recubrir (con una densidad de 2,1 g/cm³) y la densidad en xileno determinada de las partículas recubiertas:

$$k_{RA,p} = Q3^{(RA=0,8)} / (2,1 - \text{densidad en xileno})$$

La relación de aspecto RA es la relación de los diámetros de Feret mínimo a máximo determinados por el principio de la calibre deslizante tal como se ha descrito anteriormente (para más información, ver la sección de Materiales y métodos, posteriormente).

Los inventores han encontrado, además, que las partículas carbonosas con un núcleo no grafitico pueden, en determinadas realizaciones, caracterizarse adicionalmente por un valor $k_{RA,p} < 70$, donde $k_{RA,p}$ se define como la relación del porcentaje de partículas (por volumen acumulado) que presentan una esfericidad de 0,8 o inferior ($Q3^{(S=0,8)}$) y delta de pérdida de densidad en xileno entre una partícula de coque promedio sin recubrir (con una densidad de 2,1 g/cm³) y la densidad en xileno determinada de las partículas recubiertas:

$$k_{RA,p} = Q3^{(S=0,8)} / (2,1 - \text{densidad en xileno})$$

donde $Q3^{(S=0,8)}$ es el porcentaje de partículas (por volumen acumulado) que presentan una esfericidad de 0,8 o inferior. La esfericidad se obtiene como la relación del perímetro del círculo equivalente al perímetro real (para información, ver nuevamente la sección de Materiales y métodos, posteriormente).

En algunas realizaciones, el núcleo carbonoso de las partículas carbonosas modificadas en superficie se forma por una multiplicidad de partículas más pequeñas aglomeradas, independientemente de si el núcleo está formado por partículas grafiticas o no grafiticas. La aglomeración de los núcleos de las partículas se observa habitualmente en partículas de núcleo más pequeñas, tales como partículas que presentan un $D_{50} < \text{aproximadamente } 25 \mu\text{m}$.

De acuerdo con ello, en algunas realizaciones, los núcleos de las partículas iniciales a recubrir se caracterizan por una PSD que presenta valores más bajos de D_{50} y/o D_{90} . Por ejemplo, en algunas realizaciones, el material de partida se caracteriza por una PSD que presenta un D_{50} inferior a aproximadamente 15 μm y/o un D_{90} inferior a aproximadamente 25 μm .

Las partículas carbonosas modificadas en superficie pueden, en determinadas realizaciones, comprender adicionalmente un aditivo seleccionado del grupo que consiste en negro de humo, grafito coloidal, nanotubos de carbono, metales/metaloideos, tales como silicio, aluminio, estaño, plata, cobre, níquel, antimonio, germanio; óxidos de metal/metaloide, tales como TiO_2 , titanato de litio, SiO_x , o SnO_x ; calcogenuros; o aleaciones de metal/metaloide. En algunas realizaciones, dicho metal/metaloide se selecciona de silicio, aluminio, estaño o de aleaciones que comprenden dichos metales.

Tal como se explica con más detalle a continuación, el análisis ATG muestra que el carbono pirolizado en la superficie se quema antes en comparación con partículas donde no hay carbono pirolizado presente sobre la superficie de las partículas. De acuerdo con lo anterior, las partículas de carbono pirolizado (es decir, recubiertas) pueden distinguirse de las partículas de carbono no pirolizado respectivas.

En algunas realizaciones de dicho aspecto de la presente invención, las partículas carbonosas con superficie modificada comprenden adicionalmente uno o incluso más de un recubrimiento o capa adicional sobre el núcleo. Dichas capas adicionales pueden estar directamente en la superficie (es decir, debajo de la capa de carbono amorfo) o encima de la capa de carbono amorfo.

En otras realizaciones, las partículas carbonosas con superficie modificada consisten esencialmente en partículas de núcleo de grafito y carbono amorfo. En todavía otras realizaciones, las partículas carbonosas con superficie modificada

consisten esencialmente en partículas de núcleo no grafitico (donde los núcleos de las partículas son, p. ej., antracitas, coques, negro de humo, nanotubos, fullerenos, etc., o mezclas de los mismos), y carbono amorfo.

La modificación de la superficie de las partículas carbonosas descrita en la presente memoria en algunas realizaciones consiste esencialmente en, o consiste en carbono amorfo. En algunas realizaciones, el recubrimiento de carbono amorfo se produce exclusivamente mediante carbonización de un compuesto anfílico en la superficie del núcleo carbonoso, en lugar de un recubrimiento obtenido de, p. ej., DQV o alquitrán (brea de alquitrán de hulla).

Otra característica del procedimiento descrito en la presente memoria es el bajo contenido de hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH) en las partículas carbonosas con superficie modificada resultantes de la presente invención. De esta manera, en algunas realizaciones, las partículas carbonosas con superficie modificada de la presente invención pueden caracterizarse adicionalmente por una concentración de hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH) inferior a 200 mg/kg, o inferior a 150 mg/kg, inferior a 30 mg/kg, o incluso inferior a 10 mg/kg. En algunas realizaciones, el contenido de PAH es incluso inferior a 5 mg/kg, inferior a 2 mg/kg, inferior a 1 mg/kg, o incluso inferior a 0,5 mg/kg.

Se ha mostrado que las ventajosas partículas carbonosas con superficie modificada recubiertas con carbono amorfo pueden obtenerse convenientemente mediante el procedimiento descrito en la presente memoria. De acuerdo con lo anterior, un aspecto adicional de la presente invención se refiere, por lo tanto, a partículas carbonosas con superficie modificada recubiertas con carbono amorfo obtenibles mediante un procedimiento según la presente invención, tal como se ha descrito en detalle anteriormente en la presente memoria. Las partículas carbonosas obtenibles del procedimiento de la invención se caracterizan por los parámetros establecidos anteriormente en la presente memoria.

Otro aspecto de la presente invención se refiere a composiciones que comprenden las partículas carbonosas modificadas en superficie tal como se describen en la presente memoria. En algunas realizaciones de dicho aspecto, la composición comprende mezclas de partículas carbonosas modificadas en superficie tal como se describe en la presente memoria, donde las partículas son diferentes entre sí. Las composiciones pueden en otras realizaciones además, o alternativamente, comprender otras partículas carbonosas no modificadas (p. ej., grafito natural o sintético) o modificadas, p. ej., gráficas o no gráficas. De esta manera, en otras palabras, composiciones de las partículas carbonosas modificadas en superficie de la invención con otros materiales carbonosos o no carbonosos, en diversas proporciones (p. ej., de 1:99 % a 99:1 %) también están contempladas en la presente invención. En determinadas realizaciones, se puede añadir grafito no modificado a las partículas carbonosas modificadas en superficie en diversas etapas de la fabricación de los productos descritos en la presente memoria. En otras realizaciones, las partículas carbonosas recubiertas o funcionalizadas mediante DQV (p. ej., oxidadas) pueden añadirse a las partículas carbonosas modificadas en superficie en diversas etapas de preparación de los productos descritos en la presente memoria.

Todavía otro aspecto de la presente invención se refiere a la utilización de las partículas carbonosas modificadas en superficie según la presente invención para preparar un material de electrodo negativo para baterías de iones litio. De esta manera, otro aspecto relacionado de la presente invención se refiere a un electrodo negativo de una batería de iones litio y/o a una batería de iones litio que comprende las partículas carbonosas modificadas en superficie según la presente invención a modo de material activo en el electrodo negativo de la batería. Por ejemplo, una composición que comprende un aglutinante y las partículas carbonosas modificadas en superficie puede convertirse en un electrodo.

En todavía otro aspecto, la presente invención se refiere a un dispositivo de almacenamiento de energía que comprende las partículas carbonosas modificadas en superficie según la presente invención.

Un aspecto adicional de la presente invención se refiere a una escobilla de carbón que comprende las partículas carbonosas modificadas en superficie según la presente invención.

Los materiales compuestos poliméricos que comprenden las partículas carbonosas modificadas en superficie según la presente invención representan otro aspecto de la presente invención.

Un vehículo eléctrico, vehículo híbrido eléctrico, o vehículo híbrido enchufable que comprende una batería de iones litio, donde la batería de iones litio comprende las partículas carbonosas modificadas en superficie definidas en la presente memoria como material activo en el electrodo negativo de la batería, es otro aspecto de la presente invención. En algunas realizaciones de dicho aspecto, las partículas carbonosas comprenden material grafitico, mientras que en otros materiales las partículas carbonosas comprenden material no grafitico.

Finalmente, un material cerámico, material precursor cerámico, o un material verde que comprende las partículas carbonosas modificadas en superficie tal como se define en la presente memoria como material formador de poros es otro aspecto de la presente invención.

Materiales y métodos:

Superficie específica BET

El método se basa en el registro de la isoterma de adsorción del nitrógeno líquido en el intervalo $p/p_0=0,04$ a $0,26$, a 77 °K . Siguiendo el procedimiento propuesto por Brunauer, Emmet y Teller (Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, J. Am. Chem. Soc., 1938, 60, 309-319), se puede determinar la capacidad de adsorción de la monocapa. Respecto a la superficie transversal de la molécula de nitrógeno, la capacidad de monocapa y el peso de la muestra, se puede calcular la superficie específica.

Difracción de rayos X

Se recolectaron datos de XRD utilizando un difractómetro PANalytical X'Pert PRO acoplado con un detector PANalytical X'Celerator. El difractómetro presenta las siguientes características mostradas en la Tabla 1:

Tabla 1: datos del instrumento y parámetros de medición

Instrumento	PANalytical X'Pert PRO
Detector de rayos X	PANalytical X'Celerator
Fuente de rayos X	Cu-K α
Parámetros del generador	45 kV - 40 mA
Velocidad de barrido	0,07 °/s (para L_c y $c/2$) 0,01 °/s (para la relación $[004]/[110]$)
Ranura de divergencia	1 ° (para L_c y $c/2$) 2 ° (para la relación $[004]/[110]$)
Giro de muestra	60 rpm

Los datos se analizaron utilizando el software PANalytical X'Pert HighScore Plus.

Espaciamento entre capas $c/2$

El espacio entre capas $c/2$ se determina mediante difractometría de rayos X. Se determinan las posiciones angulares del máximo de pico de los perfiles de reflexión $[002]$ y $[004]$ y, mediante la aplicación de la ecuación de Bragg, se calcula el espaciado entre capas (Klug y Alexander, X-ray diffraction Procedures, John Wiley & Sons Inc., New York, London (1967)). Para evitar problemas debido al bajo coeficiente de absorción del carbono, la alineación del instrumento y la no planaridad de la muestra, se añade un patrón interno, polvos de silicio, a la muestra y se recalcula la posición del pico de grafito basándose en la posición del pico de silicio. La muestra de grafito se mezcla con el patrón de polvos de silicio mediante la adición de una mezcla de poliglicol y etanol. La suspensión obtenida se aplica posteriormente en una placa de vidrio mediante una cuchilla con espaciado de $150\text{ }\mu\text{m}$ y se seca.

Tamaño de cristalita L_c

El tamaño de cristalita se determina mediante el análisis de los perfiles de difracción $[002]$ y $[004]$ y determinando las anchuras de los perfiles de pico a la mitad del máximo. El ensanchamiento del pico debería resultar afectado por el tamaño de la cristalita, tal como ha propuesto Scherrer (P. Scherrer, Göttinger Nachrichten 2, 98 (1918)). Sin embargo, el ensanchamiento también se ve afectado por otros factores, tales como la absorción de rayos X, la polarización de Lorentz y el factor de dispersión atómica. Se han propuesto varios métodos para considerar estos efectos mediante la utilización de un patrón interno de silicio y aplicando una función de corrección a la ecuación de Scherrer. Para la presente invención, se utilizó el método sugerido por Iwashita (N. Iwashita, C. Rae Park, H. Fujimoto, M. Shiraishi y M. Inagaki, Carbon 42, 701-714 (2004)). La preparación de la muestra fue la misma que para la determinación de $c/2$ descrita anteriormente.

Relación $[110]$

La isotropía de las cristalitas se determina como la relación de la intensidad y/o como la relación de superficies entre los picos de XRD $[004]$ y $[110]$. La intensidad y la superficie de los picos se determinan después de aplicar un programa de ajuste de picos utilizando el software PANalytical X'Pert HighScore Plus. Las muestras se preparan como una suspensión en una placa de vidrio que después se seca. Durante el extendido de la suspensión sobre la placa, ocurre una alineación de las partículas escamosas. A través de este procedimiento de extendido, se introduce una orientación preferente de partículas anisotrópicas como el grafito.

Debido a la anisotropía de las partículas, la relación $[004]/[110]$ de las superficies de los picos es muy alta (es decir, en una orientación preferente). Por el contrario, para partículas esféricas (o aglomerados), no hay tal alineación de las partículas durante el extendido de la suspensión y la relación resultante $[004]/[110]$ es baja, lo que indica mayor isotropía.

Distribución del tamaño de partícula por difracción láser

La presencia de partículas dentro de un haz de luz coherente causa difracción. Las dimensiones del patrón de difracción se correlacionan con el tamaño de partícula. Un haz paralelo de un láser de baja potencia se irradia en una celda que contiene la muestra suspendida en agua. El haz que sale de la celda se enfoca mediante un sistema óptico. A continuación, se analiza la distribución de la energía lumínica en el plano focal del sistema. Las señales eléctricas proporcionadas por los detectores ópticos se transforman en una distribución de tamaño de partícula mediante un calculador. Una pequeña muestra de grafito se mezcla con unas cuantas gotas de agente humectante y una pequeña cantidad de agua. La muestra preparada de la manera descrita se introduce en el recipiente de almacenamiento del aparato y se mide.

Referencias: ISO 13320-1 / ISO 14887

Densidad en xileno

El análisis se basa en el principio de exclusión líquida según se define en la norma DIN 51 901. Se pesan aproximadamente 2,5 g (precisión de 0,1 mg) de polvos en un picnómetro de 25 ml. Se añade xileno bajo vacío (20 mbar). Después de unas horas de tiempo de reposo bajo presión normal, el picnómetro se acondiciona y pesa. La densidad representa la relación entre masa y volumen. La masa viene dada por el peso de la muestra y el volumen se calcula a partir de la diferencia de peso del picnómetro lleno de xileno con y sin polvos de muestra.

Referencia: norma DIN 51 901.

Densidad de Scott (densidad aparente)

La densidad Scott se determina haciendo pasar los polvos de carbono seco a través del volúmetro de Scott según la norma ASTM B 329-98 (2003). Los polvos se recogen en un recipiente de 1 in 3 (correspondiente a 16,39 cm³) y se pesan con una precisión de 0,1 mg. La relación entre el peso y el volumen corresponde a la densidad de Scott. Es necesario medir tres veces y calcular el valor promedio. La densidad aparente del grafito se calcula a partir del peso de una muestra de 250 ml en un cilindro de vidrio calibrado.

Referencia: norma ASTM B 329-98 (2003)

Porosimetría por intrusión de mercurio

El método se basa en el registro del nivel de intrusión de mercurio frente a la presión aplicada en una muestra sumergida en mercurio. Sobre la base de la presión aplicada, la tensión superficial del mercurio y el ángulo de contacto entre el mercurio y la superficie sólida, se puede calcular el tamaño del poro. Los experimentos se llevaron a cabo en una muestra (aprox. 0,1 a 0,3 g) sobre el intervalo de presión de 0,5 a 4000 bar utilizando un aparato Micromeritics Autopore III. Para tratar los datos, se utilizó un ángulo de contacto de 140° y una tensión superficial de 485 x 10⁻³ N/m. La porosidad de una muestra se determina a partir de la siguiente ecuación:

$$\text{Porosidad} = \frac{\text{Volumen específico de los poros}}{\text{Volumen específico de poro} + \frac{1}{\text{densidad en xileno}}}$$

donde el volumen específico de poro se determina como el volumen de mercurio intrusionado por gramo de muestra, incluyendo la porosidad interpartícula e intrapartícula. No se incluye el volumen de mercurio que causa la sedimentación inicial de la muestra debido a la presión ejercida.

Referencia: norma ISO 15901-1:2005(E).

Análisis termogravimétrico (ATG)

La determinación del porcentaje de pérdida de masa del carbono pirolizado se lleva a cabo mediante la utilización de un equipo termogravimétrico convencional (ATG). Se utilizó una muestra de aprox. 20 a 30 mg para las mediciones. La atmósfera en el equipo termogravimétrico es oxígeno puro con un caudal de 10 ml/min (con un purgado inicial de 30 ml/min) con una tasa de calentamiento de 5 °C/minuto hasta 1000 °C seguida de una isoterma de 2 horas. Las partículas de carbono pirolizado se queman antes y, por lo tanto, pueden distinguirse de las partículas de carbono no pirolizado respectivas.

Análisis dinámico de imágenes

La esfericidad y la relación de aspecto de las partículas del material se obtuvieron a partir de un sensor de análisis de imágenes, que es una combinación de análisis de tamaño y forma de partículas. Los experimentos se llevaron a cabo utilizando un sensor Sympatec QICPIC y una unidad de dispersión MIXCEL. El material se preparó en forma de una

pasta con agua y un tensioactivo (detergente líquido). El instrumento utiliza una cámara de alta velocidad (hasta 500 fps) y una fuente de luz pulsada para capturar imágenes claras retroiluminadas de las partículas arrastradas. El tiempo de medición se varió entre 30 y 60 segundos con un promedio de más de 500.000 partículas medidas. Cada muestra se repitió tres veces para obtener mediciones de la reproducibilidad. El programa de software determina todos los parámetros para las partículas.

Esfericidad

La esfericidad, S , es la relación entre el perímetro del círculo equivalente (suponiendo que las partículas son círculos con un diámetro tal que presenta la superficie que la zona de proyección de la partícula), P_{EQPC} , y el perímetro real, P_{real} . El valor proporcionado en la tabla, $Q_3 (S=0,8)$, corresponde al porcentaje de partículas (por volumen acumulado) que presentan una esfericidad inferior a $S=0,8$. De acuerdo con lo anterior, un pequeño porcentaje indica una muestra con partículas altamente esféricas, ya que la mayoría de las partículas en la muestra presentan una esfericidad superior a 0,8.

Además, $k_{S,p}$ es un parámetro que expresa la relación del porcentaje $Q_3 (S=0,8)$ frente a la disminución en la densidad en xileno respecto al valor teórico para el grafito (que es 2,26 g/cm³):

$$k_{S,p} = Q_3 (S=0,8) / (2,1 - \text{densidad en xileno})$$

Para partículas no gráficas (coque) recubiertas con carbono amorfo, $k_{S,p}$ es un parámetro que expresa la relación del porcentaje $Q_3 (S=0,8)$ frente a la disminución en la densidad en xileno respecto al valor observado para partículas de coque promedio no recubiertas (que es 2,1 g/cm³):

$$k_{S,p} = Q_3 (S=0,8) / (2,1 - \text{densidad en xileno})$$

Relación de aspecto

El diámetro de Feret, la distancia entre dos tangentes utilizando el principio del calibre deslizante, se determinó mediante el software del sistema de análisis dinámico de imagen. La relación de aspecto se determinó a partir del diámetro de Feret mínimo y máximo para cada partícula individual. El valor proporcionado en la tabla, $Q_3 (RA=0,8)$, corresponde al porcentaje de partículas (por volumen acumulado) que presentan una relación de aspecto inferior a 0,8 ($RA=0,8$). Un porcentaje pequeño indica una muestra con partículas altamente esféricas, ya que la mayoría de las partículas en la muestra presentan una relación de aspecto superior a 0,8.

Además, $k_{RA,p}$ es un parámetro que expresa la relación del porcentaje $Q_3 (RA=0,8)$ frente a la disminución en la densidad en xileno respecto al valor teórico para el grafito (que es 2,26 g/cm³):

$$k_{RA,p} = Q_3 (RA=0,8) / (2,26 - \text{densidad en xileno})$$

Para los coques, $k_{RA,p}$ es un parámetro que expresa la relación del porcentaje $Q_3 (RA=0,8)$ frente a la disminución en la densidad en xileno respecto al valor para partículas de coque promedio no recubiertas (que es 2,1 g/cm³):

$$k_{RA,p} = Q_3 (RA=0,8) / (2,1 - \text{densidad en xileno})$$

Concentración de PAH

La concentración de hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH) se determinó mediante el método de Grimmer y los análisis fueron llevados a cabo externamente por BIU-Grimmer (Alemania). El método de Grimmer generalmente utilizado para el análisis de los PAH se basa en una metodología de dilución de isótopos estables utilizando GC-MS(SIM) para la cuantificación en el intervalo sub ppb.

Ensayo de media célula de electrodo negativo de iones de litio: procedimiento estándar

Este ensayo se utilizó para cuantificar las capacidades reversible e irreversible de las partículas carbonosas recubiertas y modificadas en superficie.

Parámetros generales de las medias células:

Diseño de celda de moneda de 2 electrodos con lámina de metal de Li como contraelectrodo/electrodo de referencia, ensamblaje de la celda en una caja de guantes llena con argón (contenido de oxígeno y agua <1 ppm).

Diámetro de los electrodos:

13 mm

Se utilizó un muelle calibrado (100 N) con el fin de aplicar una fuerza definida sobre el electrodo. Los ensayos se llevaron a cabo a 25 °C.

5 Formulación de la dispersión:

97 % grafito/coque, 1 % CMC (carboximetilcelulosa sódica), 2 % SBR (por sus siglas en inglés, caucho de estireno-butadieno).

10 Preparación de la dispersión:

Se añadieron los polvos de carbono a la solución de CMC (al 1,5 % en agua) y se homogeneizó con un disco disolvente durante 20 minutos a presión reducida a 600 rpm. Se añadió el látex de SBR (al 46 % en agua) y se siguió homogeneizando durante 20 minutos.

15 Altura de cuchilla sobre lámina de Cu:

200 µm (rasqueta "Doctor blade").

20 Procedimiento de secado:

Las láminas de Cu recubiertas se secaron durante 1 h a 80 °C, seguido de 12 h a 120 °C bajo vacío (<50 mbar).

25 Después del corte, los electrodos se secaron durante 10 h a 120 °C bajo vacío (<50 mbar) antes de la inserción en la caja de guantes.

Electrolito:

30 Carbonato de etileno (CE): se utilizó carbonato de etilmetilo (CEM):LiPF₆ 1 M 1:3 para todos los ejemplos.

Separador:

Hoja de fibra de vidrio, aprox. 1 mm.

35 *Programa de ciclado utilizando un potenciostato/galvanostato:*

1ª carga: paso de corriente constante de 10 mA/g hasta un potencial de 5 mV vs. Li/Li⁺, seguido de un paso de voltaje constante a 5 mV vs. Li/Li⁺ hasta alcanzar una corriente de corte de 5 mA/g.

40 1ª descarga: paso de corriente constante de 10 mA/g hasta un potencial de 1,5 V vs. Li/Li⁺, seguido de un paso de voltaje constante a 1,5 V vs. Li/Li⁺ hasta alcanzar una corriente de corte de 5 mA/g.

Ciclos de carga adicionales: paso de corriente constante de 50 mA/g hasta un potencial de 5 mV vs. Li/Li⁺, seguido de un paso de voltaje constante a 5 mV vs. Li/Li⁺ hasta alcanzar una corriente de corte de 5 mA/g.

45 Ciclos de descarga adicionales: paso de corriente constante de 1 C hasta un potencial de 1,5 V vs. Li/Li⁺, seguido de un paso de voltaje constante a 1,5 V vs. Li/Li⁺ hasta alcanzar una corriente de corte de 5 mA/g.

50 Tras describir los diversos aspectos de la presente invención en términos generales, resultará evidente para el experto en la materia que son posibles muchas modificaciones y ligeras variaciones sin apartarse del alcance de la presente invención según se define en las reivindicaciones adjuntas.

Algunas realizaciones se describen a continuación a modo de ilustración, en referencia a los siguientes ejemplos.

55 Ejemplos

Ejemplo 1

60 En un vaso de plástico se disolvieron 450 g de lignosulfonato amónico en 9 l de agua desionizada mediante agitación durante 30 a 40 min con un mezclador disolvente. A dicha solución se le añadieron lentamente 3 kg de un grafito sintético (grafito sintético n.º 3, propiedades enumeradas en la Tabla 2, posteriormente) mediante mezcla de alta cizalla utilizando el mezclador disolvente dotado de una cuchilla de dientes de sierra. La velocidad de la cuchilla de dientes de sierra se fue incrementando a medida que aumentaba la viscosidad de la mezcla. La dispersión se mezcló constantemente bajo alta cizalla durante por lo menos 1 h. Se utilizó un secador por pulverización GEA Niro Mobile Minor dotado de un disco atomizador giratorio para secar las partículas de grafito recubiertas. Se utilizó una temperatura de entrada de 200 °C con una tasa nominal de gas de secado de 80 kg/h en el modo co-corriente y se

obtuvo una tasa de evaporación del agua de 2,3 kg/h. Los polvos secos resultantes se carbonizaron y trataron térmicamente a 1050 °C en una atmósfera inerte durante 3 h a una tasa de calentamiento de 4 °C/minuto.

Ejemplo 2

En un vaso de plástico se disolvieron 30 g de lignosulfonato amónico y 100 g de sacarosa en 600 ml de agua desionizada mediante agitación durante 10 a 20 min en un mezclador disolvente. A dicha solución se le añadieron lentamente 200 g de otro grafito sintético (grafito sintético n.º 2, propiedades enumeradas en la Tabla 2, posteriormente) mediante mezcla de alta cizalla utilizando el mezclador disolvente dotado de una cuchilla de dientes de sierra. La velocidad de la cuchilla de dientes de sierra se aumentó a medida que aumentaba la viscosidad de la mezcla. La dispersión se mezcló constantemente bajo alta cizalla durante 1 h. Se utilizó un secador por pulverización de laboratorio Büchi B-290 para secar las partículas de grafito recubiertas. La dispersión se pulverizó en la cámara a través de una boquilla de 2 fluidos en modo co-corriente. Se utilizó una temperatura de entrada de 170 °C con un caudal de gas de secado de 35 m³/h y una velocidad de bomba del 30 %, y se obtuvo una tasa de evaporación del agua de 0,4 a 0,5 kg/h. Los polvos secos resultantes se pretrataron a 180 °C en una atmósfera de gas nitrógeno en un horno de tubo durante 1 h, después se calentaron lentamente a 420 °C y posteriormente se carbonizaron a 1400 °C en una atmósfera inerte y se mantuvieron durante 2 h (velocidades de calentamiento de 120 °C/h y 240 °C/h, respectivamente).

Ejemplo 3

En un vaso de plástico se disolvieron 40 g de lignosulfonato amónico en 900 ml de agua desionizada mediante agitación durante 10 a 20 min en un mezclador disolvente. A dicha solución se le añadieron lentamente 200 g de otro grafito sintético (grafito sintético n.º 6, propiedades enumeradas en la Tabla 2, posteriormente) mediante mezcla de alta cizalla utilizando el mezclador disolvente dotado de una cuchilla de dientes de sierra. La velocidad de la cuchilla de dientes de sierra se aumentó a medida que aumentaba la viscosidad de la mezcla. La dispersión se mezcló constantemente bajo alta cizalla durante 1 h. Se utilizó un secador por pulverización de laboratorio Büchi B-290 para secar las partículas de grafito recubiertas. La dispersión se pulverizó en la cámara a través de una boquilla de 2 fluidos en modo co-corriente. Se utilizó una temperatura de entrada de 170 °C con un caudal de gas de secado de 35 m³/h y una velocidad de bomba del 30 %, y se obtuvo una tasa de evaporación del agua de 0,4 a 0,5 kg/h. Los polvos secos resultantes se carbonizaron y trataron térmicamente a 1050 °C en una atmósfera inerte durante 3 h a una tasa de calentamiento de 4 °C/minuto.

Ejemplo 4

En un vaso de plástico se disolvieron 30 g de lignosulfonato amónico y 40 g de ácido cítrico en 600 ml de agua desionizada mediante agitación durante 10 a 20 min en un mezclador disolvente. A dicha solución se le añadieron lentamente 200 g de un grafito sintético (grafito sintético n.º 3) mediante mezcla de alta cizalla utilizando el mezclador disolvente dotado de una cuchilla de dientes de sierra. La velocidad de la cuchilla de dientes de sierra se aumentó a medida que aumentaba la viscosidad de la mezcla. La dispersión se mezcló constantemente bajo alto cizallamiento durante 1 h. El secado por pulverización, la carbonización y el tratamiento térmico se llevaron a cabo tal como se describe en el Ejemplo 3.

Ejemplo 5

En un vaso de plástico se disolvieron 30 g de lignosulfonato amónico en 600 ml de agua desionizada mediante agitación durante 10 a 20 min en un mezclador disolvente. A dicha solución se le añadieron lentamente 200 g de otro grafito sintético (grafito sintético n.º 1, propiedades enumeradas en la Tabla 2, posteriormente) mediante mezcla de alta cizalla utilizando el mezclador disolvente dotado de una cuchilla de dientes de sierra. La velocidad de la cuchilla de dientes de sierra se aumentó a medida que aumentaba la viscosidad de la mezcla. La dispersión se mezcló constantemente bajo alto cizallamiento durante 1 h. El secado por pulverización, la carbonización y el tratamiento térmico se llevaron a cabo tal como se describe en el Ejemplo 3.

Ejemplo 6

En un vaso de plástico se disolvieron 50 g de lignosulfonato amónico y 100 g de sacarosa en 600 ml de agua desionizada mediante agitación durante 10 a 20 min en un mezclador disolvente. A dicha solución se le añadieron lentamente 200 g de un grafito sintético (grafito sintético n.º 3) mediante mezcla de alta cizalla utilizando el mezclador disolvente dotado de una cuchilla de dientes de sierra. La velocidad de la cuchilla de dientes de sierra se aumentó a medida que aumentaba la viscosidad de la mezcla. La dispersión se mezcló constantemente bajo alto cizallamiento durante 1 h. El secado por pulverización, la carbonización y el tratamiento térmico se llevaron a cabo tal como se describe en el Ejemplo 2.

Ejemplo 7

En un vaso de plástico se disolvieron 30 g de lignosulfonato amónico en 600 ml de agua desionizada mediante

agitación durante 10 a 20 min en un mezclador disolvente. A dicha solución se le añadieron lentamente 200 g de un grafito sintético (grafito sintético n.º 5, propiedades enumeradas en la Tabla 2, posteriormente) mediante mezcla de alta cizalla utilizando el mezclador disolvente dotado de una cuchilla de dientes de sierra. La velocidad de la cuchilla de dientes de sierra se aumentó a medida que aumentaba la viscosidad de la mezcla. La dispersión se mezcló constantemente bajo alta cizalla durante 1 h. El secado por pulverización se llevó a cabo tal como se describe en el Ejemplo 2. Los polvos secos resultantes se pretrataron a 180 °C en una atmósfera de gas nitrógeno en un horno de tubo durante 1 h, después se calentaron lentamente a 420 °C y posteriormente se carbonizaron a 1050 °C en una atmósfera inerte y se mantuvieron durante 2 h (velocidades de calentamiento de 120 °C/h y 240 °C/h, respectivamente).

Ejemplo 8

En un vaso de plástico se disolvieron 30 g de lignosulfonato amónico en 563 ml de agua desionizada mediante agitación durante 10 a 20 min en un mezclador disolvente. A esta solución se añadieron lentamente 190 g de grafito sintético (grafito sintético n.º 4, propiedades enumeradas en la Tabla 2, posteriormente) y se añadió lentamente dispersión de grafito coloidal (LB 2053) mediante mezcla de alta cizalla con el mezclador disolvente dotado de una cuchilla de dientes de sierra. La velocidad de la cuchilla de dientes de sierra se aumentó a medida que aumentaba la viscosidad de la mezcla. La dispersión se mezcló constantemente bajo alto cizallamiento durante 1 h. El secado por pulverización, la carbonización y el tratamiento térmico se llevaron a cabo tal como se describe en el Ejemplo 3.

Ejemplo 9

En un vaso de plástico se disolvieron 50 g de lignosulfonato amónico en 600 ml de agua desionizada mediante agitación durante 10 a 20 min en un mezclador disolvente. A dicha solución se le añadieron lentamente 200 g de grafito sintético (grafito sintético n.º 3) y 10 g de polvos de silicio (tamaño de partícula promedio de 1 µm con contenido de silicio de entre 50 % y 100 %) mediante mezcla de alto cizallamiento utilizando el mezclador disolvente dotado de una cuchilla de dientes de sierra. La velocidad de la cuchilla de dientes de sierra se aumentó a medida que aumentaba la viscosidad de la mezcla. La dispersión se mezcló constantemente bajo alto cizallamiento durante 1 h. El secado por pulverización, la carbonización y el tratamiento térmico se llevaron a cabo tal como se describe en el Ejemplo 3.

Ejemplo 10

En un vaso de plástico se disolvieron 60 g de lignosulfonato amónico en 600 ml de agua desionizada mediante agitación durante 10 a 20 min en un mezclador disolvente. A dicha solución se le añadieron lentamente 200 g de un coque de petróleo (propiedades enumeradas en la Tabla 3, posteriormente) mediante mezcla de alta cizalla utilizando el mezclador disolvente dotado de una cuchilla de dientes de sierra. La velocidad de la cuchilla de dientes de sierra se aumentó a medida que aumentaba la viscosidad de la mezcla. La dispersión se mezcló constantemente bajo alta cizalla durante 1 h. El secado por pulverización se llevó a cabo tal como se describe en el Ejemplo 2. Los polvos secos resultantes se carbonizaron y trataron térmicamente a 1400 °C en una atmósfera inerte durante 3 horas a una tasa de calentamiento de 240 °C/h.

Ejemplo 11

En un vaso de plástico se disolvieron 30 g de lignosulfonato amónico en 600 ml de agua desionizada mediante agitación durante 10 a 20 min en un mezclador disolvente. A dicha solución se añadieron lentamente 200 g de coque calcinado de acetileno molido (propiedades enumeradas en la Tabla 3, posteriormente, D₉₀ típicamente de aproximadamente 15 a 20 µm) mediante mezcla de alta cizalla usando el mezclador disolvente dotado de una cuchilla de dientes de sierra. La velocidad de la cuchilla de dientes de sierra se aumentó a medida que aumentaba la viscosidad de la mezcla. La dispersión se mezcló constantemente bajo alta cizalla durante 1 h. El secado por pulverización se llevó a cabo tal como en el Ejemplo 2. Los polvos resultantes se carbonizaron y sometieron a tratamiento térmico a 1800 °C durante 4 horas en una atmósfera inerte a una tasa de calentamiento de 10 °C/minuto.

Ejemplo 12

En un vaso de plástico se disolvieron 60 g de lignosulfonato amónico en 600 ml de agua desionizada mediante agitación durante 10 a 20 min en un mezclador disolvente. A dicha solución se le añadieron lentamente 190 g de un coque de petróleo (propiedades enumeradas en la Tabla 3, posteriormente) y 10 g de negro de humo mediante mezcla de alta cizalla utilizando el mezclador disolvente dotado de una cuchilla de dientes de sierra. La velocidad de la cuchilla de dientes de sierra se aumentó a medida que aumentaba la viscosidad de la mezcla. La dispersión se mezcló constantemente bajo alta cizalla durante 1 h. El secado por pulverización se llevó a cabo tal como se describe en el Ejemplo 2. Los polvos secos resultantes se carbonizaron y trataron térmicamente a 1050 °C en una atmósfera inerte durante 3 horas a una tasa de calentamiento de 240 °C/h.

Ejemplo 13

En un vaso de plástico se disolvieron 60 g de lignosulfonato amónico en 600 ml de agua desionizada mediante agitación durante 10 a 20 min en un mezclador disolvente. A dicha solución se le añadieron lentamente 198 g de un coque de petróleo (propiedades enumeradas en la Tabla 3, posteriormente) y 2 g de nanotubos de carbono mediante mezcla de alta cizalla utilizando el mezclador disolvente dotado de una cuchilla de dientes de sierra. La velocidad de la cuchilla de dientes de sierra se aumentó a medida que aumentaba la viscosidad de la mezcla. La dispersión se mezcló constantemente bajo alta cizalla durante 1 h. El secado por pulverización se llevó a cabo tal como se describe en el Ejemplo 2. Los polvos secos resultantes se carbonizaron y trataron térmicamente a 1400 °C en una atmósfera inerte durante 3 horas a una tasa de calentamiento de 240 °C/h.

Ejemplo 14

En un vaso de plástico se disolvieron 60 g de lignosulfonato amónico en 600 ml de agua desionizada mediante agitación durante 10 a 20 min en un mezclador disolvente. A dicha solución se le añadieron lentamente 190 g de un coque de petróleo (propiedades enumeradas en la Tabla 3, posteriormente) y 10 g de nanopulvos de estaño (60 a 80 nm de diámetro) mediante mezcla de alta cizalla utilizando el mezclador disolvente dotado de una cuchilla de dientes de sierra. La velocidad de la cuchilla de dientes de sierra se aumentó a medida que aumentaba la viscosidad de la mezcla. La dispersión se mezcló constantemente bajo alta cizalla durante 1 h. El secado por pulverización se llevó a cabo tal como se describe en el Ejemplo 2. Los polvos secos resultantes se carbonizaron y trataron térmicamente a 1500 °C en una atmósfera inerte durante 3 horas a una tasa de calentamiento de 240 °C/h.

Resultados

Propiedades de los materiales de grafito de partida

Las propiedades de los materiales de grafito de partida se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2: propiedades de los materiales de grafito de partida

Material de partida	Grafito sintético n.º 1	Grafito sintético n.º 2	Grafito sintético n.º 3	Grafito sintético n.º 4	Grafito sintético n.º 5	Grafito sintético n.º 6
Tamaño de partícula						
D ₁₀ (µm)	1,2	1,6	3,1	3,2	5,1	3,7
D ₅₀ (µm)	2,4	3,4	8,0	100	17,9	8,8
D ₉₀ (µm)	4,7	6,5	17,2	24,2	35,8	17,9
SSA BET (m ² g ⁻¹)	26	20	12	12	8,5	9,5
Densidad en xileno (g cm ⁻³)	2,255	2,255	2,255	2,255	2,252	2,260
Densidad de Scott (g cm ⁻³)	0,07	0,07	0,1	0,14	0,18	0,09
Distancia entre capas c/2 (nm)	0,3357	0,3357	0,3358	0,3358	0,3358	0,3356
Tamaño de cristallita L _c (nm)	60	75	126	131	147	175
[004]/[110] (intensidad de picos)	6,7	8,4	12,7	14,8	12,6	12,8
[004]/[110] (superficie de picos)	11,0	13,2	15,8	19,6	16,6	17,1
Porosidad (%)	60		66	72	72	77
Pérdida de masa del recubrimiento de carbono pirolizado (resultado de ATG) [%]	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Q ₃ (S=0,8) en [%]	8,0			20,8		
k _{s,p} =Q ₃ (S=0,8)/(2,26-densidad en xileno)	1590			4160		
Q ₃ (AR=0,8) en [%]	79,5			88,5		
k _{AR,p} =Q ₃ (AR=0,8)/(2,26-densidad en xileno)	15900			17700		
Capacidad reversible a 10 mA/g (Ah kg ⁻¹)	361	358	364	364	355	366

Propiedades de los materiales de coque de partida

Las propiedades de los materiales de grafito de partida se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3: propiedades de los materiales de coque de partida

Material de partida	Coque de petróleo	Coque de acetileno
Tamaño de partícula		
D ₁₀ (µm)	1,1	3,8

(continuación)

Material de partida	Coque de petróleo	Coque de acetileno
D ₅₀ (μm)	3,2	9,0
D ₉₀ (μm)	6,1	16,2
SSA BET (m ² g ⁻¹)	34,1	19
Densidad en xileno (g cm ⁻³)	2,071	1,534
Densidad de Scott (g cm ⁻³)	0,151	0,44
Distancia entre capas c/2 (nm)	0,350	0,356
Tamaño de cristalita L _c (nm)	2,7	2
Porosidad (%)	67	56
Pérdida de masa del recubrimiento de carbono pirolizado (resultado de ATG) [%]	0,0	- ^a
Q ₃ (S=0,8) en [%]	4,6	4,5
k _{s,p} =Q ₃ (S=0,8)/(2,1-densidad en xileno)	160	8
Q ₃ (RA=0,8) en [%]	76,7	82,3
k _{AR,p} =Q ₃ (RA=0,8)/(2,1-densidad en xileno)	2646	145
Capacidad reversible a 10 mA/g (Ah kg ⁻¹)	256	590
La pérdida de masa del carbono pirolizado no puede determinarse a partir de muestras de coque de acetileno, ya que algunas reacciones superficiales en el instrumento causan un ligero aumento de masa (aproximadamente 1 %) a temperaturas de hasta 450 °C.		

Propiedades de materiales recubiertos con núcleo de grafito

Las propiedades de materiales recubiertos de ejemplo con un núcleo de grafito según la presente invención se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4: propiedades de materiales recubiertos con núcleo de grafito

Ejemplo	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Material de partida	Grafito sint. n.º 3.	Grafito sint. n.º 2.	Grafito sint. n.º 6.	Grafito sint. n.º 3.	Grafito sint. n.º 1.	Grafito sint. n.º 3.	Grafito sint. n.º 5.	Grafito sint. n.º 4/ LB2053	Grafito sint. n.º 3/ Si
Tamaño de partícula									
D ₁₀ (μm)	8,1	9,2	9,1	10,9	6,7	12,7	7,7	10,3	7,5
D ₅₀ (μm)	21,6	17,5	19,2	21,4	16,4	23,9	19,8	20,7	16,5
D ₉₀ (μm)	40,7	30,8	24,5	38,3	32,2	41,1	41,6	34,9	31,1
SSA BET (m ² g ⁻¹)	3,7	3,8	3,6	5,5	11,3	1,3	3,4	5,7	5,0
Densidad en xileno (g cm ⁻³)	2,184	2,069	2,169	2,181	2,197	2,044	2,156	2,147	2,197
Densidad de Scott (g cm ⁻³)	0,25		0,23	0,18	0,34	0,36	0,30	0,35	
Distancia entre capas c/2 (nm)	0,3358	0,3361	0,3357	0,3358	0,3359	0,3360	0,3358	0,3358	0,3358
Tamaño de cristalita L _c (nm)	96	48	127	84	48	60	122	131	103
[004]/[110] (intensidad)	1,3	1,0	1,5	1,1	0,9	1,2	2,2	1,8	1,5
[004]/[110] (superficie)	2,0	1,5	2,2	1,8	1,6	1,7	3,6	2,9	2,4
Porosidad (%)	76		79	80	79	80	79	74	76
Pérdida de masa del recubrimiento de carbono pirolizado (resultado de ATG) [%]	5,8	15,1	6,7	6,9	5,4	200	5,9	8,4	5,2
Q ₃ (S=0,8) en [%]	7,8	28,5	7,8	30,3	4,2	43,9	40,4	1,6	9,4
k _{s,p} =Q ₃ (S=0,8)/(2,26-densidad en xileno)	102	150	89	383	69	203	388	23,6	150
Q ₃ (RA=0,8) en [%]	81,8	76,6	78,6	77,9	23,3	84,8	98,3	44,5	75,8
k _{AR,p} =Q ₃ (RA=0,8)/(2,26-densidad en xileno)	1077	402	904	985	389	392	945	635	1202
Capacidad reversible a 10 mA/g (Ah kg ⁻¹)	356	311	346	346	345	325	346	351	423

(continuación)

Ejemplo	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Material de partida	Grafito sint. n.º 3.	Grafito sint. n.º 2.	Grafito sint. n.º 6.	Grafito sint. n.º 3.	Grafito sint. n.º 1.	Grafito sint. n.º 3.	Grafito sint. n.º 5.	Grafito sint. n.º 4/ LB2053	Grafito sint. n.º 3/ Si
Reducción relativa en la capacidad irrev. en (%) en comparación con grafito en bruto	28	59	2	5	45	(9 %)	2	1*	21†
La reducción relativa se compara con KS 25 en bruto, habría una contribución considerable a la capacidad irreversible del grafito microcoloidal. Por lo tanto, la reducción relativa debería ser mayor de lo mostrado.									
† La reducción relativa se compara con una mezcla de grafito en bruto y nanosilicio.									

Propiedades de materiales recubiertos con núcleo de carbono no grafitico

Las propiedades de materiales recubiertos de ejemplo con un núcleo de carbono no grafitico según la presente invención se muestran en la Tabla 5.

Tabla 5: propiedades de materiales recubiertos con núcleo de carbono no grafitico

Ejemplo	10	11	12	13	14
Material de partida	Coque de petróleo	Coque de acetileno	Coque de petróleo / negro de humo	Coque de petróleo / nanotubos de carbono	Coque de petróleo / nanopartículas de estaño 60 a 80 nm
Tamaño de partícula					
D ₁₀ (µm)	6,7	6,6	6,0	11,0	5,7
D ₅₀ (µm)	13,2	13,8	13,8	24,5	13,7
D ₉₀ (µm)	24,9	26,2	27,4	44,5	27,9
SSA BET (m ² g ⁻¹)	5,4	1,6	14,7	11,7	9
Densidad en xileno (g cm ⁻³)	2,024	1,96	2,032	2,089	2,123
Densidad de Scott (g cm ⁻³)	0,4		n.d.	n.d.	n.d.
Distancia entre capas c/2 (nm)	0,350	0,349	0,352	0,349	0,347
Tamaño de cristalita Lc (nm)	3,4	5,3	2,6	3,6	5,3
Porosidad (%)	74	60	n.d.	n.d.	n.d.
Pérdida de masa del recubrimiento de carbono pirolizado (resultado de ATG) [%]	7	- ^a	n.d.	n.d.	n.d.
Q ₃ (S=0,8) en [%]	4,7	7,4	n.d.	n.d.	n.d.
k _{s,p} =Q ₃ (S=0,8)/(2,1-densidad en xileno)	62	53	n.d.	n.d.	n.d.
Q ₃ (RA=0,8) en [%]	55,2	74,4	n.d.	n.d.	n.d.
k _{AR,p} =Q ₃ (RA=0,8)/(2,1-densidad en xileno)	725	531	n.d.	n.d.	n.d.
Capacidad reversible a 10 mA/g (Ah kg ⁻¹)	240	162	254	233	227
Reducción relativa en la capacidad irrev. en (%) en comparación con grafito en bruto	35	47	30	46	40
La naturaleza química de las partículas de coque de acetileno del núcleo es demasiado similar a la capa de carbono amorfo y, por lo tanto, no se puede distinguir la reactividad con el oxígeno del recubrimiento y el núcleo de la partícula. Por lo tanto, no es posible determinar la pérdida de masa del recubrimiento de carbono pirolizado.					

Se observa que el coque de acetileno recubierto con carbono amorfo mostró una densidad en xileno ligeramente superior en comparación con el material de partida. Lo anterior aparentemente está causado por una grafitización parcial, ya que el material fue carbonizado a 1800 °C.

Propiedades de materiales recubiertos alternativos (Ejemplos comparativos)

Las propiedades comparativas de materiales recubiertos alternativos conocidos de la técnica anterior se muestran en la Tabla 6.

Tabla 6: propiedades de materiales recubiertos alternativos

Ejemplo comparativo 1	1	2	3	4
	Grafito natural recubierto	Mesocarbono grafitizado	Microesferas de mesocarbono grafitizado	Grafito recubierto mediante DQV [†]
Tamaño de partícula				
D ₁₀ (µm)	9	7	12	7
D ₅₀ (µm)	18	14	23	16
D ₉₀ (µm)	31	27	41	32
SSA BET (m ² g ⁻¹)	2	1	1,8	3,8
Densidad en xileno (g cm ⁻³)	2,244	2,247	2,233	2,218
Densidad de Scott (g cm ⁻³)	0,63	0,66	1,115	0,258
Distancia entre capas c/2 (nm)	220	83	120	139
Tamaño de cristalita Lc (nm)	0,3361	0,3361	0,3359	0,3357
[004]/[110] (intensidad)	5,8	1,9	2,7	9,7
[004]/[110] (superficie)	8,2	3,0	4,1	10,5
Porosidad (%)	57	59	39	71
Pérdida de masa del recubrimiento de carbono pirolizado (resultado de ATG) [%]	0,2	0,0	0,0	0,7
Q ₃ (S=0,8) en [%]	20,3	7,2	3,6	20,1
k _{s,p} =Q ₃ (S=0,8)/(2,26-densidad en xileno)	1271	553	134	4026
Q ₃ (RA=0,8) en [%]	93	85,6	83	89
k _{RA,p} =Q ₃ (RA=0,8)/(2,26-densidad en xileno)	5841	6580	3070	17700
Capacidad reversible a 10 mA/g (Ah kg ⁻¹)	353	326		356
[†] Se utilizó un método de deposición química de vapor (DQV) en laboratorio con acetileno para recubrir grafito sintético TIMREX KS 5-25 a una temperatura de tratamiento de 1050 °C. Se utilizó una mezcla de gas acetileno en nitrógeno (proporción 1:3) con un tiempo de tratamiento de 30 minutos.				

Referencias

- N. Iwashita, C. Rae Park, H. Fujimoto, M. Shiraishi and M. Inagaki, Carbon 42, 701-714 (2004)
- H.P. Klug y L.E. Alexander (Eds.), "X-ray diffraction Procedures", John Wiley & Sons Inc., New York, London (1967)
- G.-A. Nazri, G. Pistoia (Eds.), "Lithium Batteries-Science and Technology", Kluwer Academic Publishers, Norwell, MA, EE. UU., 2004
- P. Novák, D. Goers, M.E. Spahr, "Carbon Materials in Lithium-Ion Batteries", En: Carbons for Electrochemical Energy Storage and Conversion Systems, F. Béguin, E. Frackowiak (Eds.), capítulo 7, páginas 263-328, CRC Press, Boca Raton FL, EE. UU., 2010
- P. Scherrer, "Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen.", Göttinger Nachrichten 2, 98 (1918)
- M. Yoshio, R.J. Brodd, A. Kozawa (Eds.), "Lithium-Ion Batteries-Science and Technologies", Springer, New York, New York, 2009
- I. Barsukov, C. S. Johnson, J. E. Doninger, W. Z. Barsukov (Eds.), "New Carbon Based Materials for Electrochemical Energy Storage Systems", Chapter 3: Carbon Anodes for Lithium-Ion Batteries, Springer, Dordrecht, Países Bajos, 2006
- S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, "Adsorption of Gases in Multimolecular Layers", J. Am. Chem. Soc., 60, 309-319 (1938).

REIVINDICACIONES

1. Partículas carbonosas modificadas en superficie recubiertas con carbono amorfo, caracterizadas por una superficie específica BET inferior a $6 \text{ m}^2/\text{g}$, inferior a $3 \text{ m}^2/\text{g}$ o inferior a $2 \text{ m}^2/\text{g}$, donde el núcleo de las partículas recubiertas con carbono amorfo es carbono grafitico que presenta una distancia entre capas $c/2$ de $0,337 \text{ nm}$ o inferior, opcionalmente donde:
 - i) el núcleo de las partículas se caracteriza adicionalmente por una relación de aspecto inferior a $0,8$, y/o
 - ii) las partículas se caracterizan adicionalmente por una densidad en xileno inferior a $2,22 \text{ g/cm}^3$, o inferior a $2,20 \text{ g/cm}^3$, y/o
 - iii) las partículas se caracterizan, además, por una concentración de hidrocarburos aromáticos policíclicos inferior a 200 mg/kg , inferior a 150 mg/kg , inferior a 30 mg/kg , inferior a 10 mg/kg , inferior a 5 mg/kg , inferior a 2 mg/kg , inferior a 1 mg/kg , o inferior a $0,5 \text{ mg/kg}$.
2. Partículas carbonosas modificadas en superficie según la reivindicación 1, donde las partículas se caracterizan adicionalmente por:
 - i) una relación de las superficies de los picos de las reflexiones $[004]$ y $[110]$ inferior a $3,6$, inferior a $3,0$, inferior a $2,5$ o inferior a $2,0$, y/o
 - ii) una porosidad de por lo menos 70% , o por lo menos 74% , y/o
 - iii) una pérdida de masa de carbono pirolizado en una atmósfera de oxígeno puro determinada mediante ATG de por lo menos 4% , o de entre 4% y 35% , o de entre 5% y 25% , y/o
 - iv) una distribución de tamaño de partículas con un valor D_{90} comprendido entre 15 y $45 \text{ }\mu\text{m}$, y/o un valor D_{50} comprendido entre 15 y $25 \text{ }\mu\text{m}$, y/o un valor D_{10} comprendido entre 5 y $15 \text{ }\mu\text{m}$, y/o
 - v) un valor $K_{RA,p} < 1250$,
donde $K_{RA,p} = Q3^{(RA=0,8)} / (2,26 - \text{densidad en xileno})$, donde $Q3^{(RA=0,8)}$ es el porcentaje de partículas por volumen acumulado con una relación de aspecto de $0,8$ o inferior, y/o
 - vi) un valor $K_{RA,p} < 400$,

donde $K_{S,p} = Q3^{(S=0,8)} / (2,26 - \text{densidad en xileno})$, donde $Q3^{(S=0,8)}$ es el porcentaje de partículas por volumen acumulado que presentan una esfericidad de $0,8$ o inferior.
3. Partículas carbonosas modificadas en superficie recubiertas con carbono amorfo, caracterizadas por una superficie específica BET OOA inferior a $12 \text{ m}^2/\text{g}$, caracterizadas por una distancia entre capas $c/2$ de los núcleos de las partículas de $0,340 \text{ nm}$ o superior; donde el núcleo de las partículas recubiertas con carbono amorfo está formado por antracitas, coques, coque de petróleo, coque de acetileno, negro de carbón, nanotubos de carbono, fullerenos o mezclas de los mismos.
4. Partículas carbonosas modificadas en superficie según la reivindicación 3, donde las partículas carbonosas presentan:
 - i) una superficie BET inferior a $7 \text{ m}^2/\text{g}$, y/o
 - ii) un tamaño de cristalita L_c inferior a 10 nm , y/o
 - iii) una porosidad de entre aproximadamente 55% y aproximadamente 80% , y/o
 - iv) un valor $K_{RA,p} < 800$,
donde $K_{RA,p} = Q3^{(RA=0,8)} / (2,1 - \text{densidad en xileno})$, donde $Q3^{(RA=0,8)}$ es el porcentaje de partículas por volumen acumulado con una relación de aspecto de $0,8$ o inferior, y/o
 - v) un valor $K_{RA,p} < 70$,

donde $K_{S,p} = Q3^{(S=0,8)} / (2,1 - \text{densidad en xileno})$, donde $Q3^{(S=0,8)}$ es el porcentaje de partículas por volumen acumulado que presentan una esfericidad de $0,8$ o inferior.
5. Partículas carbonosas modificadas en superficie según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde el núcleo carbonoso está formado por una multiplicidad de partículas más pequeñas aglomeradas.
6. Partículas carbonosas modificadas en superficie según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizadas adicionalmente por incluir un aditivo seleccionado del grupo que consiste en negro de carbón, grafito coloidal, nanotubos de carbono, metales/metaloideos como silicio, aluminio, estaño, plata, cobre, níquel, antimonio, germanio, óxidos de metal/metaloide, tales como TiO_2 , titanato de litio, SiO_x , o SnO_x , calcogenuros, o aleaciones metálicas, opcionalmente donde los metales/metaloideos se seleccionan de silicio, aluminio, o estaño, o aleaciones que comprenden dichos metales.
7. Partículas carbonosas modificadas en superficie según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, donde las partículas carbonosas:
 - i) comprenden además uno o más recubrimientos adicionales en la superficie, o

ii) consisten esencialmente en partículas de grafito y carbono amorfo.

8. Partículas carbonosas modificadas en superficie según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, donde el carbono amorfo en la superficie de las partículas se produce mediante carbonización del compuesto orgánico anfílico.

9. Partículas carbonosas modificadas en superficie recubiertas con carbono amorfo tal como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, obtenibles mediante un procedimiento en el que las partículas carbonosas se recubren con una capa superficial de carbono amorfo, que comprende:

- a) dispersar partículas carbonosas junto con un compuesto orgánico anfílico, donde el compuesto orgánico anfílico es una lignina sulfatada, una sal de lignosulfonato, o mezclas de las mismas,
- b) secado por pulverización de la dispersión, y
- c) llevar a cabo la carbonización de las partículas secadas por pulverización que comprenden el compuesto orgánico anfílico en la superficie de dichas partículas.

10. Composición que comprende las partículas carbonosas modificadas en superficie según se definen en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, opcionalmente donde la composición se mezcla junto con una o más partículas carbonosas modificadas en superficie según se definen en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, donde la partícula o partículas carbonosas modificadas en superficie son diferentes de las primeras partículas carbonosas modificadas en superficie, opcionalmente mezcladas junto con otras partículas carbonosas no modificadas o modificadas.

11. Uso de las partículas carbonosas modificadas en superficie según se definen en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, para la preparación de un material de electrodo negativo para una batería de iones de litio.

12. Electrodo negativo de una batería de iones de litio o una batería de iones de litio que comprende las partículas carbonosas modificadas en superficie según se definen en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 a modo de un material activo en el electrodo negativo de la batería.

13. Dispositivo de almacenamiento de energía, una escobilla de carbón, un material compuesto de polímero, que comprende las partículas carbonosas modificadas en superficie según se definen en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, o una cerámica, material precursor cerámico, o material en verde que comprende las partículas carbonosas modificadas en superficie según se definen en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 a modo de material formador de poros.

14. Vehículo eléctrico, vehículo eléctrico híbrido, o vehículo eléctrico híbrido enchufable que comprende una batería de iones de litio, donde dicha batería de iones de litio comprende las partículas carbonosas modificadas en superficie según se definen en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 a modo de un material activo en el electrodo negativo de la batería, opcionalmente donde las partículas carbonosas comprenden:

- i) un material grafitico, o
- ii) un material no grafitico.

Figura 1: imágenes de microscopio electrónico de barrido de muestras preparadas a partir de un sustrato de grafito (grafito sintético n.º 3) con cantidades variables de lignosulfonato amónico como molécula anfifílica.

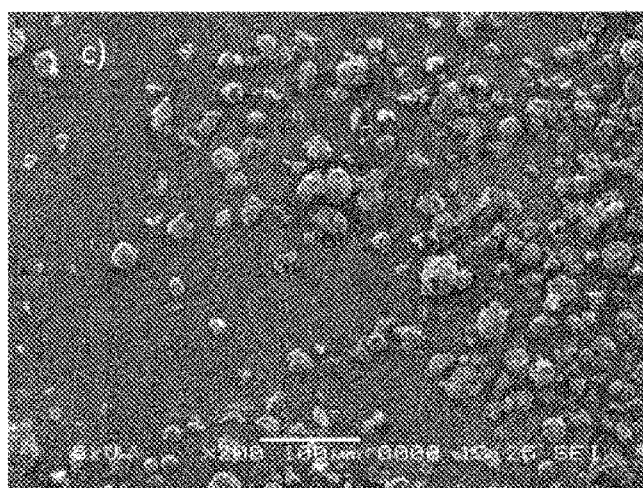
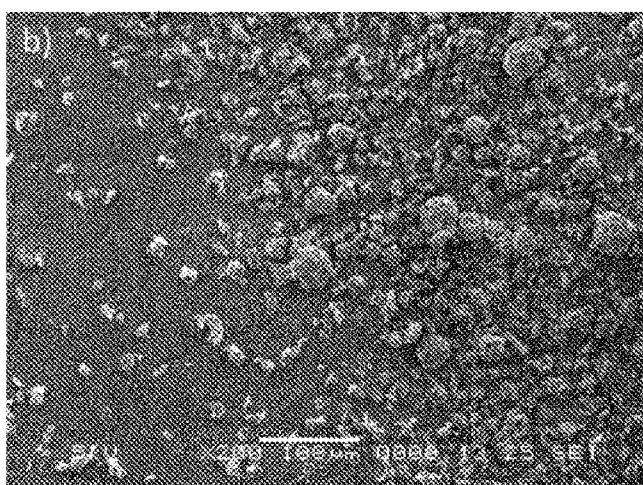
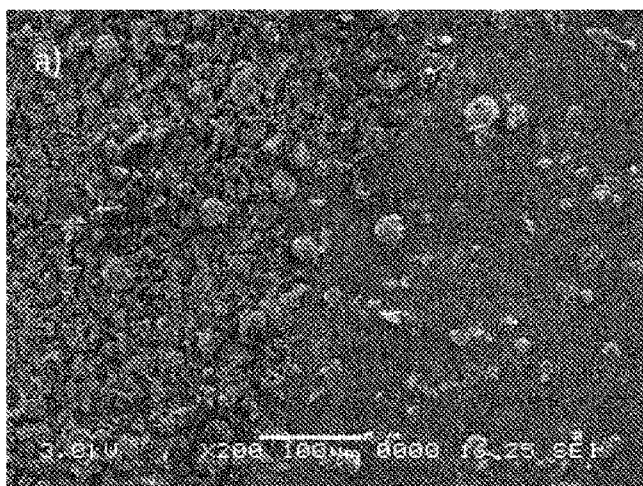


Figura 2: esquema que muestra cómo el precursor de carbono anfifílico (mostrado en a)) recubre el sustrato de carbono hidrofóbico, a la vez que interactúa con el solvente hidrofílico en la dispersión (mostrada en b)).

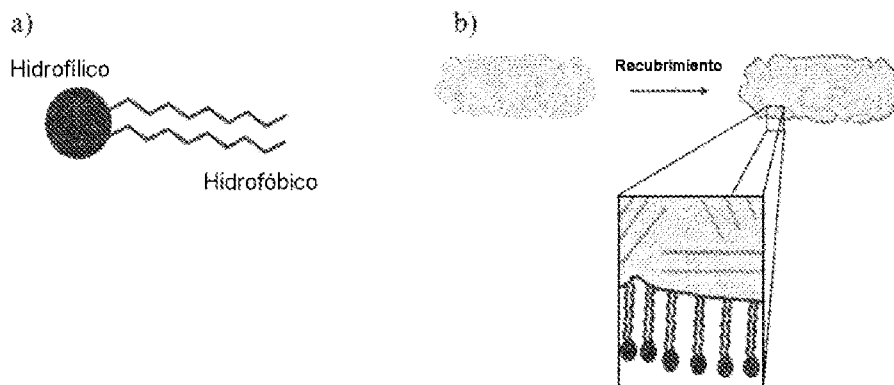


Figura 3: esfericidad de diversas muestras como función de la distribución de volumen acumulado (Q3) en porcentaje

