

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 881 489**

51 Int. Cl.:

H01M 4/587 (2010.01)

C04B 35/524 (2006.01)

H01M 4/133 (2010.01)

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

C04B 35/52 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.12.2002** **E 17203050 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.05.2021** **EP 3309878**

54 Título: **Partículas compuestas de carbono-carbono, su preparación y uso de las mismas como electrodo negativo en baterías de iones de Li**

30 Prioridad:

07.12.2001 CA 2364651

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
29.11.2021

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

MALEKI, HOSSEIN;
SELMAN, ROBERT J.;
GUERFI, ABDELBAST;
DUPUIS, ELISABETH y
ZAGHIB, KARIM

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 881 489 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

Partículas compuestas de carbono-carbono, su preparación y uso de las mismas como electrodo negativo en baterías de iones de Li

Campo técnico

La presente invención se refiere a partículas compuestas de carbono-carbono obtenidas a partir de un carbono de baja cristalinidad y de un carbono de alta cristalinidad.

La presente divulgación se refiere a un proceso para preparar las partículas compuestas de carbono-carbono de la invención dispersando y mezclando entre sí partículas de carbono de baja cristalinidad con partículas de carbono de alta cristalinidad.

La presente divulgación también se refiere a un proceso para preparar las partículas compuestas de carbono-carbono de la invención mezclando partículas de carbono con una sustancia polimérica y calentando la mezcla así obtenida hasta la carbonización de la sustancia polimérica en la superficie de las partículas de carbono.

Un aspecto adicional de la presente divulgación es el uso de partículas compuestas, entre otras, en la industria de la fundición, en equipamiento deportivo, en la industria de automóviles y la industria aeronáutica y el uso de esas partículas como constituyente de material de electrodo en sistemas electroquímicos.

Técnica anterior

Las baterías de iones de Li están consideradas en la actualidad una de las mejores soluciones energéticas que existen para dispositivos electrónicos portátiles tales como teléfonos móviles, videocámaras, ordenadores portátiles y aparatos eléctricos. Una celda de iones de Li habitualmente consta de un electrodo negativo (EN) basado en carbono, un separador de tipo membrana polimérica porosa (polipropileno y/o polietileno) y un electrodo positivo (EP) basado en un óxido de un metal de transición y litio (LiMO_2 , $M = \text{Co, Ni o Mn}$), tal como se describe en Nishi en *Advances in Lithium-ion batteries*, editado por W. Schalkwijk Cluwer Academic/plenum publishers, 2002, página 233, los electrodos se fabrican mediante el moldeo de suspensiones densas de materiales activos, un aglutinante basado en polímeros (es decir, difluoruro de polivinilideno, PVDF) y pequeñas cantidades de carbono con gran área superficial en colectores de corriente de chapa metálica. Las mezclas de sales de Li y disolventes orgánicos proporcionan un medio electrolítico para que los iones de Li se transporten entre el EP y el EN. Durante la carga, los iones de Li se desintercalan del EP y se intercalan en el EN, mientras que el proceso inverso tiene lugar durante la descarga tal como se menciona en A. Webber y G. Blomgren en *Advances in Lithium-ion batteries*, editado por W. Schalkwijk Cluwer Academic/plenum publishers, 2002, en la página 185.

El documento EP 0 917 228 divulga un material de carbono para electrodo negativo de una celda secundaria de iones de litio. El material de carbono es un polvo de grafito grumoso como núcleo cubierto con un precursor de carbono, que después se somete a cocción en una atmósfera de gas inerte.

Los productos en evolución requieren una celda de iones de Li con una vida útil más prolongada, capacidad energética y tasa de carga y descarga más elevadas. Una vida útil prolongada, por ejemplo, es crítica para que la batería de iones de Li dure el tiempo de vida del dispositivo anfitrión (tal como: prótesis médicas y dispositivos electrónicos integrados) y se necesitan una capacidad y tasa de carga/descarga elevadas para las aplicaciones militares, aeroespaciales y de VE.

Para el desarrollo de iones de Li con tales propiedades únicas, los grupos de investigación y fabricantes de baterías han estado investigando las posibles aplicaciones de materiales de EN y EP nuevos y/o modificados.

Estas incluyen la utilización de aleaciones intermetálicas basadas en In/Si, materiales compuestos de carbono-carbono y metal-carbono como materiales de EN y óxidos metálicos mixtos como material de EP, tal como se divulga en R. Huggins en *Handbook of battery materials* editado por J. Besenhard Wiley-vch, 1999, página 359.

Sin embargo, a pesar de su elevada capacidad, los materiales de EN que contienen un material compuesto de carbono-carbono disponibles presentan el inconveniente de su limitada vida útil, mientras que los materiales de EN que contienen aleaciones intermetálicas basadas en In/Si disponibles, a pesar de su capacidad, presentan inconvenientes para su utilización en baterías de iones de litio comerciales.

Los electrodos se fabrican mediante moldeo de suspensiones densas de materiales activos, un aglutinante a base de polímero (es decir, difluoruro de polivinilideno, PVDF) y pequeñas cantidades de carbono de gran área superficial en colectores de corriente de lámina metálica. Las mezclas de sales de Li y disolventes orgánicos proporcionan un medio electrolítico para que los iones de Li se transporten entre el EP y el EN. Durante la carga, los iones de Li se desintercalan del EP y se intercalan en el EN, mientras que el proceso inverso tiene lugar durante la descarga.

Los productos en evolución exigen celdas de iones de Li con una vida útil más prolongada, capacidades energéticas y tasas de carga/descarga más elevadas. Una vida útil prolongada, por ejemplo, es crítica para que la batería de iones de litio dure el tiempo de vida del dispositivo anfitrión (tal como: prótesis médicas y dispositivos electrónicos integrados) y se necesitan una capacidad y una tasa de carga/descarga elevadas para las aplicaciones militares, aeroespaciales y de VE.

Para el desarrollo de iones de Li con tales propiedades únicas, los grupos de investigación y fabricantes de baterías han estado investigando las posibles aplicaciones de materiales de EN y EP nuevos y/o modificados, que incluyen la utilización de aleaciones intermetálicas basadas en In/Si, materiales compuestos de carbono-carbono y metal-carbono como materiales de EN y óxidos metálicos mixtos como material de EP.

Sin embargo, a pesar de su elevada capacidad, los materiales de EN que contienen un material compuesto de carbono-carbono disponibles presentan el inconveniente de su limitada vida útil, mientras que los materiales de EN que contienen aleaciones intermetálicas basadas en In/Si disponibles, a pesar de su capacidad, presentan inconvenientes para su utilización en baterías de iones de litio comerciales.

Existía, por tanto, la necesidad de un material de electrodo positivo y/o de electrodo negativo exento de los inconvenientes habitualmente asociados con los materiales conocidos en la técnica anterior correspondientes y que presentase, entre otras, al menos una de las siguientes propiedades: una vida útil prolongada, una capacidad elevada, una baja autodescarga, una buena compatibilidad con una expansión de volumen baja y con una reactividad baja necesarias para la seguridad de las baterías.

Breve descripción de las figuras

La Figura 1 es un gráfico que representa el perfil térmico del tratamiento térmico de un (Carbono#2:matriz de PF polimerizada) preparado de acuerdo con un proceso de la divulgación tal como se describe más adelante en la presente divulgación en el apartado "preparación de muestras".

Las Figuras 2a a 2d son representaciones de un modelo ilustrado esquemático de los pasos que tienen lugar durante el procesamiento del material compuesto de carbono-carbono propuesto para el EN en celdas de iones de Li, en el caso en que el carbono#1 cubre progresivamente las partículas de carbono#2 con una red de carbono#1.

La Figura 3 A es la imagen de SEM del material de carbono-carbono de acuerdo con la muestra 1 definida más adelante en el presente documento en la Tabla I; el carbono#1 procede de la carbonización del PF, que cubre parcialmente la superficie del carbono#2 (grafito).

La Figura 3B es la misma imagen de SEM que en la Figura 3A, pero a mayor escala.

La Figura 4A es la imagen de SEM de un material de carbono-carbono de acuerdo con la muestra 2 definida más adelante en el presente documento en la Tabla I; el carbono#1 procede de la carbonización del PF y cubre prácticamente por completo la superficie del carbono#2 (grafito); el tamaño de partícula medido del carbono#1 es de 39 nm a 500 nm.

La Figura 4B es la misma imagen de SEM que en la Figura 4A, a mayor escala.

La Figura 5A es la imagen de SEM del material de carbono-carbono de acuerdo con la muestra 3 tal como se define más adelante en el presente documento en la Tabla I. El carbono#1 procede de la carbonización del PF, que cubre parcialmente la superficie del carbono#2 (grafito), pero aun así algunas partículas de grafito no se cubren en absoluto. El tamaño de partícula del carbono#1 es de 20 nm a 500 nm.

La Figura 5B es la misma imagen que en la Figura 5A, pero a mayor escala.

La Figura 6A es una imagen de SEM del material de carbono-carbono de acuerdo con la muestra 4 tal como se define más adelante en la presente en la Tabla I. El carbono#1 procede de la carbonización del PF, que cubre prácticamente por completo la superficie del carbono#2 (grafito). El carbono#1 es más compacto y su tamaño de partícula es de 20 nm a 500 nm.

La Figura 6B es la misma imagen que en la Figura 6A, pero a mayor escala.

La Figura 7 muestra una micrografía de transmisión electrónica de un material compuesto de carbono-carbono de acuerdo con la invención, que se ha preparado de acuerdo con las muestras 3 y 4 y se ha tratado térmicamente hasta 2500 °C.

Descripción de la invención

Un primer objeto de la presente invención está constituido por partículas compuestas de carbono, en lo sucesivo denominadas partículas compuestas de Carbono#1-Carbono#2, en las que Carbono#1 se refiere a un carbono de baja cristalinidad y Carbono#2 se refiere a un carbono de alta cristalinidad.

La presente invención es un material compuesto de partículas de un carbono de alta cristalinidad y un carbono de baja cristalinidad de acuerdo con la reivindicación independiente 1. Las formas de realización preferidas se definen en las reivindicaciones dependientes 2 a 13.

En el contexto de la presente invención, la expresión Carbono#1 se refiere a partículas de carbono, que tienen una cristalinidad baja caracterizada por medidas de difracción de rayos X de ángulo ancho, es decir, por un parámetro de red promedio $d=(002)$ de 0,350 nm o superior y un tamaño de cristal $L=(002)$ en la dirección del eje C de 25 nm o inferior. Tales carbonos de cristalinidad baja se describen de forma más exhaustiva en *Carbon electrochemical and physicochemical properties*, John Wiley, Nueva York, 1988.

De acuerdo con una forma de realización preferida de la invención, los carbonos de cristalinidad baja se seleccionan del grupo compuesto por carbono duro, carbonos vítreos, carbonos derivados de polímeros y coques de petróleo.

En el contexto de la presente invención, la expresión Carbono#2 se refiere a un carbono de alta cristalinidad caracterizado por medidas de difracción de rayos X de ángulo ancho, es decir, por un parámetro de red promedio $d=(002)$ de 0,338 nm o inferior y un tamaño de cristal $L=(002)$ en la dirección del eje C de 40 nm o superior. Tales carbonos de alta cristalinidad se definen de forma más exhaustiva en *Carbon electrochemical and physicochemical properties*, John Wiley, Nueva York, 1988. De acuerdo con una forma de realización preferida de la invención, dichos carbonos de alta cristalinidad se seleccionan del grupo compuesto por grafito, preferentemente grafitos naturales, grafito kish, grafito pirolítico, grafito producido a partir de gases o cualquier grafito artificial.

Una familia preferida de partículas compuestas de Carbono#1-Carbono#2 de la invención está constituida por aquellas partículas compuestas que tienen al menos una de las siguientes propiedades físicas:

- una densidad de empaquetamiento, de acuerdo con el método de la densidad compactada asociado al aparato comercializado con el nombre Logan Instrument Corp. modelo Tap-2, que es $> 0,5$ g/cc.
- un tamaño de partícula, medido de acuerdo con el método de SEM asociado con el aparato Microtac modelo X100 Particle Analyser, que varía de 0,5 a 100 micrómetros y
- un área superficial específica, medida de acuerdo con el método de BET, que varía de 1 a 50 m²/g.

Tal como se muestra, entre otras, en las Figuras 2, las partículas compuestas de la invención se pueden describir como partículas de Carbono#2 de baja cristalinidad incrustadas en una matriz (o una red) de Carbono#1 o rodeadas por la misma.

Según otro aspecto de la invención, las partículas compuestas de la invención pueden describirse como partículas de Carbono#2 incrustadas o rodeadas en una matriz (o una red) de Carbono#1 por la misma.

Por lo tanto, las partículas de carbono de alta cristalinidad (preferentemente un carbono grafitico) están incrustadas dentro de la matriz de un segundo carbono que tiene un grado de cristalinidad inferior (grafitización), también conocido como carbono duro, o rodeadas por la misma.

Un segundo objeto de la presente divulgación está constituido por el uso de las partículas compuestas de acuerdo con el primer objeto de la presente invención como constituyente de un material de electrodo, preferentemente como constituyente de un material de EN (electrodo negativo) en sistemas electroquímicos, en la industria de la fundición, en la industria del automóvil y en la industria aeronáutica, en equipamiento deportivo.

Un tercer objeto de la presente invención está constituido por electrodos negativos que comprenden entre el 2 y el 98% y preferentemente por aquellos que comprenden al menos el 90 por ciento en peso de partículas compuestas de la invención, estando el resto preferentemente constituido por al menos un aglutinante. El aglutinante es preferentemente del tipo PVDF.

Un cuarto objeto de la presente invención está constituido por un sistema de batería que comprende al menos un electrodo que contiene partículas compuestas de carbono-carbono según la invención. Preferentemente, en el sistema de batería de la invención, el electrodo que contiene partículas compuestas es un electrodo negativo.

Según otra forma de realización, el sistema de batería es del tipo EN/electrolito/EP.

Según otra forma de realización preferida de la invención, el sistema de batería consta de capas enrolladas/apiladas o de capas enrolladas/apiladas de electrodos de electrodos, comprendiendo al menos uno de dichos electrodos partículas compuestas de carbono-carbono de acuerdo con la invención.

- 5 Una forma de realización preferida está constituida por una batería de iones de litio que comprende un electrodo negativo, un electrodo positivo y un separador de membrana de polímero poroso por ejemplo del tipo Celguard, en la que al menos uno de dichos electrodos es un electrodo negativo de acuerdo con la invención.

- 10 Un quinto objeto de la presente divulgación está constituido por un proceso para preparar las partículas de material compuesto de acuerdo con el primer objeto de la invención. Este proceso comprende preferentemente los pasos de dispersar y mezclar, preferentemente utilizando un molino de bolas, al menos un polvo de Carbono#2, preferentemente en forma de suspensión densa de una sustancia polimérica que genere partículas de carbono mediante tratamiento térmico. La sustancia polimérica, preferentemente un polímero con un contenido de carbono elevado, preferentemente se dispersa en un disolvente orgánico en una suspensión densa que se pueda adherir fácilmente a la superficie de las partículas de carbono que se han de cubrir. El material polimérico está preferentemente dispersado en una resina fenólica líquida (PF). Algunas resinas fenólicas apropiadas son, por ejemplo, las que se utilizan comúnmente en la industria de la fundición. Las resinas fenólicas son los aglutinantes resinosos más ampliamente utilizados en la industria de la fundición. Se producen mediante policondensación de fenoles con formaldehído. Los tres tipos de resinas presentadas en la tabla siguiente difieren en el catalizador y en la relación molar de los reactivos utilizados en su preparación. Además, tienen diferentes estructuras moleculares y reactividades y requieren diferentes agentes de curado.

Tabla. Algunos ejemplos de resinas fenólicas

	Novolacs	Resoles	Éteres polibencílicos
Relación de fenol respecto a formaldehído	> 1	< 1	< 1
Condiciones de pH	Ácidas	Básicas	Neutras
Comportamiento térmico	Termoplástico	Termoestable	Termoestable
Proceso de fundición	Proceso en cáscara	Proceso en caja caliente Proceso sin cocción	Proceso en caja fría Proceso sin cocción

- 25 Existen dos categorías adicionales de resinas epoxi que se pueden utilizar con éxito, concretamente las resinas epoxi glicidílicas y resinas epoxi no glicidílicas. Las epoxi glicidílicas se clasifican además como éter glicidílico, éster glicidílico y glicidilamina.

- 30 El éter diglicidílico del bisfenol A (DGEBA) es una resina epoxi comercial típica y se sintetiza haciendo reaccionar el bisfenol A con epíclorohidrina en presencia de un catalizador básico.

Las resinas epoxi novolac son éteres glicidílicos de resinas novolac fenólicas.

- 35 Se continúa ventajosamente con el proceso de mezclado hasta la completa dispersión del Carbono#2 en la PF y preferentemente hasta la vaporización del 40 al 60% en peso del disolvente que lo contiene (preferentemente agua, o un disolvente orgánico tal como un alcohol) de la PF. Entre los disolventes preferidos para preparar las dispersiones de PF se encuentran el agua y disolventes orgánicos tales como alcoholes.

- 40 El tratamiento térmico se lleva a cabo preferentemente a una temperatura en el intervalo de 400 a 2.800 ° Celsius, y más preferentemente a una temperatura en el intervalo de 1.000 a 2.500 °C.

Un sexto objeto de la presente divulgación está constituido por un proceso para preparar un electrodo negativo. Este proceso comprende los pasos siguientes:

- 45 a) dispersar y mezclar, preferentemente utilizando un molino de bolas, al menos un polvo de Carbono#2 en preferentemente una resina fenólica líquida (PF), continuándose con el proceso de mezclado preferentemente hasta la completa dispersión del carbono#2 en la PF y preferentemente hasta la vaporización del 40 al 60% en peso del disolvente que lo contiene (preferentemente agua, o un disolvente orgánico tal como un alcohol) de la PF;

- 50 b) verter la mezcla obtenida en el paso anterior sobre un soporte, preferentemente sobre una placa plana de Al, sobre una placa de Cu, sobre alu-Exmet o sobre cobre-Exmet, después se calienta preferentemente a 150-175 °C, de forma más preferida a 160-170 °C y se empapa térmicamente, durante 1 a 5 horas, preferentemente durante aproximadamente 2,0 horas, variando la velocidad de calentamiento preferentemente de 3-8 °C/min dependiendo del espesor de la muestra;

c) después del paso de calentamiento anterior, preferentemente convertir la muestra en láminas sólidas de las que se ha separado el soporte (placa de Al); y

d) tratar el Carbono#2:matriz de PF polimerizada obtenido en el paso anterior a una temperatura que varía de 600 a 2.500 °C, preferentemente a una temperatura que varía de 600 a 1.000 °C usando una velocidad de calentamiento de 30-50 °C/min seguida del perfil térmico mostrado en la Figura 1. Después, el carbono#1 se produce por carbonización de la matriz de PF.

Cualquier material polimérico, particularmente cualquier material polimérico con un alto contenido de carbono y más preferentemente cualquier PF se transforma en grafito al calentar mediante el siguiente proceso:

1. la PF se polimeriza dando un gel gomoso al calentar a 85 °C (proceso de gelificación);

2. al calentar a 120 °C, el gel gomoso se cura para formar un polímero entrecruzado duro mediante una reacción de condensación que produce agua;

3. al calentar a 225 °C, el polímero entrecruzado duro obtenido en el paso 2 forma un material transparente amarillento con una densidad más baja que sus fases previas; esto coincide con una pérdida de más agua y un material que tiene una elevada porosidad; en esta fase las cadenas de carbono cercanas se fusionan y comienzan a formar matrices de carbono en 3D;

4. al calentar de 225 °C a 500 °C, el material obtenido en el paso previo queda exento de agua y, sin embargo, contiene una cantidad apreciable de hidrógeno, este paso se conoce como paso de precarbonización carbonización, que era crítico para controlar la porosidad del material hospedador. Un calentamiento más lento da lugar a tamaños de poro más pequeños;

5. al calentar a 1000-1250 °C, el volumen del material se contrae, su conductividad eléctrica aumenta en muchos órdenes de magnitud;

6. a una temperatura superior a 1200 °C, en el material comienza a producirse el agotamiento de hidrógeno y

7. un entrecruzamiento y cadenas de carbono adicionales comienzan a desarrollarse en direcciones 2D y 3D, esto supone que el carbono#1 se adhiere a la superficie de las partículas de carbono#2 y el carbono#1 se comprime en sí mismo con la temperatura, que se aumenta hasta 2500 °C.

En los siguientes ejemplos, el material PF utilizado fue suministrado en el año 2001 por Georgia Pacific Co., Lawrenceville, GA, en los Estados Unidos de América con la referencia de productos # PF211.

En el presente documento, proponemos la aplicación de un nuevo material compuesto de carbono#1-carbono#2 como material de EN para sistemas de baterías compuestos por capas enrolladas/apiladas de electrodos con diferencias de potencial entre las mismas que son dependientes de sus propiedades electroquímicas. El otro elemento que se divulga de esta propuesta es el procesamiento de los materiales compuestos de carbono-carbono mencionados anteriormente. El material propuesto consta de un material compuesto de carbono-carbono de partículas de 10-100 µm.

Este consta de un carbono muy grafitico (por ejemplo, grafito) incrustado en la matriz de un segundo carbono que tiene un grado bajo de grafitización (conocidos como carbonos duros) o rodeado por la misma.

El carbono de baja cristalinidad que constituye el carbono#1 posee un voltaje irregular y un voltaje de medio elevado de aproximadamente 500 mV frente a Li⁺/Li. Este voltaje elevado irregular se verá afectado al disminuir la densidad de energía de las baterías. Sin embargo, esto es compatible con un electrolito basado en PC. Este tipo de electrolito es adecuado para una aplicación a baja temperatura.

El carbono de alta cristalinidad que constituye el carbono#2 tiene un voltaje plano y un voltaje medio bajo de aproximadamente 100 mV frente a Li⁺/Li. Este voltaje plano bajo se verá afectado al aumentar la densidad de energía de las baterías. Sin embargo, este no es compatible con un electrolito basado en PC.

Ejemplos

Preparación de muestras:

Los pasos siguientes se utilizaron para preparar el material propuesto:

1. se dispersó un polvo de carbono#2 en una resina fenólica líquida (PF) y a continuación se mezcló utilizando un molino de bolas para mezclar. El proceso de mezclado se continuó hasta que tanto la completa dispersión del

carbono#2 en la PF como la vaporización del 40 – 60% en peso del contenido de alcohol de la PF se hubieron garantizado.

2. la mezcla del elemento 1 se vertió sobre una placa de Al plana, a continuación, se calentó hasta 150-175 °C y se homogeneizó térmicamente durante 2.0 horas. La velocidad de calentamiento podía variar de 3 a 8 °C/min en función del espesor de la muestra, en nuestro caso se utilizó un calentamiento de 5 °C/min. Después de este proceso de calentamiento, la muestra se convierte en láminas sólidas de las que se separa la placa de Al.

3. el elemento 3 (carbono#2:matriz de PF polimerizada) se trató térmicamente hasta 600 °C y, a continuación, hasta 1000 o 2500 °C utilizando una velocidad de calentamiento de 30-50 °C/min siguiendo el perfil térmico mostrado en la Figura 1.

La matriz de PF se polimeriza y se precarboniza hasta 450-475 °C. Durante este paso, la PF genera agua, que se evapora mientras se calienta. Esto da lugar a una densidad creciente y un volumen decreciente. Entre 500-600 °C, la PF comienza las fases tempranas de los pasos de carbonización en las que las láminas tipo grafito de carbono comienzan a combarse y a construir matrices tridimensionales de capas de carbono cortas orientadas aleatoriamente con una estructura porosa. La porosidad de la PF podría depender de la velocidad de calentamiento y el tiempo de homogeneización térmica en este intervalo de temperatura. Para un tiempo de calentamiento más prolongado entre 475-600 °C el tamaño de los poros de la PF se hace más pequeño. Por encima de 600 °C, el paso de grafitización comienza y la capa de grafito se entrecruza adicionalmente. Este proceso tiende a comprimir las partículas de carbono#1 más cerca entre sí y proporciona materiales compuestos de carbono-carbono en los que la matriz de carbono poco grafitizado presiona sobre las partículas de carbono muy grafitizado.

La Figura 7 muestra micrografías de transmisión electrónica del material compuesto de carbono-carbono tratado térmicamente hasta 2500 °C y tal como se prepara de acuerdo con la muestra 3 y 4.

La tabla 1 siguiente enumera los datos de las muestras de material compuesto de carbono-carbono preparadas para la demostración del concepto.

Tabla 1

N.º	Descripción de la muestra	Área de los poros (m ² /g)	Diámetro medio (μ)	Densidad aparente (g/cm ³)	Densidad real
1	100 g de PF 50 g de SFG-44 1000 °C	9,184± 0,02	0,482	0,584	1,267
2	100 g de PF 40 g de SFG-44/5% de LiNO ₃ 1000 °C	13,198± 1	0,243	0,605	1,162
3	100 g de PF 70 g de SFG-44 2500 °C	3,198 ± 0,05	0,123	0,988	1,095
4	100 g de PF 70 g de SFG-15 2500 °C	6,550 ± 0,12	0,437	0,532	1,413

El carbono#1 es un carbono derivado mediante el tratamiento térmico de 1000 hasta 2500 Celsius (preferentemente a 1000 grados Celsius) de una resina fenólica.

El carbono#2 es un grafito artificial, comercializado con el nombre SFG 44 (partículas que tienen un tamaño de 44 micrómetros) y con el nombre SFG 15 (partículas que tienen un tamaño de 15 micrómetros) por la compañía Timcal (antiguamente Lonza, en Suiza).

Ejemplo comparativo 1

En este ejemplo el material compuesto de carbono-carbono se fabricó mezclando 100 g de PF con 50 g de SFG-44 (grafito artificial) comercializado por Timcal (Suiza) y se calentó a 1000 °C durante 2 horas en atmósfera de argón. La imagen de SEM del material de carbono-carbono de la muestra 1 se presenta en la figura 3A-3B. El carbono#1 procede de la carbonización de la PF, que cubre parcialmente la superficie del carbono#2 (grafito). El rendimiento electroquímico se obtuvo utilizando LiClO₄ 1 M en EC-DMC como electrolito. Se utilizó una celda de tres electrodos con litio metálico como contraelectrodo y referencia. La capacidad reversible de la muestra #1 es 218 mAh/g a una tasa C/12 (carga y descarga en 12 horas). La eficiencia coulombica del primer ciclo fue del 85%.

Ejemplo comparativo 2

En este ejemplo el material compuesto de carbono-carbono se fabricó mezclando 100 g de PF con 40 g de SFG-44/5% de LiNO_3 y se calentó a 1000 °C durante 2 horas en atmósfera de argón. La imagen de SEM del material de carbono-carbono de la muestra 2 se muestra en la Figura 4A-4B. El carbono#1 procede de la carbonización de la PF, que cubre casi totalmente la superficie del carbono#2 (grafito). El tamaño de partícula del carbono#1 es de 39 nm a 500 nm. El rendimiento electroquímico se obtuvo utilizando LiClO_4 1 M en EC-DMC como electrolito. Se utilizó una celda de tres electrodos con litio metálico como contraelectrodo y referencia. La capacidad reversible de la muestra #2 es 259 mAh/g a una tasa C/12 (carga y descarga en 12 h). La eficiencia coulombica del primer ciclo fue de un 82%.

Ejemplo 3

En este ejemplo el material compuesto de carbono-carbono se fabricó mezclando 100 g de PF con 70 g de SFG-15 y se calentó a 2500 °C durante 1 minuto en atmósfera de argón. La imagen de SEM del material de carbono-carbono de la muestra 3 se muestra en la Figura 5A-5B. El carbono#1 procede de la carbonización de la PF, que cubre parcialmente la superficie del carbono#2 (grafito), pero aun así algunas partículas de grafito no se cubren en absoluto. El tamaño de partícula del carbono#1 es de 20 nm a 500 nm.

El rendimiento electroquímico se obtuvo utilizando LiClO_4 1 M en EC-DMC como electrolito. Se utilizó una celda de tres electrodos con litio metálico como contraelectrodo y referencia. La capacidad reversible de la muestra #3 es 235 mAh/g a una tasa C/12 (carga y descarga en 12 h). La eficiencia coulombica del primer ciclo fue de un 45%.

Ejemplo 4

En este ejemplo el material compuesto de carbono-carbono se fabricó mezclando 100 g de PF con 70 g de SFG-15 y se calentó a 2500 °C durante 2 horas en atmósfera de argón. La imagen de SEM del material de carbono-carbono de la muestra 3 se muestra en la Figura 6A-6B. El carbono#1 procede de la carbonización de la PF, que cubre casi totalmente la superficie del carbono#1 (grafito). El carbono#2 es más compacto, su tamaño de partícula es de 20 nm a 500 nm.

El rendimiento electroquímico se obtuvo utilizando LiClO_4 1 M en EC-DMC como electrolito. Se utilizó una celda de tres electrodos con litio metálico como contraelectrodo y referencia. La capacidad reversible de la muestra #4 es 280 mAh/g a una tasa C/12 (carga y descarga en 12 h). La eficiencia coulombica del primer ciclo fue de un 56%.

Entre las propiedades mejoradas del nuevo material de carbono-carbono de la presente invención sobre los materiales conocidos y, en particular, sobre los materiales de EN conocidos se encuentran, entre otros:

- la compatibilidad con el carbonato de propileno (PC);
- el bajo volumen de expansión;
- la elevada densidad electrónica y
- la baja reactividad (seguridad).

REIVINDICACIONES

1. Un material compuesto de partículas de un carbono de alta cristalinidad y un carbono de baja cristalinidad, en el que:

- el carbono de baja cristalinidad es un carbono de baja cristalinidad derivado de un polímero,

- las partículas de carbono de baja cristalinidad están adheridas a la superficie de las partículas de carbono de alta cristalinidad, habiéndose comprimido las partículas de carbono de baja cristalinidad en sí mismas,

- el carbono de baja cristalinidad se caracteriza por medidas de difracción de rayos X de ángulo ancho, es decir, por un parámetro de red promedio $d=(002)$ de 0.350 nm o superior y un tamaño de cristal $L=(002)$ en la dirección del eje C de 25 nm o inferior;

- el carbono de alta cristalinidad se caracteriza por las medidas de difracción de rayos X de ángulo ancho, es decir, por un parámetro de red promedio $d=(002)$ de 0.338 nm o inferior y un tamaño de cristal $L=(002)$ en la dirección del eje C de 40 nm o superior;

- el carbono de alta cristalinidad está en al menos el 70% de su superficie externa incrustado dentro de la matriz del carbono de baja cristalinidad o rodeado por la misma; y

- el carbono de alta cristalinidad forma partículas que tienen un tamaño de partícula que varía de 1 a 50 micrómetros, estando dichas partículas de carbono de alta cristalinidad al menos parcialmente cubiertas por partículas del carbono de baja cristalinidad que tienen un tamaño de partícula que varía de 20 a 500 nm, estando dichas partículas de carbono de baja cristalinidad unidas a la superficie de dichas partículas de carbono de alta cristalinidad.

2. Un material compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el carbono de alta cristalinidad se selecciona del grupo compuesto por grafito, grafito kish, grafito pirolítico, grafito producido a partir de gases y cualquier grafito artificial.

3. Un material compuesto de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que la densidad de empaquetamiento de dichas partículas, medida de acuerdo con el método de la densidad compactada asociado al aparato comercializado con el nombre Logan Instrument Corp. modelo Tap-2, es superior o igual a 0,5 g/cc.

4. Un material compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el tamaño de partícula de dichas partículas, medido de acuerdo con el método de SEM (microscopía electrónica de barrido), asociado con el aparato Microtac modelo X100 Particle Analyser, varía de 0,5 a 100 micrómetros.

5. Un material compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que tiene de acuerdo con el método BET un área superficial específica que varía de 1 a 50 m²/g.

6. Un material compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, que tiene un tamaño de partícula medido de acuerdo con el método de microscopía electrónica de barrido (SEM) que varía de 1 a 50 micrómetros, preferentemente de 12 a 20 micrómetros.

7. Un material compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el tamaño de las partículas de carbono de alta cristalinidad es de 5 µm a 20 µm.

8. Un electrodo negativo que comprende un material compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.

9. Un electrodo negativo de acuerdo con la reivindicación 8, en el que dicho electrodo negativo comprende además un soporte sobre el que se deposita el material compuesto, siendo dicho soporte una placa de Al, una placa de Cu, una placa de Al-Exmet o una placa de Cu-Exmet.

10. Un material de electrodo negativo que comprende el material compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en una cantidad del 2 al 98% en peso, preferentemente al menos el 90% en peso, estando el resto preferentemente constituido por al menos un aglutinante, siendo dicho aglutinante preferentemente del tipo PVDF.

11. Un sistema de batería que comprende un electrodo negativo de acuerdo con la reivindicación 8 o 9.

12. Un sistema de batería de acuerdo con la reivindicación 11 del tipo de electrodo negativo/electrolito/electrodo positivo.

13. Una batería de iones de litio que comprende un electrodo negativo, un electrodo positivo y un separador de tipo membrana polimérica porosa, en el que al menos uno de dichos electrodos es un electrodo negativo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10.

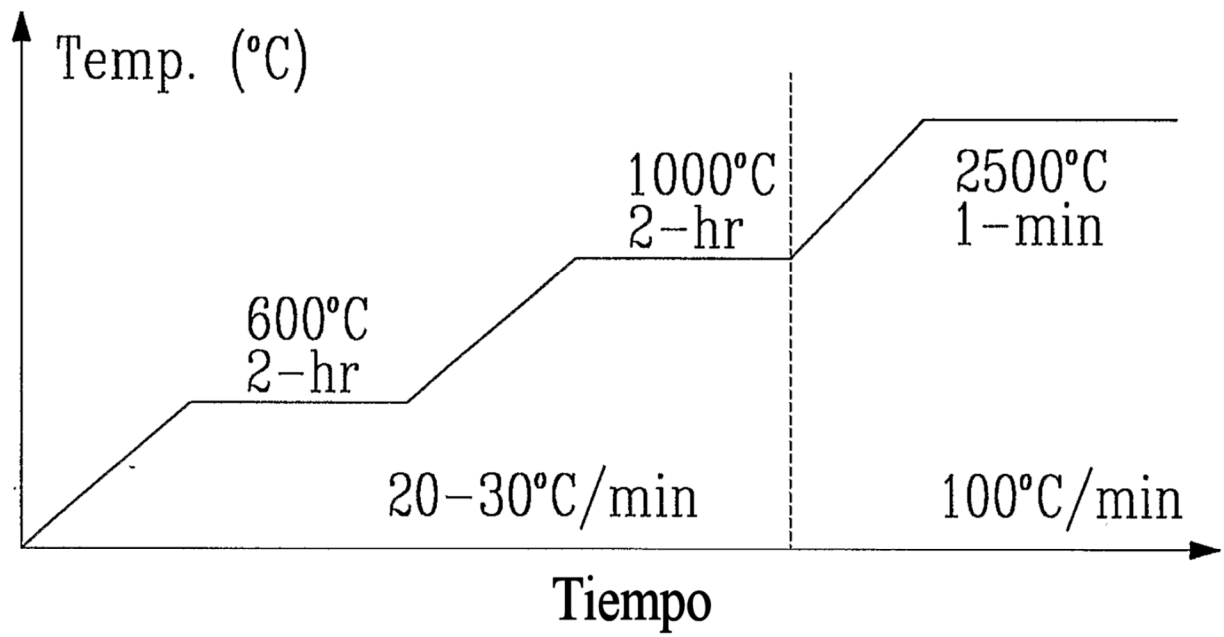


Fig. 1

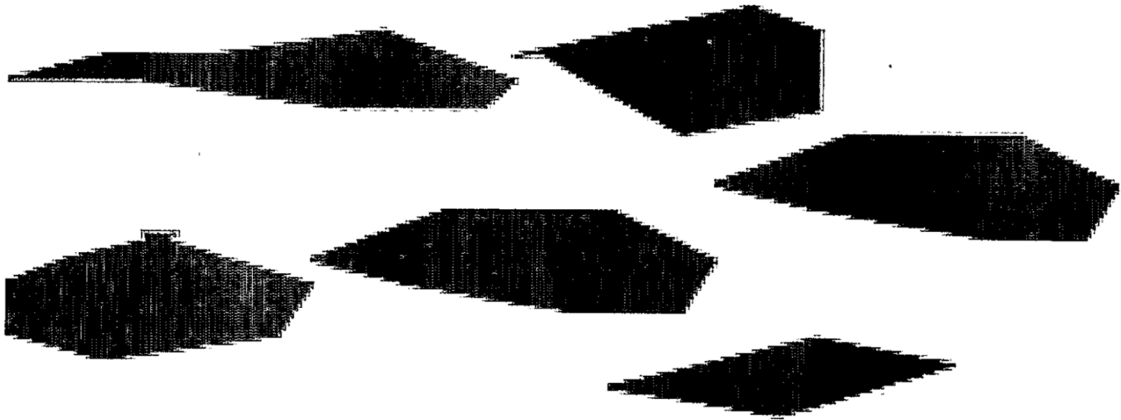


Fig. 2A

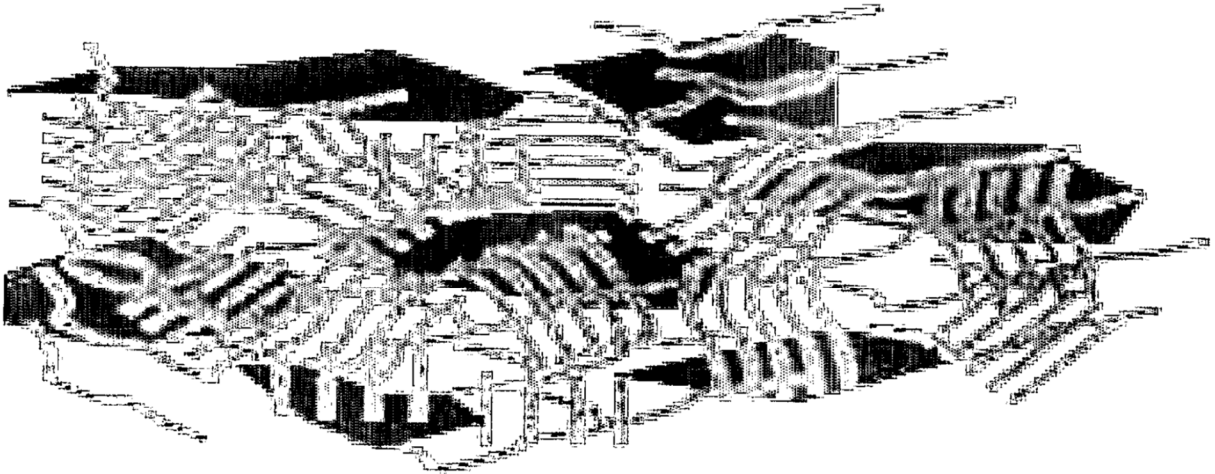
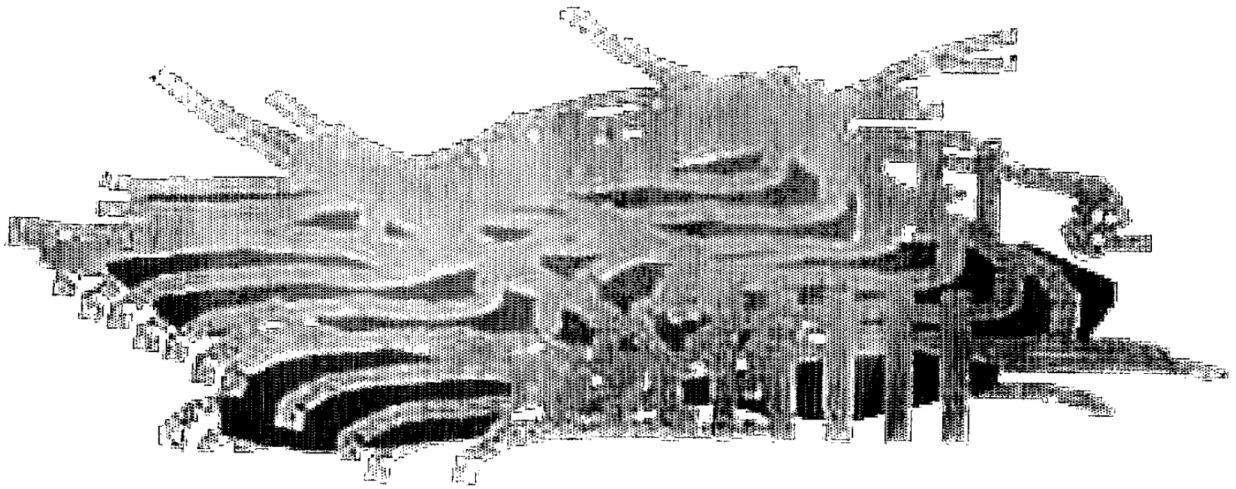
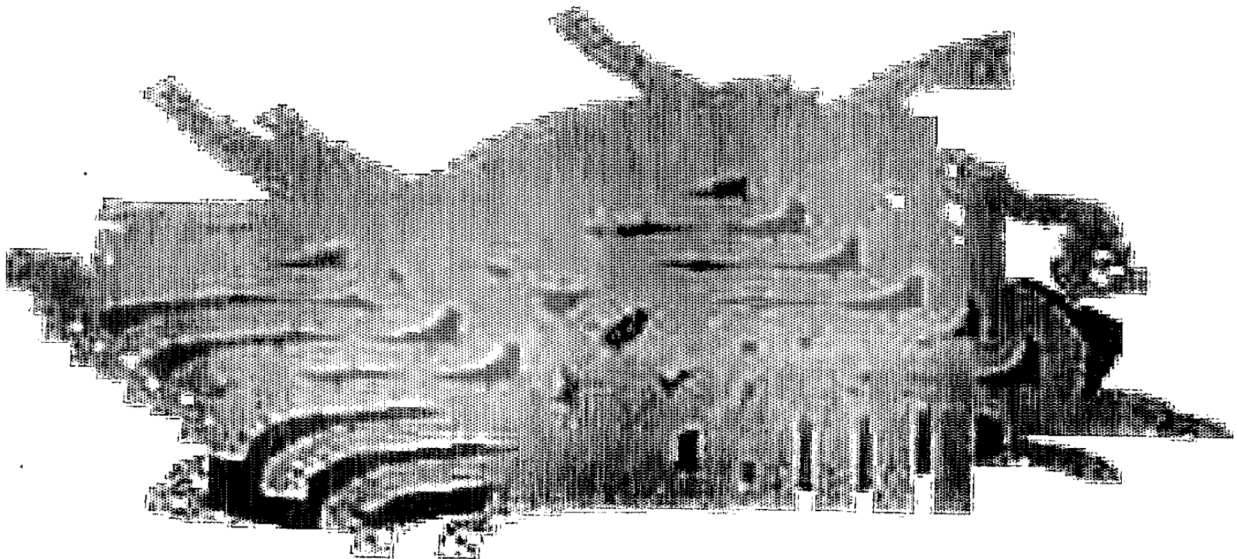


Fig. 2B



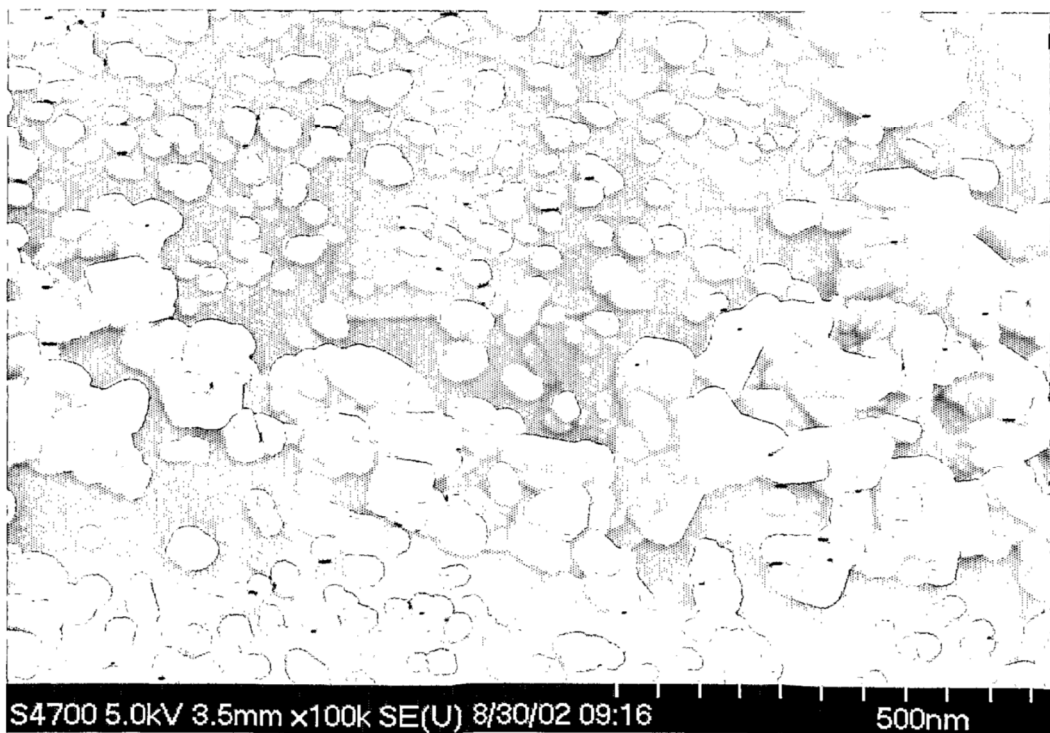
FE-20



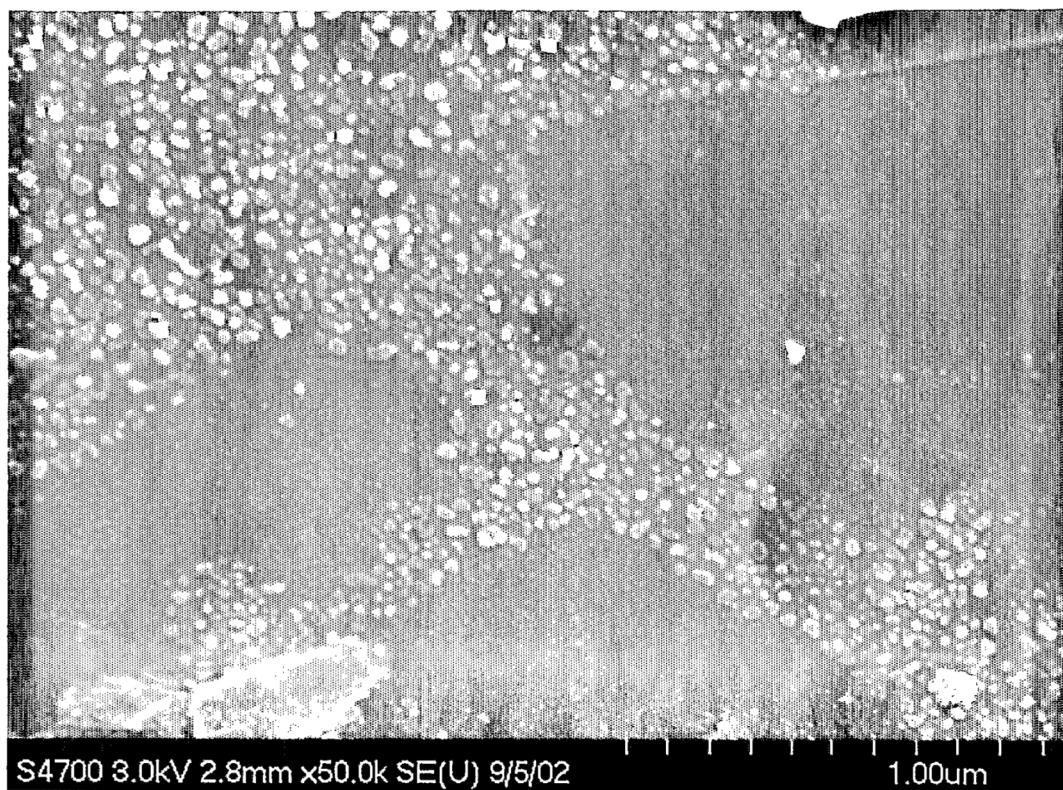
FE-20



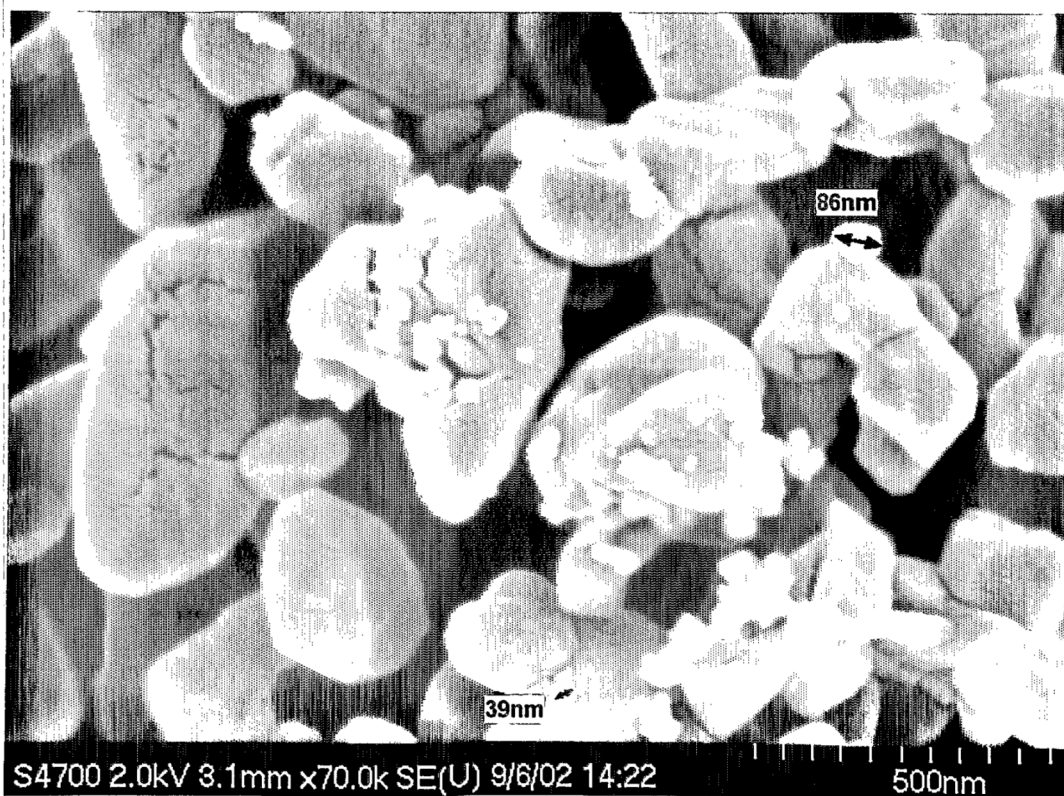
FEI - 3A



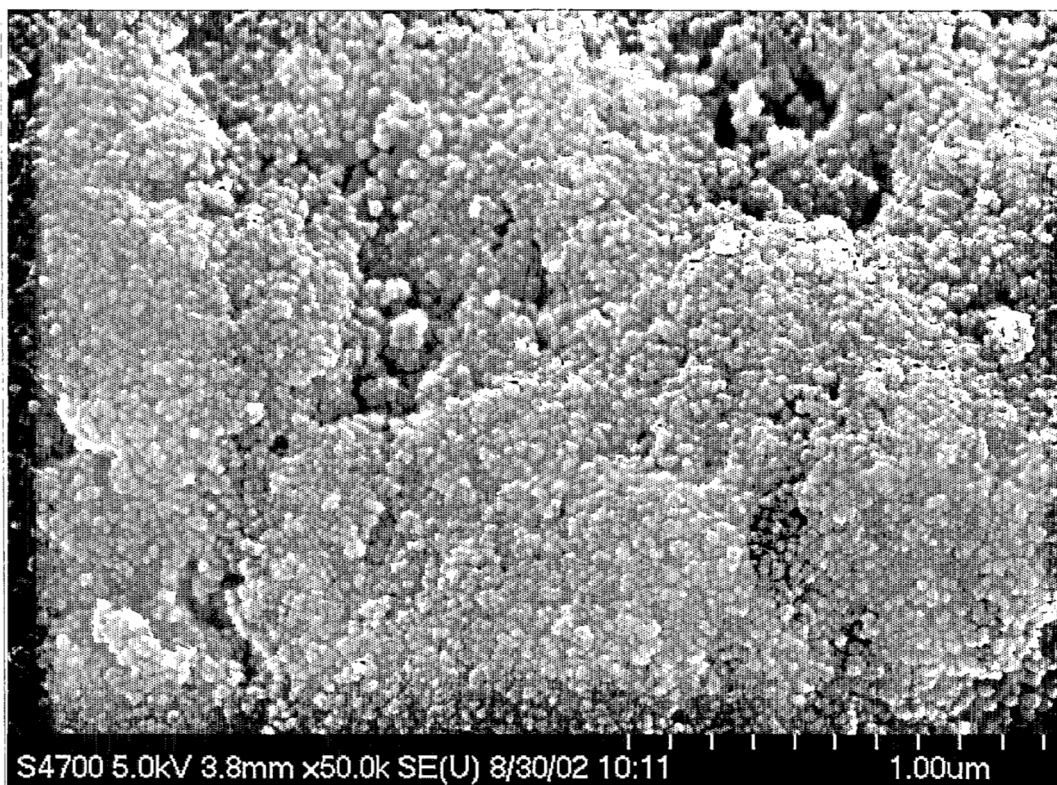
FEI - 3B



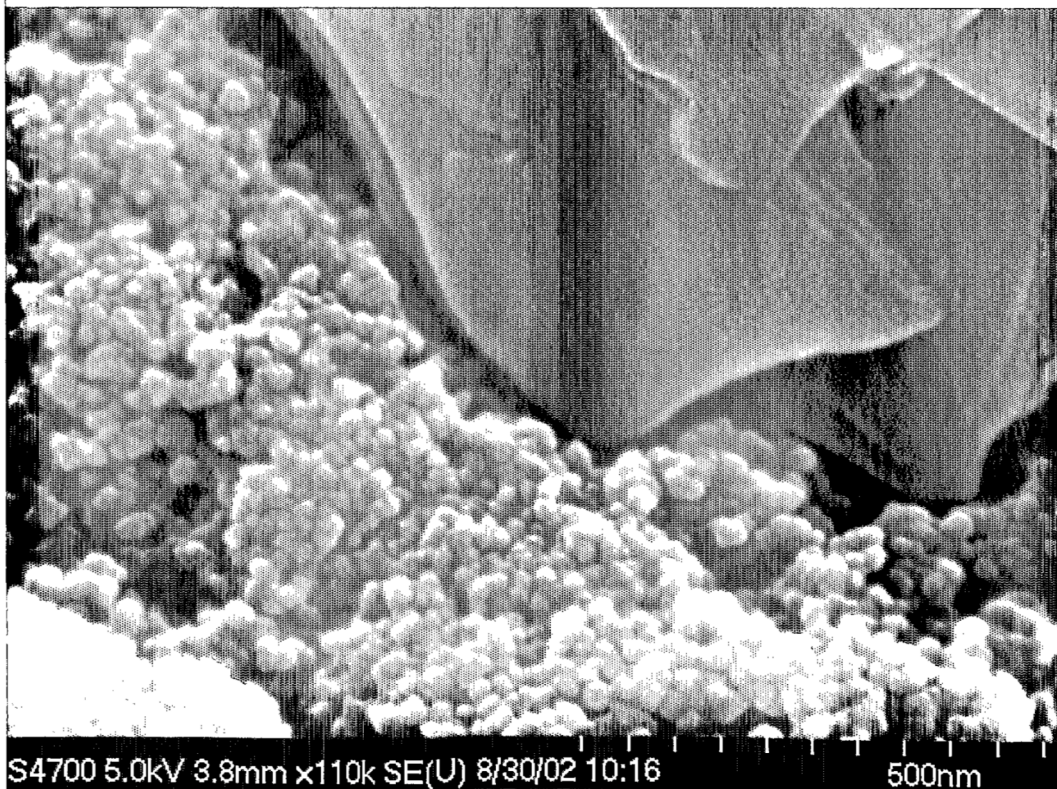
FEI - 4A



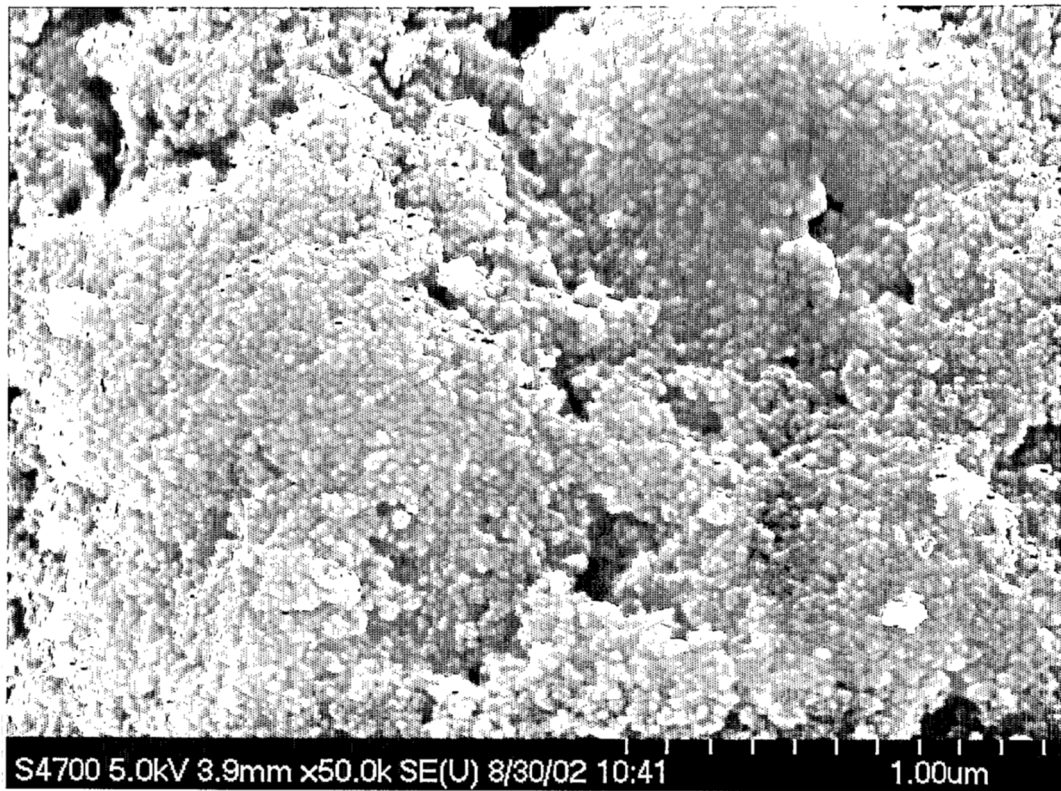
FEI - 4B



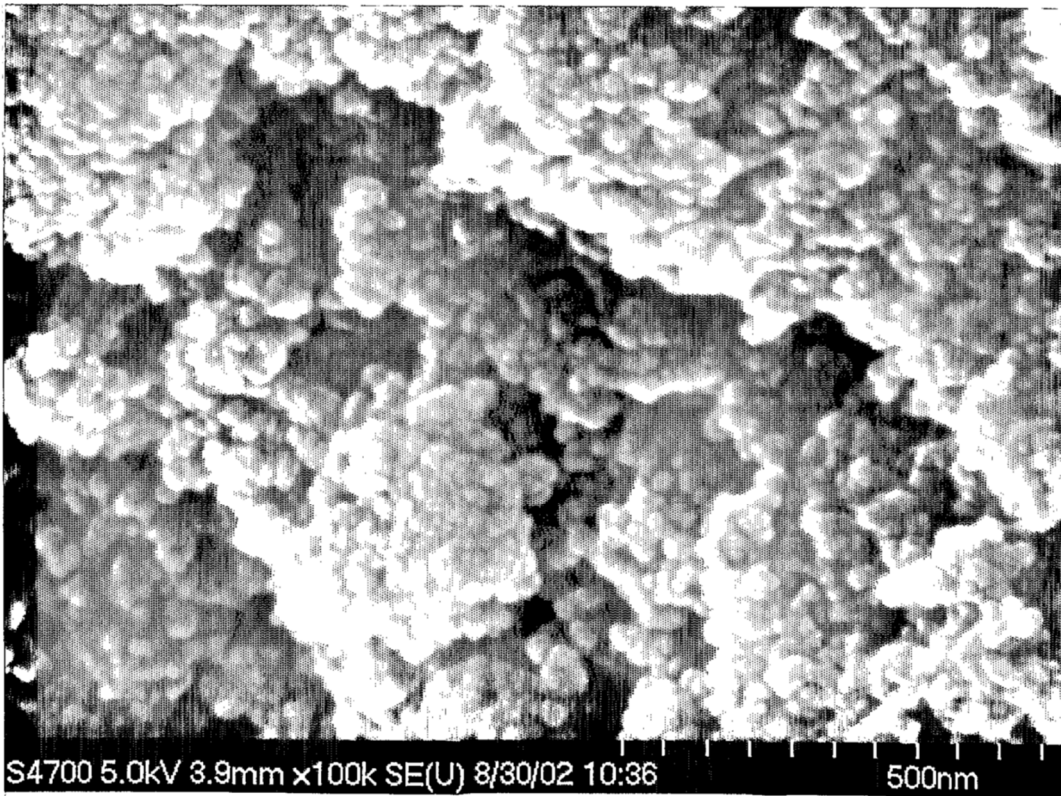
FEI - 5A



FEI - 5B



FEI - BA



FEI - BB

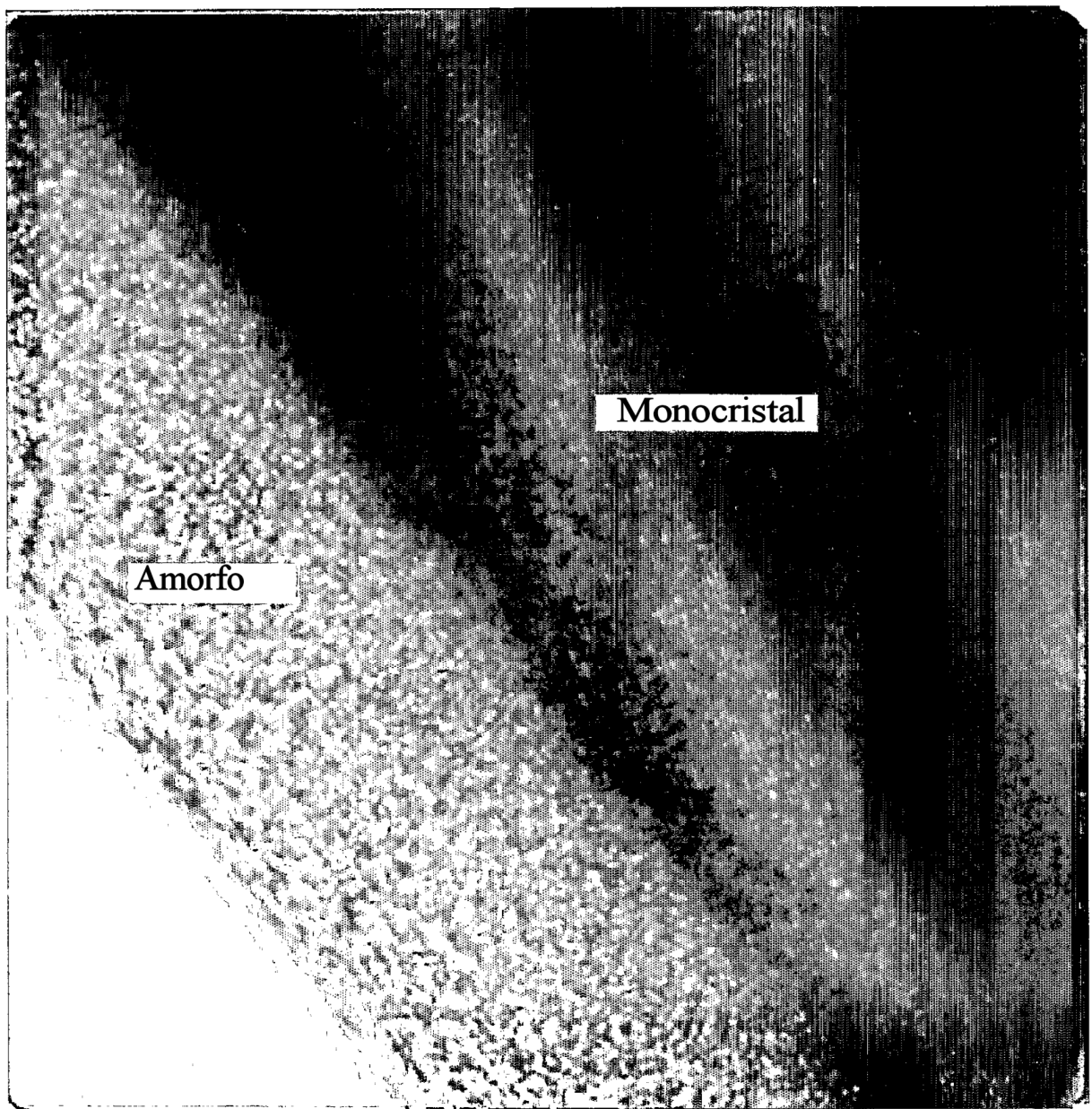


FIG. 7