

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 398 046**

51 Int. Cl.:

C01B 31/00 (2006.01)

C01B 31/04 (2006.01)

H01M 4/58 (2010.01)

H01M 4/583 (2010.01)

H01M 4/587 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.03.2009 E 09728839 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.12.2012 EP 2268574**

54 Título: **Polvos de ánodo para baterías**

30 Prioridad:

31.03.2008 US 41150

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

13.03.2013

73 Titular/es:

**PHILLIPS 66 COMPANY (100.0%)
P.O. Box 4428
Houston, TX 77210, US**

72 Inventor/es:

**MAO, ZHENHUA;
NANNI, EDWARD, J.;
CAREL, MARK, W.;
SOUTHARD, W., MARK y
CHAHAR, BHARAT, S.**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 398 046 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

Polvos de ánodo para baterías

Campo de la invención

Las realizaciones de las invenciones se refieren a polvos de ánodo para baterías.

5 Antecedentes de la invención

Los materiales usados para la construcción de baterías determinan la capacidad para satisfacer los requisitos deseados con respecto a rendimiento y seguridad. Los materiales de ánodo anteriores incluyen partículas carbonáceas tales como polvo de grafito. No obstante, puede ocurrir que dichos materiales anteriores no proporcionen la protección apropiada en situaciones peligrosas provocadas por la descarga rápida de la batería tales como cortocircuitos. Esta cuestión potencial se hace especialmente patente en las baterías de ión-litio. Se desean baterías de alta potencia y bajo peso, que minimicen las consecuencias de posibles situaciones peligrosas lo que constituye una prioridad para los diseñadores y fabricantes de baterías y los productores de equipamiento que emplea baterías de alta potencia. Además, es necesario que las baterías usadas en los vehículos de conducción eléctrica proporcionen tanta energía como resulte posible con el fin de satisfacer las demandas de los consumidores. De nuevo, los materiales anteriores, con frecuencia, fallan a la hora de satisfacer estos requisitos. El documento CA2176452 describe un método para producir un material carbonáceo revestido por medio de mezcla de una determinada cantidad de brea de alquitrán de petróleo o carbón con un polvo carbonáceo y pirólisis de la mezcla.

Por tanto, existe la necesidad de materiales de batería mejorados y métodos de producción de estos materiales.

Sumario de la invención

En una realización, un proceso para la producción de un polvo de material carbonáceo incluye moler coque regular para dar lugar a partículas de coque y depositar un revestimiento de un material que forma un residuo de carbono sobre las superficies de las partículas de coque. El método además incluye oxidar las partículas de coque que se encuentran revestidas de manera que la oxidación proporcione partículas revestidas estabilizadas convertidas en no aptas para fusión y someter a grafitado las partículas revestidas estabilizadas para proporcionar partículas grafitadas. Las partículas grafitadas forman el polvo de material carbonáceo revestido en el que el área superficial BET, en metros cuadrados por gramo, es menor que tres menos el tamaño medio de la dimensión mayor de las partículas grafitadas por 0,183 en micras.

De acuerdo con una realización, el polvo de material carbonáceo revestido incluye partículas molidas carbonáceas que tienen una capa de revestimiento. La capa de revestimiento se encuentra formada por un material que forma un residuo de carbono oxidado y grafitado. Además, las partículas del interior de la muestra de polvo presentan un área superficial BET en metros cuadrados por gramo que es menor que tres menos el tamaño medio de la dimensión mayor de las partículas por 0,183 en micras.

Para una realización, la batería recargable incluye un polvo de ánodo formado por partículas de material de precursor de coque regular molido y un revestimiento de material formador de un residuo de carbono sobre el mismo. El material formador de residuo de carbono ha sido estabilizado de manera oxidativa y grafitado. Se define que el área superficial BET de las partículas dentro de la muestra del polvo en metros cuadrados por gramo es tres menos el tamaño medio de las partículas por 0,183 en micras.

Breve descripción de los dibujos

La invención, junto con otras de sus ventajas, se puede comprender mejor haciendo referencia a la siguiente descripción tomada en conjunto con los dibujos adjuntos.

La Figura 1 es un diagrama que ilustra la distribución de tamaño de partícula de un ejemplo representativo de polvo de ánodo útil para la producción de baterías, de acuerdo con una realización de la invención.

La Figura 2 es un diagrama que ilustra la distribución de tamaño de partícula mostrada en la Figura 1 junto con distribuciones de tamaño de partícula del polvo de ánodo antes del des-espolvoreo y material de rechazo, de acuerdo con una realización de la invención.

La Figura 3 es un diagrama que ilustra la relación del tamaño de partícula y área superficial BET de un número de polvos de ánodo que incluyen polvos de ánodo, de acuerdo con una realización de la invención.

La Figura 4 es una imagen de un microscopio electrónico de barrido de partículas de polvo, de acuerdo con una realización de la invención.

La Figura 5 es una imagen de un microscopio electrónico de barrido de partículas de polvo preparadas a partir de un material precursor antiguamente preferido.

Descripción detallada de la invención

Las baterías de ion-litio acumulan energía intercalando átomos de litio en el interior de materiales que se encuentran unidos a un papel metalizado. Este papel metalizado es un contacto eléctrico con el electrodo negativo de la batería. Estos materiales que están unidos al papel metalizado del electrodo negativo son denominados materiales de ánodo. Antes de la unión, los materiales de ánodo son un polvo fino y, de este modo, también son denominados polvos de ánodo.

Los polvos de ánodo pueden proporcionar un rendimiento mejorado con respecto a los materiales de ánodo existentes, especialmente durante la descarga rápida o en entornos de operación a temperatura elevada. Mientras que los aspectos descritos en el presente documento se pueden usar en combinación, cada aspecto se puede usar de manera independiente del otro.

Los polvos de ánodo se pueden fabricar por medio de un proceso que, generalmente, comprende las etapas de: proporcionar partículas de un material carbonáceo; proporcionar un revestimiento de un material formador de residuo de carbono apto para fusión sobre la superficie de dichas partículas; estabilizar las partículas revestidas sometiendo dichas partículas a una reacción de oxidación usando un agente oxidante; carbonizar las partículas revestidas y estabilizadas; y, de manera opcional, someter a grafitado las partículas revestidas. El proceso puede proporcionar partículas que presentan revestimientos sustancialmente suaves.

Las realizaciones utilizan las partículas de material carbonáceo. Fuentes de materiales carbonáceos incluyen coques de petróleo calcinados y no calcinados (verdes). Las partículas finas de dichos materiales se proporcionan de manera apropiada por medio de molienda, machacado, trituración o por medio de cualesquiera medios que se puedan usar para proporcionar un material carbonáceo pulverulento que presente partículas de dimensiones que resulten apropiadas para su uso en la formación de electrodos. Aunque aplicable a las partículas carbonáceas de tamaños y distribuciones de tamaño de partícula variables, en algunas realizaciones las partículas carbonáceas presentan tamaños medios de partícula de hasta aproximadamente 150 μm , de aproximadamente 5 μm a aproximadamente 70 μm , o dentro del intervalo de aproximadamente 3 μm a aproximadamente 45 μm . Además, la distribución del tamaño de partícula dentro de cualesquiera intervalos puede ser tal que no más que 10% en peso de las partículas son más pequeñas que 5 μm , no más que 10% en peso de las partículas son mayores que 60 μm .

Las partículas carbonáceas se proporcionan con un material formador de residuos de carbono apto para fusión como material de revestimiento. Ejemplos para su uso como material de revestimiento son materiales formadores de residuo de carbono que se pueden hacer reaccionar con un agente oxidante. Compuestos ejemplares incluyen los que tienen un punto de fusión elevado y un elevado rendimiento de carbono tras la descomposición térmica. Materiales de revestimiento útiles ejemplares incluyen residuos aromáticos pesados de petróleo, breas de procesos químicos; lignina de la industria papelera; resinas fenólicas y materiales de carbohidrato tales como azúcares y polisacáridos. Ejemplos para su uso como materiales de revestimiento son breas de alquitranes de petróleo y carbón y lignina que se encuentran fácilmente disponibles y que se ha observado que son eficaces como materiales formadores de residuo de carbono y aptos para fusión.

Debe entenderse que el material formador de residuo de carbono puede ser cualquier material que, cuando se oxida y posteriormente se descompone térmicamente en una atmósfera inerte a una temperatura de carbonización de 850 $^{\circ}\text{C}$ o a una temperatura incluso más elevada, forma un residuo que es "sustancialmente carbono". Debe entenderse que "sustancialmente carbono" indica que el residuo es al menos 90% en peso de carbono, o al menos 95% en peso de carbono. El material formador de residuo de carbono puede formar al menos 10%, al menos 40% o al menos 60% de residuo de carbono tras la carbonización, basándose en la masa original del material formador de residuo de carbono.

Se puede usar cualquier compuesto orgánico que se pueda oxidar y posteriormente se pueda descomponer térmicamente para dar lugar a un residuo de carbono, como material de revestimiento. No obstante, en los procesos de revestimiento en los cuales los compuestos orgánicos se disuelven en un disolvente, se pueden escoger compuestos aromáticos que incluyan diferentes pesos moleculares, debido a la disolución mutua del compuesto con el(los) disolvente(s). Compuestos ejemplares incluyen los que presentan un punto de fusión elevado y un rendimiento de carbono elevado tras la descomposición térmica (por ejemplo, breas de alquitranes de petróleo y carbón).

Se puede usar cualquier técnica útil para revestir las partículas carbonáceas. A modo de ejemplos no limitantes, técnicas útiles incluyen las etapas de: licuar el material formador de residuo de carbono por medios tales como fusión o formación de una disolución con un disolvente apropiado combinado con una etapa de revestimiento tal como pulverización del material formador de residuo de carbono licuado sobre las partículas carbonáceas, o inmersión de las partículas carbonáceas en el material formador de residuo de carbono licuado y posteriormente secado de cualquier disolvente. Técnicas útiles adicionales incluyen la precipitación selectiva de un material formador de residuo de carbono sobre las partículas carbonáceas.

Otra técnica que se puede usar incluye proporcionar un revestimiento seco del material formador de residuo de carbono sobre las partículas carbonáceas tal como por medio de mezcla o volteo de estos materiales hasta que se

proporcione un revestimiento de material formador de residuo de carbono sobre la superficie de las partículas carbonáceas, después de lo cual el revestimiento seco se funde posteriormente para proporcionar un revestimiento sobre la superficie de las partículas carbonáceas. Mientras que se puede llevar a la práctica cualquiera de estas técnicas de revestimiento, los métodos descritos en el presente documento incluyen los que proporcionen un espesor de revestimiento relativamente uniforme del material formador de residuo de carbono sobre las partículas carbonáceas y que minimice la aglutinación o la aglomeración de las partículas revestidas. La cantidad de material formador de residuo de carbono depositado sobre las partículas carbonáceas puede también variar ampliamente, y se entiende que esta cantidad depende en parte de factores que incluyen la uniformidad del revestimiento y la forma específica y las superficies de las partículas carbonáceas. Aunque la cantidad de revestimiento puede variar desde un valor tan reducido como 1% en peso hasta un valor tan elevado como 50% en peso, expresado como porcentaje de la masa del revestimiento con respecto a la masa total de las partículas revestidas, medido pesando las partículas secas antes y después del revestimiento, la cantidad de revestimiento en algunas realizaciones varía de aproximadamente 2,5% en peso a aproximadamente 25% en peso, o de aproximadamente 5% en peso a aproximadamente 20% en peso.

Se proporciona un método de formación de un revestimiento uniforme de un material formador de residuo de carbono por medio de precipitación del material sobre la superficie de las partículas de acuerdo con el siguiente proceso. En primer lugar, se forma una disolución concentrada de material formador de residuo de carbono en un disolvente apropiado. Se prepara la disolución de material formador de residuo de carbono combinando el material formador de residuo de carbono con un disolvente o combinación de disolventes. El disolvente debe ser compatible con el material formador de residuo de carbono, es decir el revestimiento, y debe disolver la totalidad o una parte sustancial del material de revestimiento. Los disolventes incluyen compuestos orgánicos puros o una mezcla de disolventes diferentes. La elección del(de los) disolvente(s) depende del material de revestimiento particular usado. Disolventes apropiados para disolver el material formador de residuo de carbono incluyen, por ejemplo, benceno, tolueno, xileno, quinolina, tetrahidrofurano, naftaleno, acetona, ciclohexano, tetrahidronaftaleno (comercializado por Dupont bajo el nombre comercial de Tetralin), éter, agua, metil-pirrolidinona, etc.. Cuando se usa una brea de alquitrán de petróleo o carbón como material formador de residuo de carbono, por ejemplo, los disolventes pueden incluir tolueno, xileno, quinolina, tetrahidrofurano, Tetralin® y naftaleno. La proporción de(de los) disolvente(s) con respecto a material formador de residuo de carbono en la disolución y la temperatura de la disolución están controlados, de manera que el material formador de residuo de carbono se disuelva por completo o de manera casi completa en el disolvente. Típicamente, la proporción de disolvente con respecto a material formador de residuo de carbono es menor que 2, o de aproximadamente 1 o menos, y el material formador de residuo de carbono se disuelve en el disolvente a una temperatura que se encuentra por debajo del punto de ebullición del disolvente.

Las disoluciones concentradas en las cuales la proporción de disolvente con respecto a soluto es menor que aproximadamente 2:1 son conocidas comúnmente como disoluciones de flujo. Muchos materiales de tipo brea forman disoluciones de flujo concentradas en las cuales la brea es altamente soluble cuando se mezcla con disolvente en proporciones de disolvente con respecto a brea de 0,5 a 2,0. La dilución de estas mezclas de flujo con el mismo disolvente o con un disolvente en el cual el material formador de residuo de carbono sea menos soluble da como resultado una precipitación parcial del material de revestimiento formador de residuo de carbono. Cuando ocurre esta dilución y precipitación en presencia de una suspensión de partículas carbonáceas, las partículas actúan como sitios de nucleación para la precipitación. El resultado es un revestimiento especialmente uniforme del material formador de residuo de carbono sobre las partículas.

El revestimiento de las partículas carbonáceas puede tener lugar por medio de mezcla directa de las partículas en el interior o con la disolución de material formador de residuo de carbono. Cuando se añaden las partículas a la disolución de material formador de residuo de carbono de manera directa, generalmente se añade un(unos) disolvente(s) adicional(es) a la mezcla resultante para llevar a cabo la precipitación parcial del material formador de residuo de carbono. El(los) disolvente(s) adicional(es) puede(n) ser igual(es) o diferente(s) de los disolventes usados para preparar la disolución de los materiales formadores de residuo de carbono.

De manera alternativa, se puede preparar una suspensión de partículas de material carbonáceo por medio de mezcla homogénea de las partículas en el mismo disolvente usado para formar la disolución de material formador de residuo de carbono, en combinación de disolventes o en un disolvente diferente hasta una temperatura deseada, tal como por debajo del punto de ebullición del(de los) disolvente(s). Posteriormente, se combina la suspensión de partículas carbonáceas con la disolución de material formador de residuo de carbono provocando que una determinada parte del material formador de residuo de carbono se deposite de forma sustancialmente uniforme sobre la superficie de las partículas carbonáceas.

La cantidad total y morfología del material formador de residuo de carbono que precipita sobre la superficie de las partículas depende de la parte de material formador de residuo de carbono que precipita fuera de la disolución, que a su vez depende de la diferencia de solubilidad del material formador de residuo de carbono en la disolución inicial y en la disolución final. Cuando el material formador de residuo de carbono es una brea, típicamente se encuentra presente un amplio intervalo de especies de peso molecular. El experto en la técnica reconocerá que la precipitación parcial de dicho material provocará el fraccionamiento del material de manera que el precipitado será de peso molecular relativamente elevado y de alto punto de fusión y el resto materiales solubles de peso molecular

relativamente reducido y bajo punto de fusión, en comparación con la brea original.

La solubilidad del material formador de residuo de carbono en un disolvente dado o una mezcla de disolventes depende de una variedad de factores que incluyen, por ejemplo, concentración, temperatura y presión. Como se ha afirmado anteriormente, la dilución de las disoluciones de flujo provoca una disminución de la solubilidad. Debido a que la solubilidad del material formador de residuo de carbono en el disolvente orgánico aumenta con la temperatura, la precipitación del revestimiento se mejora más comenzando el proceso a temperatura elevada y rebajando la temperatura de forma gradual durante el proceso de revestimiento. Se puede depositar el material formador de residuo de carbono bien a presión ambiental o a presión reducida y a una temperatura de aproximadamente -5 °C a aproximadamente 400 °C. Ajustando la proporción total de disolvente con respecto a material formador de residuo de carbono y la temperatura de la disolución, se puede controlar la cantidad total y la dureza del material formador de residuo de carbono precipitado sobre las partículas que contienen carbono y que no son aptas para fusión.

De manera general, la suspensión de partículas carbonáceas en la disolución final diluida de material formador de residuo de carbono presenta una proporción de disolvente con respecto a material formador de residuo de carbono mayor que aproximadamente 2; o mayor que aproximadamente 4. Por ejemplo, cuando se escoge brea de alquitrán de carbón o petróleo como material formador de residuo de carbono y tolueno como disolvente, la proporción de tolueno con respecto a la brea debería ser menor o igual que 1 para la disolución inicial, pero puede ser mayor que 3, o mayor que 5, para la mezcla de partículas, el material formador de residuo de carbono y el(los) disolvente(s) combinado(s). Debe entenderse, por parte del experto en la técnica, que la proporción específica de disolvente con respecto a material formador de residuo de carbono al final del proceso de revestimiento depende del material formador de residuo de carbono y del disolvente seleccionado para el proceso. Por una parte, resulta deseable usar la menor cantidad de disolvente posible debido al coste del mismo, mientras que por otra parte, se necesita suficiente disolvente para que las partículas carbonáceas se dispersen en el disolvente.

Tras completar la etapa de precipitación, las partículas revestidas se separan de la mezcla de disolvente, partículas carbonáceas y material formador de residuo de carbono usando métodos convencionales, tales como, por ejemplo, separación centrífuga o filtración. Posteriormente, de manera opcional, las partículas se lavan con disolvente para retirar la disolución de brea residual (u otro material formador de residuo de carbono) y se secan usando métodos convencionales.

El líquido restante tras la separación de las partículas revestidas incluye un(unos) disolvente(s) y un material formador de residuo de carbono. El disolvente se puede recuperar a partir de la disolución por medio de métodos convencionales, tales como, por ejemplo, la destilación a presión reducida o evaporación a temperatura elevada. En algunas realizaciones, la separación del disolvente del material formador de residuo de carbono se lleva a cabo a temperaturas elevadas de manera que el residuo de carbono permanece en forma líquida. Si se usan disolventes diferentes para preparar la(s) disolución(es) de material de revestimiento y la disolución de precipitación, puede resultar necesario un sistema de destilación de multi-etapa para recuperar los disolventes múltiples. El disolvente recuperado se puede retro-alimentar directamente al sistema y reutilizar en el proceso, mientras que el material formador de residuo de carbono es extraído del proceso.

El revestimiento de partículas carbonáceas se muestra de forma parcial o completamente no apta para fusión, tal como por medio de estabilización oxidativa. El revestimiento de las partículas carbonáceas es estabilizado sometiendo dichas partículas a una reacción de oxidación usando un agente oxidante bajo condiciones de reacción apropiadas. De manera general, únicamente se requieren condiciones de reacción de suaves a moderadas. Típicamente, la reacción de oxidación se lleva a cabo de forma satisfactoria poniendo en contacto las partículas carbonáceas revestidas con un agente oxidante a temperaturas elevadas o poniendo en contacto las partículas carbonáceas revestidas con un agente oxidante en condiciones suaves y activando el agente oxidante a temperaturas elevadas. El contacto con el agente oxidante puede tener lugar a temperatura ambiente (aproximadamente 20 °C) o a temperaturas moderadamente elevadas (hasta aproximadamente 400 °C). Típicamente, la activación del agente oxidante tendría lugar a temperaturas moderadamente elevadas hasta 400 °C. En algunas realizaciones, se mantiene la temperatura de oxidación por debajo del punto de fusión instantáneo del material de revestimiento, con el fin de garantizar que no se excede el punto de fusión del material de revestimiento durante la reacción de oxidación.

La manera de oxidación depende de la forma del agente oxidante utilizado, que puede ser sólido, líquido o gaseoso bajo las condiciones de reacción. De igual forma, se pueden poner en práctica diferentes procesos de reacción de oxidación y condiciones de reacción y están considerados dentro del alcance de la invención.

Posteriormente, las partículas carbonáceas revestidas y estabilizadas son carbonizadas y/o sometidas a grafitado dependiendo de los materiales usados. Cuando el material carbonáceo usado para producir las partículas revestidas y estabilizadas es un material de elevado contenido de carbono tal como coque calcinado, las partículas se pueden someter directamente a grafitado sin la intervención de una etapa de carbonización. Los métodos pueden incluir la carbonización de las partículas revestidas y estabilizadas a una temperatura de aproximadamente 400 °C a aproximadamente 2000 °C y posteriormente someter las partículas a grafitado a una temperatura de

aproximadamente 2200 °C o más.

De acuerdo con la presente etapa, el calentamiento de las partículas carbonáceas estabilizadas y revestidas tiene lugar bajo condiciones de reacción apropiadas para garantizar un elevado grado de carbonización o su carbonización completa. Con respecto a la temperatura requerida para garantizar la carbonización, de manera deseable, ésta se consigue elevando la temperatura de forma controlada desde una temperatura de partida, normalmente temperatura ambiente, hasta una temperatura final de carbonización que se encuentra dentro del intervalo identificado anteriormente de aproximadamente 400 °C a aproximadamente 2000 °C o dentro del intervalo de aproximadamente 550 °C a aproximadamente 1500 °C.

Con respecto al aumento de temperatura, éste puede variar debido a la naturaleza de las partículas carbonáceas revestidas y estabilizadas, así como también a las condiciones de reacción y al aparato usado. Con respecto al aparato, se usan de manera satisfactoria hornos convencionales, aunque también se pueden usar hornos sellados en los que se mantiene una atmósfera específica durante la carbonización. Los hornos sellados incluyen aquellos en los que se puede mantener la presión reducida, tal como hornos de vacío.

Con respecto a las condiciones atmosféricas para el proceso de carbonización, la atmósfera puede ser aire ambiente hasta aproximadamente 850 °C o una atmósfera inerte a temperaturas por encima de 400 °C. El aire ambiente es una atmósfera aceptable cuando se desplaza oxígeno en gran medida durante el calentamiento o durante el calentamiento a vacío. Atmósferas inertes ejemplares incluyen nitrógeno, argón, helio, etc., que son no reactivos con las partículas carbonáceas revestidas y calentadas.

Con respecto a las condiciones de temperatura, estas pueden variar ampliamente, pero de manera general, la tasa de aumento de temperatura a la cual están sometidas las partículas carbonáceas revestidas y estabilizadas para lograr su carbonización es del orden de 0,5 °C-20 °C/min. Dicho aumento de temperatura controlado garantiza que se logren buenos resultados de carbonización. Para algunas realizaciones, se calientan las partículas carbonáceas revestidas hasta una temperatura final de carbonización de forma gradual, y con al menos una etapa intermedia de tratamiento térmico antes de la temperatura final de carbonización usada en el proceso, se calientan las partículas carbonáceas revestidas hasta una temperatura intermedia, y se mantienen a esa temperatura intermedia durante un intervalo de tiempo. La temperatura intermedia o el período durante el cual se mantiene dicho intermedio pueden variar, y se entiende que dependen del proceso. Se entiende que la inclusión de uno o más de dichos períodos de tiempo durante los cuales las partículas se mantienen en dichas temperaturas intermedias resulta beneficioso para facilitar la polimerización u otro ordenamiento del presente revestimiento sobre las partículas carbonáceas. De hecho, la práctica de varias de las citadas etapas intermedias de tratamiento térmico puede proporcionar beneficios con respecto a la práctica de una sola etapa de tratamiento térmico, debido a que se piensa que la existencia de más de una etapa de tratamiento térmico en la cual las partículas revestidas se mantienen a temperatura constante confiere características mejores a las partículas carbonáceas revestidas, con respecto a las partículas que han experimentado una o ninguna etapa de tratamiento térmico. Además, debe entenderse que durante el calentamiento de las partículas carbonáceas revestidas es preciso prestar especial atención con el fin de garantizar que por un lado ninguna de las temperaturas implicadas durante el proceso de calentamiento y por otro, la tasa de aumento de temperatura durante cualquier momento del proceso de calentamiento, sean tales que se supere el punto de fusión instantáneo del revestimiento sobre las partículas carbonáceas. Dicho de manera más simple, la degradación térmica del revestimiento se tiene que llevar a cabo por medio de un aumento de temperatura controlado, en el que se mantenga la temperatura del proceso en un valor menor o igual al punto de fusión instantánea del revestimiento, considerando que dicho punto de fusión aumenta de manera general con el tiempo durante el proceso. A la vista de este requisito, los procesos de calentamiento incluyen los que exhiben tasas menores de aumento de temperatura.

Después de lograr la temperatura máxima usada para el proceso de carbonización, se pueden enfriar las partículas carbonáceas revestidas que hayan sido carbonizadas hasta temperatura ambiente, aunque este no sea un requisito esencial. De nuevo, de manera deseable, la tasa de enfriamiento se encuentra controlada, es decir, se encuentra dentro de 3 °C-100 °C/min, aunque, se ha observado que típicamente esta tasa de enfriamiento es mucho menos limitante que la tasa de aumento de temperatura durante el proceso de carbonización.

El proceso descrito en el presente documento tiene como resultado un revestimiento suave sobre las partículas carbonáceas individuales. Para algunas realizaciones, la estabilización del revestimiento va seguida de un calentamiento controlado de las partículas estabilizadas y revestidas para llevar a cabo la carbonización de las partículas revestidas de forma que tenga lugar una aglomeración o auto-adhesión escasa o nula de las partículas individuales. Los resultados deseados son partículas revestidas con escasas o nulas superficies de fractura rotas del tipo de las que se forman de manera característica cuando se funden partículas separadas y se deben triturar o separar para proporcionar un polvo que fluye libremente. De manera deseable, dichas superficies de fractura se minimizan o se evitan ya que se piensa que contribuyen a una baja eficacia electroquímica cuando se usan partículas como material de ánodo en las pilas de acumulación eléctrica recargables, en particular en las baterías de ión-litio recargables.

La etapa de estabilización se lleva a cabo para preparar la superficie del revestimiento no apta para fusión de cara a la etapa posterior de carbonización. La estabilización oxidativa permite que las partículas revestidas finales

conserven la superficie suave producida durante el proceso de revestimiento, ya que la estabilización oxidativa hace que la superficie del revestimiento sea no apta para fusión de cara a la etapa posterior de carbonización.

De manera deseable, el tratamiento térmico de las partículas revestidas y estabilizadas se lleva a cabo de manera controlada con el fin de minimizar la fusión de las partículas. El experto en la técnica reconocerá que se pueden calentar, de manera relativamente agresiva y rápida, las partículas revestidas, no aptas para fusión y altamente estabilizadas durante la carbonización. Por el contrario, las partículas revestidas con estabilización relativamente moderada requieren calentamiento para evitar la fusión del revestimiento y la fusión de las partículas. El uso de un lecho fluidizado durante la estabilización y el tratamiento térmico resulta especialmente beneficioso para evitar la aglomeración y la fusión de las partículas revestidas.

Algunas realizaciones producen un polvo que fluye libremente de partículas revestidas tras las etapas de carbonización y/o grafitado, partículas que exhiben escasa o nula fusión entre ellas, pero que generalmente se rompen para dar lugar a un polvo que fluye libremente por medio de agitación mecánica simple, tal como por medio del uso de rodillo de agitación, o por medio de frotamiento entre los dedos pulgar e índice. Cuando tiene lugar cierta fusión entre las partículas, y se usa agitación mecánica para separar estas partículas que pueden dar como resultado la formación de nuevas superficies de fractura, en algunas realizaciones estas superficies de fractura no comprenden más que 10% o no más que 2% del área superficial total de las partículas. Esos son considerados como revestimientos sustancialmente suaves.

Las partículas carbonáceas revestidas y carbonizadas también son sometidas a grafitado por medio de calentamiento de las mismas hasta una temperatura más elevada que supera las temperaturas alcanzadas durante la etapa de carbonización. Las ventajas del grafitado son importantes en cuanto a número, y de la manera más significativa, con frecuencia, el proceso de grafitado permite la generación de una estructura reticular de cristal más ordenada en las partículas carbonáceas revestidas. Una determinada estructura reticular de cristal mejorada proporciona una estructura más regular y uniforme, y también se piensa que mejora la capacidad de carga de la batería que contiene las partículas carbonáceas revestidas que se describen en el presente documento. Resulta especialmente notable que las partículas revestidas grafitadas muestran una elevada capacidad a un potencial reducido de 0,0 a 0,5 voltios. Esto resulta altamente ventajoso en la producción de baterías recargables a partir de estos materiales.

El grafitado también elimina impurezas. Esta etapa de purificación resulta especialmente importante cuando se usan carbonos impuros tales como grafito natural, como fuente de partículas carbonáceas.

Con respecto a las condiciones de grafitado apropiadas, de nuevo debe entenderse que éstas varían de acuerdo con la naturaleza específica de las partículas carbonáceas revestidas y carbonizadas, así como también con las condiciones de reacción necesarias para llevar a cabo el grafitado. De manera general, también se puede usar, de manera conveniente, el mismo aparato usado para la etapa de carbonización, requiriéndose únicamente que dicho dispositivo sea capaz de elevar más la temperatura hasta la temperatura o intervalo de temperaturas a la cual se observe la aparición de los efectos del grafitado. Típicamente, el grafitado tiene lugar en el intervalo de temperaturas de aproximadamente 2200 °C-3200 °C, aunque también se podrían usar temperaturas más bajas o más elevadas en esta etapa. Únicamente es necesario que se obtenga un grado de grafitado satisfactorio durante esta etapa, de manera que se logre una capacidad de carga mejorada.

Con respecto a las condiciones del proceso, resulta deseable que el grafitado se lleve a cabo en una atmósfera inerte tal y como se ha descrito previamente. El grafitado puede tener lugar inmediatamente después de la carbonización, en cuyo caso las partículas carbonáceas revestidas y carbonizadas son retenidas en el aparato de reacción, es decir, el horno, y se eleva la temperatura hasta la temperatura de grafitado apropiada. Con respecto a la tasa de este aumento de temperatura, de manera deseable, se mantiene en la misma tasa que la usada para la etapa de carbonización aunque, también se pueden utilizar tasas de aumento de temperaturas mayores o menores dependiendo de la naturaleza de las partículas carbonáceas revestidas y carbonizadas.

En algunas realizaciones, el proceso de revestimiento de brea, o el proceso de revestimiento de material formador de residuo de carbono proporcionan un revestimiento uniforme formador de residuo de carbono sobre las partículas carbonáceas, independientemente del tamaño de partícula. El revestimiento se puede conseguir de acuerdo con un número de formas, pero resulta especialmente ventajoso para precipitar el material en presencia de una suspensión de las partículas carbonáceas. Este método de revestimiento genera un revestimiento uniforme de composición controlada y produce un polvo suelto de partículas de material compuesto, de manera que las partículas revestidas con brea no se aglomeran y no se requiere un proceso de molienda posterior en las etapas de proceso posteriores.

La reacción de oxidación se lleva a cabo sobre las partículas revestidas antes de la carbonización del revestimiento. Se piensa que la reacción de oxidación proporciona determinados beneficios técnicos. En primer lugar, se piensa que las partículas revestidas y estabilizadas son relativamente no aptas para fusión tras la oxidación, lo que resulta particularmente deseable desde el punto de vista de las etapas de proceso posteriores, y la posterior manipulación de las partículas. En segundo lugar, se piensa que las partículas estabilizadas están dotadas de una superficie que proporciona una eficacia elevada cuando se usa como electrodo, en particular cuando las partículas revestidas y estabilizadas se usan en un material de ánodo de una pila de almacenamiento recargable, en particular una pila de

ión-litio recargable.

Las partículas carbonáceas revestidas, también denominadas en la presente memoria como polvos de partículas de material compuesto o polvos de partículas revestidos, se puede someter a carbonización/grafitado a temperaturas más elevadas que 2200 °C. Este tratamiento térmico a temperatura elevada tras la oxidación da como resultado por un lado una elevada capacidad y por otro, eficacia de carga para los polvos de partículas revestidas. Resulta especialmente ventajoso que casi toda la capacidad elevada de estos materiales grafitados tiene lugar a un potencial bajo de 0,0 a 0,5 voltios.

Algunas realizaciones contemplan el uso de partículas carbonáceas revestidas y grafitadas en electrodos, en particular en ánodos, de pilas de almacenamiento eléctrico, en particular en baterías recargables. Para algunas realizaciones, el método de fabricación de una pila de almacenamiento eléctrico incluye incorporar, en el interior de un ánodo de la pila de almacenamiento eléctrico, materiales grafiticos revestidos que comprenden partículas carbonáceas, finas y revestidas que tienen una capa de revestimiento formada por un material formador de residuo de carbono y oxidado.

En algunas realizaciones, las partículas carbonáceas producidas a partir de los procesos descritos anteriormente están, por medio del uso de técnicas convencionales, forman electrodos, en particular ánodos. Aunque no se describe de forma particular en el presente documento, se contempla que se pueden usar las técnicas de fabricación conocidas en la técnica para el montaje de dichos electrodos, así como también los dispositivos conocidos en la técnica que facilitan la formación de dichos electrodos. Una ventaja particular que se obtiene por medio del uso de las partículas carbonáceas revestidas mostradas en el presente documento está basada en el hecho de que, debido a su revestimiento, raramente se funden unas con otras dando lugar a un polvo con capacidad para fluir. Dicho polvo con capacidad para fluir no solo facilita el transporte de los materiales carbonáceos revestidos, sino que también contribuye a la fabricación del electrodo, ya que el polvo proporciona un buen grado de empaquetamiento y uniformidad. Dicho buen grado de empaquetamiento, por supuesto, afecta de manera muy favorable a la capacidad volumétrica de cualquiera batería, en particular una batería recargable de la cual forman parte los presente electrodos, ya que una mejor capacidad de transporte de carga por unidad de volumen del electrodo permite una reducción del tamaño total de la batería, al tiempo que se mantienen sus buenas características de rendimiento.

Otra característica ventajosa de las partículas carbonáceas revestidas es que presentan una eficacia de primer ciclo muy elevada. La eficacia de primer ciclo de las partículas carbonáceas revestidas es típicamente > 90%, cuando el electrodo de carbono es sometido a ciclado electroquímico entre 0 y 1 voltio frente al metal de litio. A modo de comparación, la eficacia de primer ciclo adopta un valor tan bajo como 50% en las partículas carbonáceas antes del revestimiento y es típicamente de 90% o menos en las partículas revestidas producidas por medio de otras técnicas previamente conocidas en la técnica. En algunas realizaciones, las partículas carbonáceas permanecen sin revestir y todavía proporcionan una eficacia de primer ciclo > 90% cuando el precursor de la partícula carbonácea es un material de coque seleccionado de manera que tenga un contenido inicial de materia volátil, antes del tratamiento térmico para la carbonización, mayor que 10%, mayor que 15% o mayor que 20%. Los materiales de coque con estos porcentajes de contenido de materia volátil se pueden revestir como se ha descrito en el presente documento o se pueden auto-revestir a medida que se elimina la materia volátil durante los tratamientos térmicos posteriores para carbonizar las partículas.

Los atributos deseables se refieren a la distribución de tamaño de partícula de los polvos de ánodo. Mientras que muchas partículas pequeñas resultan deseables para polvos de ánodo de elevada intensidad, parece que existen ventajas definitivas en cuanto a no tener partículas que sean demasiado pequeñas. Típicamente, se selecciona el tamaño de partícula (basado en la dimensión más larga) de forma que sea menor que 30 micras y para aplicaciones de elevada intensidad se selecciona para que sea de 15 micras o menos. Los valores medios como se describe en el presente documento pueden estar basados en el análisis de una muestra, que representa una parte (por ejemplo, 100 gramos o 10 gramos) tomada aleatoriamente a partir de una cantidad mayor del polvo de ánodo. Para algunas realizaciones, el intervalo de tamaño seleccionado para el tamaño medio de partícula se encuentra entre aproximadamente 5 y 10 micras o aproximadamente 8 micras. Como se ha comentado anteriormente, las partículas que son mucho más pequeñas que 5 micras y de manera más específica, las partículas más pequeñas que 1 micra, en su dimensión máxima, pueden presentar problemas. Las partículas menores que una micra o las partículas que sean de hasta 1,5 ó micras de acuerdo con algunas realizaciones pueden presentar demasiada área superficial para el volumen de la partícula. Una teoría propone que los polvos de ánodo de área superficial elevada de una batería que se encuentra en una condición de temperatura elevada o durante la descarga rápida se encuentran relacionados con reacciones secundarias destructivas y de producción de calor. Se piensa que estas reacciones secundarias tienden a aparecer primero o de la manera más sencilla en las partículas pequeñas. La mayor preocupación no es la reacción secundaria real, sino la resistencia de la partícula a la fractura para exponer una mayor cantidad de área superficial reactiva al electrolito. Se piensa que las partículas pequeñas no presentan tanta resistencia estructural inherente frente a la fracturación.

Para proporcionar un polvo de ánodo que no presente un tamaño de partícula pequeño, los polvos se pueden clasificar por medio de un clasificador de finos de alta eficacia para reducir sustancialmente la cantidad de partículas sub-micrónicas y partículas de tamaño micrónico, con el fin de reducir la población de partículas que son menores

que 2 micras. Esto se ilustra mejor en la Figura 1 en la que la media viene indicada entre 10 y 11 micras y existen muy pocas partículas menores que 1 micra. Incluso la población de partículas menores que 2 y 3 micras representan un pequeño porcentaje de la población total de partículas. A modo de comparación, la Figura 2 proporciona datos a partir de una muestra de polvo de ánodo en la que el polvo del proceso de fabricación viene indicado por medio de la curva marcada como 16 y las partículas retiradas vienen indicadas por medio de la curva marcada como 17. De manera clara, se produjo un volumen importante de partículas menores que 1 micra por medio del proceso de fabricación y se retiró para proporcionar un polvo de ánodo que presentaba una curva de distribución de tamaño de partícula indicada por medio de la curva marcada 18.

Para algunas realizaciones, se selecciona el propio material de coque precursor para que presente una estructura menos ordenada con respecto al precursor, tal como los materiales de coque de aguja. Debido a que los polvos son producidos a partir de los precursores, el substrato o la partícula subyacente tienden a experimentar grafitado, pero no forman los cristales de mayor tamaño típicamente observados en los polvos de ánodo anteriores. Los precursores que se han utilizado previamente proceden de coque mejorado o materiales de coque de aguja. Los coques mejorados o de aguja tienden a experimentar grafitado para dar lugar a estructuras cristalinas importantes que resultan bastante apropiadas para el uso en baterías. Es decir, bastante apropiadas bajo condiciones de operación ordinarias. Se piensa que los polvos de ánodo preparados usando coques de aguja presentan resistencia limitada frente a la fracturación posterior una vez que el revestimiento ha sido perturbado por el electrolito. Los bordes de los planos de grafito largos se abre fácilmente por medio de la reacción secundaria con el electrolito, dejando al descubierto más área superficial para reacciones secundarias adicionales.

Otra cuestión que se piensa influye en el rendimiento de la batería es el área superficial de las partículas, independientemente del tamaño de partícula. El coque de aguja tiende a crear partículas que son planas y presentan una elevada proporción de aspecto. Algunos han descrito las partículas como bastones o bastones de patata. Se han encontrado que mediante el uso de coque de ánodo o coque regular como precursor, la estructura cristalina es mucho más desordenada y tiende a proporcionar una mejora del doble. Con la finalidad de evitar confusión, este material es denominado en lo sucesivo "coque regular" aunque "coque de ánodo" es un nombre muy común para este tipo de material. El motivo simple para denominar a este material "coque de ánodo" es debido a que gran parte del mismo termina siendo usado para producir ánodos para la fundición de aluminio. Debido a que el término "ánodo" se usa en el presente contexto de las baterías, la referencia a "coque regular" evita generar confusión.

Las partículas preparadas con precursores de coque regular tienden a presentar una proporción de aspecto menor (por ejemplo, de 3 a 5:1 frente 6 a 10:1 para partículas preparadas a partir de precursores de coque de aguja). De este modo, las partículas aparecen con una forma ligeramente más hinchada en comparación con los bastones. Las partículas definen más una forma de alubia de Lima que una forma de bastón de patata, aunque sin revestimiento presentarían bordes muy afilados. La proporción de aspecto más baja proporciona masas de partículas equivalentes con un área superficial más pequeña que, se piensa, proporcionan una mayor eficacia y un menor desprendimiento de calor. La imagen representada en la Figura 4 proporciona un ejemplo bastante representativo de una forma más gruesa, en comparación con la forma más de tipo bastón de las partículas de coque de aguja presentadas en la Figura 5. Con el revestimiento, ambas formas presentan revestimientos externos suaves, pero el precursor de polvo de coque regular presenta una proporción menor de área superficial con respecto a masa.

En particular, el diagrama que se muestra en la Figura 3 ilustra áreas superficiales de BET para diferentes tipos de polvos. Según se usa en el presente documento, se determinaron las áreas superficiales BET usando nitrógeno (N_2) como material de adsorción y calculando el área superficial BET por medio del procedimiento estándar BET. La mayoría de los puntos de datos están basados en polvos preparados a partir de un material de precursor de coque de aguja y están representados por medio de círculos, para la comparación con cuatro puntos 22 de datos cuadrados que identifican polvos preparados a partir de un material de precursor de coque regular. Los cuatro puntos de datos triangulares adicionales representan polvos de ánodo disponibles comercialmente, tales como un material de ánodo de grafito conocido como micro perlas de carbono de mesofase (MCMB). Cada punto representa una muestra por separado de polvo de ánodo producido con el percentil cincuenta de la dimensión indicada sobre el eje-x y el área superficial BET media de la muestra indicada sobre el eje-y. El polvo de ánodo preparado con un material precursor de coque regular presenta un área superficial BET menor que la de los polvos de ánodo anteriores de tamaños medios correspondientes. Por ejemplo, el área superficial BET es menor que 1,5 metros cuadrados por gramo (m^2/g) para los polvos con tamaño medio de partícula entre 7 y 9 micras. Como se muestra por medio del dibujo gráfico de la Figura 3, los puntos 22 de datos cuadrados caen por debajo de la línea discontinua 24 y, de este modo, pueden ser distinguidos en base a combinaciones de tamaños medios de partícula y áreas superficiales BET. En la correspondiente expresión matemática, el área superficial BET del polvo de ánodo para algunas realizaciones es el área superficial BET de fórmula (en m^2/g) menor o igual que d_{50} en micras multiplicada por $-0,183$ más 3 o el Área Superficial BET $m^2/g \leq 3 - (0,183)d_{50}$ micras (es decir, una ecuación para la línea discontinua 24 viene definida por $y = -0,183x + 3$).

Otra ventaja potencial del polvo de ánodo preparado con el material precursor de coque regular es la resistencia a presentar planos de grafito abiertos por medio de reacciones secundarias con el electrolito. Se observa que los polvos de ánodo preparados a partir de materiales de precursor de coque regular presentan una estructura menos grafitica en el material subyacente, en comparación con los polvos de ánodo preparados a partir de materiales de

- precursor de coque de aguja. Parece que los polvos de ánodo de algunas realizaciones presentan cristales más entrelazados o una estructura menos ordenada que los polvos de ánodo preparados a partir de materiales de precursor de coque de aguja. Se piensa que los cristales más entrelazados, más pequeños y menos ordenados pueden ser más resistentes que estructuras más grafiticas en cuanto al hecho de dejar al descubierto el área superficial frente al electrolito. Quizás las longitudes de plano más cortas de las láminas grafiticas dentro de la partícula son más resistentes a la propagación de fracturas de manera que, en la medida en que la reacción secundaria se encuentra fracturando las partículas del polvo de ánodo, partes más pequeñas de área superficial nueva quedan realmente expuestas. Como tal, el proceso destructivo es más lento y potencialmente menos peligroso.
- Un número de factores distinguen entre los precursores de coque regular y los precursores de coque de aguja. Una de las citadas distinciones se refiere al precio y favorece algunas realizaciones descritas en el presente documento ya que el coque regular es menos costoso que el coque de aguja. Por ejemplo, no resulta infrecuente que el coque mejorado cueste aproximadamente cinco veces, por tonelada, lo que cuesta el coque regular. La persona que cuente con una experiencia común en la técnica no confundirá el coque regular con el coque mejorado o el coque de aguja. El coque de aguja es más denso que el coque regular, cuya densidad real, antes de la calcinación, es generalmente menor que aproximadamente 1,7 g/cc. De igual forma, el coque regular presenta un contenido de carbono fijado menor, siendo de aproximadamente 95% o menos, mientras que el coque mejorado o el coque de aguja presentan un contenido típicamente más elevado. El coque regular utilizado en algunas realizaciones define un contenido de carbono fijado que es menor que 90%, menor que 80% o entre 85% y 70%.
- Mientras en algunas realizaciones el material de precursor no ha sido calcinado todavía, la mayoría del coque es calcinado y las propiedades del coque calcinado resultan comúnmente conocidas para el coque regular frente al coque de aguja o el coque mejorado. El coque mejorado es más denso, estando la densidad real del coque mejorado calcinado entre aproximadamente 2,12 y 2,17 g/cc, mientras que el coque regular calcinado presenta una densidad más baja de entre 2,01 y 2,10 g/cc. Un segundo parámetro reconocido para distinguir el coque mejorado del coque regular es por medio del coeficiente de expansión térmica ("CTE"). El coque mejorado presenta una respuesta mínima de cambio de dimensión frente al calor y cabe esperar que presente un CTE de entre aproximadamente 0 y aproximadamente 5×10^{-7} cm/cm/°C, mientras que el coque regular presenta un CTE de 9×10^{-7} a aproximadamente 30×10^{-7} cm/cm/°C.
- Como se ha comentado anteriormente, se encuentra dentro de la experiencia de la técnica el uso de cualquier técnica descrita en el presente documento para mejorar el rendimiento de una batería en una situación de descarga rápida o de temperatura elevada. No obstante, algunas realizaciones combinan técnicas. Por ejemplo, un polvo de ánodo de área superficial BET baja preparado a partir de un material de precursor de coque regular puede excluir sustancialmente partículas por debajo de un tamaño umbral.
- Se anticipa que los polvos de ánodo descrito en el presente documento cumplen el reto de las aplicaciones de las baterías de ión-litio de elevada intensidad, incluyendo las herramientas de potencia, los vehículos eléctricos y eléctricos-híbridos y las naves aeroespaciales. Los polvos de ánodo pueden proporcionar uno o más de seguridad, capacidad de intensidad y rendimiento de ciclo de vida. Como se ha descrito anteriormente, se identifica el coque y se procesa para la estabilidad física. El grafito resultante o el polvo de ánodo está formado por partículas singulares de distribución de tamaño controlada (no "montado" a partir de partículas pequeñas). La distribución controlada de tamaño de partícula produce baterías con vida de ciclo más larga y estabilidad térmica mejorada. El material de base también facilita la producción de partículas de grafito conductoras y pequeñas que mejoran el rendimiento en las aplicaciones de baterías de alta intensidad.
- Se ha observado que los polvos de ánodo de acuerdo con algunas realizaciones presentan un revestimiento de superficie uniforme, homogéneo de grafito sobre grafito. Cada partícula puede estar revestida de forma individual una vez que el tamaño de partícula final ha sido establecido. La tecnología de revestimiento superficial produce superficies de partículas suaves con mínima rugosidad, irregularidades o discontinuidades, reduciendo de este modo el área superficial de las partículas. Se piensa que esto, a su vez, da lugar a baterías con una estabilidad térmica mejorada y a una eficacia culómbica de primer ciclo mejorada. Los polvos de ánodo se pueden procesar para dar lugar a partículas con una superficie suave y bordes redondeados. La morfología redondeada de las partículas de polvo de ánodo ofrece una integridad estructural mejorada y reduce el área superficie BET. Cada partícula puede ser una entidad revestida singular, menos tendente al deterioro estructural durante el ciclado que puede eliminar la necesidad de aditivos de electrolito costosos. Como se ha descrito anteriormente, cuando están sometidos a temperaturas elevadas, las observaciones son que los polvos de ánodo en estado cargado desprenden una cantidad menor de calor en comparación con otros materiales de ánodo. Los polvos de ánodo pueden ser un sustituto de adición simple para otros materiales de ánodo o, de manera alternativa, pueden proporcionar un rendimiento mejor para las pilas que están diseñadas para aprovecharse completamente del rendimiento del polvo de ánodo. Tales consideraciones de diseño pueden incluir pilas de bajo coste por medio de la reducción o la eliminación de la necesidad de carbonato de vinileno (un producto químico caro para estabilizar la Capa de Interfase Superficial en el ánodo). Los materiales de ánodo mejorados presentan una capacidad de humectación superficial deseable, permitiendo de este modo tiempos de llenado más rápidos para las pilas y baterías. Los materiales de ánodo mejorados proporcionan una eficacia de primer ciclo elevada lo que puede permitir la reducción de tamaño de los

cátodos costosos para los productores de baterías. Finalmente, los polvos de ánodo mejorados proporcionan un rendimiento elevado de intensidad C, en particular a baja temperatura, lo que permite costes de empaquetado de la pila reducidos y el correspondiente ahorro de peso, permitiendo que la aplicación tenga acceso a más capacidad de la pila a intensidad elevada.

5 Ejemplo

Preparación del polvo - se molió un coque regular de petróleo verde (contenido de carbono fijado de 85%) usando un molino de chorro para preparar el polvo de coque verde resultante que presentó un tamaño medio de partícula de aproximadamente 8 micras. Se calentó el polvo de coque verde resultante a 850 °C durante 2 horas en un entorno de nitrógeno.

10 A continuación, se dispersaron 500 gramos de polvo tras ser calentados en 2500 gramos de xileno para formar la pre-mezcla A en un recipiente de acero inoxidable sellado y se calentó hasta 140 °C al tiempo que se agitó de forma continua. Además, se disolvieron por completo 500 gramos de brea de petróleo en 500 gramos de xileno para formar la premezcla B. También se calentó la premezcla B hasta 140 °C y posteriormente se vertió en el interior de la premezcla A y se mezcló de manera de manera minuciosa. Se calentó la mezcla resultante a 160 °C durante 10 minutos y posteriormente se enfrió a temperatura ambiente mientras que se agitó la mezcla de manera continua. Se separó el polvo revestido con brea que se formó en la mezcla por medio de filtración y se lavó dos veces con 1000 ml de xileno y posteriormente se secó a vacío. El producto de polvo seco resultante pesó 550 gramos, proporcionando 10% de brea sobre el producto de polvo.

20 Se dispersó de manera uniforme el producto de polvo sobre pistas y se introdujo en un horno, y se calentó en las siguientes secuencias bajo presión de aire reducida (aproximadamente- 15 pulgadas de Hg): 5 °C/minuto a 180 °C, 1 °C/minuto a 250 °C, mantenido a 250 °C durante 2 horas, 1 °C/minuto a 280 °C, mantenido a 280 °C durante 8 horas y posteriormente enfriado a temperatura ambiente. Durante el calentamiento, el gas de oxígeno del aire reaccionó con la brea revestida de manera que, como resultado de ello, la película de brea reaccionada del producto en forma de polvo se volvió no apta para fusión y también facilitó el rendimiento de una estructura cristalina deseada tras la carbonización posterior y grafitado. Posteriormente, el producto de polvo fue transferido al interior de un horno de inducción y calentado a 2900 °C durante una hora en gas de argón y posteriormente enfriado a temperatura ambiente.

25 Ensayo electroquímico - se evaluó el polvo que se había preparado como material de ánodo para baterías de ión-litio en pilas de botón con papel metalizado de litio como el otro electrodo. Se proceso el polvo para dar lugar a una película fina sobre un substrato de cobre con una composición de poli(fluoruro de vinilideno) de 7% en peso (PVDF). En la preparación del electrodo, se preparó una mezcla de suspensión por medio de homogeneización minuciosa del polvo y una disolución de PVDF de 10% en peso. Se coló la mezcla de suspensión en forma de película sobre un papel metalizado de cobre usando un cuchilla rascadora. Posteriormente se secó la película que había sido colada sobre una placa caliente a 110 °C durante 30 minutos, y posteriormente se sometió a compresión hasta una densidad de 1,4 g/cc a través de una prensa de laminado hidráulica.

30 Posteriormente, se perforaron discos de 1,65 cm² a partir de la película y se usaron como electrodo positivo en la pila de botón para los ensayos electroquímicos. El otro electrodo fue un metal de litio. Se usaron una malla y un película de polietileno porosa (CellgarTM) como separador entre el electrodo y el papel metalizado de Li. Se sumergieron ambos electrodos y el separador en electrolito de LiPF₆ 1 molar. El disolvente del electrolito consistió en carbonato de etileno de 40% en peso, carbonato de dietilo de 30% en peso y carbonato de dimetilo de 30% en peso. En primer lugar se cargaron las pilas bajo corriente constante hasta que el voltaje de la pila alcanzó 0 voltios y posteriormente se descargaron bajo corriente constante hasta que el voltaje de la pila alcanzó 2,0 voltios. Se registraron las cargas eléctricas que pasaron durante la carga y la descarga y se usaron para determinar la capacidad del polvo y la eficacia culómbica para cada ciclo. Se llevaron a cabo todos los ensayos a temperatura ambiente (~ 23 °C). La primera capacidad de descarga y la eficacia culómbica se proporcionan para el Ejemplo en la Tabla 1.

35 Ensayos de estabilidad térmica - finalmente, se cargaron algunas de las pilas hasta 300 mAh/g y posteriormente se colocaron en una cámara ambiental en la cual se controló la temperatura a 70 °C durante 72 horas. Posteriormente, se recuperaron las pilas de la cámara y se enfriaron a temperatura ambiente, y se descargaron hasta 2,0 voltios para determinar la capacidad restante o la retención de capacidad.

40 Para los ensayos de estabilidad térmica, después de haber cargado los electrodos a 300 mAh/g, se desmontaron las pilas y se retiraron los electrodos de las pilas. Se colocaron los electrodos de manera inmediata en cápsulas de acero inoxidable (0,1 cc) y se sellaron herméticamente. Todas estas operaciones se llevaron a cabo en una caja seca con gas de oxígeno o un nivel de humedad de menos que 5 ppm. Estas cápsulas fueron colocadas en un micro-calorímetro y se calentaron a 10 °C/min desde 30 °C hasta 300 °C. Se registró el flujo térmico resultante a partir de las cápsulas durante la rampa de temperatura. Se calculó la cantidad total de calor exotérmico por medio de integración del flujo térmico a partir de la temperatura de inicio de 220 °C.

Ejemplo Comparativo 1

5 Se usó coque de petróleo de comparación (contenido de carbono fijado de 92%) como material precursor para ilustrar la influencia de una calidad de coque elevada sobre factores tales como el área superficial BET como se ha descrito anteriormente. Se usó coque de petróleo de comparación en lugar del coque regular de petróleo verde. Por el contrario, la preparación y los procedimientos de ensayo para el Ejemplo Comparativo 1 y para el Ejemplo descrito en el presente documento fueron muy parecidos.

Ejemplo Comparativo 2

10 También se sometió a evaluación un material de ánodo de grafito comercial en cuanto a propiedades electroquímicas y térmicas de acuerdo con los procedimientos descritos para el Ejemplo. El material de ánodo de grafito fue un polvo preparado a partir de perlas de carbono esféricas, que fueron MCMB. El tamaño medio de partícula del polvo fue de aproximadamente 10 micras.

15 Como se muestra en la Tabla 1, el Ejemplo exhibe una eficacia culómbica inicial más elevada y una retención de capacidad más elevada, y libera un calor exotérmico menor que el Ejemplo Comparativo 1 o que el Ejemplo Comparativo 2. De este modo, el polvo preparado en el Ejemplo proporcionó resultados superiores inesperados para su uso como material de ánodo para baterías de ión-litio de alta potencia y formato grande. Haciendo referencia a la Figura 3, el Ejemplo presentó una combinación de área superficial BET y tamaño medio de partícula por debajo de la línea discontinua mientras que los Ejemplos Comparativos 1 y 2 presentaron combinaciones de área superficial BET y tamaño medio de partícula que estuvieron por encima de la línea discontinua.

| Tabla 1 | | | |
|--|---------|-----------------------|-----------------------|
| Propiedad | Ejemplo | Ejemplo Comparativo 1 | Ejemplo Comparativo 2 |
| Tamaño medio de partícula (micras) | 8 | 8 | 10 |
| Área superficial BET (m ² /g) | 1,1 | 1,6 | 2,0 |
| Capacidad específica (mAh/g) | 320 | 330 | 310 |
| Eficacia culómbica inicial (%) | 96 | 95,5 | 92 |
| Retención de capacidad (%) | 86 | 82 | 73 |
| Calor exotérmico (J/g) | 196 | 285 | 400 |

20 La realización preferida de la presente invención ha sido descrita e ilustrada. No obstante, se pretende que la invención sea tan amplia como se define en las reivindicaciones siguientes.

REIVINDICACIONES

- 1.- Un proceso que comprende:
- 5 moler coque regular para dar lugar a partículas de coque;
- depositar un revestimiento de un material formador de residuo de carbono sobre las superficies de las partículas de coque;
- oxidar las partículas de coque que se encuentran revestidas, en el que la oxidación proporciona partículas revestidas estabilizadas que se muestran no aptas para fusión, y
- 10 someter a grafitado las partículas revestidas estabilizadas para proporcionar partículas grafitadas formando un polvo de material carbonáceo revestido en el que $y \leq -0,183x + 3$, en la que y es el área superficial BET en metros cuadrados por gramo y x es el tamaño medio de la dimensión más larga de las partículas grafitadas en micras.
2. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el área superficial BET es menor que 1,5 metros cuadrados por gramo y el tamaño medio de la dimensión más larga de las partículas grafitadas se encuentra entre 7 y 9 micras.
- 15 3. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, que además comprende seleccionar un coque verde que presenta una densidad real de menos que 1,7 gramos por centímetro cúbico, en el que el coque verde seleccionado proporciona el coque regular que se muele.
4. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, que además comprende retirar sustancialmente todas las partículas de coque que presentan un tamaño de partícula en la dimensión más larga que es menor que 1 micra, en el que la molienda forma las partículas en las cuales el tamaño medio de la dimensión más larga de las partículas de coque es menor que 15 micras.
- 20 5. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el coque regular es coque verde.
6. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el grafitado tiene lugar a una temperatura de al menos 2200 °C.
- 25 7. Un polvo de material carbonáceo revestido que comprende:
- partículas molidas carbonáceas que tienen una capa de revestimiento, en la que la capa de revestimiento está formada por un material formador de residuo de carbono oxidado y grafitado y las partículas del interior de una muestra de polvo presentan un área superficial BET en metros cuadrados por gramo que viene definido por medio de $y \leq -0,183x + 3$, en la que y es el área superficial BET y x es el tamaño medio de la dimensión más larga de las partículas en micras.
- 30 8. El polvo de acuerdo con la reivindicación 7, en el que las partículas de la muestra presentan una proporción media de aspecto de entre 3:1 y 5:1.
9. El polvo de acuerdo con la reivindicación 7, en el que el tamaño medio de la dimensión más larga de las partículas dentro de la muestra se encuentra entre 7 y 9 micras.
- 35 10. El polvo de acuerdo con la reivindicación 7, en el que el área superficial BET es menor que 1,3 metros cuadrados por gramo y el tamaño medio de la dimensión más larga de las partículas grafitadas se encuentra entre 7 y 9 micras.
11. El polvo de acuerdo con la reivindicación 7, en el que la muestra se encuentra sustancialmente libre de partículas con una dimensión más larga menor que 1 micra.
- 40 12. Una batería recargable, que comprende:
- un polvo de ánodo formado por partículas a partir de un material de precursor de coque regular y un revestimiento de material formador de residuo de carbono sobre el mismo, que se ha estabilizado de forma oxidativa y se ha sometido a grafitado, en el que $y \leq -0,183x + 3$, en la que y es el área superficial BET de las partículas dentro de una muestra de polvo definida en metros cuadrados por gramo y x es el tamaño medio de las partículas en micras.
- 45 13. La batería recargable de acuerdo con la reivindicación 12, en la que la proporción media de aspecto de las partículas en el interior de la muestra se encuentra entre 3:1 y 5:1.
14. La batería recargable de acuerdo con la reivindicación 12, en la que sustancialmente ninguna partícula dentro de

la muestra presenta una dimensión más larga menor que 1 micra.

15. La batería recargable de acuerdo con la reivindicación 12, en la que el tamaño medio de partícula de la dimensión más larga de las partículas dentro de la muestra es menor que 10 micras y al menos 95% de las partículas del interior de la muestra presenta una dimensión más larga mayor que 3 micras.

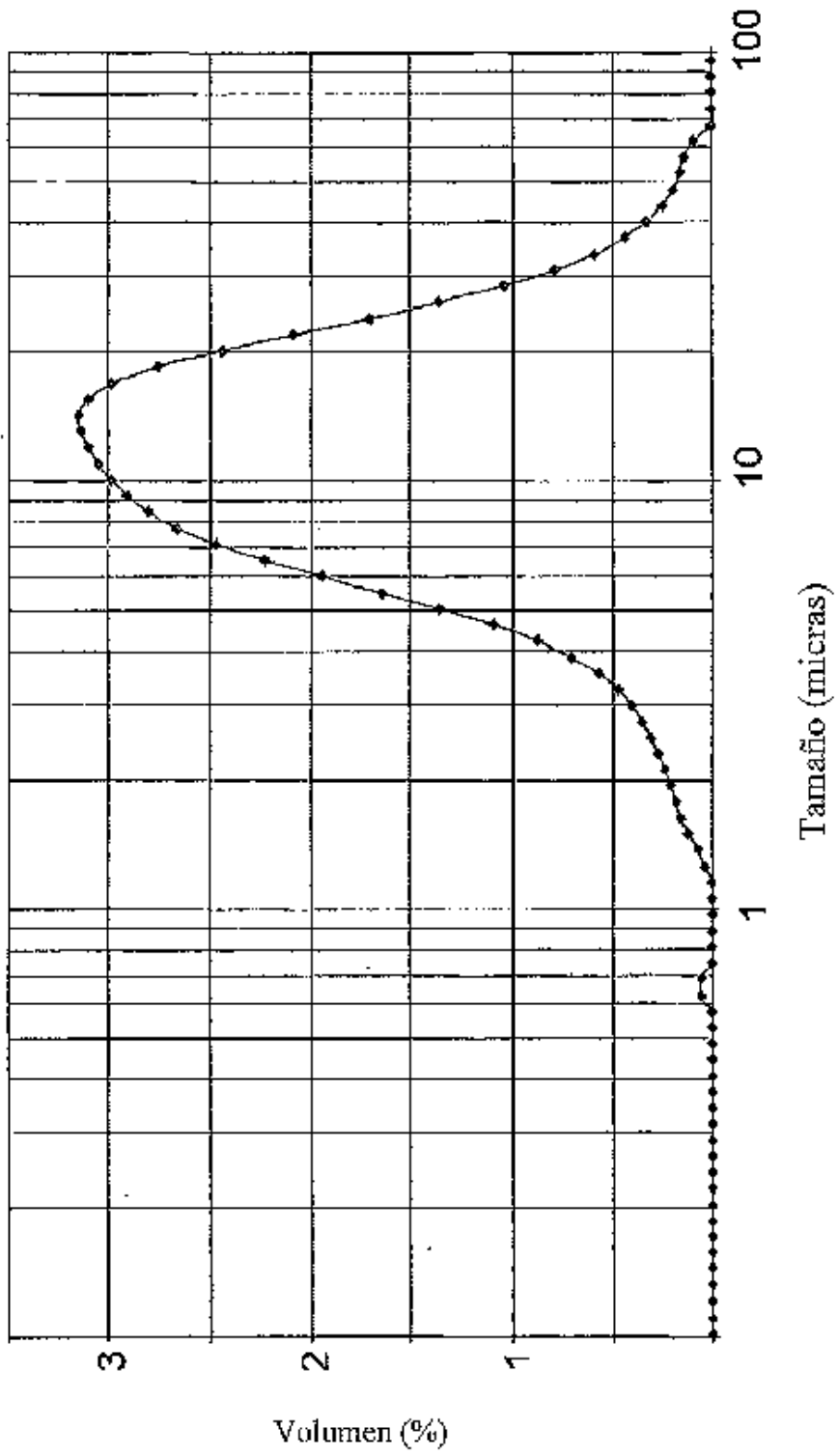


FIG. 1

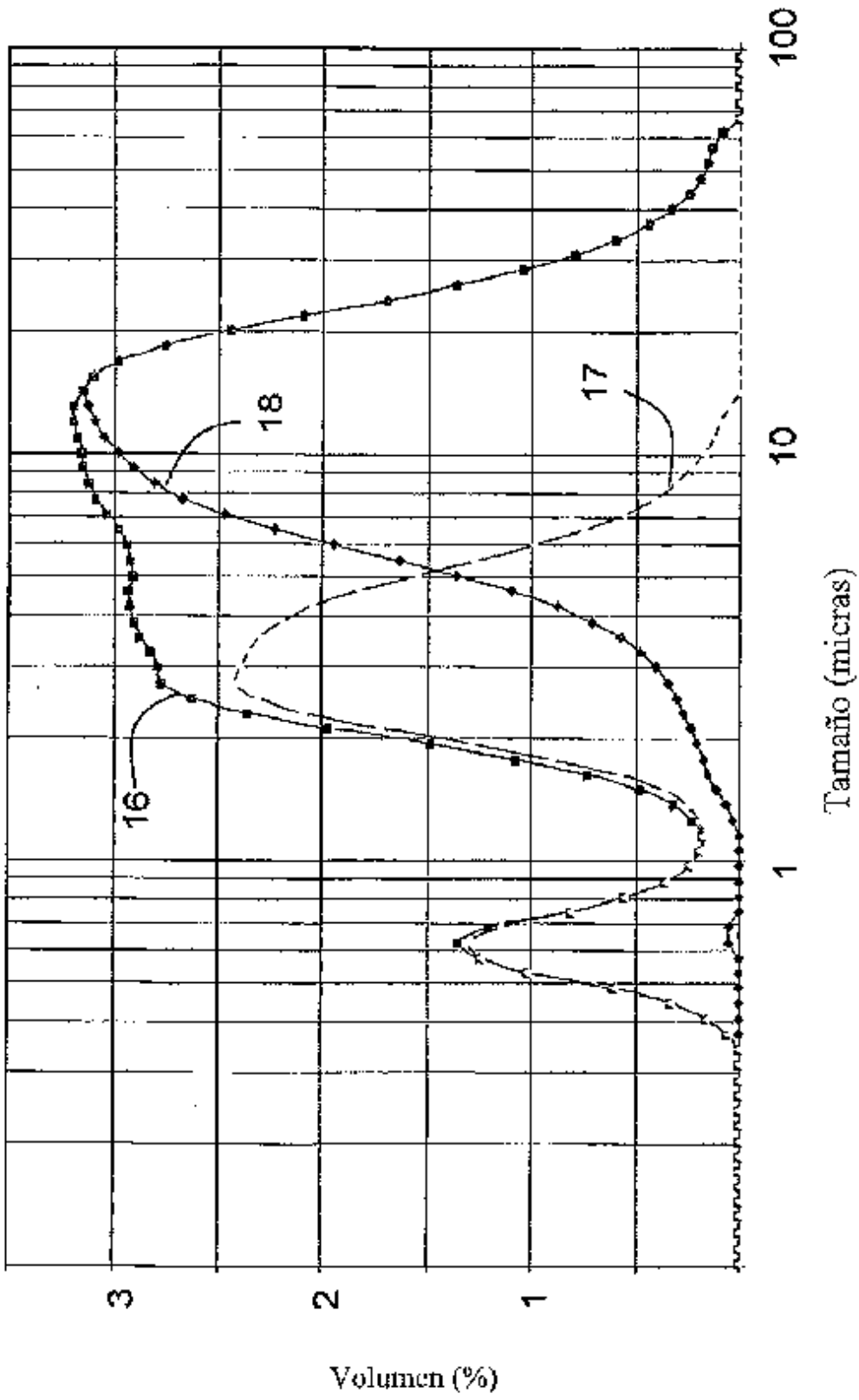


FIG. 2

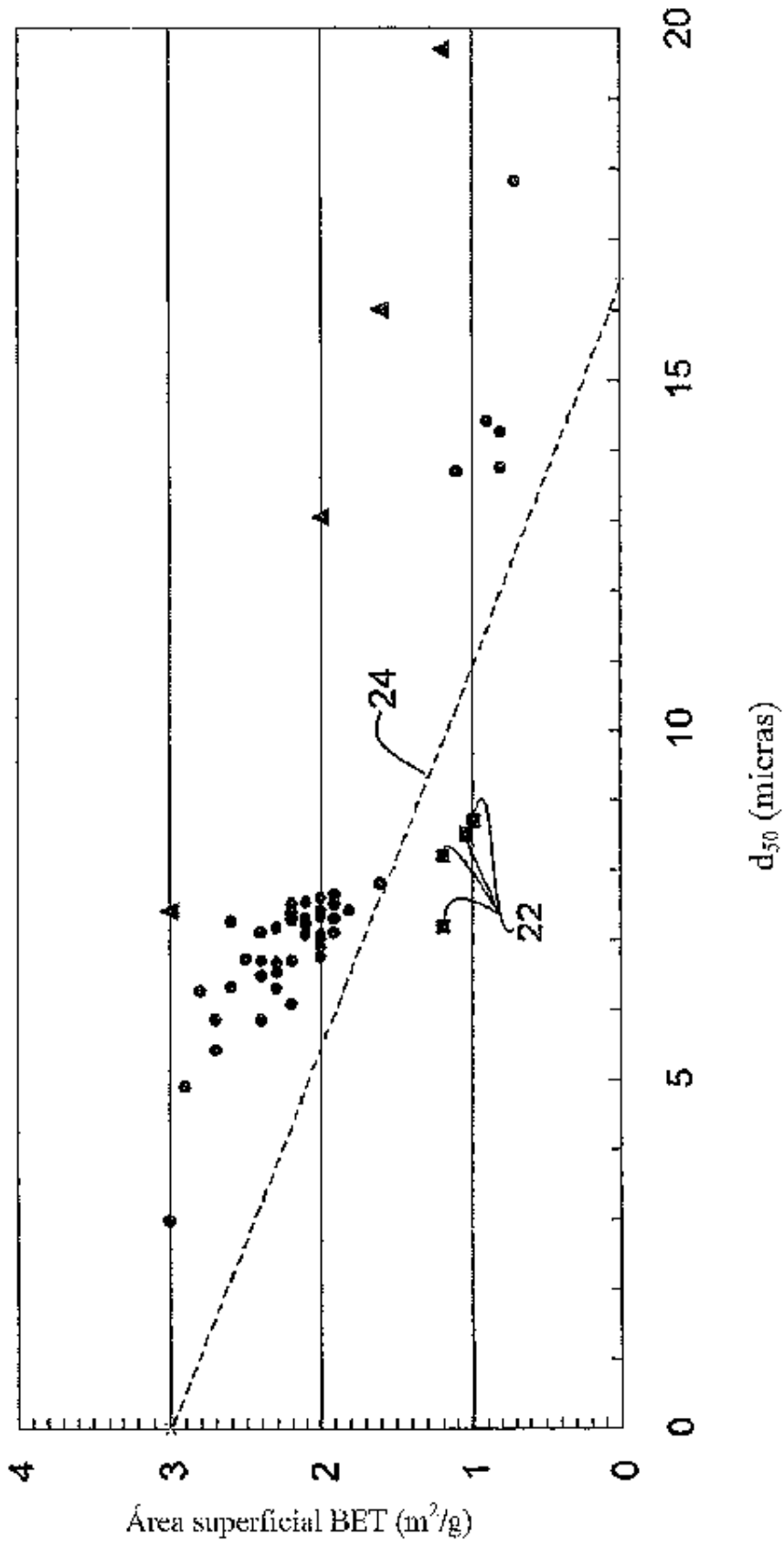


FIG. 3



FIG. 4



FIG. 5
(Técnica anterior)