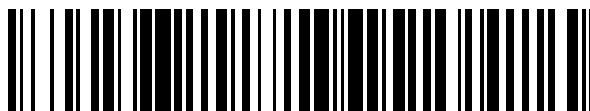


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 405 600**

51 Int. Cl.:

C25D 17/10 (2006.01)
H01M 4/02 (2006.01)
H01M 4/38 (2006.01)
H01M 4/04 (2006.01)
H01M 4/134 (2010.01)
H01M 4/133 (2010.01)
H01M 4/583 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.11.2004 E 04821041 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.04.2013 EP 1702375**

54 Título: **Polvo en forma de partículas de silicio revestidas de carbono como material de ánodo para baterías de ión de litio y método de preparación de las mismas**

30 Prioridad:

19.12.2003 US 741381

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

31.05.2013

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**MAO, ZHENHUA y
CHAHAR, BHARAT**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 405 600 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

Polvo en forma de partículas de silicio revestidas de carbono como material de ánodo para baterías de ión de litio y método de preparación de las mismas.

Campo técnico de la invención

5 La presente invención se refiere a materiales compuestos de silicio/carbono que son útiles como materiales activos de electrodo en baterías. Más particularmente, la presente invención se refiere a partículas de silicio revestidas con carbono que encuentran un uso particular como materiales de electrodo, así como también como métodos para la fabricación de dichas partículas de silicio revestidas con carbono.

Antecedentes de la invención

10 Los grafitos sintéticos se usan ampliamente como materiales estándar de electrodo negativo en las baterías de ión de litio. También se usan otros materiales carbonosos ampliamente en dichas baterías debido a su eficacia y coste razonable. Las baterías de ión de litio se usan principalmente como fuentes de energía en dispositivos electrónicos portátiles. En comparación con otras clases de baterías recargables, tales como las pilas de almacenamiento de níquel-hidruro de metal y níquel-cadmio, las pilas de ión de litio han ganado cada vez más popularidad debido a su
15 capacidad de almacenamiento relativamente elevada y capacidad de recarga.

Debido a la mayor capacidad de almacenamiento por masa unitaria o volumen unitario con respecto a las pilas de almacenamiento de níquel-hidruro de metal y níquel-cadmio de calificación similar, los menores requisitos de espacio de las pilas de ión de litio permiten la producción de pilas que satisfacen el almacenamiento específico y los requisitos de suministro. Por consiguiente, las pilas de ión de litio se usan popularmente en un número creciente de
20 dispositivos, tales como cámaras digitales, grabadores de video digitales, ordenadores, etc., en los cuales el tamaño compacto resulta particularmente deseable desde el punto de vista de utilidad.

Sin embargo, las pilas de almacenamiento de ión de litio recargables no se encuentran libres de defectos. Estos defectos se pueden minimizar con el uso de mejores materiales de construcción. Las baterías de ión de litio comerciales que usan electrodos de grafito sintéticos son caras de producir y tienen capacidades de litio
25 relativamente bajas. De manera adicional, los productos usados actualmente en los electrodos de ión de litio se encuentran próximos a sus límites teóricos en cuanto a almacenamiento de energía (372 mAh/g). Por consiguiente, existe una necesidad en la técnica de materiales de electrodo mejorados que reduzcan el coste de las baterías de litio recargables y proporcionen mejores características de operación, tales como mayor densidad de energía, mayor capacidad reversible y mayor eficacia de carga inicial. También existe la necesidad de métodos mejorados para la
30 fabricación de dichos materiales de electrodo.

Se ha investigado el silicio como material de ánodo para las baterías de ión de litio debido a que el silicio puede experimentar aleación con una cantidad relativamente grande de litio, proporcionando una mayor capacidad de
35 almacenamiento. De hecho, el silicio presenta una capacidad teórica de litio de más que diez veces con respecto a la del grafito. No obstante, el silicio puro es un material de electrodo pobre debido a que su volumen de pila unitario puede aumentar hasta más que 300% cuando se somete a tratamiento con litio. Esta expansión de volumen durante el ciclado destruye la integridad mecánica del electrodo y conduce a una rápida pérdida de capacidad durante el ciclado de la batería. Aunque el silicio puede albergar más litio que carbono, cuando se introduce litio en el silicio, el silicio se desintegra y da como resultado menos contacto eléctrico, lo que al final tiene como resultado una menor capacidad de recarga de la pila de almacenamiento.

40 Los esfuerzos continuos de investigación para resolver los problemas de expansión de volumen de silicio han dado lugar a resultados limitados. Las partículas compuestas de silicio/carbono o los polvos presentan un buen ciclo de vida en comparación con las mezclas mecánicas de carbono y polvos de silicio preparados por medio de molienda u otros métodos mecánicos. Las partículas de carbono revestidas con silicio de película fina o los polvos de silicio revestidos con carbono son sustitutos potenciales de los polvos de grafito como material de ánodo para la próxima
45 generación de baterías de ión de litio. No obstante, típicamente los métodos químicos de deposición de vapor usados para aplicar revestimientos de silicio o revestimientos de carbono tienen inconvenientes intrínsecos que incluyen tasas de deposición lentas y/o precursores costosos para deposición. Las películas de silicio depositadas con vapor pueden ser extremadamente costosas con respecto al coste de los polvos de silicio brutos. Por tanto, se necesita otro método de fabricación de partículas de silicio.

50 Sumario de la invención

La presente invención proporciona procesos para la fabricación de materiales compuestos de silicio/carbono. Los materiales compuestos de silicio/carbono comprenden partículas de silicio revestidas que están combinadas con
55 partículas de carbono revestidas; en las que la partícula compuesta de silicio/carbono resultante se reviste de forma adicional con una capa de material oxidado formador de residuo de carbono. Estas partículas compuestas de silicio revestido con carbono/carbono son útiles en la fabricación de electrodos en las pilas de almacenamiento, en particular en las pilas recargables de almacenamiento eléctrico de ión de litio.

5 Las composiciones de la invención proporcionan una elevada capacidad y elevada eficacia de partículas compuestas de silicio revestido con carbono/carbono que pueden derivar de una amplia variedad de fuentes de carbono. En otro aspecto de la invención, la partícula compuesta de silicio/carbono se puede revestir con múltiples capas de material formador de residuo de carbono. En otro aspecto adicional de la invención, la(s) capa(s) de revestimiento de la partícula compuesta se puede(n) carbonizar de manera opcional.

10 Las composiciones de la presente invención proporcionan partículas compuestas de silicio revestido con carbono/carbono con revestimientos sustancialmente lisos. De manera adicional, las composiciones presentan la característica de buena capacidad de flujo del polvo, lo que resulta particularmente beneficioso durante las etapas de manipulación o fabricación necesarias para conformar estos materiales dando lugar a electrodos útiles o para dar lugar a otros productos no descritos de manera específica en la presente memoria.

15 En otros aspectos de la invención se proporcionan métodos para la fabricación de dichas partículas compuestas de silicio revestido con carbono/carbono. Los polvos revestidos con carbono preparados de acuerdo con la invención no solo aumentan la eficacia de carga sino que también proporcionan excelente capacidad de procesado para la fabricación de electrodos. En un aspecto adicional de la invención se proporcionan métodos para la fabricación de pilas de almacenamiento eléctrico, en particular baterías recargables que incluyen dichas partículas compuestas revestidas con carbono. Otro aspecto adicional de la invención se refiere al uso de partículas compuestas revestidas con carbono en pilas de almacenamiento eléctrico, en particular en baterías recargables.

Estos y otros aspectos y características de la invención resultarán evidentes a partir de la siguiente descripción de la invención y de sus realizaciones preferidas.

20 Descripción de los dibujos

La Fig. 1 muestra una vista esquemática de una partícula compuesta de carbono-silicio de acuerdo con la presente invención.

La Fig. 2 muestra una comparación de los perfiles de carga y descarga del primer ciclo para diferentes potenciales límite para partículas compuestas de silicio/carbono y partículas de silicio no revestidas.

25 La Fig. 3 muestra una imagen de microscopia electrónica de barrido de partículas compuestas de silicio/carbono tal y como se preparan en el Ejemplo 2.

La Fig. 4 muestra la capacidad de descarga y la eficacia de descarga dentro de una ventana de potencial de carga/descarga entre 0,09 y 1,5 voltios durante los primeros 5 ciclos para las partículas compuestas de silicio/carbono producidas en el Ejemplo 2.

30 La Fig. 5 muestra la capacidad de eficacia culómbica durante los ciclos de carga/descarga entre 0,09 y 1,5 voltios para las partículas compuestas de silicio/carbono tal y como se preparan en el Ejemplo 3.

Los símbolos de referencia similares de los diferentes dibujos indican elementos similares.

Descripción detallada

35 La presente invención proporciona procesos para la fabricación de partículas compuestas de silicio/carbono, que exhiben características de operación mejoradas cuando se usan como electrodos en las pilas de almacenamiento eléctrico, en particular en pilas de almacenamiento eléctrico recargables. De manera general, el proceso contempla la combinación de polvos de silicio fino revestidos con partículas carbonosas revestidas para formar una partícula compuesta de silicio/carbono y revestir de manera adicional la partícula compuesta con una capa o capas de material formador de residuo de carbono.

40 De manera más específica, las partículas de sustrato de material carbonoso están revestidas con un material formador de residuo de carbono apto para fusión. Las partículas de polvo de silicio, que han sido revestidas con un material formador de residuo de carbono apto para fusión, se encuentran intercaladas sobre una partícula carbonosa revestida para formar una partícula compuesta de silicio y materiales carbonosos. La partícula compuesta de silicio/carbono está provista de manera adicional con al menos un revestimiento de un material formador de residuo de carbono apto para fusión. Posteriormente, la partícula compuesta de silicio revestido/carbono se estabiliza sometiendo dicha partícula compuesta revestida a una reacción de oxidación usando un agente oxidante. Posteriormente, la partícula compuesta revestida estabilizada es sometida a carbonización.

45 Al tiempo que es posible intercalar partículas de silicio revestidas sobre un material de sustrato carbonoso revestido, es preferible que las partículas de silicio sean revestidas antes de intercalar el silicio sobre el material de sustrato carbonoso, con el fin de conseguir una mejora de la capacidad de ciclado y resistencia mecánica con respecto a la partícula compuesta que comprende el polvo de silicio no revestido.

50 La partícula compuesta de silicio/grafito se puede revestir de manera adicional con una(s) capa(s) adicional(es) de material de formación de residuo de carbono tras la estabilización o la carbonización opcional.

Es preferible aplicar un revestimiento sobre la partícula carbonosa antes de aplicar las partículas de silicio. Es preferible intercalar partículas de silicio revestido sobre el sustrato carbonoso revestido. De manera alternativa, se pueden intercalar las partículas de silicio revestido sobre el sustrato carbonoso revestido. Además es preferible revestir la partícula de silicio/carbono para mejorar la resistencia mecánica del material compuesto, dando como resultado electrodos de material compuesto de silicio de más larga duración. Preferentemente, el proceso proporciona partículas de material compuesto de silicio revestido con carbono/carbono que tienen revestimientos sustancialmente lisos. De manera opcional, se pueden revestir las partículas compuestas de forma repetida con un material formador de residuo de carbono para aumentar más la resistencia mecánica de las partículas.

En la realización preferida, se requieren partículas de material de sustrato carbonoso para la práctica de la invención. Estas se pueden obtener a partir de una variedad de fuentes, cuyos ejemplos incluyen coques de petróleo y de alquitrán de carbón, grafito natural y sintético, o breas así como también otras fuentes de materiales carbonosos que resultan conocidas en la fabricación de los electrodos de la técnica anterior, aunque estas fuentes no se aclaran en el presente documento. Las fuentes preferidas de materiales carbonosos incluyen coques de petróleo calcinados y no calcinados así como también grafitos sintéticos. Las fuentes preferidas de materiales carbonosos también incluyen coques de "aguja" altamente cristalinos, calcinados o no calcinados. Las fuentes particularmente preferidas de material carbonoso incluyen grafito natural y coque en forma de escamas. De este modo, los materiales carbonosos preferidos son materiales bien grafiticos o materiales que forman grafito tras el calentamiento hasta temperaturas de formación de grafito de 2200 °C o mayores.

Las partículas finas de dicho material de sustrato carbonoso se proporcionan de manera apropiada por medio de molienda, machacado, trituración y a través de cualquier otro medio que se pueda usar para proporcionar un material de sustrato en forma de polvo que tenga partículas de dimensiones que resulten apropiadas para su uso en la formación de electrodos. Aunque se piensa que los principios de la presente invención son aplicables a partículas de sustrato carbonoso de tamaños variables y distribuciones de tamaño de partícula variables, las partículas de sustrato carbonoso preferidas presentan tamaños de partícula de hasta aproximadamente 50 μm , más preferentemente desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 30 μm .

Se requieren las partículas de silicio para la práctica de la invención; dichas partículas se pueden usar solas o junto con el material de sustrato carbonoso. La pureza del silicio puede ser de resistencia industrial ordinaria, es decir, 97-98% en peso. Aunque se piensa que los principios de la presente invención son aplicables a partículas de silicio de tamaños variables y distribuciones de tamaño de partícula variables, las partículas de silicio tienen tamaños de partícula de hasta aproximadamente 50 μm , más preferentemente desde aproximadamente 0,03 hasta 20 μm .

De acuerdo con las etapas del proceso de la invención, las partículas de silicio, las partículas de sustrato carbonoso y las partículas compuestas de silicio/carbono están provistas de un material formador de residuo de carbono apto para fusión como material de revestimiento. Se prefieren, para su uso como materiales de revestimiento, materiales formadores de residuo de carbono que sean capaces de reaccionar con un agente oxidante. Los compuestos preferidos incluyen aquellos que tienen un punto de fusión elevado y un elevado rendimiento de carbono tras la descomposición térmica. Materiales de revestimiento útiles ejemplares incluyen residuos de compuestos aromáticos pesados a partir de petróleo, breas de procesos químicos; lignina de la industria papelera; resinas fenólicas; y materiales de carbohidrato tales como azúcares y poliacrilonitrilos. Especialmente preferidos para su uso como materiales de revestimiento, son breas de petróleo y de alquitrán de carbón y lignina que se encuentran fácilmente disponibles y que se ha visto que son eficaces como materiales formadores de residuos de carbono aptos para fusión.

Debe entenderse que el material formador de residuo de carbono proporcionado como revestimiento para las partículas compuestas carbonosas de silicio o silicio/carbono, como es el caso, puede ser cualquier material que cuando se oxida y posteriormente se descompone térmicamente en una atmósfera inerte hasta una temperatura de carbonización de 850 °C o una temperatura incluso mayor forma un residuo que es "sustancialmente carbono". Debe entenderse que "sustancialmente carbono" indica que el residuo es al menos 95% en peso de carbono, también es preferible que el material formador de residuo de carbono forme al menos 10%, y preferentemente al menos 40% y más preferentemente al menos 60% de residuo de carbono tras la carbonización, basándose en la masa original de revestimiento formador de residuo de carbono para el sustrato carbonoso, partícula compuesta de silicio o silicio/carbono.

Debería entenderse que los revestimientos usados para un tipo de partícula pueden variar de forma significativa de los revestimientos usados para otro tipo de partícula. A modo de ejemplos no limitantes, el material formador de residuo de carbono proporcionado como revestimiento para las partículas de sustrato carbonosas puede estar formado por un material formador de residuo de carbono completamente diferente al proporcionado en forma de revestimiento para las partículas de silicio o al proporcionado en forma de revestimiento para las partículas compuestas. Además, los revestimientos posteriores proporcionados para partículas compuestas pueden estar formados por materiales formadores de residuos de carbono que difieren de los revestimientos aplicados a las partículas carbonosas o de silicio, o de los revestimientos previos sobre las partículas compuestas.

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

Se puede usar cualquier técnica útil para revestir partículas compuestas de silicio o carbonosas. 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 licuado formador de residuo de carbono sobre la superficie deseada, o inmersión de la partícula en el material licuado formador de residuo de carbono y posteriormente secado de cualquier disolvente.

Se proporciona un método particularmente útil 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 compuestas de silicio/carbono o silicio, carbonosas de acuerdo con los siguientes procesos. En primer lugar, se forma una disolución concentrada de un material formador de residuo de carbono en un disolvente apropiado. Se prepara la disolución de material formador de residuo de carbono por medio de combinación del material formador de residuo de carbono con un disolvente o combinación de disolventes. El disolvente debería ser compatible con el material formador de residuo de carbono y debería disolver todo 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 y tetrahidronaftaleno (comercializado por Dupont bajo el nombre comercial de Tetralin), éter, agua, y metil-pirrolidinona, etc. Cuando se usa brea de petróleo o de alquitrán de carbón como material formador de residuo de carbono o material de revestimiento, por ejemplo, se prefieren disolventes tales como tolueno, xileno, quinolina, tetrahidrofurano, Tetralin o naftaleno. Se controla la proporción de(de los) disolvente(s) con respecto al material formador de residuo de carbono para la partícula compuesta o de silicio carbonoso en la disolución y la temperatura de la disolución, de manera que el material formador de residuo de carbono se disuelva por completo o de forma casi completa en el disolvente. Típicamente, la proporción de disolvente con respecto a material formador de residuo de carbono es menor que 2, y preferentemente 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 2:1 son comúnmente conocidas 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 el disolvente con 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 es menos soluble tiene como resultado la precipitación parcial del material de revestimiento formador de residuo de carbono. Cuando tiene lugar esta dilución y precipitación en presencia de una suspensión de partículas compuestas carbonosas o de silicio, las partículas actúan como sitios de nucleación para la precipitación. El resultado es un revestimiento especialmente uniforme del material de residuo de carbono sobre las partículas.

La capa de revestimiento de la partícula deseada, ya sea un sustrato carbonoso, silicio o un material compuesto de silicio/carbono, se puede aplicar por medio de mezcla de las partículas para dar lugar directamente a una disolución de material formador de residuo de carbono. Cuando se añaden las partículas directamente sobre la disolución de material formador de residuo de carbono, generalmente se añade(n) 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 el(los) mismo(s) o diferente(s) del(de los) disolvente(s) usado(s) para preparar la disolución de los materiales formadores de residuos de carbono.

Un método alternativo a la precipitación requeriría la preparación de una suspensión de un sustrato carbonoso, silicio y/o partículas compuestas de silicio/carbono por medio de mezcla de las partículas en el mismo disolvente usado para formar la disolución de material formador de residuo de carbono, en una combinación de disolvente(s) o en un disolvente diferente a una temperatura deseada, preferentemente por debajo del punto de ebullición de(de los) disolvente(s). Posteriormente, se combina la suspensión de las partículas deseadas 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 manera sustancialmente uniforme sobre la superficie de las partículas.

La cantidad total y la morfología del material formador de residuo de carbono que precipita sobre la superficie de una partícula depende de la parte de material formador de residuo de carbono que precipite a partir de la disolución, que a su vez depende de la diferente 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 están presentes

especies de intervalo amplio de peso molecular. El experto en la técnica reconocerá que la precipitación parcial de dicho material separa el material, de forma que el precipitado presentará un peso molecular relativamente elevado y tendrá un punto de fusión elevado, y los materiales solubles restantes presentarán un peso molecular relativamente reducido y tendrán un punto de fusión bajo en comparación con la brea original.

5 La solubilidad del material formador de residuo de carbono en un disolvente dado o en una mezcla de disolventes depende de una variedad de factores que incluyen, por ejemplo, concentración, temperatura y presión. Como se ha comentado anteriormente, la dilución de disoluciones de flujo concentradas provoca que la solubilidad disminuya, ya que la solubilidad del material formador de residuo de carbono en el disolvente orgánico aumenta con la temperatura, la precipitación del revestimiento se mejora de manera adicional comenzando el proceso a temperatura elevada y rebajando de manera gradual la temperatura durante el proceso de revestimiento. El material formador de residuo de carbono se puede depositar bien a presión ambiental o bien a presión reducida y a una temperatura desde aproximadamente -5 °C hasta 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 pueden controlar la cantidad total y la dureza del material formador de residuo de carbono precipitado sobre las partículas compuestas carbonosas o de silicio.

10 De manera general, la suspensión de partículas compuestas de silicio o silicio/carbono de sustrato carbonoso en la disolución final diluida de material formador de residuo de carbono tiene una proporción de disolvente con respecto a material formador de residuo de carbono mayor que aproximadamente 2; y preferentemente mayor que aproximadamente 4. Debería entenderse por parte del experto en la técnica que la proporción de disolvente específico con respecto a brea formadora de residuo de carbono en la conclusión 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 requiere suficiente disolvente para que las partículas se puedan dispersar en el mismo.

20 Tras completar la etapa de precipitación, se separan las partículas revestidas de la mezcla de disolvente, partículas y material formador de residuo de carbono usando métodos convencionales, tales como por ejemplo, separación centrífuga o filtración. 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 seca usando métodos convencionales.

25 De acuerdo con una etapa de proceso de la invención, se produce la partícula compuesta de silicio/carbono por medio de co-precipitación de brea sobre una mezcla de partículas de polvo de silicio fino no revestidas y de manera simultánea partículas carbonosas revestidas y relativamente bastas, intercalando de manera eficaz partículas de silicio sobre la capa de revestimiento de partículas de sustrato carbonosas de tamaño relativamente grande. Posteriormente, se reviste con brea la partícula compuesta de silicio/carbono resultante.

30 De manera alternativa, se puede producir la partícula compuesta de silicio/carbono por medio de revestimiento por separado de partículas de silicio y partículas de un sustrato carbonoso con brea en recipientes separados; posteriormente se mezclan juntas en una disolución de brea y disolvente para intercalar la partícula de silicio revestida sobre la partícula revestida de sustrato carbonoso.

35 De acuerdo con una etapa adicional del proceso de la invención, se producen las capas de revestimiento de partículas compuestas de carbono y silicio/carbono y silicio de forma parcial o completamente no apta para fusión, preferentemente por medio de estabilización oxidativa. El revestimiento de las partículas se estabiliza sometiendo dichas partículas a una reacción de oxidación usando un agente oxidante en las condiciones de reacción apropiadas. De manera general, se requieren condiciones de reacción de suaves a moderadas. Típicamente, la puesta en contacto de las partículas revestidas con un agente oxidante en condiciones suaves y la activación del agente oxidante en condiciones elevadas produce la reacción de oxidación de forma satisfactoria. El contacto con el agente oxidante puede tener lugar a temperatura ambiente (aproximadamente 20 °C) o a temperaturas moderadamente elevadas (de hasta aproximadamente 400 °C). Típicamente, la activación del agente oxidante tendría lugar a temperaturas moderadamente elevadas de hasta 400 °C. Preferentemente, la temperatura de la reacción de oxidación se mantiene por debajo del punto de fusión instantáneo del material de revestimiento con el fin de garantizar que no se supere el punto de fusión del material de revestimiento durante la reacción de oxidación.

40 De acuerdo con una etapa adicional del proceso de la invención, de manera opcional, se pueden carbonizar las partículas de sustrato carbonoso, de silicio revestido y estabilizado o las partículas compuestas de silicio/carbono. El grado con el cual se genera la superficie no apta para fusión del revestimiento por medio de estabilización depende del tipo de brea usada así como también de los disolventes o combinación de disolventes usada. Además, si se desean múltiples capas de revestimiento, es preferible aplicar capas adicionales de revestimiento tras la estabilización o la carbonización. Preferentemente, se carboniza el revestimiento final de la partícula compuesta con revestimientos múltiples.

45 La etapa de estabilización de la presente invención se lleva a cabo para generar una superficie de la capa de revestimiento no apta para fusión para la carbonización posterior. La estabilización oxidativa permite conservar la superficie lisa producida en el proceso de revestimiento, de las partículas compuestas revestidas de la presente invención, a medida que la estabilización oxidativa genera la superficie del revestimiento no apta para fusión para las

etapas posteriores de procesado.

5 De manera deseable, el tratamiento térmico de las partículas revestidas 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 partículas revestidas, no aptas para fusión, altamente estabilizadas de manera relativamente agresiva y rápidamente durante la carbonización. Por el contrario, las partículas revestidas y estabilizadas de forma relativa y suave requieren un calentamiento más lento con el fin de evitar una fusión excesiva del revestimiento y la fusión de las partículas. El uso de un lecho fluidizado durante la estabilización y el tratamiento térmico es especialmente beneficioso para evitar la formación de grumos y la fusión de las partículas revestidas.

10 De manera deseable, con respecto a la temperatura que se requiere para garantizar la carbonización de las partículas revestidas esto se logra aumentando la temperatura de forma controlada a partir de una temperatura de partida, normalmente temperatura ambiente, hasta la temperatura final de carbonización que se encuentra dentro del intervalo identificado anteriormente desde aproximadamente 400 °C hasta aproximadamente 1500 °C, preferentemente dentro del intervalo desde aproximadamente 800 °C hasta aproximadamente 1300 °C, y más preferentemente dentro del intervalo desde aproximadamente 900 °C hasta aproximadamente 1200 °C.

15 Con respecto a las condiciones atmosféricas para el proceso de carbonización para las partículas revestidas estabilizadas, la atmósfera puede ser aire ambiente hasta aproximadamente 850 °C pero se prefiere una atmósfera inerte a temperaturas por encima de aproximadamente 400 °C. El aire ambiente es una atmósfera aceptable cuando el oxígeno es desplazado en gran medida durante el calentamiento o durante el calentamiento a vacío. Las atmósferas inertes apropiadas incluyen nitrógeno, argón, helio, etc., que no son reactivos con las partículas revestidas calientes.

20 Debe entenderse que durante el calentamiento de las partículas revestidas, se debe prestar particular atención al hecho de garantizar que ni las temperaturas logradas durante el presente proceso de calentamiento ni la tasa de aumento de temperatura durante cualquier parte del proceso de calentamiento alcancen valores tales que se supere el punto de fusión instantáneo del revestimiento sobre las partículas. Dicho de manera más simple, la degradación térmica del revestimiento se tiene que llevar a cabo por medio de un aumento controlado de temperatura, en el que la temperatura de proceso se mantenga en el mismo valor o por debajo del punto de fusión instantánea del revestimiento, aumentando de manera general dicho punto de fusión con el tiempo durante el proceso. A la vista del presente requisito, los procesos de calentamiento preferidos son aquellos que exhiben tasas más lentas de aumento de temperatura.

30 Los aspectos más preferidos de la invención tienen como resultado el suministro de un revestimiento liso sobre las partículas compuestas de silicio/carbono. Preferentemente, la estabilización del revestimiento de la partícula compuesta de silicio/carbono está seguida por un calentamiento controlado de las partículas compuestas de silicio/carbono estabilizadas y revestidas de manera que se lleve a cabo la carbonización de las partículas revestidas al tiempo que se produce escasa o nula formación de grumos o auto-adhesión de las partículas individuales. Los resultados deseados son partículas revestidas con escasa o nula superficie de fractura rota, del tipo de las que se forman de manera característica cuando se fusionan partículas separadas y se deben triturar o romper por separado con el fin de proporcionar un polvo que fluya libremente. De manera deseable, se pueden minimizar o evitar dichas superficies de fractura, ya que se piensa que contribuyen a una baja eficacia electroquímica cuando se usan partículas como material de ánodo en las pilas de almacenamiento eléctrico recargables, en particular en las baterías recargables de ión de litio.

40 De acuerdo con una realización particularmente preferida del proceso de la invención mostrado en la presente memoria, se proporciona el material formador de residuo de carbono en forma fluida. Los inventores han observado que cuando se precipita el material formador de residuo de carbono a partir de un líquido, se forma un revestimiento liso en la interfase de las partículas carbonosas individuales y el líquido circundante. Cuando se produce la carbonización posterior, se conserva un revestimiento liso.

45 Aunque menos ventajoso, cuando se suministra el revestimiento formador de residuo de carbono en forma sólida, de manera deseable se funde sobre las superficie de las partículas con el fin de formar un revestimiento liso sobre las mismas. Realizaciones especialmente preferidas de la presente invención producen un polvo de partículas revestidas, que fluye libremente, tras la carbonización, exhibiendo las partículas escasa o nula fusión entre ellas, pero que generalmente se puede romper para dar lugar a un polvo que fluye libremente por medio de agitación mecánica simple, tal como por medio del uso de una varilla de agitación, o por medio de frotamiento entre los dedos pulgar e índice. Cuando ha tenido lugar cierta fusión entre las partículas, y se usa agitación mecánica para separar estas partículas que puede dar como resultado la formación de nuevas superficies de fractura, en realizaciones preferidas de la invención estas superficies de fractura no comprenden más que 10%, preferentemente no más que 55 2% del área superficial total de las partículas. Estos son considerados como revestimientos sustancialmente lisos.

Un aspecto preferido de la presente invención es en el proceso de revestimiento de brea, o proceso de revestimiento de material formador de residuo de carbono. Este proceso de revestimiento proporciona un revestimiento formador de residuo de carbono sobre las partículas, independientemente de su tamaño de partícula. El revestimiento se puede conseguir de un número de formas pero resulta especialmente ventajoso precipitar el material de

5 revestimiento en presencia de una suspensión de partículas deseadas, ya sean partículas compuestas de silicio/carbono o partículas de material de sustrato carbonoso de silicio. Este método de revestimiento produce un revestimiento uniforme de composición controlada y genera un polvo de partículas sueltas, de manera que las partículas revestidas-brea no se aglomeran y no se requiere un proceso de molienda posterior en las siguientes etapas de procesado.

10 Otro aspecto de la presente invención es una reacción de oxidación que se lleva a cabo sobre 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 que han reaccionado son relativamente no aptas para fusión tras la oxidación, lo que resulta particularmente deseable a la vista de las etapas de proceso posteriores, y la posterior manipulación de las partículas. En segundo lugar, se piensa que las partículas revestidas que han reaccionado están creadas con una superficie que produce una eficacia elevada cuando se usa como electrodo, en particular cuando las partículas revestidas se usan en un material de ánodo en una pila de almacenamiento recargable, en particular en una pila recargable de ión de litio.

15 Un primer aspecto de la invención contempla el uso de partículas compuestas de silicio/carbono revestido o silicio revestido en electrodos, en particular en ánodos, de pilas de almacenamiento eléctrico, en particular en baterías recargables. De acuerdo con este aspecto de la invención, se contempla un método para la fabricación de una pila de almacenamiento eléctrico que comprende las etapas de: incorporar materiales de silicio que comprenden partículas compuestas de silicio/carbono que tienen una capa formada por un material formador de residuo de carbono y oxidada, en el ánodo de una pila de almacenamiento eléctrico.

20 De acuerdo con este aspecto de la invención, las partículas compuestas de silicio/carbono revestido producidas a partir del proceso descrito anteriormente se forman usando técnicas convencionales para dar lugar a electrodos, en particular ánodos. Aunque no se describe particularmente en la presente memoria, se contempla el uso de las técnicas de fabricación conocidas en la técnica para el ensamblaje de dichos electrodos, así como también de dispositivos conocidos en la técnica que faciliten la formación de dichos electrodos. Una ventaja particular que se obtiene por medio del uso de partículas revestidas mostradas en el presente documento se basa en el hecho de que debido a su revestimiento, raramente su unen juntas, lo que da lugar a un polvo apto para fluir.

25 Aspectos de la presente invención que incluyen determinadas realizaciones preferidas se describen en los Ejemplos siguientes.

Ejemplos

30 Preparación de material

35 El polvo de silicio usado en este ejemplo tenía un tamaño medio de partícula de 5 μm (de Johnson Matthey Company). La brea usada para la capa de revestimiento fue brea de petróleo de Conoco, Inc. que fue aproximadamente 27% insoluble en xileno. El procedimiento para revestir la brea sobre el polvo de silicio fue el siguiente. En primer lugar, se mezclaron 20 gramos de polvo de silicio con aproximadamente 100 ml de xileno de manera que las partículas de brea se dispersaran de manera uniforme en el xileno en un matraz de vidrio. De manera concurrente, se mezclaron 14 gramos de brea con una cantidad igual de xileno en otro matraz, de manera que la brea se disolviera por completo en xileno. Se calentaron ambas disoluciones hasta aproximadamente 110 $^{\circ}\text{C}$ y se añadió la disolución de brea a la disolución de silicio al tiempo que se mezcla de forma continua. Posteriormente, se calentó la disolución resultante hasta 140 $^{\circ}\text{C}$ y se agitó de forma continua durante aproximadamente 15 minutos. Se retiró la disolución del dispositivo de calentamiento y se enfrió gradualmente la disolución hasta temperatura ambiente ($\sim 25^{\circ}\text{C}$). Al tiempo que se mezclaron y se enfriaron las disoluciones, se produjo la precipitación de la brea insoluble a partir de la disolución y se revistió de manera uniforme sobre las partículas de silicio. Las partículas sólidas resultantes de la disolución son polvo de silicio revestido con brea. Posteriormente, se separó el polvo del líquido por medio de filtración y se lavó con 50 ml de xileno.

45 Posteriormente, los polvos de silicio revestidos con brea se secaron a vacío a $\sim 100^{\circ}\text{C}$. El peso total de polvo seco fue de aproximadamente 23,8 g, dando lugar a un revestimiento de 16% de brea sobre el silicio. A continuación, se transfirieron los polvos al interior de un horno de tubo y se calentaron a 1 $^{\circ}\text{C}/\text{minuto}$ hasta 300 $^{\circ}\text{C}$ y se calentaron de manera adicional durante 10 horas a 300 $^{\circ}\text{C}$ a presión de aire reducida (típicamente $\sim 22"$ de Hg). Durante dicho tratamiento térmico (estabilización), el peso de la brea sobre las partículas de silicio aumentó en aproximadamente 5%. Tras la estabilización, se calentaron los polvos a 5 $^{\circ}\text{C}/\text{minuto}$ hasta una temperatura mayor que 1150 $^{\circ}\text{C}$ en gas de nitrógeno durante 2 horas. Típicamente, el peso de la brea estabilizada disminuyó en aproximadamente 25% durante la carbonización. Basándose en la cantidad de brea inicial antes de la estabilización, el peso total de la brea disminuyó en aproximadamente 20% o aproximadamente 80% de la brea permanece en forma de revestimiento de carbono tras la carbonización.

55 A continuación, se evaluó el polvo resultante como material de ánodo para una batería de ión de litio, como se describe a continuación en la sección "Evaluación de la Capacidad Eléctrica". La Figura 2 muestra una comparación de los perfiles de potencial durante el primer ciclo de carga y descarga para diferentes potenciales límite. A modo de comparación, también se muestran en la figura los perfiles de potencial de una mezcla mecánica de silicio sencillo y

5 polvos de grafito. En esta figura, el eje-y es el potencial eléctrico del electrodo de silicio frente al metal de litio durante la carga y la descarga, el eje-x representa la carga almacenada en el interior y retirada del electrodo, basado en el peso unitario del material compuesto. El potencial eléctrico del material es un indicador del nivel de saturación de aleación de litio; a menos potencial, más próximo se encuentra el material de la saturación. Puede observarse que la proporción de eficacia culómbica es bastante elevada ($> 90\%$) para las partículas de silicio/carbono, mientras que es muy baja ($< 30\%$) para la mezcla mecánica de grafito y silicio sencillo. Además la capacidad, tal y como se define en la siguiente sección, es muy grande para el polvo de silicio revestido con carbono.

Evaluación de la capacidad eléctrica

10 Se evaluaron la capacidad eléctrica reversible y la eficacia culómbica de las partículas de polvo de acuerdo con los Ejemplos 1-3 así como los Ejemplos Comparativos por medio de las siguientes técnicas.

15 Se formó una suspensión uniforme por medio de mezcla homogénea del polvo (5 gramos) con 3,82 gramos de una disolución que contenía 0,382 gramos de poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF, ex., Aldrich Chemical Co., Inc.), 3,44 g de 1-metil-pirrolidinona (NMP, ex. Aldrich Chemical Co. Inc.) y 0,082 gramos de negro de acetileno (que tenía un área superficial de $80 \text{ m}^2/\text{g}$, ex. Alfa Aesar). Posteriormente se moldeó manualmente la suspensión usando una cuchilla rascadora para formar una película fina que tenía una carga de aproximadamente $6 \text{ mg}/\text{cm}^2$ sobre el lado
20 basto de un papel metalizado de cobre sometido a electro-deposición ($10 \text{ }\mu\text{m}$, ex. Fuduka Metal Foil & Powder Co., Ltd.). Posteriormente, se secó la película moldeada sobre una placa caliente a aproximadamente $100 \text{ }^\circ\text{C}$ y se sometió a presión hasta la densidad deseada (aproximadamente $1,4 \text{ g}/\text{cm}^2$) con una prensa de rodillos. Posteriormente, se perforó un disco que tenía un área de $1,6 \text{ cm}^2$ a partir de la película y se pesó para determinar la cantidad exacta de masa sobre el papel metalizado de cobre. Posteriormente, se secó este disco de manera adicional a vacío a una temperatura de $80 \text{ }^\circ\text{C}$ durante aproximadamente 15 minutos y se transfirió al interior de una caja sellada sin exponer el disco al aire ambiente. Se llenó la caja sellada con gas de argón ultra-puro que tenía unos niveles de oxígeno y humedad menores que 1 ppm.

25 Posteriormente, se moldeó el disco como cátodo positivo en la fabricación de una pila de botón estándar (tamaño 2025) que posteriormente se usó como pila de ensayo. El otro electrodo de la pila de ensayo fue un papel metalizado de litio puro ($100 \text{ }\mu\text{m}$, ex. Alfa Aesar). Se usó un separador de dos capas en la pila de ensayo; se usó una malla de vidrio (Filtro de Microfibra de Vidrio GF/B, Whatman International Ltd.) como primera capa sobre el polvo de silicio/carbono compuesto y se usó una película de polipropileno porosa (disponible como Celgard® 2300, ex. Celgard Inc.) como segunda capa sobre el papel metalizado de litio. El electrodo de la pila de ensayo fue un LiPF_6 1M en una mezcla de disolventes de carbonato de etileno (EC)/carbonato de dietilo (DEC)/carbonato de dimetilo (DMC) (40/30/30) (adquirida en EM Industrial). Se produjeron las pilas de ensayo utilizando el componente descrito anteriormente de acuerdo con técnicas convencionales, aunque se variaron las muestras de las partículas de ensayo para garantizar que al menos se produjo una pila de botón de muestra incorporando una muestra de partículas en forma de polvo de acuerdo con uno cualquiera de los ejemplos demostrativos, o de acuerdo con uno de los ejemplos comparativos. Se sometieron a ensayo estos polvos como material de ánodo en una configuración de pila de botón de carbono/separador/metal de litio a temperatura ambiente ($\sim 25 \text{ }^\circ\text{C}$). Se prepararon dos o tres pilas para cada muestra; la capacidad de carga y la eficacia de carga presentadas fueron el valor medio de las pilas.

40 Se determinaron la capacidad y la eficacia de carga de una muestra específica de partículas en forma de polvo de acuerdo con el siguiente protocolo. Por medio de la utilización de una estación electroquímica de ensayo estándar (Modelo BET-2043, Arbin Instrument Corp.) en primer lugar se descargó una pila de ensayo ensamblada (equivalente a aleación con litio) a $0,5 \text{ mA}$ (aproximadamente 52 mA/g) hasta un voltaje dado en el primer ciclo. Posteriormente, se cargó la pila de ensayo ensamblada (des-aleada) a $0,5 \text{ mA}$ hasta $1,5$ voltios, usando la carga circulante durante ese tiempo para calcular la capacidad específica del polvo compuesto, al tiempo que se usó la proporción de la carga total circulante durante el proceso de carga con respecto a la carga total circulante durante la
45 descarga para determinar la eficacia de carga.

Ejemplo 2

50 Se revistieron veinte gramos de polvo de grafito natural en forma de escamas (tamaño medio de partícula de $5 \text{ }\mu\text{m}$ de China) con 10% en peso de brea de petróleo de acuerdo con el procedimiento que se ha descrito en el Ejemplo 1. Se estabilizó el polvo de grafito revestido, se sometió a carbonización y a formación de grafito a $3000 \text{ }^\circ\text{C}$ en argón. De manera concurrente, se revistió un polvo de silicio (tamaño medio de partícula de $2 \text{ }\mu\text{m}$, adquirido en la compañía Johnson Matthey) con 10% en peso de brea como se ha descrito en el Ejemplo 1, se estabilizó y se carbonizó a $1050 \text{ }^\circ\text{C}$. Se combinaron una mezcla de polvo de grafito natural revestido y el polvo de silicio revestido en la proporción de 6 partes de grafito revestido y 4 partes de polvo de silicio revestido y se revistió con 15% en peso de disolución de la misma brea usando el mismo método. Tras la estabilización al aire, se carbonizó el polvo compuesto resultante a $1050 \text{ }^\circ\text{C}$ en atmósfera de nitrógeno. El polvo en forma de partículas compuestas de grafito/silicio/carbono resultante tenía una morfología como la que se muestra en la Figura 3. Pude observarse que las partículas de silicio pequeñas están intercaladas en el revestimiento de carbono sobre las partículas de grafito grandes, una estructura similar a la que se ilustra en la Figura 1.

Posteriormente, se evaluó el polvo compuesto como material de ánodo para una batería de ión de litio, como se ha descrito anteriormente en la sección titulada "Evaluación de la Capacidad Eléctrica". La ventana de potencial de ciclado fue entre 0,09 y 1,5 voltios. Los resultados se muestran en la Figura 4. Se puede notar que el material tiene una capacidad de aproximadamente 850 mAh/g y es bastante reversible entre ciclo y ciclo.

5 Ejemplo 3

10 Se revistieron veinte gramos de polvo de grafito natural en forma de escamas (tamaño medio de partícula de 5 μm de China) con 7% en peso de brea de petróleo de acuerdo con el procedimiento descrito en el Ejemplo 1. Se estabilizó el polvo de grafito revestido y se carbonizó a 1200 °C. Se mezcló el polvo de grafito revestido con el polvo de silicio revestido como se describe en el Ejemplo 2, en las mismas proporciones. A continuación se enfrió la mezcla con 15% en peso de brea como se describe en el Ejemplo 1, y se estabilizó. Posteriormente, se revistió el polvo resultante en forma de partículas compuestas de nuevo con 10% en peso de brea, se estabilizó y se carbonizó a 1050 °C en atmósfera de nitrógeno. Se evaluó este material como material de ánodo para baterías de ión de Li de la misma forma que se ha descrito anteriormente. La capacidad y la eficacia de este material se muestran en la Figura 5 para los primeros cinco ciclos. Se muestra un aumento significativo de la capacidad de recarga del polvo de silicio.

15 Ejemplo Comparativo

20 Para comparar el polvo de silicio revestido con carbono con el polvo de silicio no revestido al mismo nivel de revestimiento de carbono, se prepararon los electrodos añadiendo 20% de grafito a silicio no revestido y 7% del mismo grafito al silicio revestido con carbono. El grafito usado fue grafito natural basado en polvo de grafito compuesto.

25 La Figura 2 muestra los perfiles de voltaje de pila de carga y descarga para los polvos de silicio revestido con carbono y de silicio no revestido. Debería apreciarse que "carga" significa que el litio se inserta electroquímicamente en el interior del electrodo y "descarga" indica que el litio se retira del electrodo. La capacidad de carga y descarga se calcula en base al material de electrodo total exceptuando el material de unión. Como se muestra en la figura, el voltaje de pila disminuye rápidamente hasta el voltaje límite reducido durante la carga y la capacidad de descarga y la eficacia son muy pequeñas para el electrodo de mezcla de silicio/grafito.

REIVINDICACIONES

- 1.- Un proceso para la producción de partículas de silicio/carbono revestidas que comprenden:
- proporcionar un material formador de residuo de carbono;
- 5 proporcionar partículas de silicio;
- revestir dichas partículas de silicio con dicho material formador de residuo de carbono para formar partículas de silicio revestidas;
- proporcionar partículas de material carbonoso;
- 10 revestir dichas partículas de material carbonoso con dicho material formador de residuo de carbono para formar partículas carbonosas revestidas;
- intercalar dichas partículas de silicio revestidas sobre dichas partículas carbonosas revestidas para formar partículas compuestas de silicio/carbono;
- revestir dichas partículas compuestas de silicio/carbono con dicho material formador de residuo de carbono con el fin de formar partículas compuestas de silicio/carbono revestidas; y
- 15 estabilizar las partículas compuestas revestidas sometiendo dichas partículas compuestas revestidas a una reacción de oxidación.
- 2.- El proceso de la reivindicación 1, en el que se proporciona dicho material formador de residuo de carbono en una disolución que comprende uno o más disolventes y dicho material formador de residuo de carbono.
- 3.- El proceso de la reivindicación 2, en el que las partículas de silicio se suministran en forma de suspensión en una disolución que comprende uno o más disolventes antes de mezclar con dicha disolución de material formador de residuo de carbono.
- 20 4.- El proceso de la reivindicación 2, en el que las partículas de material carbonoso se suministran en forma de suspensión en una disolución que comprende uno o más disolventes antes de mezclar con la disolución de material formador de residuo de carbono.
- 5.- El proceso de la reivindicación 2, en el que las partículas compuestas de silicio/carbono se suministran en forma de suspensión en una disolución que comprende uno o más disolventes antes de mezclar con dicha disolución de material formador de residuo de carbono.
- 6.- El proceso de la reivindicación 2, que además comprende añadir uno o más disolventes a una mezcla de la disolución de material formador de residuo de carbono y las partículas.
- 30 7.- El proceso de la reivindicación 1, que además comprende estabilizar las partículas de silicio después del revestimiento.
- 8.- El proceso de la reivindicación 1, que además comprende estabilizar las partículas carbonosas después del revestimiento.
- 9.- El proceso de la reivindicación 7, que además comprende carbonizar las partículas de silicio revestido.
- 35 10.- El proceso de la reivindicación 8, que además comprende carbonizar las partículas carbonosas revestidas.
- 11.- El proceso de la reivindicación 9, en el que las partículas de silicio revestidas se someten a carbonización en una atmósfera inerte a una temperatura de entre aproximadamente 400 °C hasta aproximadamente 1500 °C.
- 12.- El proceso de la reivindicación 10, en el que las partículas carbonosas revestidas se someten a carbonización en una atmósfera inerte a una temperatura de entre aproximadamente 400 °C hasta aproximadamente 1500 °C.
- 40 13.- El proceso de la reivindicación 2, en el que el disolvente está seleccionado entre el grupo que consiste en tolueno, benceno, xileno, quinolina, tetrahidrofurano, tetrahidronaftaleno, naftaleno, metanol, acetona, metilpirrolidinona, ciclohexano, éter y agua.
- 14.- El proceso de la reivindicación 2, en el que la disolución de material formador de residuo de carbono se mezcla, a temperatura elevada, para disolver el material formador de residuo de carbono en uno o más disolventes.
- 45 15.- El proceso de la reivindicación 3, en el que la suspensión de partículas se mezcla a una temperatura elevada.

- 16.- El proceso de la reivindicación 3, en el que la proporción de uno o más disolventes con respecto al material formador de residuo de carbono en la mezcla de disolución de material formador de residuo de carbono y suspensión de partículas es de 2:1 o más.
- 5 17.- El proceso de la reivindicación 3, en el que la proporción de uno o más disolventes con respecto al material formador de residuo de carbono en la mezcla de disolución de material formador de residuo de carbono y suspensión de partículas es de 4:1 o más.
- 18.- El proceso de la reivindicación 1, en el que las partículas de silicio revestidas y las partículas carbonosas revestidas se añaden a una disolución de material formador de residuo de carbono para intercalar las partículas de silicio revestidas sobre las partículas carbonosas.
- 10 19.- El proceso de la reivindicación 1, en el que el revestimiento de material formador de residuo de carbono se deposita a presión ambiental o presión más elevada.
- 20.- El proceso de la reivindicación 19, en el que el revestimiento del material formador de residuo de carbono se deposita a una temperatura desde aproximadamente -5 °C hasta aproximadamente 400 °C.
- 15 21.- El proceso de la reivindicación 1, en el que el revestimiento de material formador de residuo de carbono es uniforme y sustancialmente liso.
- 22.- El proceso de la reivindicación 1, en el que la partícula compuesta de silicio/carbono revestida y estabilizada se reviste de manera adicional con un material formador de residuo de carbono para formar una capa de revestimiento adicional de material formador de residuo de carbono.
- 20 23.- El proceso de la reivindicación 22, en el que la partícula compuesta de silicio/carbono revestida múltiple se reviste aún más con material formador de residuo de carbono para formar capas de revestimiento adicionales de material formador de residuo de carbono.
- 24.- El proceso de la reivindicación 22, en el que la capa de revestimiento final de partícula compuesta de silicio/carbono se somete a carbonización.
- 25 25.- El proceso de la reivindicación 1, en el que las partículas carbonosas comprenden un material carbonoso en forma de polvo seleccionado entre el grupo que consiste en breas de petróleo, coques de petróleo calcinados, coques de petróleo no calcinados, coques altamente cristalinos, coques de alquitrán de carbón, grafitos sintéticos, grafitos naturales, carbonos blandos derivados de polímeros orgánicos y carbonos blandos derivados de polímeros naturales.
- 30 26.- El proceso de la reivindicación 1, en el que las partículas carbonosas tienen un tamaño medio de partícula de hasta aproximadamente 50 µm.
- 27.- El proceso de la reivindicación 1, en el que las partículas carbonosas tienen un tamaño medio de partícula de entre aproximadamente 1 µm y aproximadamente 30 µm.
- 28.- El proceso de la reivindicación 1, en el que las partículas de silicio tienen un tamaño medio de partícula de hasta aproximadamente 50 µm.
- 35 29.- El proceso de la reivindicación 1, en el que las partículas de silicio tienen un tamaño medio de partícula de entre aproximadamente 0,03 µm y aproximadamente 20 µm.
- 30.- El proceso de la reivindicación 2, en el que el material formador de residuo de carbono se deposita sobre la superficie de las partículas por medio de precipitación selectiva del material formador de residuo de carbono sobre las partículas.
- 40 31.- El proceso de la reivindicación 1, en el que el material formador de residuo de carbono es un material polimérico seleccionado entre el grupo que consiste en residuos aromáticos pesados de petróleo y carbón de procesos químicos, lignina de la industria papelera, resinas fenólicas y materiales de carbohidrato.
- 45 32.- El proceso de la reivindicación 1, en el que el material formador de residuo de carbono está seleccionado entre el grupo que consiste en breas de petróleo y breas de alquitrán de carbón o breas producidas por medio de procesos químicos.
- 33.- El proceso de la reivindicación 1, en el que la reacción de oxidación se lleva a cabo en presencia de un agente oxidante.
- 34.- El proceso de la reivindicación 33, en el que la oxidación se lleva a cabo a temperaturas elevadas.

- 35.- El proceso de la reivindicación 34, en el que se suministra temperatura elevada de manera controlada con gradientes de temperatura y períodos de mantenimiento.
- 36.- El proceso de la reivindicación 33, en el que la oxidación se lleva a cabo a presión reducida.
- 5 37.- El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, para la producción de partículas compuestas de silicio/carbono revestidas que tienen revestimientos sustancialmente lisos formados por un material formador de residuo de carbono oxidado que comprende:
- 10 proporcionar una primera disolución de un material formador de residuo de carbono seleccionado entre el grupo que consiste en breas de petróleo y breas de alquitrán de carbón, en el que la primera disolución comprende uno o más disolventes seleccionados entre el grupo que consiste en tolueno, xileno, quinolina, tetrahidrofurano, tetrahidronaftaleno y naftaleno;
- proporcionar partículas de un material carbonoso seleccionado entre el grupo que consiste en coques de petróleo calcinados y no calcinados, grafito natural y grafito sintético, en el que las partículas se proporcionan en una segunda disolución que comprende uno más disolventes;
- mezclar la primera disolución y la segunda disolución a una temperatura elevada;
- 15 depositar un revestimiento de material formador de residuo de carbono sobre la superficie de las partículas carbonosas para formar partículas carbonosas revestidas;
- proporcionar partículas de silicio, en las que las partículas de silicio se proporcionan en una tercera disolución que comprende uno o más disolventes;
- mezclar la primera disolución y la tercera disolución a temperatura elevada;
- 20 depositar un revestimiento de material formador de residuo de carbono sobre la superficie de las partículas de silicio para formar partículas de silicio revestidas;
- mezclar la primera disolución con las partículas de silicio revestidas y las partículas carbonosas revestidas a una temperatura elevada para formar partículas compuestas de silicio/carbono;
- 25 depositar un revestimiento de material formador de residuo de carbono sobre la superficie de las partículas compuestas para formar partículas compuestas de silicio/carbono revestidas;
- estabilizar las partículas compuestas revestidas sometiendo las partículas compuestas revestidas a una reacción de oxidación; y
- someter a carbonización las partículas compuestas revestidas.
- 30 38.- El proceso de la reivindicación 37, en el que las partículas compuestas y revestidas se someten a carbonización en una atmósfera inerte a una temperatura mayor que aproximadamente 400 °C.
- 39.- El proceso de la reivindicación 37, en el que las partículas compuestas y revestidas se someten a carbonización en una atmósfera inerte a una temperatura entre aproximadamente 550 °C y aproximadamente 1500 °C.
- 40.- Un pila de almacenamiento eléctrico que comprende las partículas compuestas y revestidas producidas por medio del proceso de la reivindicación 38.
- 35 41.- Una pila de almacenamiento eléctrico de acuerdo con la reivindicación 40, en la que la pila de almacenamiento eléctrico es una pila recargable de almacenamiento eléctrico.
- 42.- Un ánodo de una pila de almacenamiento eléctrico que comprende partículas de material compuesto revestidas producidas por medio del proceso de la reivindicación 38.
- 40 43.- Un ánodo de una pila de almacenamiento eléctrico de acuerdo con la reivindicación 42, en el que la pila de almacenamiento eléctrico es una pila recargable de almacenamiento eléctrico.
- 44.- El proceso de la reivindicación 2, en el que el revestimiento de las partículas se mejora llevando a cabo una precipitación parcial del material formador de residuo de carbono sobre la superficie de las partículas.
- 45 45.- El proceso de la reivindicación 44, en el que la precipitación parcial se lleva a cabo por medio de dilución de una disolución concentrada de un material formador de residuo de carbono por medio de adición de más cantidad del mismo disolvente o de uno o más disolventes diferentes.

- 46.- El proceso de la reivindicación 45, en el que la proporción de disolvente con respecto a material formador de residuo de carbono en la disolución concentrada es de 2:1 o menos y la proporción de disolvente con respecto a material formador de residuo de carbono en la disolución diluida es mayor que 2:1.
- 5 47.- El proceso de la reivindicación 45, en el que la proporción de disolvente con respecto a material formador de residuo de carbono en la disolución concentrada es de 2:1 o menos y la proporción de disolvente con respecto a material formador de residuo de carbono en la disolución diluida es mayor que 5:1.
- 48.- El proceso de la reivindicación 45, en el que la precipitación parcial del material formador de residuo de carbono se lleva a cabo enfriando la mezcla de partículas de silicio y partículas carbonosas y el material formador de residuo de carbono durante la etapa de enfriamiento.
- 10 49.- El proceso de la reivindicación 2, en el que el revestimiento del material formador de residuo de carbono se deposita a presión ambiental o a presión más elevada.
- 50.- Un proceso para la producción de partículas compuestas de silicio/carbono revestidas que tienen revestimientos sustancialmente lisos constituidas por un material formador de residuo de carbono y oxidado que comprende:
- 15 proporcionar una primera disolución de material formador de residuo de carbono seleccionada entre el grupo que consiste en breas de petróleo y breas de alquitrán de carbón, en la que la primera disolución comprende uno o más disolventes seleccionados entre el grupo que consiste en tolueno, xileno, quinolina, tetrahidrofurano, tetrahidronaftaleno y naftaleno;
- 20 proporcionar partículas de material carbonoso seleccionadas entre el grupo que consiste en coques de petróleo calcinados y no calcinados, grafito natural y grafito sintético, en el que las partículas se proporcionan en una segunda disolución que comprende uno o más disolventes;
- mezclar la primera disolución y la segunda disolución a una temperatura elevada;
- depositar un revestimiento de material formador de residuo de carbono sobre la superficie de las partículas carbonosas para formar partículas carbonosas revestidas;
- 25 proporcionar partículas de silicio, en las que las partículas de silicio se proporcionan en una tercera disolución que comprende uno o más disolventes;
- mezclar la primera disolución con las partículas de silicio y las partículas carbonosas revestidas a una temperatura elevada para formar partículas compuestas de silicio/carbono;
- depositar un revestimiento de material formador de residuo de carbono sobre la superficie de las partículas compuestas para formar partículas compuestas de silicio/carbono revestidas;
- 30 estabilizar las partículas compuestas revestidas sometiendo las partículas a una reacción de oxidación; y
- someter a carbonización las partículas compuestas revestidas.
- 51.- El proceso de la reivindicación 50, en el que las partículas compuestas revestidas se someten a carbonización en una atmósfera inerte a una temperatura mayor que aproximadamente 400 °C.
- 35 52.- El proceso de la reivindicación 50, en el que las partículas compuestas revestidas se someten a carbonización en una atmósfera inerte a una temperatura entre aproximadamente 550 °C y aproximadamente 1500 °C.

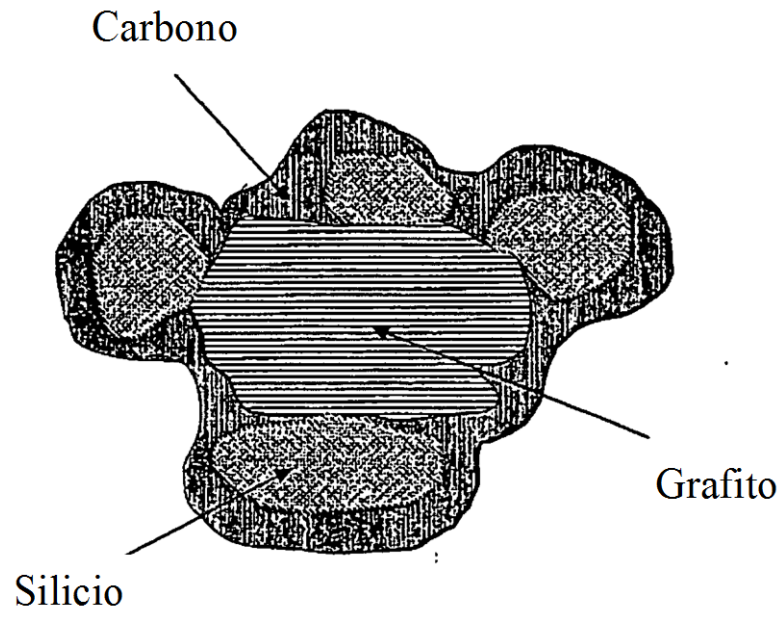


Figura 1

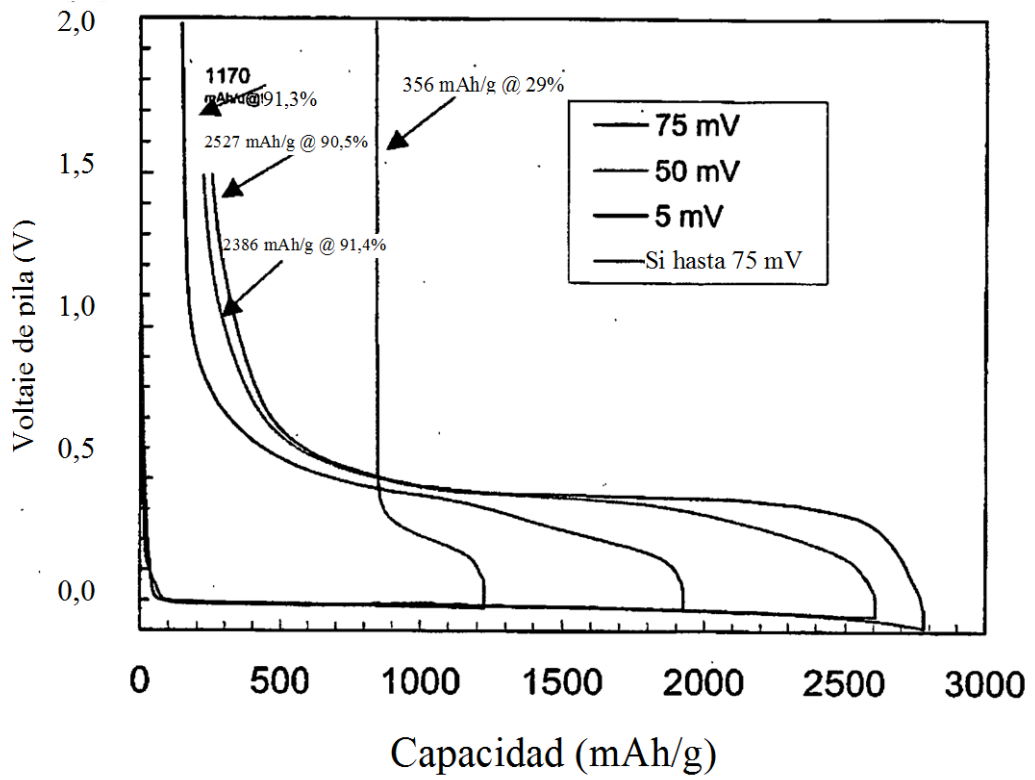


Figura 2

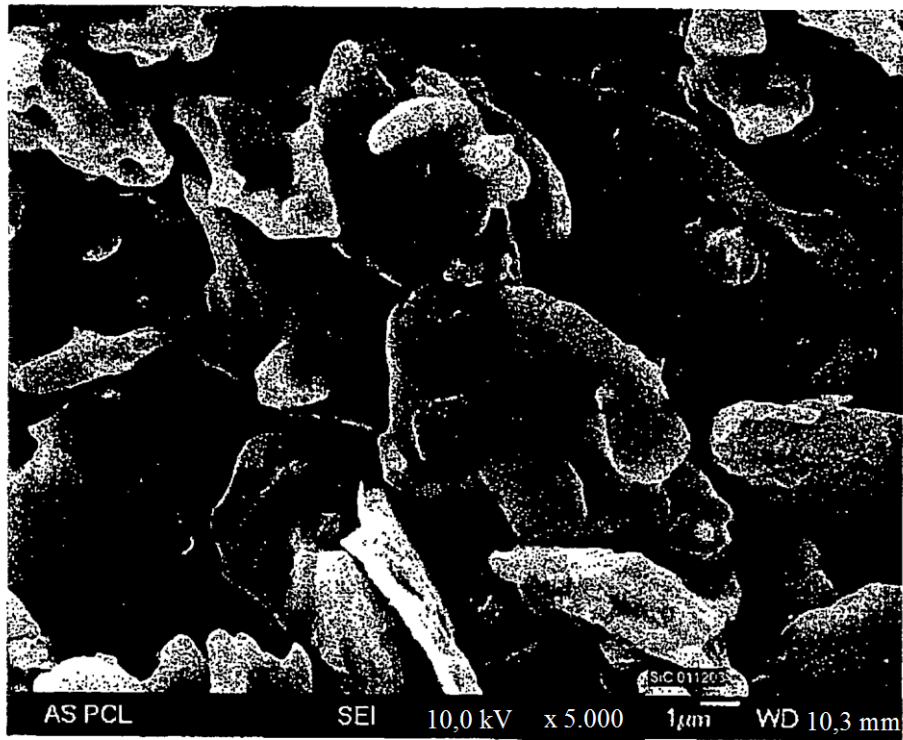


Figura 3

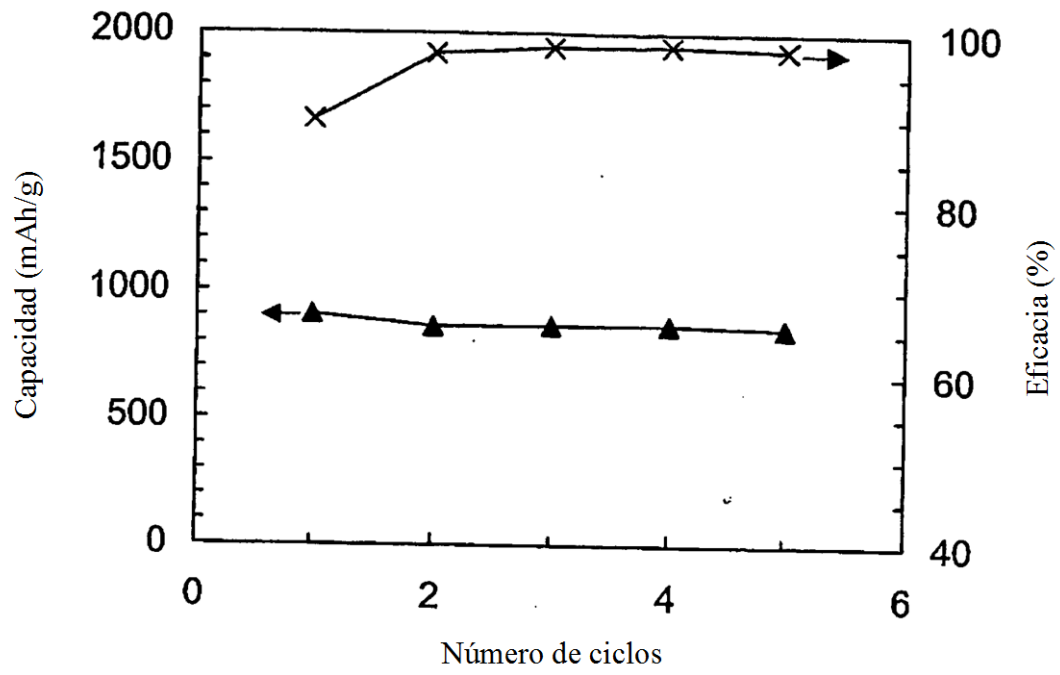


Figura 4

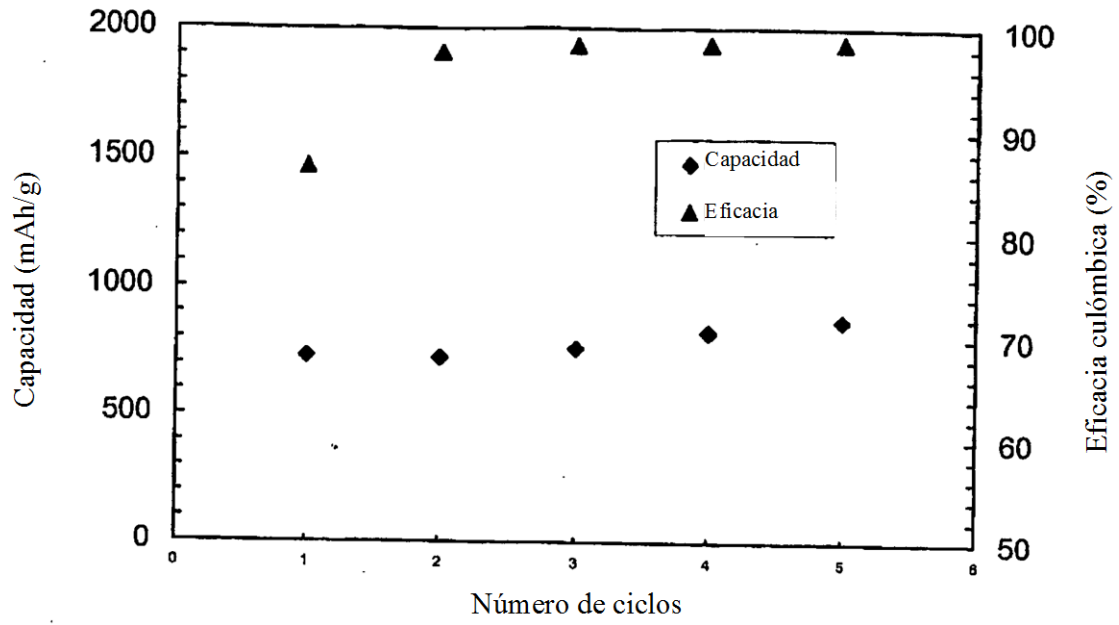


Figura 5