

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 659 193**

51 Int. Cl.:

C01B 32/20 (2007.01)

C23C 16/26 (2006.01)

H01M 4/587 (2010.01)

C23C 16/56 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.03.2013 PCT/EP2013/055376**

87 Fecha y número de publicación internacional: **10.10.2013 WO13149807**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.03.2013 E 13709235 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.01.2018 EP 2834192**

54 Título: **Grafito de baja área superficial de superficie oxidada, procesos para fabricarlo, y aplicaciones del mismo**

30 Prioridad:

05.04.2012 EP 12163479

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

14.03.2018

73 Titular/es:

**IMERYS GRAPHITE & CARBON SWITZERLAND LTD. (100.0%)
Strada Industriale
6743 Bodio, CH**

72 Inventor/es:

**SPAHR, MICHAEL E.;
ULMANN, PIRMIN A.;
ZÜRCHER, SIMONE;
GULAS, MICHAL y
MORNAGHINI, FLAVIO**

74 Agente/Representante:

TEMIÑO CENICEROS, Ignacio

ES 2 659 193 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

Grafito de baja área superficial de superficie oxidada, procesos para fabricarlo, y aplicaciones del mismo.

Campo de la divulgación

5 La presente divulgación se relaciona con grafito sintético, de baja área superficial, de superficie oxidada, con procesos para preparar dicho grafito y con aplicaciones de dicho material de grafito, en particular como un material de electrodo negativo en baterías de ion litio.

Antecedentes

10 Comúnmente se emplean diferentes materiales de grafito como un material activo para electrodos negativos en baterías de ion litio, en vista de su potencial redox altamente negativo, su elevada capacidad electroquímica específica para la inserción de litio, baja pérdida de capacidad en el primer ciclo y buen ciclo de vida. Por otro lado, en general el grafito exhibe sólo baja densidad volumétrica, una elevada sensibilidad a los electrolitos, y es además propenso a una indeseable exfoliación.

15 Típicamente las celdas de ion litio operan bajo condiciones que conducen a la descomposición de los electrolitos orgánicos, donde los productos de descomposición forman una película protectora en la interfaz de carbón-electrolito. Esta película protectora, denominada comúnmente como interfase de electrolito sólido (SEI) actuará idealmente como una capa electrónicamente aislante, previniendo de ese modo la continuada descomposición de electrolito mientras permite todavía el transporte de iones litio. Generalmente se entiende que el transporte de iones litio durante los ciclos de carga/descarga ocurre sobre las superficies prismáticas más bien que sobre los planos basales de las partículas de grafito (véase por ejemplo, Placke et al., J. de Power Sources 200 (2012), pp. 83-91).

20 Típicamente, la formación de SEI ocurre en los pocos primeros ciclos de carga/descarga en la operación de la celda de ion litio, aunque afecta también el ciclo de vida en el largo plazo. En cualquier caso, la formación de SEI está conectada con un consumo irreversible de litio y material de electrolito, lo cual a su vez conduce a una pérdida irreversible de carga, comúnmente denominada como "capacidad irreversible" (C_{irr}).

25 Dado que la pérdida de litio (y descomposición de electrolitos) reduce la capacidad específica de la celda, se han hecho intentos para optimizar la formación de capa SEI, con objeto de reducir la capacidad irreversible, mientras todavía se forma una efectiva, pero delgada SEI. En general, se cree que la formación de SEI depende mucho de la morfología superficial de los electrodos que están en contacto con el electrolito. Los factores que afectan la formación de la SEI incluyen, entre otros, el tipo de aglutinante y la porosidad del electrodo. Para electrodos negativos, donde el material activo es grafito, el tipo de grafito (por ejemplo, distribución de tamaño de partícula, forma o morfología de la partícula, área superficial, grupos funcionales sobre la superficie, etc.) también parece influenciar la formación de la capa SEI.

30 Los grafitos de superficie modificada han sido descritos en la técnica, en los que la modificación de la superficie pretendía la optimización de las propiedades superficiales del grafito modificado durante la formación de la capa SEI, con objeto de mejorar el ciclo de vida, la capacidad de descarga reversible y la capacidad irreversible.

35 Por ejemplo, se ha modificado la superficie de grafito natural o sintético, mediante tratamientos de contacto de grafito natural con una solución de ácido sulfúrico concentrado, a elevadas temperaturas (210°C), seguido por recubrimiento con una resina y subsiguiente tratamiento con calor por 3h a 800°C en una atmósfera de nitrógeno (Zhao et al., Solid State sciences 10 (2008), pp. 612-617, CN101604750). Otros han descrito el tratamiento con calor de grafito en forma de patata (TIMREX® SLP30) en atmósfera de oxígeno (Plancke et al., Journal de Power Sources, 200 (2012), pp. 83-91), o el tratamiento de grafito sintético (LK-702 Nippon Carbon) en atmósfera de aire por tiempos de residencia muy largos (6 a 56h) (Rubino et al., Journal de Power Sources 81-82 (1999), pp. 373-377). TIMCAL publicó que la oxidación de grafito molido tratado con calor, podría suprimir la exfoliación de grafito observada en sistemas de electrolito a base de carbonato de etileno (Journal of the Electrochemical Society, 149(8) (2002), A960-A966, Journal of The Electrochemical Society, 151(9) (2004), pp. A1383-A1395, Journal of Power Sources 153 (2006), pp. 300-311). Goers et al, Ionics 9 (2003), pp. 258-265 trataron grafito sintético (TIMREX® SLX 50) por 1 hora a diferentes temperaturas con aire, observando un aumento en el tamaño L_a de cristalita (determinado mediante espectroscopía Raman) después del tratamiento de oxidación. Contescu et al. (Journal of Nuclear Materials 381 (2008), pp. 15-24) examinaron el efecto de la rata de flujo de aire sobre las propiedades de diferentes especímenes de grafito tridimensional con superficie oxidada (es decir barras de grafito) incluyendo un material aglutinante, reportando entre otros que la intensidad de la banda D se redujo comparado con la banda G después del tratamiento de oxidación, indicando un aumento en el orden superficial de las partículas tratadas de grafito.

La técnica previa también reportó sobre tratamientos alternativos de modificación superficial, en los que las partículas de grafito fueron recubiertas con carbón mediante una técnica denominada deposición de vapor químico

(CVD). Por ejemplo, Guoping et al., *Solid State Ionics* 176 (2005), pp. 905-909, describen el recubrimiento de grafito natural esférico molido mediante CVD a temperaturas de entre 900 y 1200°C que conduce a una mejora en la eficiencia culómbica inicial y mejor estabilidad de ciclo. De modo similar, Liu et al., *New Carbon materials* 23(1) (2008), pp. 30-36 describen materiales de grafito natural modificados mediante CVD (recubrimiento con acetileno gaseoso a 1000°C) con una estructura desordenada de carbono (MNGs), de la cual se dice que exhibe propiedades electroquímicas mejoradas, respecto al grafito natural. Park et al., *Journal of Power Sources* 190 (2009), pp. 553-557, examinaron la estabilidad térmica de grafito natural recubierto con CVD cuando se usó como material de ánodo en baterías de ion litio. Se halló que el recubrimiento con carbón de grafito natural mediante CVD condujo a una menor capacidad irreversible y aumentó la eficiencia culómbica, comparada con un grafito natural no modificado. Natarajan et al., *Carbon* 39 (2001), pp. 1409-1413, describen el recubrimiento con CVD de grafito sintético a temperaturas entre 700 y 1000°C. Se reporta que un recubrimiento con CVD a alrededor de 800°C rindió los mejores resultados en términos de eficiencia culómbica mientras mostraba un descenso en el desorden de las partículas de grafito tratado (es decir la intensidad de la banda D como se determina mediante espectroscopía Raman, descendió comparada con el material no tratado). De modo interesante, se reporta que a 1000°C aumentó la intensidad de la banda D, insinuando un aumento en el desorden en la superficie de las partículas de grafito a la temperatura más alta. Finalmente, Ding et al., *Surface & Coatings Technology* 200 (2006), pp. 3041-3048, de modo similar reportan sobre partículas de grafito recubiertas con CVD mediante contacto de grafito sintético con metano a 1000°C. Ding et al. concluyen que las partículas de grafito recubiertas mediante CVD por 30 minutos a 1000°C exhibieron propiedades electroquímicas mejoradas, comparadas con el material de grafito no tratado.

En general, parece que los resultados reportados en la técnica previa quedan algo inconclusos respecto a los parámetros deseables de las partículas de grafito con superficie modificada, así como los parámetros de proceso para obtener materiales favorables de grafito con superficie modificada, que exhiban propiedades electroquímicas mejoradas. Por ello, es un objeto de la invención suministrar procesos alternativos de modificación de superficie para carbones sintéticos de grafito, que den como resultado materiales de grafito con superficie modificada, que tengan excelentes propiedades fisicoquímicas así como electroquímicas, en especial cuando sean usados como un material para electrodos negativos en baterías de ion litio. Así, otro objeto relacionado con la presente invención es suministrar materiales alternativos de grafito con superficie modificada, que en general tengan las propiedades favorables fisicoquímicas y electroquímicas mencionadas anteriormente, particularmente cuando son usados en baterías de ion litio.

30 Resumen

Se ha hallado que mediante la elección de materiales de partida apropiados de carbón de grafito y controlando cuidadosamente los parámetros del proceso de modificación de superficie, es posible preparar grafito de superficie oxidada que tiene excelentes propiedades, por ejemplo que exhibe una capacidad irreversible, capacidad reversible de descarga o ciclo de vida mejorados, comparados con el material no tratado.

Más específicamente, se han desarrollado procesos de modificación de superficie usando carbones sintéticos de grafito de baja área superficial como un material de partida, mediante oxidación controlada a temperaturas elevadas, lo cual conduce a materiales de grafito que tienen propiedades de superficie mejoradas, en particular durante el paso inicial de inserción de litio y la formación de la capa de SEI.

Así, en un primer aspecto de la presente invención, se suministran grafitos sintéticos de baja área superficial, de superficie oxidada, los cuales se caracterizan por un área de superficie BET (BET SSA) que varía de 1.0 a 4 m²/g, y por exhibir una relación del eje perpendicular de tamaño L_c de cristalita (medido por XRD) al eje paralelo de tamaño L_a de cristalita (medido por espectroscopía de Raman), es decir L_c/L_a de mayor a 1.

Dado que los grafitos sintéticos de superficie oxidada de la presente invención exhiben favorables propiedades electroquímicas, otro aspecto de la presente invención incluye su uso en la preparación de un material negativo de electrodo en baterías de ion litio. Dado que se halló que la retención de la carga específica del electrodo negativo durante los ciclos subsiguientes de carga/descarga de la celda mejoraba adicionalmente mezclando una pequeña cantidad, tal como 1 a 30% en peso, de grafito altamente cristalino de origen sintético o natural con los grafitos sintéticos de superficie oxidada de la presente invención, tales composiciones de grafito representan una realización adicional de la presente invención.

Todavía otro aspecto relacionado es así el suministro de electrodos negativos de baterías de ion litio, que comprenden el grafito de superficie oxidada de acuerdo con ciertas realizaciones de la presente invención, o las composiciones de grafito descritas anteriormente, como un material activo del electrodo.

Finalmente, son otro aspecto de la presente invención baterías de ion litio que comprenden dicho grafito sintético de superficie oxidada o dichas composiciones de grafito, en el electrodo negativo de la batería.

Ciertas realizaciones de la presente invención no sólo suministran los novedosos grafitos sintéticos de superficie

oxidada que tienen excelentes propiedades electroquímicas, sino también procesos para obtener dichos materiales de grafito. De acuerdo con ello, un aspecto adicional es por ello el suministro de un proceso para modificar la superficie de grafito sintético de baja área superficial, en el que el proceso se caracteriza porque un grafito sintético que tiene un área de superficie BET que varía de 1 a 3.5 m²/g (preferiblemente que varía de 1 a 3.0 m²/g) es sometido a una oxidación superficial bajo condiciones que conducen a un aumento de la relación entre el tamaño L_c de cristalita y el tamaño L_a de cristalita, a una temperatura que varía de 600 a 1000°C, o de 700 a 900°C, y además en el que se adaptan los parámetros de proceso para mantener la rata de quemado (% p/p) inferior a 10%, o inferior a 9 %, o inferior a 8%, para obtener un grafito sintético de superficie oxidada como se describe aquí. En otras palabras, el proceso reduce el tamaño L_a de cristalita sin afectar sustancialmente el tamaño L_c de cristalita.

Adicionalmente, los parámetros de proceso son seleccionados cuidadosamente de modo que se produce un grafito sintético de superficie oxidada que mantiene un área de superficie BET inferior a aproximadamente 4 m²/g, y preferiblemente inferior a 3.5 o incluso 3.0 m²/g (por ejemplo que varía de 2.0 a 3.0 m²/g).

Los grafitos sintéticos de baja área superficial de superficie oxidada obtenibles mediante los procesos mencionados anteriormente de modificación superficial descritos aquí, son así otro aspecto de la presente invención.

Breve descripción de las figuras

La Figura 1 muestra un espectro Raman de un material de partida de grafito sintético de baja área superficial y del material obtenido después de tratamiento de oxidación superficial de acuerdo con el ejemplo 1. El tamaño L_a de cristalita es calculado de acuerdo con la relación de las bandas ID y IG (ID/IG) alrededor de 1330 cm⁻¹ y 1580 cm⁻¹, respectivamente.

La Figura 2 muestra una imagen SEM de grafito tratado superficialmente de acuerdo con el ejemplo 2.

Las Figuras 3a, 3b y 3c representan gráficas del primer ciclo de una celda electroquímica usando material tratado del ejemplo 2 con capacidad irreversible de 11.5% (superior), material tratado por CVD con capacidad irreversible de 8.4% (medio), y material crudo de grafito con capacidad irreversible de 26.6% (fondo). Como un aglutinante se usó difluoruro de polivinilideno (PVDF).

Descripción detallada de la invención

Ciertas realizaciones de la presente invención suministran novedosos grafitos sintéticos de baja área superficial que pueden ser obtenidos mediante procesos de oxidación superficial, que son llevados a cabo típicamente a temperaturas elevadas, por ejemplo que varían de 600 a 1000 °C. Mediante el control cuidadoso de los parámetros de proceso, se ha hallado que es posible cambiar favorablemente las propiedades fisicoquímicas y morfología del grafito sintético obtenido, a través de la modificación superficial por tratamiento de oxidación.

Grafito sintético de baja área superficial, de superficie oxidada

El grafito sintético de superficie oxidada resultante de acuerdo con la presente invención se caracteriza, entre otros, por una baja área de superficie BET que varía de 1 a 4 m²/g, aunque se prefiere que el grafito resultante tenga un área de superficie BET que no excede 3.5 m²/g, es decir que varía de 1 a 3.5 m²/g, o incluso menos, tal como de 1 a 3.0 m²/g, o de 1 a 2.5 m²/g. Otra característica de los grafitos sintéticos de baja área superficial de superficie oxidada de acuerdo con la presente invención, es la relación del tamaño L_c de cristalita al tamaño L_a de cristalita (L_c/L_a), que es mayor a 1. En algunas realizaciones, la relación es incluso mayor, por ejemplo mayor a 1.5, 2.0, 2.5 o incluso mayor a 3. Así, ciertas realizaciones de los grafitos sintéticos de acuerdo con la invención se caracterizan en general por una baja área superficial combinada con una morfología particular, incluyendo un aumento en la proporción de superficies prismáticas y posiblemente una modificación química de estas superficies a través del contacto con el gas de proceso.

En ciertas realizaciones, el tamaño L_c de cristalita (como se determina por XRD, para más detalle véase la sección de Métodos de Medición, abajo) del grafito sintético de superficie oxidada varía en general de 50 a 200 nm, aunque varía en muchos casos de 80 a 180 nm. En algunas realizaciones, el tamaño L_c de cristalita puede variar de 100 a 130 nm. Se apreciará que los procesos de oxidación superficial de acuerdo con la presente invención generalmente no tendrán una influencia significativa en el tamaño L_c de cristalita del material obtenido, es decir el valor absoluto de L_c depende principalmente del material de partida de grafito sintético de baja área superficial elegido para la modificación de la superficie. Muchos grafitos sintéticos, particularmente aquellos que no están molidos antes de su modificación superficial exhiben un tamaño L_c de cristalita que varía de 100 a 180 nm, aunque otros materiales de partida con valores L_c que están por fuera de este intervalo, pueden de modo similar ser útiles como un material de partida para ciertas realizaciones de la presente invención.

Para algunas realizaciones, el tamaño L_a de cristalita (como se determina por espectroscopía Raman, véase en la sección de Métodos de Medición abajo) del material tratado de grafito varía generalmente de 5 a 100 nm, aunque

5 en muchas realizaciones variará de 5 a 60 nm, y algunas veces incluso de 10 a 40 nm. Dado que la relación L_c/L_a para los grafitos de la presente invención generalmente es >1 , es claro que para grafitos sintéticos que tienen un tamaño L_c de cristalita en el intervalo inferior permitido (es decir de 80 a 100 nm), el tamaño L_a de cristalita sería ser menor al respectivo tamaño L_c de cristalita (incluso si el intervalo más amplio dado arriba para L_a lo permitiera de otro modo).

10 En ciertas realizaciones, el grafito sintético de superficie oxidada exhibe una relación ID/IG ($R(ID/IG)$) inferior a 0.8, o inferior a 0.6, 0.4, 0.3, 0.2 o incluso inferior a 0.15 (determinada por espectroscopía Raman, cuando es medida con un láser que tiene una longitud de onda de excitación de 632.8 nm). Dado que los procesos de modificación de superficie aumentan la intensidad de la banda D (es decir un aumento en la relación de ID/IG) comparado con el material no tratado, se entenderá que en la mayoría de las realizaciones, la relación ID/IG estará por encima de 0.05, preferiblemente por encima de 0.07.

15 Dado que el área superficial del grafito depende, entre otros, del tamaño de partícula del material de grafito, se entenderá que el grafito sintético no molido es un material de partida particularmente adecuado en ciertas realizaciones de los procesos de la presente invención, particularmente puesto que el proceso de oxidación conduce generalmente a un aumento en el área de superficie BET.

20 De acuerdo con ello el grafito sintético de superficie oxidada de la presente invención es en algunas realizaciones caracterizado adicionalmente por una distribución de tamaño de partícula con un D_{90} que varía de 10 a 50 μm , aunque en algunas realizaciones se prefiere un valor D_{90} que varía de 15 a 40 nm, o de 20 a 35 μm . En algunas realizaciones particulares, el valor D_{90} variará de 25 a 30 μm . De modo similar, el valor D_{50} de distribución de tamaño de partícula variará en algunas realizaciones de 5 a 40 μm , aunque en algunas realizaciones se prefiere un valor D_{50} que varía de 7 a 30 μm , o de 10 a 20 μm . En algunas realizaciones particulares, el valor D_{50} variará de 10 a 15 μm . Se entenderá además que el grafito sintético puede en estas realizaciones ser adicionalmente definido por cada intervalo de valor D_{90} , independientemente o adicionalmente al intervalo de valor D_{50} (desde luego siempre que no sean mutuamente excluyentes). En general, el grafito sintético tratado superficialmente que se obtiene se caracteriza en estas realizaciones por una distribución de tamaño de partícula más bien estrecha, es decir por tamaños de partícula relativamente homogéneos.

30 Para ciertas realizaciones, el grafito sintético de superficie oxidada de la presente invención se caracteriza adicionalmente por un contenido de oxígeno mayor a 50 ppm, mientras en ciertas de tales realizaciones, el contenido de oxígeno puede ser mayor a 60, 70, 80, 90, 100 o incluso 110 ppm. Se ha observado que ciertas realizaciones de los procesos de modificación superficial de la presente invención conducen generalmente a un aumento del contenido de oxígeno en los materiales tratados. Los valores típicos del contenido de oxígeno para los materiales de partida de grafito sintético no tratado, están por ello típicamente en el intervalo de 40 a 80 ppm.

35 Otros parámetros que pueden ser usados para caracterizar los materiales de grafito tratado superficialmente incluyen contenido de Fe y contenido de cenizas, así como densidad de compactación y en xileno. Respecto a esta última, se ha hallado que la oxidación superficial conduce a un aumento en la densidad en xileno sobre el material de partida, indicando corrosión del carbón menos grafitizado (seguido por producción de CO y CO₂) mientras el descenso observado en la densidad en xileno en tratamientos por CVD sugiere la deposición de carbón pirrolítico con menor densidad en xileno.

40 Algunas realizaciones de este aspecto de la invención se relacionan con grafito sintético de superficie oxidada caracterizado por un contenido de Fe inferior a 20 ppm, y en algunos casos incluso inferior a 15, 10 o 5 ppm. De modo similar, en ciertas realizaciones, el grafito sintético de superficie oxidada puede exhibir un contenido de cenizas típicamente inferior a 0.04, aunque frecuentemente será inferior a 0.02, 0.01 %, o algunas veces incluso inferior a 0.005 %.

45 La densidad después de compactación de los materiales de grafito sintético de superficie oxidada de acuerdo con algunas realizaciones, será generalmente mayor a 0.8 g/cm³, mientras en otras realizaciones, la densidad después de compactación excederá 0.9 g/cm³, 0.95 g/cm³, o 1 g/cm³.

Grafito sintético de superficie tratada obtenible mediante tratamiento por oxidación

50 Ciertas realizaciones de los materiales de grafito sintético de superficie oxidada de acuerdo con la presente invención pueden ser obtenidas mediante tratamiento de oxidación suave por contacto de grafito sintético no tratado con un gas de proceso que contiene oxígeno, por un tiempo limitado a elevadas temperaturas. Se ha hallado que el grafito sintético de superficie oxidada con excelentes propiedades electroquímicas (en particular cuando es usado como material de electrodo negativo en baterías de ion litio) puede ser obtenido mediante la selección cuidadosa del material de partida, así como el ajuste de los parámetros principales de proceso, tales como tiempo de residencia, rata de flujo de gas de proceso y temperatura, con objeto de obtener grafitos modificados caracterizados por los parámetros descritos aquí.

5 Así, en algunas realizaciones el material de grafito sintético de superficie oxidada obtenido mediante un tratamiento de oxidación se caracteriza por un valor de pH ligeramente ácido que varía de aproximadamente 5.0 a aproximadamente 6.5. En ciertas realizaciones, el pH de los grafitos sintéticos modificados por oxidación suave varía de 5.2 a 6, o de 5.3 a 5.5. Típicamente, el grafito sintético no tratado tiene un pH neutro (es decir alrededor de pH 7), y se cree que el pH más bajo observado para grafitos con modificación superficial por oxidación, es debido a la modificación química de la superficie de grafito (la cual introduce grupos carbonilo, carboxilo e hidroxilo primariamente en las superficies prismáticas de las partículas).

10 Los materiales de grafito sintético de superficie oxidada obtenibles mediante un tratamiento por oxidación se caracterizan además en algunas realizaciones por una densidad en xileno que varía de 2.24 a 2.26 g/cm³, aunque la densidad en xileno variará en ciertos casos de 2.245 a 2.255 g/cm³, o de 2.25 a 2.255 g/cm³.

En ciertas realizaciones, los materiales de grafito sintético de superficie oxidada se caracterizan además por una relación ID/IG ($R(I_D/I_G)$) inferior a aproximadamente 0.3, o inferior a aproximadamente 0.25. En realizaciones preferidas de este aspecto de la invención, la relación I_D/I_G será inferior a aproximadamente 0.2, o inferior a aproximadamente 0.15, cuando es medida con un láser que tiene longitud de onda de excitación de 632.8 nm.

15 Generalmente hablando, los materiales de grafito sintético de superficie oxidada caracterizados por los parámetros dados arriba son obtenibles mediante contacto de grafito sintético de baja área superficial (por ejemplo no molido) con un gas de proceso que contiene oxígeno, a temperaturas que varían de 600 y 1000 °C con tiempos de tratamiento que varían típicamente de sólo 2 a 30 minutos, y en muchos casos de 2 a 15 minutos. En ciertas realizaciones, el tiempo de tratamiento requerido para obtener un grafito modificado caracterizado por los parámetros mencionados anteriormente, variará de 5 a 12 minutos, por ejemplo cuando el proceso es llevado a cabo en un horno rotatorio a temperaturas de 700 a 900°C.

En realizaciones preferidas, el grafito sintético ventajoso de baja área superficial tratado superficialmente, obtenible mediante un proceso de oxidación como se describe aquí, puede ser caracterizado por los siguientes parámetros:

- i) un área de superficie BET que varía de 2.3 a 3 m²/g
- 25 ii) un tamaño L_c de cristalita que varía de 100 a 180 nm
- iii) un tamaño L_a de cristalita que varía de 10 a 40 nm
- iv) un valor de pH que varía de 5.2 a 6.0
- v) un contenido de oxígeno mayor a 90 ppm
- vi) una densidad después de compactación mayor a 0.98 g/cm³
- 30 vii) una distribución (D_{90}) de tamaño de partícula que varía de 25 a 35 µm.

Es fácilmente evidente que no se pretende que los intervalos de ejemplo anteriores sean entendidos de manera limitada. Así, pueden ser posibles otros intervalos o valores, en tanto el grafito sintético de superficie oxidada satisfaga los requerimientos/parámetros estructurales básicos como se establecieron anteriormente.

Procesos para la preparación de grafito sintético de superficie oxidada

35 Otro aspecto de la presente invención se relaciona con un proceso para oxidar la superficie de grafito sintético de baja área superficial, para dar como resultado los materiales de grafito sintético de superficie oxidada con excelentes propiedades electroquímicas, como se describe y reivindica aquí.

40 El proceso para la oxidación superficial de grafito sintético de acuerdo con la presente invención se caracteriza por la elección de un material de partida específico, es decir un grafito sintético de baja área superficial que tiene una área de superficie BET que varía de 1 a 3.5 m²/g, o de 1 a 3.0 m²/g. Este material de partida es sometido a un proceso de modificación superficial mediante oxidación (contacto del material de grafito con un gas de proceso que contiene oxígeno) a elevadas temperaturas que varían de 600 a 1000°C y bajo condiciones que aumentan la relación entre el tamaño L_c de cristalita y el tamaño L_a de cristalita. Además, se adaptan los parámetros de proceso para mantener una rata de quemado (% p/p) inferior a 10%, o inferior a 9 %, o inferior a 8%, para obtener un grafito sintético de superficie oxidada como se define y reivindica aquí.

45 Los parámetros de proceso (temperatura, rata de flujo de gas de proceso, tiempo de residencia/tratamiento) son elegidos de modo que dan como resultado grafito sintético de superficie oxidada que exhibe una relación de tamaño L_c de cristalita a tamaño L_a de cristalita mayor a 1, aunque en ciertas realizaciones la relación es mayor a 1.5, 2.0, 2.5, o incluso 3.0. En otras palabras, el tamaño L_a de cristalita es reducido por el proceso de modificación superficial, mientras el tamaño L_c de cristalita permanece relativamente no afectado.

Respecto a los valores absolutos para el tamaño L_c y L_a de cristalita de los grafitos sintéticos de superficie oxidada obtenidos de ciertas realizaciones del proceso de la invención, éstos pueden variar considerablemente dependiendo del material de partida (en particular para L_c) y los parámetros de proceso escogidos (en particular respecto a L_a). Para el tamaño L_c de cristalita, los valores típicos del material obtenido en tales realizaciones varía de 50 a 200 nm, o de 80 a 180 nm, o de 90 a 150 nm o de 100 a 130 nm. Para el tamaño L_a de cristalita del grafito sintético de superficie oxidada, los valores típicos de estas realizaciones varían de 5 a 100 nm, o de 5 a 60 nm, o de 10 a 40 nm. En cualquier caso, el valor para el tamaño L_a de cristalita después del tratamiento de modificación de superficie es inferior al anterior, es decir comparado con el material de partida no tratado, como se explicó anteriormente.

Hablando generalmente, el contenido de oxígeno del material tratado aumenta, comparado con el material de partida. Así, en algunas realizaciones el proceso conduce a un material que tiene un contenido de oxígeno de en general mayor a 50 ppm, o mayor a 70 ppm, 90 ppm, 100 ppm o incluso 110 ppm.

De modo similar, en algunas realizaciones el proceso puede ser caracterizado por la densidad después de la compactación del material de grafito obtenido, la cual es típicamente mayor a 0.8 g/cm^3 , pero en muchos casos puede ser mayor a 0.9 g/cm^3 , 0.95 g/cm^3 , o 1 g/cm^3 .

Otro parámetro que en algunas realizaciones caracteriza el grafito sintético de superficie oxidada obtenido mediante ciertas realizaciones del proceso de la presente invención es el contenido de Fe, el cual típicamente es inferior a 20 ppm, aunque en algunos casos será inferior a 15 ppm, 10 ppm, 7 ppm o incluso inferior a 5 ppm. Aún otro parámetro que en algunas realizaciones caracteriza el grafito sintético de superficie oxidada obtenido por el proceso de la presente invención es el contenido de cenizas del grafito sintético de superficie oxidada, el cual puede ser inferior a 0.04 %, 0.02 %, 0.01 %, o en algunos casos incluso inferior a 0.005 %.

Se entenderá que cada uno de los parámetros e intervalos anteriores para el grafito sintético de superficie oxidada obtenido puede caracterizar el proceso, bien sea sólo o en combinación.

Respecto a los parámetros de proceso, el proceso de oxidación de superficie de la presente invención es llevado a cabo una temperatura que varía de 600 a 1000°C , o de 700 a 900°C . En efecto, como se muestra en la sección de los Ejemplos, se han logrado buenos resultados a temperaturas tales como 700°C o 900°C , respectivamente. En general, aquellos con destreza en la técnica notarán que la modificación de la superficie de las partículas de grafito es - por lo menos para tiempos similares de tratamiento - más pronunciado a temperaturas más altas. En otras palabras, para resultados comparables, el tiempo de tratamiento tendrá que ser más corto si el proceso es llevado a cabo a mayores temperaturas. Sin embargo, en algunos casos puede no ser posible reproducir los resultados a diferentes temperaturas, incluso si se adapta apropiadamente el tiempo de tratamiento.

El proceso de oxidación de la superficie de acuerdo con ciertas realizaciones de la presente invención es llevado a cabo típicamente en un horno de alta temperatura, como un horno rotativo, reactor de lecho fluido o reactor del lecho fijo, aunque en general son posibles también otros tipos de reactor. Se ha hallado que pueden alcanzarse resultados satisfactorios cuando la rata de alimentación del material de partida de grafito sintético varía de 100 a 70000 g/h, o de 200 a 30000 g/h, o de 400 a 2000 g/h, aunque nuevamente, este valor/intervalo depende de algún modo del tipo y dimensiones de horno y por ello debería entenderse solamente como una guía aproximada.

Si el proceso es llevado a cabo en un horno rotatorio, se ha determinado que pueden lograrse buenos resultados cuanto dicho horno rotatorio es operado a una velocidad rotacional, [rpm] de típicamente de 1 a 10, o en algunas realizaciones de 3 a 9, o de 5 a 8 rpm. En estas realizaciones, se ha determinado además que la inclinación del horno rotatorio, la cual efectivamente determina el tiempo de residencia de las partículas en el horno, varía típicamente de 0.5 a 10° , aunque en muchos casos la inclinación del horno rotatorio variará de 3 a 9° , o incluso de 5 a 8° . Nuevamente, debería entenderse que estos valores ilustran los parámetros de proceso para un horno rotatorio, dando una guía aproximada para lograr el resultado deseado (en este caso tiempo de residencia). En cualquier caso, aquellos con destreza en la técnica entenderán cómo ajustar los parámetros de proceso tal como temperatura, elección y rata de flujo de gas de proceso, y tiempo de tratamiento de modo que se llegue a un grafito sintético de superficie oxidada, como se define aquí arriba y en las reivindicaciones anexas.

Aparte de la elección de los parámetros de proceso, el resultado desde luego depende también de las propiedades del material de partida de grafito sintético. El proceso de acuerdo con ciertas reivindicaciones de la presente invención permite el uso de grafito sintético de baja área superficial, lo cual significa que en muchos casos puede someterse grafito no molido al procedimiento de modificación de superficie descrito aquí. Teniendo en cuenta que el proceso de oxidación superficial generalmente incrementa el área de superficie BET del material tratado (en contraste con un recubrimiento por CVD que conduce típicamente a un descenso en el área de superficie BET después del tratamiento), es fácilmente evidente que el área de superficie BET del material de partida de grafito sintético no debería exceder o debería incluso ser algo inferior al límite superior del área de superficie BET definida aquí para el material final de grafito de superficie oxidada de ciertas realizaciones de la presente invención, es decir

menor a 3.5 o 3.0 m²/g.

Muchos grafitos sintéticos de baja área superficial adecuados están comercialmente disponibles y pueden ser empleados en ciertas realizaciones de los procesos de la invención. Por ejemplo, un excelente material de partida de grafito sintético está disponible bajo el nombre comercial "Timrex® SLG3" de Timcal Graphite & Carbon (Bodio, CH), el cual es un grafito sintético no molido producido por un novedoso proceso de producción tipo Acheson (descrito en WO 2010/049428).

El gas de proceso que contiene el oxígeno puede ser seleccionado de entre oxígeno puro, aire (natural o sintético), u otros gases que contienen oxígeno tales como CO₂, CO, H₂O (vapor), O₃, y NO_x. Se entenderá que el gas de proceso puede ser también cualquier combinación de los gases que contienen oxígeno mencionados anteriormente, opcionalmente en una mezcla con un gas vehículo inerte tal como nitrógeno o argón. Se apreciará en general que el proceso de oxidación corre más rápido con aumento de la concentración de oxígeno, es decir una mayor presión parcial de oxígeno en el gas de proceso.

Adicionalmente, los parámetros de proceso tales como tiempo de tratamiento (es decir tiempo de residencia en el horno), contenido de oxígeno y rata de flujo de gas de proceso así como temperatura de tratamiento, son elegidos para mantener la rata de quemado inferior a 10% en peso, aunque en algunas realizaciones es deseable mantener la rata de quemado incluso más baja, tal como inferior a 9%, 8%, 7%, 6% o 5%. La rata de quemado es un parámetro usado comúnmente, en particular en el contexto de tratamientos de oxidación superficial, dado que da una indicación de qué tanto del material carbonáceo es convertido en dióxido de carbono, reduciendo de ese modo el peso del material tratado superficialmente remanente.

Se ha hallado que para materiales de partida de grafito sintético de baja área superficial (es decir que tienen un área de superficie BET de inferior a 3.5 m²/g) el tiempo de tratamiento durante el cual las partículas de grafito están en contacto con el gas de proceso que contiene oxígeno (por ejemplo aire sintético) debería ser relativamente corto, así en el intervalo de 2 a 30 minutos. En muchos casos, el período de tiempo puede ser incluso más corto, tal como 2 a 15 minutos, 4 a 10 minutos o 5 a 8 minutos. En efecto, como puede verse a partir de los ejemplos de trabajo se han logrado buenos resultados con tiempos de tratamiento de alrededor de 7 minutos a 700 y 900°C, aunque es claro que se entiende que tal valor solamente ilustra este aspecto de la presente invención. En verdad, el empleo de diferentes materiales de partida, temperaturas y presión parcial de oxígeno puede requerir una adaptación del tiempo de tratamiento, con objeto de llegar a un grafito sintético de superficie modificada que tiene los parámetros estructurales deseados, como se define aquí. Independientemente de la variabilidad anterior del tiempo de tratamiento, puede observarse que el presente proceso de modificación superficial es relativamente corto comparado con tratamientos similares de oxidación de otro modo, descritos en la técnica (que están principalmente en el intervalo (múltiple) de la hora).

En ciertas realizaciones, la oxidación es lograda mediante contacto del grafito sintético con aire u otro gas que contiene oxígeno a una rata de flujo que varía generalmente de 1 a 200 l/min. Para realizaciones particulares, se ha observado que ratas de aire de 1 a 50 l/min, o de 2 a 5 l/min dan excelentes resultados en términos de las propiedades electroquímicas del material de grafito así obtenido. La persona experta será capaz de adaptar la rata de flujo dependiendo de la identidad del gas de proceso, la temperatura de tratamiento y el tiempo de residencia en el horno, con objeto de llegar a un grafito de superficie oxidada caracterizado por los parámetros establecidos aquí.

En general, ciertas realizaciones de los procesos de la presente invención pueden dar lugar a grafito sintético de superficie oxidada con propiedades electroquímicas mejoradas, es decir el grafito suministra una mayor capacidad de descarga y/o menor capacidad irreversible comparadas con el material de partida no tratado, cuando se usa como un material de electrodo negativo en una batería de ion litio. De modo alternativo o adicionalmente, el material de grafito tratado superficialmente obtenido por el proceso puede mejorar también el ciclo de vida de la batería de ion litio.

En ciertas realizaciones, el grafito sintético de baja área superficial de superficie oxidada parece tener aumento en el carácter hidrofílico, lo cual es, por ejemplo, ventajoso para procesos de manufactura de electrodos a base de agua (mejor humectación con medio acuoso y dispersión en medio acuoso).

Además, el tratamiento superficial parece dar como resultado una mejor adhesión/cohesión del grafito de superficie oxidada, más probablemente debido a la mejor interacción de la superficie de grafito oxidado y el aglutinante. Sin querer estar atados a ninguna teoría, el último efecto podría ser un factor para la excelente estabilidad de ciclo observada y la integridad del electrodo durante la intercalación / desintercalación (véase ejemplo 4 abajo).

En ciertas realizaciones, la fuerza de pelado de una lámina de electrodo que comprende el grafito sintético de baja área superficial de superficie oxidada es mayor a la de una lámina de electrodo que comprende un grafito sintético de baja área superficial que no es tratado. Por ejemplo, en ciertas realizaciones una lámina de electrodo que comprende el grafito sintético de baja área superficial de superficie oxidada y un material aglutinante de CMC/SBR

preparado y medido como se describe arriba, tiene una fuerza de pelado (como se determina mediante el método de prueba descrito aquí) mayor a 0.08 g cm^{-1} , representando una mejora de 20% comparada con el material no tratado. Los electrodos con fuerza de pelado mejorado de $> 0.08 \text{ g cm}^{-1}$ exhibieron mejor estabilidad de ciclo en aproximadamente 65% comparados con el material no tratado.

- 5 Composiciones de grafito que comprenden el grafito sintético de baja área superficial de superficie oxidada y grafito sintético altamente cristalino

Se encontró que la mezcla de grafitos sintéticos de superficie oxidada descritos aquí con grafito natural o sintético finamente molido puede, cuando se usa como un material activo en el electrodo negativo de baterías de ion litio, mejorar adicionalmente la estabilidad de ciclo de dichos electrodos.

- 10 De acuerdo con ello, otro aspecto de la presente invención se relaciona con composiciones de grafito que comprenden el grafito sintético de superficie oxidada como se describe aquí y además comprende un grafito sintético finamente molido altamente cristalino. Como se usa aquí, "altamente cristalino" se refiere a la cristalinidad de las partículas de grafito caracterizadas por la distancia $c/2$ entre capas y la densidad real caracterizada por la densidad en xileno, así como por el tamaño de los dominios cristalinos en la partícula, caracterizados por el tamaño L_c cristalino. En este sentido, el grafito altamente cristalino es un grafito con un $c/2$ inferior a 0.3370 nm , una densidad en xileno mayor a 2.230 g cm^{-3} , y un L_c de 20 nm y mayor.
- 15

- El grafito altamente cristalino en tales realizaciones está caracterizado típicamente por un D_{50} de aproximadamente 1 a aproximadamente $30 \mu\text{m}$ y un D_{90} de aproximadamente 2 a $80 \mu\text{m}$, preferiblemente un D_{50} de aproximadamente 2 a aproximadamente $10 \mu\text{m}$ y un D_{90} de aproximadamente 4 a $50 \mu\text{m}$, mediante difracción láser Malvern.
- 20

- En ciertas realizaciones de ese aspecto, el grafito sintético altamente cristalino está caracterizado por un D_{90} de aproximadamente 10 a aproximadamente $25 \mu\text{m}$, o preferiblemente aproximadamente 15 a aproximadamente $20 \mu\text{m}$ y un D_{50} de aproximadamente 5 a aproximadamente $15 \mu\text{m}$, o preferiblemente de aproximadamente 7 a aproximadamente $10 \mu\text{m}$ y un área específica de superficie BET de aproximadamente 5 a aproximadamente $15 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ o más preferiblemente de aproximadamente 8 a aproximadamente $12 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, tal como el grafito TIMREX® SFG 15 disponible comercialmente suministrado por TIMCAL Ltd.. En otras realizaciones de este aspecto, el grafito sintético altamente cristalino se caracteriza por un D_{90} de aproximadamente 4 a aproximadamente $10 \mu\text{m}$, o preferiblemente aproximadamente 5 a aproximadamente $7 \mu\text{m}$ y un D_{50} de aproximadamente 2 a aproximadamente $6 \mu\text{m}$, o preferiblemente de aproximadamente 3 a aproximadamente $5 \mu\text{m}$ y un área específica de superficie BET de aproximadamente 10 a aproximadamente $25 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ o más preferiblemente de aproximadamente 14 a aproximadamente $20 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, tal como el producto C-ENERGY® SFG 6L suministrado por TIMCAL Ltd..
- 25
- 30

- El grafito cristalino altamente sintético es añadido típicamente en una cantidad de aproximadamente 1 a aproximadamente 30% en peso al grafito sintético de baja área superficial de superficie oxidada, dando como resultado composiciones de grafito que tienen además propiedades mejoradas en términos de estabilidad de ciclo (por ejemplo la retención de la carga específica en la primera descarga y la décima descarga de la celda). En algunas realizaciones preferidas, las composiciones de grafito comprenden 5 a 20% en peso, preferiblemente 10 a 15% en peso del grafito sintético altamente cristalino, aunque se han observado también efectos favorables fuera de este intervalo preferido.
- 35

- Uso del grafito sintético de baja área superficial de superficie oxidada y productos corriente abajo que comprenden dicho material
- 40

- Dado que los materiales de grafito sintético de superficie oxidada obtenidos como se definen aquí, exhiben excelentes propiedades electroquímicas (especialmente comparadas con el material no tratado), otro aspecto de la presente invención se relaciona con el uso de dicho grafito sintético de superficie oxidada, o dichas composiciones de grafito que comprenden el grafito de superficie tratada junto con el grafito sintético altamente cristalino, como un material activo para la preparación de electrodos negativos para baterías de ion litio. En consecuencia un electrodo negativo de batería de ion litio, que comprende el grafito o composiciones de grafito sintético de superficie oxidada como se definen aquí, como un material activo, representa otro aspecto de la presente invención. Esto incluye electrodos donde los electrodos negativos comprenden menos de 100% del material de grafito de acuerdo con la presente invención, como un material activo. En otras palabras, los electrodos negativos que contienen mezclas con aún otros materiales (grafito u otros) son contemplados de modo similar como un aspecto de la presente invención.
- 45
- 50

Finalmente, la presente invención se relaciona también con baterías de ion litio que comprenden el grafito o composiciones de grafito sintético de superficie oxidada como se definen aquí, como el material activo en el electrodo negativo de la batería de ion litio. De nuevo, las baterías en las que los electrodos negativos contienen mezclas con aún otros materiales de grafito, están incluidas también en este aspecto de la invención.

Métodos de medición

Los valores de porcentaje (%) especificados aquí son por peso, a menos que se especifique de otro modo.

Area de superficie específica BET

- 5 El método se basa en el registro de la isoterma de absorción del nitrógeno líquido en el intervalo $p/p_0=0.04-0.26$, a 77 K. Siguiendo el procedimiento propuesto por Brunauer, Emmet y Teller (Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, J. Am. Chem. Soc., 1938, 60, 309-319), puede determinarse la capacidad de una capa. Sobre la base del área de corte transversal de la molécula de nitrógeno, la capacidad de una capa y el peso de la muestra, puede calcularse entonces la superficie específica.

Tamaño L_c de cristalita

- 10 El tamaño L_c de cristalita es determinado por el análisis de los perfiles de difracción (002) y (004). Para la presente invención, se usa el método sugerido por Iwashita (N. Iwashita, C. Rae Park, H. Fujimoto, M. Shiraishi y M. Inagaki, Carbon 42, 701-714 (2004)). El algoritmo propuesto por Iwashita ha sido desarrollado específicamente para materiales de carbono. Se miden los anchos de los perfiles de línea a la mitad del máximo para la muestra y la referencia. Mediante una función de corrección, puede determinarse el ancho del perfil de difracción puro. El tamaño de cristalita es calculado a continuación por aplicación de la ecuación de Scherrer (P. Scherrer, Göttinger-Nachrichten 2 (1918) p. 98).

Tamaño L_a de cristalita

El tamaño L_a de cristalita es calculado a partir de mediciones Raman (ejecutadas en el laboratorio externo Evans Analytical Group) usando la ecuación:

20
$$L_a[\text{Angstrom } (\text{Å})] = C \times (I_G/I_D)$$

donde la constante C tiene valores 44[Å] y 58[Å] para láseres con longitud de onda de 514.5 nm y 632.8 nm, respectivamente.

Distribución de tamaño de partícula por difracción láser

- 25 La presencia de partículas dentro de un rayo coherente de luz causa difracción. Las dimensiones del patrón de difracción tienen correlación con el tamaño de partícula. Un rayo paralelo de un láser de baja potencia ilumina una celda que contiene la muestra suspendida en agua. El rayo que abandona la celda es enfocado mediante un sistema óptico. Se analiza entonces la distribución de la energía de la luz en el plano focal del sistema. Las señales eléctricas suministradas por los detectores ópticos son transformadas en distribución de tamaño de partícula, por medio de un computador. Se mezcla una pequeña muestra de grafito con algunas gotas de agente humectante y una pequeña cantidad de agua. La muestra preparada de la manera descrita es introducida en el recipiente de almacenamiento del aparato y es medida.

Referencias: ISO 13320-1 / ISO 14887

Densidad en xileno

- 35 El análisis se basa en el principio de exclusión líquida como se define en DIN 51 901. Se pesan aproximadamente 2.5 g (exactitud de 0.1 mg) de polvo en un picnómetro de 25 ml. Se añade xileno bajo vacío (15 Torr). Después de unas pocas horas de tiempo de espera bajo presión normal, se acondiciona el picnómetro y se pesa.

La densidad representa la relación de masa y volumen. La masa es dada por el peso de la muestra y el volumen es calculado a partir de la diferencia en peso del picnómetro lleno con xileno con y sin muestra de polvo.

Referencia: DIN 51 901

- 40 Densidad de Scott (densidad aparente)

- La densidad de Scott es determinada pasando el polvo de carbón seco a través del medidor de volumen Scott de acuerdo con ASTM B 329-98 (2003). El polvo es recolectado en un recipiente 1 en 3 (correspondiente a 16.39 cm³) y pesado con exactitud de 0.1 mg. La relación de peso y volumen corresponde a la densidad de Scott. Es necesario medir tres veces y calcular el valor promedio. La densidad a granel del grafito es calculada a partir del peso de una muestra de 250 ml en un cilindro de vidrio calibrado.

Densidad después de compactación

Se colocan cuidadosamente 100 g de grafito seco en polvo dentro de un cilindro graduado. A continuación se fija el

ES 2 659 193 T3

cilindro sobre el equipo de compactación sobre una base de eje excéntrico y se corren 1500 golpes. Se toma la lectura del volumen y se calcula la densidad después de compactación.

Referencia: -DIN-ISO 787-11

Valor de pH:

- 5 Se dispersa 1 g de grafito en polvo en 50 ml de agua destilada con 2 gotas de imbentin^{MR} y se mide mediante un medidor de pH con un electrodo de pH calibrado.

Contenido de Fe

- 10 Este análisis es ejecutado mediante un espectrómetro de emisión simultánea SDAR OES. Se compacta grafito en polvo, molido a tamaño máximo de partícula de 80 μm mediante un molino con vibración, hasta dar un comprimido. Se coloca la muestra en la posición de excitación del espectrómetro bajo atmósfera de argón. A continuación puede iniciarse el análisis completamente automático.

Contenido de cenizas

- 15 Se lleva a ignición a 800 °C un crisol de cerámica de baja pared en un horno mufla y se seca en un desecador. Se pesa una muestra de 10 g de polvo seco (exactitud de 0.1 mg) en un crisol de cerámica de baja pared. Se realiza combustión del polvo a una temperatura de 815° C (1472° F) hasta peso constante (por lo menos 8 h). El residuo corresponde al contenido de cenizas. Se expresa como un porcentaje del peso inicial de la muestra.

Referencias: DIN 51903 y DIN 51701 (proceso de división), ASTM C 561-91

Contenido de oxígeno

Método de análisis instrumental de gas. Ejecutado en el laboratorio externo Evans Analytical Group.

- 20 Contenido de grupos carbonilo, carboxilo, hidroxilo:

Método de estructura de borde cercano de absorción de rayos X. Ejecutado en National Synchrotron Light Source (NSLS) en Brookhaven National Laboratory, por contacto externo [método de referencia: Kim, K.; Zhu, P.; Li, N.; Ma, X.; Chen, Y. Carbon 2011, 49, 1745].

Prueba de media celda de electrodo negativo de ion litio - procedimiento estándar TIMCAL PVDF

- 25 Esta prueba fue usada para calificar materiales de grafito activo, respecto a su tendencia a soportar exfoliación. Con este propósito, se prepararon electrodos con una densidad relativamente baja y se usó un electrolito sin aditivos de formación de película.

Parámetros generales de media celda:

- 30 Diseño de celda de 2 electrodos de moneda con lámina de Li metálico como electrodo contrario/de referencia, ensamble de la celda en una caja de guantes llena con argón (contenido de oxígeno y agua < 1 ppm).

Diámetro de los electrodos: 13 mm

Se usó un resorte calibrado (100 kN) con objeto de tener una fuerza definida sobre el electrodo.

Las pruebas fueron llevadas a cabo a 25 °C.

- 35 Formulación de dispersión: 94% grafito (material activo, 18.8 g), aglutinante 6% PVDF (fluoruro de polivinilideno) (9.23 g), 11 g N-metilpirrolidina.

Preparación de la dispersión: se añadieron el aglutinante PVDF (solución al 13% en N-metilpirrolidina), grafito y N-metilpirrolidina a un frasco Schott, y se agitó usando una barra de vidrio. Se usó un mezclador de un rotor-estator para homogeneizar la solución por 5 minutos o más a 11000 rpm.

Altura de corte sobre la lámina de Cu: 200 μm (cuchilla de doctor).

- 40 Procedimiento de secado: se secaron láminas de Cu recubiertas, por 1 h a 80 °C, seguido por 12 h a 120° C bajo vacío (< 50 mbar). Después del corte, se secaron los electrodos por 10 h a 120 °C bajo vacío (< 50 mbar) antes de la inserción dentro de la caja de guantes.

Compresión: se comprimió un cuadrado de 5 x 5 cm de las láminas de electrodo con 50-75 kN por 1 segundo con objeto de obtener densidades de electrodo de 1.2-1.4 g/cm³.

ES 2 659 193 T3

Electrolito: carbonato de etileno (EC) : Etilmetilcarbonato (EMC) 1:3, LiPF₆ 1 M

Separador: lámina de fibra de vidrio, aproximadamente 1 mm

Programa de ciclo usando un potenciostato:

- 5 Primera carga: paso de corriente constante a 10 mA/g a un potencial de 5 mV vs. Li/Li⁺, seguido por un paso de voltaje constante a 5 mV vs. Li/Li⁺ hasta que se alcanzó una corriente de corte de 5 mA/g. Primera descarga: paso de corriente constante a 10 mA/g a un potencial de 1.5 V vs. Li/Li⁺, seguido por un paso de voltaje constante a 1.5 V vs. Li/Li⁺ hasta que se alcanzó una corriente de corte de 5 mA/g.

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

- 10 Ciclos adicionales de descarga: paso de corriente constante a 3 C a un potencial de 1.5 V vs. Li/Li⁺, seguido por paso de voltaje constante a 1.5 V vs. Li/Li⁺ hasta que se alcanzó una corriente de corte de 5 mA/g.

Prueba de media celda de electrodo negativo de ion litio - procedimiento estándar CMC/SBR

Esta prueba fue usada para calificar electroquímicamente materiales activos de grafito y mezclas de materiales activos de grafito.

- 15 Parámetros generales de media celda:

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

Diámetro de electrodos: 13 mm.

Se usó un resorte calibrado (100 kN) con objeto de tener una fuerza definida sobre el electrodo.

- 20 Se llevaron a cabo pruebas a 25 °C.

Formulación de dispersión: 97% grafito (material activo, 48.5 g), aglutinante de SBR 2% (caucho de estireno butadieno) (48 % en peso en agua, 2.08 g), aglutinante de CMC 1 % (carboximetilcelulosa de sodio) (1.5 % en peso en agua, 33.3 g), 17 g de agua.

- 25 Preparación de la dispersión: se preparó una dispersión con la solución del aglutinante de CMC y el grafito en un recipiente que puede ser colocado bajo vacío, se mezcló con una barra de vidrio hasta que el grafito estuvo completamente húmedo, luego se añadió agua. Se agitó la mezcla con un mezclador mecánico (600 rpm) por 30 minutos bajo vacío (< 50 mbar). Se retiró temporalmente el vacío y se agregó la solución de aglutinante SBR. Se agitó entonces la mezcla con mezclador mecánico (600 rpm) por otros 30 min bajo vacío (< 50 mbar).

Altura de corte sobre la lámina de Cu: 150 μm (cuchilla de doctor).

- 30 Procedimiento de secado: se secaron láminas de Cu recubiertas, por 1 h a 80 °C, seguido por 12 h a 120° C bajo vacío (< 50 mbar). Después del corte, se secaron los electrodos por 10 h a 120 °C bajo vacío (< 50 mbar) antes de la inserción dentro de la caja de guantes.

Compresión: se comprimió un cuadrado de 5 x 5 cm de las láminas de electrodo con 75-400 kN por 1 segundo con objeto de obtener densidades de electrodo de 1.45-1.55 g/cm³.

- 35 Electrolito A: carbonato de etileno (EC) : Etilmetilcarbonato (EMC) 1:3 (v/v), LiPF₆ 1 M

Electrolito B: carbonato de etileno (EC) : Etilmetilcarbonato (EMC) 1:3 (v/v), vinilen carbonato 0.5 % en volumen, LiPF₆ 1 M

Separador: lámina de fibra de vidrio, aproximadamente 1 mm

- 40 Programa del ciclo A usando un potenciostato: primera carga: paso de corriente constante a 20 mA/g a un potencial de 5 mV vs. Li/Li⁺, seguido por un paso de voltaje constante a 5 mV vs. Li/Li⁺ hasta que se alcanzó una corriente de corte de 5 mA/g. Primera descarga: paso de corriente constante a 20 mA/g a un potencial de 1.5 V vs. Li/Li⁺, seguido por un paso de voltaje constante a 1.5 V vs. Li/Li⁺ hasta que se alcanzó una corriente de corte de 5 mA/g. Ciclos adicionales de carga: paso de corriente constante a 50 mA/g a un potencial de 5 mV vs. Li/Li⁺, seguido por un paso de voltaje constante a 5 mV vs. Li/Li⁺ hasta que se alcanzó una corriente de corte de 5 mA/g. Ciclos adicionales de descarga: paso de corriente constante a 3 C a un potencial de 1.5 V vs. Li/Li⁺, seguido por paso de voltaje constante a 1.5 V vs. Li/Li⁺ hasta que se alcanzó una corriente de corte de 5 mA/g.

Programa de ciclo B usando un potenciostato:

- Primera carga: paso de corriente constante a 10 mA/g a un potencial de 5 mV vs. Li/Li⁺, seguido por un paso de voltaje constante a 5 mV vs. Li/Li⁺ hasta que se alcanzó una corriente de corte de 5 mA/g. Primera descarga: paso de corriente constante a 10 mA/g a un potencial de 1.5 V vs. Li/Li⁺, seguido por un paso de voltaje constante a 1.5 V vs. Li/Li⁺ hasta que se alcanzó una corriente de corte de 5 mA/g. Ciclos adicionales de carga: paso de corriente constante a 50 mA/g a un potencial de 5 mV vs. Li/Li⁺, seguido por un paso de voltaje constante a 5 mV vs. Li/Li⁺ hasta que se alcanzó una corriente de corte de 5 mA/g. Ciclos adicionales de descarga: paso de corriente constante a 1 C a un potencial de 1.5 V vs. Li/Li⁺, seguido por paso de voltaje constante a 1.5 V vs. Li/Li⁺ hasta que se alcanzó una corriente de corte de 5 mA/g.
- 10 Cálculo de “pérdida de capacidad por ciclo”: Se divide la pendiente de un ajuste lineal de las capacidades de descarga de los ciclos 5-15 por la capacidad de descarga en el ciclo 5, dando como resultado un valor de pérdida de capacidad por ciclo [%].

Prueba de pelado T

La resistencia al pelado (de las capas activas) fue determinada usando una prueba de pelado T.

- 15 Espécimen de prueba: se cortaron rectángulos de 35.0 x 71.4 mm de las láminas de electrodo y se comprimieron con 14-16 kN/cm² por 1 segundo. Se probaron dos especímenes por lámina de electrodo. Se hizo una lámina de electrodo para cada material.
- 20 Aparatos y procedimiento: se usó cinta para pelar la capa activa del colector de corriente de Cu usando una máquina de prueba de tensión. Se aplicó la carga a una velocidad constante de cabeza de 100 mm/min. La carga máxima sobre el espécimen cayó entre 20 y 25% del límite superior del intervalo de carga de la celda de carga usada. Se determinó la resistencia de pelado de cada muestra, sobre una distancia de por lo menos 40 mm y tomando el promedio de por lo menos 640 lecturas. Se normalizó el promedio de carga (en Newton) mediante la longitud de la línea de unión (ancho de muestra en cm). Los resultados de la fuerza de pelado se expresan en N/cm.
- 25 Habiendo descrito los diferentes aspectos de la presente invención en términos generales, será evidente para aquellos diestros en la técnica que son posibles muchas modificaciones y ligeras variaciones, sin apartarse del alcance de la presente invención.

Los siguientes ejemplos de trabajo ilustran adicionalmente ciertas realizaciones de la presente divulgación.

Ejemplos

30 **Ejemplo 1 - Modificación superficial de grafito sintético de baja área superficial, mediante oxidación**

- El material que iba a ser tratado, grafito sintético no molido de baja área superficial, fue alimentado continuamente (400g/h) dentro del horno rotatorio calentado a 700°C con objeto de ejecutar una oxidación relativamente suave. Se usó aire sintético (2 l/min) como un gas de proceso y se mezcló con nitrógeno (2 l/min) jugando el papel de un gas vehículo. La inclinación del horno rotatorio a 7.5° habilitó el tiempo de residencia de las partículas de grafito a alrededor de 7 minutos. La rotación del cuerpo rotatorio de acero inoxidable del horno con 7.5 rpm aseguró la homogeneidad del tratamiento. El uso de estas condiciones modificó el material de producto, comparando con el material de partida, como se muestra en la Tabla 1. Mientras el aumento en BET apunta a cambios en la microporosidad y morfología de las partículas de grafito, el descenso del valor de pH muestra la ocurrencia de nuevos subgrupos funcionalizados. Aparentemente, la introducción de grupos que contienen oxígeno conduce a una superficie menos hidrófoba y menos inerte del grafito tratado, como se indica por un cambio en los valores de carácter hidrófobo (datos no mostrados).

Tabla 1: Propiedades del material de partida y material después del tratamiento de acuerdo con el Ejemplo 1

	Material de partida	Oxidación superficial
BET [m ² /g]	1.8	2.15
(Cont.)		
	Material de partida	Oxidación superficial
L _c [nm]	175	165
L _a [nm]	170	34

Densidad en xileno [g/cm ³]	2.252	2.257
Densidad después de compactación [g/cm ³]	0.96	0.86
Densidad de Scott [g/cm ³]	0.45	0.35
pH	6.7	5.3
D ₁₀	5.8	6.2
D ₅₀	13.4	13.8
D ₉₀	28.9	28.9

El espectro Raman en la Figura 1 demuestra un claro aumento de la banda D en el material tratado, alrededor de 1330 cm⁻¹, el cual surge del modo inducido de desorden vibracional. Se cree que esto se debe a la existencia de defectos en las capas hexagonales de grafito, hibridación sp³ así como ocurrencia de carbón amorfo. De modo similar, el pico de la banda G alrededor de 1580 cm⁻¹ corresponde al modo Raman de grafito, del cual se ha mostrado está relacionado con la fracción de sitios enlazados con sp². Como es evidente a partir del espectro, la intensidad de la banda G disminuye claramente después del tratamiento por oxidación. Un cambio de la relación ID/IG confirma la creación de defectos y la contracción de los dominios (L_a) cristalinos en grafito debida a la erosión con átomos de oxígeno. La creación de grupos funcionales, por ejemplo grupos carboxilo, carbonilo, hidroxilo y/o éter, modifica la hibridación de los átomos superficiales de carbono hacia un carácter sp³ más grande, aumentando con ello el número de defectos (Dongil et al., Journal of Colloid and Interface Science, 2011, 355, 179-189).

El grafito tratado por oxidación mostró supresión en la exfoliación en LiPF₆ 1 M, EC/EMC 1:3 (% en volumen) de electrodos que contienen dicho grafito y PVDF 6 % (como un aglutinante), lo cual a su vez conduce a menores pérdidas de carga (mostrado en la Figura 3). Adicionalmente, la oxidación aumentó significativamente el desempeño del electrodo a elevado consumo de corriente.

Ejemplo 2 - modificación superficial de grafito sintético de baja área superficial, por oxidación

Se aplicaron las mismas condiciones de tratamiento que en el Ejemplo 1. Sin embargo, se aumentó la temperatura de tratamiento a 900°C con objeto de ejecutar una oxidación más agresiva, lo cual da como resultado un aumento mayor en el área de superficie BET (véase Tabla 2 abajo). En la Figura 2 se muestra una imagen de microscopía por barrido electrónico del material tratado.

Tabla 2: Propiedades del material de partida y tratado de acuerdo con el Ejemplo 2

	Material de partida	Oxidación superficial
BET [m ² /g]	1.6	2.8
L _c [nm]	110	110
L _a [nm]	40	15
Contenido de Fe [ppm]	3.2	4.8
Densidad en xileno [g/cm ³]	2.251	2.252
Densidad después de compactación [g/cm ³]	1.11	1
Densidad de Scott [g/cm ³]	0.45	0.4

Ejemplo 3 - Modificación superficial de grafito sintético de baja área superficial, por oxidación

La oxidación superficial fue realizada nuevamente en el horno rotatorio mencionado arriba a 700°C, sin embargo, sin alimentación del gas dentro del reactor. Como gas de proceso se usó sólo aire, el cual fue alimentado dentro del horno abierto sin ninguna fuerza externa. Se ajustó la inclinación a 3°, con objeto de aumentar el tiempo de residencia a 11 minutos para alcanzar diferentes condiciones de oxidación. Con mayor tiempo de residencia y mayor cantidad del gas de proceso, la oxidación es más eficiente mientras se trabaja a la misma temperatura, comparado con el Ejemplo 1.

Tabla 3: Propiedades del material de partida y tratado de acuerdo con el Ejemplo 3

	Material de partida	Oxidación superficial
BET [m ² /g]	1.95	2.45
Densidad en xileno [g/cm ³]	2.246	2.249
Densidad después de compactación [g/cm ³]	1.02	1.04
Densidad de Scott [g/cm ³]	0.44	0.43
pH	6.8	5.4

5 Los Ejemplos 1, 2 y 3 ilustran cómo modificar la superficie de grafito sintético no molido de baja área superficial, con objeto de alcanzar mejor compatibilidad con el electrolito, menor capacidad irreversible y mayor capacidad de descarga (Figuras 3a, 3b, y 3c) cuando se usa como un material activo en baterías recargables de ion litio.

En la Tabla 4 abajo se muestra un resumen de los parámetros fisicoquímicos de los materiales de partida usados y materiales de grafito con superficie oxidada obtenidos en los ejemplos de trabajo descritos aquí.

Tabla 4: Parámetros de materiales de partida y tratados:

	Material de partida	Oxidación superficial	
BET[m ² /g]	1.6- 2.0	2.0 - 3.0	
L _c [nm]	100 - 180	100 - 180	
Contenido de Fe [ppm]	<20	<20	
Grupos tipo carbonilo [%]	20	20-40	
Grupos tipo carboxilo [%]	61	70-50	
Grupos tipo hidroxilo [%]	19	10	
pH	7	5.3	
Contenido de oxígeno [ppm]	50 - 80	90 - 140	

10 **Ejemplo 4 - Fuerza de pelado y pérdida de capacidad por ciclo de grafito sintético de baja área superficial con superficie oxidada, por oxidación y de material no tratado**

15 La oxidación superficial fue ejecutada como se describe en el Ejemplo 3. El material tratado así como el material de partida no tratado fueron sometidos a una prueba de fuerza de pelado como se describe en la sección de métodos arriba. En la Tabla 5 abajo se muestran los resultados de esta prueba. Brevemente, el material de superficie oxidada exhibe propiedades de cohesión mejoradas de manera significativa, como se indica por un aumento en la fuerza de pelado, comparado con el material no tratado. Ambos materiales fueron comparados también respecto a su pérdida de capacidad por ciclo, usando el procedimiento estándar CMC/SBR descrito en la sección de métodos arriba (electrolito A, programa A de ciclo, rata de descarga 3 C). Nuevamente, el material tratado superficialmente mostró propiedades significativamente mejoradas sobre el material no tratado, como que la pérdida de capacidad por ciclo se redujo de manera significativa comparada con el material de referencia no tratado (véase nuevamente 20 Tabla 5) para resultados detallados).

Tabla 5: Fuerza de pelado y pérdida de capacidad por ciclo de materiales de partida y tratado:

	Sin tratamiento de oxidación superficial	Con tratamiento de oxidación superficial
Fuerza de pelado [N cm ⁻¹]	0.066 +/- 0.002	0.080 +/- 0.003
Per cycle capacity loss [%]	0.317 +/- 0.017	0.192 +/- 0.002

5 Se mezcló también el grafito sintético de baja área superficial de superficie oxidada con cantidades variables (5% a 20%) de grafito sintético altamente cristalino (distribución de tamaño de partícula $D_{10} = 4 \mu\text{m}$, $D_{50} = 9 \mu\text{m}$, $D_{90} = 18 \mu\text{m}$, BET SSA = $9.5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, $L_c = 180 \text{ nm}$, $c/2 = 0.3355 \text{ nm}$, densidad en xileno = 2.260 g cm^{-3} (TIMREX® SFG 15) y se compararon las propiedades físicas y electroquímicas de las mezclas con el material puro tratado. Se probaron las mezclas y material puro tratado respecto a la retención de la carga específica por ciclo, carga específica del primer ciclo de descarga, carga específica del quinto ciclo de descarga (procedimiento estándar CMC/SBR, electrolito B, programa B de ciclo, rata de descarga 1 C).

10 Adicionalmente, se determinaron la densidad después de compactación del material tratado superficialmente y el área de superficie BET del grafito así como las mezclas de grafito. En la Tabla 6 abajo se muestra un resumen de los resultados. La adición de tan poco como 5% de grafito sintético altamente cristalino al grafito sintético de baja área superficial con superficie tratada, parece conducir a mejoras adicionales en términos de pérdida de capacidad por ciclo, capacidad irreversible de primer ciclo, y capacidad de descarga de quinto ciclo.

15 Tabla 6: Pérdida de capacidad por ciclo de mezclas de grafito sintético de baja área superficial de superficie oxidada con grafito sintético altamente cristalino

	Grafito sintético de baja área superficial con superficie oxidada, sin aditivos	Grafito sintético de baja área superficial con superficie oxidada con 5% de grafito altamente cristalino	Grafito sintético de baja área superficial con superficie oxidada con 10% de grafito sintético altamente cristalino	Grafito sintético de baja área superficial con superficie oxidada con 20% de grafito sintético altamente cristalino
Pérdida de capacidad por ciclo [%]	0.102 +/- 0.002	0.034 +/- 0.004	0.036 +/- 0.004	0.020 +/- 0.003
Capacidad irreversible de primer ciclo [%]	8.7 +/-3.6	11.7 +/- 2.8	11.5 +/- 3.1	16.6 +/- 2.9
Capacidad de descarga de quinto ciclo [Ah/kg]	338.1 +/- 2.9	345.6 +/- 2.7	343.1 +/- 2.1	348.7 +/- 3.0
Densidad después de compactación de grafito	0.96 g/cm^3	No medida	No medida	0.50 g/cm^3
Area de superficie BET de grafito [m ² /g]	2.0-3.5	2.3-3.9	2.7-4.1	3.3-4.7

REIVINDICACIONES

1. Grafito sintético de superficie oxidada que tiene un área de superficie BET de 1.0 a 4 m²/g, y exhibe una relación del eje perpendicular de tamaño L_c de cristalita al eje paralelo de tamaño L_a de cristalita (L_c/L_a) mayor a 1.
2. El grafito sintético de superficie oxidada de la reivindicación 1, **caracterizado** además **por** uno cualquiera de los siguientes parámetros, solo o en combinación:
 - i) un área de superficie BET que varía de 1 a 3.5 m²/g, o de 1 a 3 m²/g;
 - ii) una relación de L_c/L_a mayor a 1.5, 2.0, 2.5, o 3.0;
 - iii) una distribución (D₉₀) de tamaño de partícula que varía de 10 a 50 μm, o de 20 a 35 μm, o de 27 a 30 μm;
 - iv) una distribución (D₅₀) de tamaño de partícula que varía de 5 a 40 μm, o de 7 a 30 μm, o de 10 a 20 μm;
 - 10 v) un tamaño L_c de cristalita (como se mide por XRD) de 50 a 200 nm, o de 80 a 180 nm, o de 100 a 130 nm;
 - vi) un tamaño L_a de cristalita (como se mide por espectroscopía Raman) de 5 a 100 nm, de 5 a 60 nm, o de 10 a 40 nm;
 - vii) un contenido de oxígeno mayor a 50 ppm, o mayor a 90 ppm, o mayor a 110 ppm;
 - 15 viii) una densidad después de compactación mayor a 0.8 g/cm³, o mayor a 0.9 g/cm³, o mayor a 0.95 g/cm³, o mayor a 1 g/cm³;
 - ix) un contenido de Fe inferior a 20 ppm, o inferior a 10 ppm, o inferior a 5 ppm; y/o
 - x) un contenido de cenizas inferior a 0.04, o inferior a 0.01 %, o inferior a 0.005 %.
3. El grafito sintético de superficie oxidada de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, **caracterizado** además **por**
 - i) un valor de pH que varía de 5.0 a 6.5, o de 5.2 a 6, o de 5.3 a 5.5;
 - 20 ii) una densidad en xileno de 2.24 a 2.26 g/cm³, o de 2.245 a 2.255 g/cm³, o de 2.25 y 2.255 g/cm³; y/o
 - iii) exhibir una relación ID/IG (R(ID/IG)) inferior a 0.3, o inferior a 0.25, o inferior a 0.2, o inferior a 0.15 cuando se mide con un láser que tiene longitud de onda de excitación de 632.8 nm.
4. El grafito sintético de superficie oxidada de la reivindicación 3, **caracterizado por** los siguientes parámetros:
 - i) una superficie BET que varía de 2.3 a 3 m²/g
 - 25 ii) un tamaño L_c de cristalita que varía de 100 a 180 nm
 - iii) un tamaño L_a de cristalita que varía de 10 a 40 nm
 - iv) un valor de pH que varía de 5.2 a 6.0
 - v) un contenido de oxígeno mayor a 90 ppm
 - vi) una densidad después de compactación mayor a 0.98 g/cm³
 - 30 vii) una distribución (D₉₀) de tamaño de partícula que varía de 25 a 35 μm.
5. El grafito sintético de superficie oxidada de la reivindicación 3 o la reivindicación 4, en el que el grafito es obtenible por oxidación de grafito sintético con un área de superficie BET que varía de 1 m²/g a 3.5 m²/g a temperaturas de 700 a 900 °C con tiempos de tratamiento que varían de 2 a 15 minutos, preferiblemente en el que el material de partida de grafito sintético es grafito sintético no molido.
- 35 6. Un proceso para modificar la superficie de grafito sintético, en el que un grafito sintético que tiene un área de superficie BET de 1 a 3.5 m²/g, o de 1 a 3 m²/g, es sometido a una oxidación superficial bajo condiciones que aumentan la relación entre el tamaño L_c de cristalita y el tamaño L_a de cristalita, a una temperatura que varía de 600 a 1000°C, o de 700 a 900°C, y además en el que los parámetros de proceso son adaptados para mantener la rata de quemado (% p/p) inferior a 10%, o inferior a 9 %, o inferior a 8%, para obtener un grafito sintético de superficie oxidada como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.
- 40 7. El proceso de la reivindicación 6, en el que la superficie de dicho grafito sintético es modificada mediante

contacto con oxígeno por un periodo que varía de 2 a 30 minutos, o de 2 a 15 minutos, o de 4 a 10 minutos, o de 5 a 8 minutos.

8. El proceso de la reivindicación 6 o reivindicación 7, en el que el grafito sintético de superficie oxidada obtenido está **caracterizado por** uno cualquiera de los siguientes parámetros, solo o en combinación:

- 5 i) una relación del tamaño L_c de cristalita al tamaño L_a de cristalita (L_c/L_a) mayor a 1, o una relación mayor a 1.5, 2.0, 2.5, o 3.0;
- ii) un tamaño L_c de cristalita del grafito sintético de superficie oxidada de 50 a 200 nm, o de 80 a 180 nm, o de 100 a 130 nm;
- iii) un tamaño L_a de cristalita de 5 a 100 nm, o de 5 a 60 nm, o de 10 a 40 nm;
- 10 iv) un contenido de oxígeno mayor a 50 ppm, o mayor a 90 ppm, o mayor a 110 ppm;
- v) una densidad después de compactación mayor a 0.8 g/cm^3 , o mayor a 0.9 g/cm^3 , o mayor a 0.95 g/cm^3 , o mayor a 1 g/cm^3 ;
- vi) un valor de contenido de Fe inferior a 20 ppm, o inferior a 10 ppm, o inferior a 5 ppm; y/o
- vii) un contenido de ceniza inferior a 0.04, o inferior a 0.01 %, o inferior a 0.005 %.
- 15 9. Una composición de grafito que comprende el grafito sintético de superficie oxidada como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 y que comprende además 1 a 30% en peso de un grafito natural o sintético altamente cristalino, donde opcionalmente el grafito sintético altamente cristalino **está caracterizado por**
- i) un D_{90} de 15 a 20 μm y un BET SSA de 8 a 12 $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$; o
- ii) un D_{90} de 5 a 7 μm y un BET SSA de 14 a 20 $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$;
- 20 preferiblemente en el que la composición de grafito consiste en el grafito sintético de superficie oxidada como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 y 5% a 20%, preferiblemente 10% a 15% en peso de dicho grafito altamente cristalino.
10. Uso del grafito sintético de superficie oxidada como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, o la composición de grafito como se define en la reivindicación 9, para preparar un material de electrodo negativo para una batería de ion litio.
- 25 11. Un electrodo negativo de una batería de ion litio o una batería de ion litio que comprende el grafito sintético de superficie oxidada como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, o la composición de grafito como se define en la reivindicación 9 como un material activo en el electrodo negativo de la batería.

Figura 1:

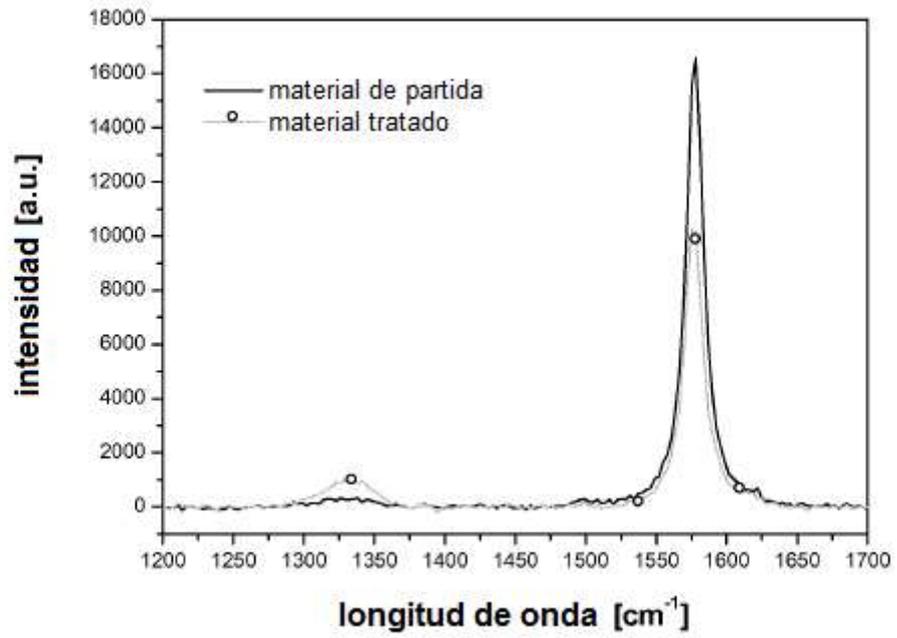
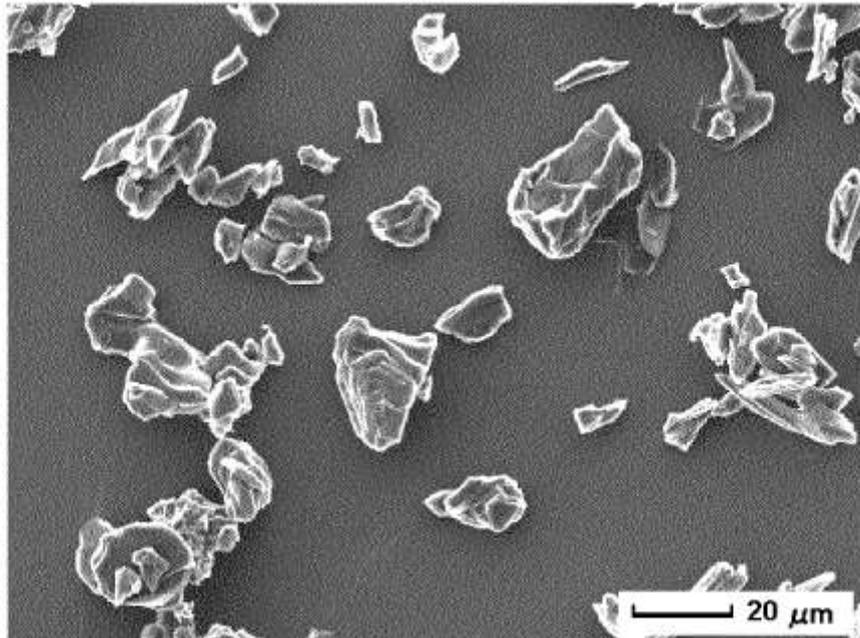


Figura 2:



Figuras 3a-c:

