

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 663 004**

51 Int. Cl.:

**C01B 32/20** (2007.01)

**H01M 4/583** (2010.01)

**H01G 11/42** (2013.01)

**H01B 13/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.03.2013 PCT/EP2013/055370**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.11.2013 WO13174536**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.03.2013 E 13712721 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.12.2017 EP 2852554**

54 Título: **Partículas híbridas de carbón de superficie modificada, procedimientos para hacerlas y aplicaciones de las mismas**

30 Prioridad:

**21.05.2012 US 201261649412 P**  
**21.05.2012 EP 12168742**

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

**10.04.2018**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**CERICOLA, DARIO;**  
**JURI, GIOVANNI;**  
**ZÜRCHER, SIMONE y**  
**SPAHR, MICHAEL E.**

74 Agente/Representante:

**TEMIÑO CENICEROS, Ignacio**

ES 2 663 004 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Partículas híbridas de carbón de superficie modificada, procedimientos para hacerlas y aplicaciones de las mismas

Campo de la divulgación

5 La presente divulgación se refiere a partículas híbridas de carbón de superficie modificada, a procedimientos para la preparación de las mismas y a su uso, un ejemplo como aditivos conductores en una variedad de aplicaciones.

Antecedentes

10 Las partículas de carbono conductoras se usan comúnmente como materiales de relleno para mejorar la conductividad en polímeros, cerámicas, recubrimientos y electrodos de sistemas electroquímicos. Por ejemplo, los aditivos conductores de carbono se usan en una variedad de baterías primarias y secundarias tales como las baterías alcalinas de zinc/dióxido de manganeso, baterías de zinc carbono, baterías de litio primarias y recargables, baterías de níquel cadmio, baterías ácidas de plomo y baterías de níquel-hidruro de metal, baterías de litio-azufre, baterías de litio-aire, baterías de metal-aire con metales tales como zinc o hierro, celdas de combustible así como también sistemas de condensadores.

15 Los aditivos conductores se aplican en electrodos de celdas electroquímicas para disminuir la resistencia eléctrica del electrodo. Los materiales carbonosos en polvo se seleccionan frecuentemente como aditivos conductores debido a su peso ligero y a su inercia hacia los electrolitos ácidos de alcalinos. Los aditivos conductores no contribuyen a los procesos electroquímicos del electrodo, lo que significa que, para una alta densidad de energía de la celda, la cantidad aplicada de aditivo conductor se minimiza de manera deseable. Los aditivos conductores típicos de carbono que se usan son polvos finos de grafito y negro de humo conductor (véase, por ejemplo, M.E. Spahr, Lithium-ion Batteries-  
20 Science and Technology, M. Yoshio, R.J. Brodd, A. Kozawa (Eds.), Springer, Nueva York, 2009, capítulo 5).

25 La adición de una pequeña cantidad de carbono conductor al electrodo negativo de una batería ácida de plomo conduce a un mejoramiento del ciclo de vida y de aceptación de carga cuando la batería funciona en el modo de alta velocidad del estado de carga parcial (HRPSoC) como se aplica, por ejemplo, en el uso de vehículos eléctricos híbridos (véase, por ejemplo, K. Nakamura, M. Shiomi, K. Takahashi, M. Tsubota, Journal of Power Sources 59 (1996) 153, M. Shiomi, T. Funato, K. Nakamura, K. Takahashi, M. Tsubota, Journal of Power Sources, 64 (1997), 147 y D. Pavlov, P. Nikolov, T. Rogachev Journal of Power Sources 196 (2011)5155-5167). Cuando una batería ácida de plomo funciona a estado de carga parcial (PSoC), la formación irreversible de sulfato ácido de plomo ("efecto de sulfatación") causa una reducción significativa de la vida del ciclo de la batería (véase, por ejemplo, D. Pavlov, Lead-Acid Batteries-Science and Technology, Elsevier 2011, capítulo 1, pp. 23-26).

30 Además de usar aditivos de carbono, en la técnica se conoce el uso de diseños modificados de rejilla, esteras de fibra de vidrio dentro del material activo y/o composiciones electrolíticas modificadas como otras maneras de mejorar el inicio, la iluminación y la ignición (SLI) convencionales de las baterías ácidas de plomo y hacerlas útiles para modos de operación a estados de carga (SOC) más bajos (cf., Por ejemplo, D. Pavlov, Lead-Acid Batteries-Science and  
35 Technology, Elsevier 2011, capítulo 7). Las características de la batería que se obtienen en estas baterías ácidas de plomo avanzadas en operaciones de descarga de alta velocidad a poca profundidad las hacen buenas candidatas para vehículos eléctricos híbridos suaves y micro.

Se ha mostrado que la adición de grafito, grafito expandido, carbón activado y negro de humo al electrodo negativo da lugar a una mejora de la vida de ciclo de las baterías ácidas de plomo, principalmente por una reducción del efecto de sulfatación.

40 Han sido propuestas varias hipótesis para explicar el mecanismo del efecto de carbono en el electrodo negativo. Un estudio de la influencia de un amplio espectro de carbonos ha sido recopilado en la literatura (P.T. Moseley, Journal of Power Sources 191 (2010) 134-138 y D.P. Boden, D.V. Loosemore, M.A. Spence, T.D. Wojcinski, Journal of Power Sources, 195 (2010) 4470-4493). Recientemente se ha mostrado que el carbono debería tener una alta afinidad al plomo a fin de hacer posible la formación de un esqueleto de carbono-plomo en el electrodo negativo, mientras el plomo se reviste durante la formación de electrodo realizada en la primera carga de la celda recién ensamblada (D. Pavlov, P. Nikolov, T. Rogachev Journal of Power Sources 196 (2011) 5155-5167). Este esqueleto de carbono-plomo incrementa el área de superficie y, en adición al carbono, proporciona un efecto adicional super condensador en el electrodo; estos dos efectos proporcionan explicaciones posibles para la aceptación de carga incrementada.

50 Además de las propiedades de conductividad eléctrica, los aditivos conductores también tienen un efecto en la estructura y la porosidad del electrodo. Por ejemplo, la penetración de electrólito del electrodo puede influenciarse por la estructura y porosidad del electrodo, lo cual tiene un impacto en la resistividad iónica del electrodo (véase, por ejemplo, M.E. Spahr, Lithium-ion Batteries-Science and Technology, M. Yoshio, R.J. Brodd, A. Kozawa (Eds.), Springer, Nueva York, 2009, Capítulo 5).

El electrodo positivo de una batería de litio-azufre contiene azufre mezclado con materiales aglutinantes y uno o más componentes de carbono. El carbono proporciona la conductividad eléctrica y, además, se piensa que asegura la estabilidad dimensional del electrodo durante la descarga de la celda cuando disminuye el contenido de azufre del electrodo positivo por la formación de productos de descarga (véase, por ejemplo, Xiong, Shizhao; Hong, Xiaobin; Xie, Kai; Rong, Lixia, Huagong Jinzhan (2011), 30(5), 991-996 y Yao, Zhen-Dong; Wei, Wei; Wang, Jiu-Lin; Yang, Jun; Nuli, Yan-Na, Wuli Huaxue Xuebao (2011), 27(5), 1005-1016).

Además, las celdas electroquímicas con electrodos de aire, que están contenidas en pilas de celdas o baterías de metal-aire, pueden requerir carbonos en los electrodos positivos de aire. Se piensa que los carbonos actúan como soporte para el catalizador de metal o de óxido de metal y también generan la estructura proporcionando estabilidad dimensional al electrodo. A fin de usarse en electrodos de aire, se requiere un soporte de carbono para demostrar una alta resistencia a la corrosión, al aire o al oxígeno, ya que se piensa que el incumplimiento de esto limita la durabilidad de la celda (véase, por ejemplo, S. Sarangapani, P. Lessner, L. Swette, J. Giner, Proceedings - Electrochemical Society (1992), 92-11 (Proc. Workshop Struct. Eff. Electrocatal. Oxygen Electrochem., 1992), 510-22, S. Muller, F. Holzer, H. Arai, O. Haas, Journal of New Materials for Electrochemical Systems (1999), 2(4), 227-232 y F. Maillard, P. Simonov, E. Savinova, Carbon Materials for Catalysis (2009), 429-480).

Como se mencionó antes, el grafito natural o sintético, el grafito expandido, el carbón activado y los negros de humo han sido usados todos como aditivos conductores.

Grafito es carbono cristalino. La conductividad electrónica del grafito se basa en la estructura cristalina de grafito que consiste en capas apiladas de anillos de carbono de seis miembros con electrones deslocalizados en orbitales p conjugados en paralelo a las capas de grafito. La conductividad electrónica paralela a los planos apilados es de alrededor de tres órdenes de magnitud más alta que la conductividad electrónica perpendicular a los planos. Esto da lugar a la conducta anisotrópica de la conductividad electrónica (A. W. Hull, Phys. Rev. 10 (1917) 661 y W. Primak, L.H. Fuchs, Phys. Rev. 95(1) (1954) 22).

La aplicación de grafito como, por ejemplo, aditivos conductores podría atribuirse a propiedades tales como su alta capacidad de compactación, lo cual da lugar a mejoras en la densidad del electrodo de la celda. También se ha demostrado que un aditivo conductor de carbono puede incrementar significativamente la estabilidad de los ciclos y el rendimiento de carga/descarga a baja temperatura del electrodo. Sin embargo, aunque la resistividad a altas concentraciones de grafito es muy baja, se ha observado que, debido al umbral más alto de percolación para el grafito en comparación con los negros de humo, se requieren cantidades relativamente grandes de grafito para disminuir la resistividad del electrodo.

Normalmente se obtiene un grafito de área de superficie alta disminuyendo el tamaño de partícula del grafito en un procedimiento de molienda. Para impedir la oxidación del producto de grafito durante la molienda, la molienda puede llevarse a cabo en una atmósfera de gas inerte (véase, por ejemplo, N.J. Welham, J.S. Williams, Carbon 36(9) (1998) 1309-1315, T.S. Ong, H. Yang, Carbon, 38 (2000) 2077-2085 y Y. Kuga, M. Shirahige, Y. Ohira, K. Ando, Carbon 40 (2002), 695-701). Un inconveniente de los procedimientos convencionales de molienda es que el carbón activado y el grafito de área de superficie alta pueden contener una cantidad relativamente alta de metales de trazas debido al uso de equipo de molienda a base de metal. Los oligoelementos metálicos pueden actuar como electrocatalizadores que interfieren con el procedimiento electroquímico deseado y causan reacciones laterales químicas o electroquímicas parasitarias que disminuyen la estabilidad de los ciclos y reducen la vida de la celda.

El negro de humo es una forma amorfa de carbono. La estructura de negro de humo está constituida por partículas primarias amorfas normalmente esféricas que se unen entre sí mediante enlaces covalentes para formar agregados más grandes. El negro de humo conductor normalmente consiste en partículas primarias de 10-50 nm en tamaño y grandes agregados complejos con frecuencia tienen un diámetro mayor a 100 nm. Los agregados de negro de humo conductor forman una red conductora en electrodos porosos y, por lo tanto, disminuyen la resistencia electrónica (J. B. Donnet, R. P. Bansal, M. J. Wang, en Carbon Black Science and Technology, 2<sup>a</sup> ed., Marcel Dekker Inc., Nueva York, 1993). El gran volumen de espacios vacíos entre los agregados y dentro de los agregados del negro de humo conductor que se crea por la estructura del negro de humo da lugar a altos números de absorción de aceite. Los negros de humo conductores normalmente tienen números de absorción de aceite por encima de 150 mL/100 g (medidos de acuerdo con ASTM D2414-01, véase el procedimiento descrito más adelante).

Otra clase de material carbonoso es carbón activado. El carbón activado se compone de polvos amorfos de carbono con área de superficie alta que se derivan de productos orgánicos naturales tales como cáscaras de coco o productos de madera o polímeros. Estos precursores se carbonizan a temperaturas entre 700 y 1600 °C. Después de la carbonización, el material se somete a un procedimiento de activación en el que se usa vapor, CO<sub>2</sub>, o soluciones acuosas de cloruro de zinc a temperaturas elevadas, lo cual incrementa el área de superficie BET del material carbonizado. El procedimiento de activación forma los llamados "micro-poros", de los cuales se piensa que son la causa del incremento observado en el área de superficie (véase, por ejemplo, H. Marsh, F. Rodríguez-Reinoso, Carbón activado, Elsevier, 2006).

La publicación EP 0917223 A1 describe un material carbonoso amorfo de grafito, recubierto con carbono para electrodos negativos, que se preparan mediante recubrimiento de las partículas de material de grafito con un material orgánico carbonizable y calcinando las partículas de material de grafito recubierto. El área de superficie BET se encuentra en el intervalo de 0,1 a 13 m<sup>2</sup>/g.

5 El uso de negro de humo en calidad, por ejemplo, de un aditivo conductor puede atribuirse a propiedades tales como una alta absorción del líquido que parece conducir a una penetración de electrolito más alta. Además, se ha observado que la adición del componente de carbón con alta área de superficie da lugar a un incremento notable de la aceptación de carga debido al área interna incrementada del electrodo que se encuentra disponible de modo electroquímico, la cual parece ser una consecuencia de la estructura más "abierto" del electrodo. Otra explicación del efecto positivo de los aditivos de negro de humo es que la carga de la superficie adicional de carbono (efectos supercondensador) puede conducir a una capacidad electroquímica incrementada que es una propiedad deseada en, por ejemplo, electrodos negativos de batería ácida de plomo y supercondensadores.

10 Sin embargo, a pesar de las aplicaciones de carbonos con alta área de superficie en calidad de aditivos de carbono, se han observado algunas consecuencias adversas con respecto a la vida del ciclo, al rendimiento a descarga de alta velocidad y baja temperatura. Otro problema asociado con los componentes de carbono de alta área de superficie es una alta absorción de agua como una formulación de pasta, lo cual puede interferir con la producción de los electrodos que contienen tales aditivos.

15 Además, la descomposición del electrolito acuoso, que ocurre como una reacción parasitaria colateral en la batería ácida de plomo durante la carga, conduce a la formación de hidrógeno en el electrodo negativo. Se ha encontrado que la velocidad de descomposición del electrolito se acelera por la alta superficie del carbono y en presencia de impurezas metálicas típicas. También, el oxígeno formado en esta reacción en el electrodo positivo podría ser una causa de corrosión de carbón por oxidación lo cual parece ocurrir particularmente con carbonos amorfos de alta área de superficie.

20 De las propiedades antes mencionadas puede verse que los aditivos de carbono conductores parecen tener un impacto significativo en la ingeniería del electrodo, sus propiedades y el procedimiento de fabricación del electrodo.

25 Tal como se ha descrito antes, el grafito y el negro de humo conductor parecen tener muchas propiedades complementarias cuando se considera su uso como aditivos conductores en electrodos. Los carbonos, tanto de baja, como de alta área de superficie (polvos de grafito y de carbono amorfo) han mostrado que ejercen efectos positivos, aunque sufren de diferentes inconvenientes en las aplicaciones pretendidas; en la literatura han sido descritos intentos de uso de una mezcla de los dos (véase, por ejemplo, M. Fernandez, Batteries & Energy Storage (BEST) Spring 2011 81-93 y M. Fernandez, N. Munoz, R. Nuno, F. Trinidad, Proceedings of the 8th International Conference on Lead Acid Batteries, Extended Abstract #6, Lead Acid Battery Department of the Bulgarian Academy of Science, Sofia, Bulgaria, junio 7-10, 2011, p. 23-28). Sin embargo, tales mezclas están llenas de problemas. Por ejemplo, en el procedimiento de fabricación del electrodo negativo, puede ser problemático el mezclado homogéneo requerido de los dos componentes de carbono, uno de los cuales tiene una densidad de volumen muy baja en la formulación de pasta de óxido de plomo.

30 Por consiguiente, un objeto de la invención es proporcionar un material de carbono alternativo que pueda hacerse de modo confiable, sea fácil de manejar y tenga excelentes propiedades físicoquímicas y electroquímicas, especialmente cuando se usa como un aditivo conductor, así como también métodos para su preparación.

40 Resúmen

Los inventores han encontrado que partículas híbridas de carbono de superficie modificada, que comprende un núcleo de grafito recubierto con carbono amorfo, exhiben excelentes propiedades; por ejemplo, exhiben una alta área de superficie combinada con un alto contenido de mesoporos, lo cual parece proporcionar propiedades mecánicas y electroquímicas favorables, por ejemplo, cuando se usan como un aditivo de carbono.

45 Por lo tanto, según un primer aspecto, la presente invención se dirige generalmente a partículas híbridas de carbono en forma aglomerada con una alta área de superficie BET y una alta área de mesoporos, según se mide por la teoría funcional de densidad (DFT), según los parámetros establecidos más adelante, en cuyo caso la superficie de dichas partículas híbridas de carbono han sido modificadas mediante oxidación controlada (en lo sucesivo denominadas como "partículas híbridas de carbono de superficie modificada").

50 Por lo tanto, la presente invención en un aspecto se refiere a las partículas híbridas de carbono en forma aglomerada que tienen un área de superficie BET de al menos 50 m<sup>2</sup>/g y no más de 800 m<sup>2</sup>/g, un área de mesoporo DFT de al menos 40 m<sup>2</sup>/g y no más de 400 m<sup>2</sup>/g, en cuyo caso el área de mesoporo DFT es igual a o menor que el área de superficie BET, en cuyo caso la superficie de dichas partículas híbridas de carbono ha sido modificada mediante oxidación controlada.

5 Según un segundo aspecto, la presente invención se dirige a un procedimiento para hacer partículas híbridas de carbono de superficie modificada, en cuyo caso el procedimiento comprende moler grafito en un molino sellado herméticamente al gas y funcionalizar el carbono híbrido resultante mediante oxidación controlada, en cuyo caso el método incluye además mantener el producto de la etapa de molienda en el molino para permitir que se complete la aglomeración de las partículas primarias mordidas antes de la funcionalización. Opcionalmente, el procedimiento también puede incluir la preparación del producto desaglomerado dispersando el producto aglomerado de la etapa de funcionalización en un líquido en presencia de una cantidad estabilizante de un tensioactivo o en un polímero aplicando principalmente fuerzas de cizallamiento.

10 Por consiguiente, las dispersiones de las partículas híbridas de carbono de superficie modificada en forma desaglomerada, que pueden obtenerse mediante el procedimiento anterior, son otro aspecto relacionado de esta invención. Otro aspecto de la invención es el uso de una dispersión de las partículas híbridas de carbono de superficie modificada como recubrimiento conductor o lubricante.

15 Otro aspecto más de la presente invención se refiere a un compuesto polimérico llenado con partículas de carbono de superficie modificada de la invención y un electrodo de batería que comprende las partículas de carbono de superficie modificada de la invención como un aditivo conductor y, opcionalmente, otros compuestos tales como sulfato de bario y/o lignosulfatos como aditivos funcionales.

20 Otro aspecto de la presente invención se dirige al suministro de un aditivo conductor que comprende las partículas híbridas de carbono de superficie modificada en forma aglomerada, en cuyo caso los aditivos conductores pueden usarse en una variedad de aplicaciones tales como en baterías ácidas de plomo, baterías de litio-azufre, condensadores electro químicos de capa doble, y otros.

Finalmente, otro aspecto de la invención se refiere al uso de partículas híbridas de carbono de superficie modificada en calidad de soportes de catalizador.

#### Descripción breve de los dibujos

25 La figura 1 muestra espectros Raman de híbrido de carbono D en comparación con grafito sintético, grafito expandido y negro de humo. En comparación con el grafito y el grafito expandido, la banda D incrementada frente a la banda G del híbrido de carbono D indica un carácter amorfo incrementado en las regiones superficiales, mientras que en comparación con negro de humo el híbrido de carbono D exhibe una intensidad más alta de la banda G, lo cual indica un grado más alto de grafitización.

30 La figura 2 es una imagen de microscopio electrónico de barrido de híbrido de carbono C que ilustra la morfología de carbono amorfo en la superficie de las partículas secundarias (microestructura de partículas).

La figura 3 es una imagen de microscopio electrónico de transmisión de híbrido de carbono C que muestra la morfología de una partícula primaria que consiste en un esqueleto de grafito y el carbono amorfo mesoporoso en la parte superior del esqueleto del grafito.

35 La figura 4 muestra el área total de superficie, el área de superficie de microporo y el área de superficie de mesoporo de las partículas de híbrido de carbón de superficie modificada del ejemplo 1 en comparación con negro de humo, grafito expandido de carbón activado.

La figura 5 muestra el volumen total de poros, el volumen de microporos y el volumen de mesoporos de las partículas híbridas de carbono de superficie modificada del ejemplo 1 en comparación con negro de humo, grafito expandido y carbón activado.

40 La figura 6 muestra el tamaño de partícula y el cambio de área de superficie geométrica de la muestra D de las partículas híbridas de carbono de superficie modificada del ejemplo 1 durante la desaglomeración.

45 La figura 7 muestra la densidad de prensado a presión correspondiente del híbrido de carbono A y del híbrido de carbono D en comparación con grafito expandido, negro de humo, grafito sintético y carbón activado. Los híbridos de carbono indican una densidad de prensado incrementada en comparación con negro de humo y carbón activado, aunque es ligeramente más baja que para grafito y grafito expandido.

La figura 8 ilustra el trabajo mecánico (energía de compactación) requerido para lograr la densidad de prensado correspondiente del híbrido de carbono A y del híbrido de carbono D en comparación con grafito expandido, negro de humo, grafito sintético y carbón activado.

50 La figura 9 muestra la resistividad eléctrica, a densidades de la muestra correspondientes, de híbrido de carbono A y de híbrido de carbono D en comparación con grafito expandido, grafito sintético y negro de humo. Se indica la alta conductividad de los híbridos de carbono, así como también su carácter híbrido entre grafito y negro de humo.

La figura 10 muestra una imagen de microscopía electrónica de barrido que ilustra el revestimiento homogéneo de cristales de plomo sobre un electrodo que contiene híbrido de carbono D o híbrido de carbono E.

Descripción detallada de formas ejemplares de realización de la invención

5 Los inventores han encontrado que las partículas híbridas de carbono que comprenden un núcleo de grafito, recubierto con carbón amorfo, y que tienen una superficie modificada mediante oxidación controlada, una alta área de superficie y un alto contenido de mesoporos, exhibe excelentes propiedades mecánicas electromecánicas. Estas propiedades favorables las hacen un buen material para usar, entre otras cosas, como aditivos conductores, como recubrimientos conductores y como soportes de carbono en una variedad de aplicaciones.

Partículas híbridas de carbono de superficie modificada

10 Las partículas híbridas de carbono de la presente invención cuya superficie ha sido modificada mediante oxidación controlada, comprenden un núcleo de grafito que se recubren con carbón amorfo, el cual en forma aglomerada se caracteriza, entre otras cosas, por una alta área de superficie BET de al menos 50 m<sup>2</sup>/g, o al menos 80 m<sup>2</sup>/g, o al menos 100 m<sup>2</sup>/g mientras no exceda 800 m<sup>2</sup>/g, o 700 m<sup>2</sup>/g, o 600 m<sup>2</sup>/g, o 500 m<sup>2</sup>/g. Las partículas se caracterizan además por un área de mesoporo DFT de al menos 40 m<sup>2</sup>/g, o al menos 60 m<sup>2</sup>/g, o al menos 70 m<sup>2</sup>/g, o al menos 80

15 m<sup>2</sup>/g, mientras no excedan de 400 m<sup>2</sup>/g, o 300 m<sup>2</sup>/g, o 200 m<sup>2</sup>/g.

En muchas formas de realización una característica de las partículas híbridas de carbono de superficie modificada con alta área de superficie es que, en oposición a los microporos, la proporción de los mesoporos es alta en la superficie, en cuyo caso la proporción de área de mesoporo DFT al área total de poros DFT es de 20 a 90%, o de 40 a 90%, o de 45 a 75%, o de 50 a 70%. De manera similar, el volumen de mesoporo DFT de las partículas híbridas de carbono de superficie modificada es de al menos 0,10 cm<sup>3</sup>/g, o al menos 0,15 cm<sup>3</sup>/g, o al menos 0,17 cm<sup>3</sup>/g, o al menos 0,29

20 cm<sup>3</sup>/g, y/o la proporción de volumen de mesoporo DFT al volumen total de poros DFT es de 50 a 95 %, o de 70 a 95 %, o de 80 a 95 %. Este dato demuestra que una gran proporción del área de los poros de la superficie está constituida por mesoporos e incluso una proporción más grande del volumen total de los poros está constituida por mesoporos.

Normalmente, las partículas híbridas de carbono se presentan en forma aglomerada, lo cual da lugar a la formación de una microestructura en la cual las partículas sub-micra no aglomeradas se unen entre sí para formar las microestructuras aglomeradas. Se ha encontrado que estas microestructuras actúan como hospederos con buena estabilidad mecánica para usar en cátodos de azufre en baterías de litio-azufre. En ciertas formas de realización de la presente invención, los aglomerados se caracterizan (usando el procedimiento de dispersión húmeda descrito más adelante) por tener un valor de D<sub>90</sub> de 20 a 60 μm, o de 30 a 50 μm, o de 40 a 50 μm y/o un valor de D<sub>10</sub> de 0,3 a 4

25 μm, o de 0,4 a 3 μm, o de 0,5 a 2 μm. En algunas formas de realización, los aglomerados también pueden caracterizarse por tener un valor de D<sub>90</sub> de 50 a 300 μm, o de 100 a 300 μm, o de 100 a 200 μm, o de 150 a 200 μm cuando se usa el procedimiento de dispersión seca que se describe más adelante. Las diferencias en el valor de D<sub>90</sub>, que dependen de si se usa un procedimiento de dispersión seca o húmeda para la medición de PSD mediante difracción con láser, pueden explicarse por las fuerzas de cizallamiento más altas aplicadas a los aglomerados en el procedimiento de dispersión húmeda, que parece romper las partículas aglomeradas más grandes durante la etapa de dispersión requerida para la medición mientras que el procedimiento de dispersión seca parece tener menos impacto en el tamaño de partícula híbrida de carbono aglomerada. En cualquier evento, las partículas híbridas de carbono de superficie modificada que se mencionan el presente documento se refieren al producto aglomerado, a menos que se especifique algo diferente. Asimismo, a menos que se especifique algo diferente, los valores dados en

30 el presente documento (por ejemplo, SSA BET, área de mesoporo o volumen, etc.) también se refieren a los productos aglomerados y no a las partículas primarias (con frecuencia sub-micra).

Se ha encontrado que la naturaleza híbrida de las partículas híbridas de carbono parece combinar las propiedades tanto del grafito conductor como del negro de humo de gran área de superficie. Por ejemplo, cuando se han usado las partículas híbridas como aditivos conductores de carbono en electrodos de batería, ha sido observada una buena

45 conductividad eléctrica, así como también una excelente compresibilidad, incluso a concentraciones más bajas en comparación con el grafito. Como se ha mencionado antes, en la técnica anterior se ha intentado usar mezclas de grafito y negro de humo, pero éstas sufren del inconveniente de que la mezcla generalmente es difícil de manejar en el procedimiento de fabricación. Las partículas híbridas de carbono, tal como se describen en el presente documento (que se encuentran normalmente presentes en forma aglomerada), son fáciles de producir y de manejar, en contraste con las anteriores, mientras aún se benefician de las propiedades ventajosas tanto de grafito, como de negro de humo.

50 De acuerdo con una forma de realización de la invención, las partículas híbridas de carbono de superficie modificada también se caracterizan por una concentración incrementada de grupos de oxígeno químico-absorbidos sobre la superficie de carbono, lo cual se denomina en el presente documento "óxidos de superficie". Por lo tanto, en algunas formas de realización de la invención, el contenido de oxígeno de las partículas híbridas de carbono de superficie modificada, tal como se mide según el método establecido más adelante, es de al menos 0,45 % p/p, o al menos 0,85 % p/p, o al menos 1 % p/p, o al menos 2 % p/p, o al menos 3 % p/p y normalmente no más de 7 % p/p, o no más de 8 % p/p. Tal como puede verse en la tabla 2 más adelante, los ejemplos comparativos de una variedad de materiales de carbono conocidos tienen, todos, un contenido de oxígeno de 0,41 % p/p o por debajo de esto. Puesto que algunos

de los grupos de oxígeno sobre la superficie de las partículas son efectivamente grupos carboxilo, no es sorprendente que en la mayoría de las formas de realización las partículas híbridas de carbono de superficie modificada tengan un pH ácido, es decir un pH por debajo de 7,0, preferiblemente por debajo de 6,7, o por debajo de 6,5, o por debajo de 6,0, o por debajo de 5,5, o incluso por debajo de 5,0.

- 5 Sin desear estar ligados por una teoría, la concentración de "óxidos de superficie" parece ser especialmente relevante para la afinidad de las partículas al plomo. Esto es particularmente importante cuando se usan partículas de carbono híbridas de superficie modificada como aditivos conductores en el electrodo negativo de una batería ácida de plomo. Además, la combinación de alto contenido de mesoporo y alta concentración de "óxidos de superficie" parece conducir a excelentes propiedades de revestimiento de plomo (cf. Figura 10).
- 10 La densidad comprimida de las partículas híbridas de carbono de superficie modificada según algunas formas de realización será normalmente de 0,35 a 0,7 g/cm<sup>3</sup>, o de 0,4 a 0,7 g/cm<sup>3</sup>. Como alternativa, las partículas híbridas de carbono de superficie modificada también pueden caracterizarse por la llamada densidad Scott. Por lo tanto, en muchas formas de realización, la densidad Scott de la partícula de carbono de superficie modificada abarcará normalmente desde 0,2 a 0,6 g/cm<sup>3</sup>, o de 0,25 a 0,6 g/cm<sup>3</sup>.
- 15 De modo interesante, debido a la morfología particular de las partículas de carbono híbridas de superficie modificada, la absorción de aceite es significativamente más baja que en otros carbonos con volumen de poro y SSA BET comparables, por ejemplo, negro de humo o carbón activado. En algunas formas de realización, la absorción de aceite es de 150 % p/p o menos, o 140 % p/p o menos, o 120 % p/p o menos, 100 % p/p o menos o 80% p/p o menos. El procedimiento usado para determinar la absorción de aceite para las partículas híbridas de carbono es el mismo
- 20 procedimiento usado para determinar la absorción de aceite para grafito, el cual se describe más adelante. La absorción de aceite que se observa para las partículas híbridas de carbono se encuentra en el intervalo de los valores típicos de absorción de aceite que se obtienen para grafito y, por lo tanto, es significativamente más baja que para negro de humo o carbón activado.
- 25 Para algunas formas de realización, las partículas híbridas de carbono de superficie modificada pueden caracterizarse además por un contenido de ceniza por debajo de 0,1 %, o por debajo de 0,08%, o por debajo de 0,05 %, y/o por un valor de contenido de Fe por debajo de 500 ppm, o por debajo de 400 ppm, o por debajo de 300 ppm, o por debajo de 200 ppm, o por debajo de 160 ppm. En algunas formas de realización, particularmente donde se usan medios de molienda no metálicos en la etapa de molienda, por ejemplo, medio de molienda hechos de ZrO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o materiales cerámicos, las partículas híbridas de carbono de superficie modificada pueden caracterizarse por un valor de contenido
- 30 de Fe por debajo de 50 ppm, o por debajo de 10 ppm, o por debajo de 5 ppm.
- En relación con la estructura del cristal, las partículas híbridas de carbono de superficie modificada tienen en ciertas formas de realización un tamaño de cristalita o grano L<sub>a</sub> (tal como se mide mediante espectroscopia Raman) de 1 a 10 nm, o de 3 a 8 nm, o de 4 a 6 nm, y/o un tamaño de cristalita L<sub>c</sub> (tal como se mide mediante XRD) de 10 a 100 nm, o de 10 a 60 nm, o de 10 a 50 nm.
- 35 En la mayoría de las formas de realización, el valor c/2 de las partículas híbridas de carbono de superficie modificada se encuentra entre 0,3355 y 0,3400 nm, y preferiblemente entre 0,3358 a 0,3380 nm. Por consiguiente, el grado de, the degree of grafitización de las partículas híbridas de carbono de superficie modificada (que se calcula según el procedimiento descrito más adelante con la ayuda del valor c/2) normalmente abarca de 80 a 95 %, o de 85 a 95 %, o de 90 a 95 %.
- 40 En otras formas de realización, las partículas híbridas de carbono de superficie modificada, cuando se encuentran presentes en forma desaglomerada (por ejemplo, en una dispersión estabilizada con un agente humectante), pueden caracterizarse por una distribución de tamaño de partícula con los siguientes valores:
- Un valor D<sub>90</sub> de partículas no aglomeradas de menos de 10 µm, o menos de 8 µm, o menos de 5 µm, o menos de 4 µm, o menos de 3 µm, o menos de 2 µm, o menos de 1,8 µm; y/o un valor D<sub>50</sub> de partículas no aglomeradas de menos
- 45 de 4 µm, o menos de 2 µm, o menos de 1 µm, o menos de 0,75 µm, o menos de 0,4 µm, o menos de 0,3 µm; y/o
- un valor D<sub>10</sub> de partículas no aglomeradas de menos de 0,6 µm, o menos de 0,4 µm, o menos de 0,2 µm, o menos de 0,15 µm.
- Se ha observado que las densidades de compactación a presiones correspondientes son más altas para las partículas híbridas de carbono de superficie modificada que para negro de humo y otros carbonos amorfos como el carbón
- 50 activado. Por ejemplo, tal como puede verse en la figura 7, las híbridas de carbono de superficie modificada y los carbonos amorfos a una presión de 4 kN/cm<sup>2</sup> tienen una densidad de alrededor de 1-1,75 g/cm<sup>3</sup> y 0,5-0,75 g/cm<sup>3</sup>, respectivamente y/o a una presión de 8 kN/cm<sup>2</sup> tienen una densidad de alrededor de 1,2-1,9 g/cm<sup>3</sup> y 0,7-0,9 g/cm<sup>3</sup> respectivamente, y/o a una presión de 12 kN/cm<sup>2</sup> tienen una densidad de alrededor de 1,3-1,9 g/cm<sup>3</sup> y 0,75-1,0 g/cm<sup>3</sup>, respectivamente y/o a una presión de 20 kN/cm<sup>2</sup> tienen una densidad de 1,5-2,25 g/cm<sup>3</sup> y 0,8-1,2 g/cm<sup>3</sup>,
- 55 respectivamente.

Además, la energía de compactación para lograr una densidad de compactación dada es más baja para las partículas híbridas de carbono de superficie modificada que para negro de humo y otros carbonos amorfos como el carbón activado, lo cual puede verse en la figura 8. Por ejemplo, a un trabajo mecánico de 100 kg\*cm, la densidad de los materiales composite de partículas híbridas de carbono de superficie modificada se encuentra alrededor de 1,2 a 2 g/cm<sup>3</sup>, mientras que para carbonos amorfos la densidad alcanzada se encuentra entre alrededor de 0,55 a 0,65 g/cm<sup>3</sup>. De manera similar, a un trabajo mecánico de 200 kg\*cm las densidades de los materiales composite de partículas híbridas de carbono de superficie modificada y carbonos amorfos se encuentra alrededor de 2-2,75 g/cm<sup>3</sup> y 0,70-0,75 g/cm<sup>3</sup>, respectivamente. También en algunas formas de realización, el porcentaje observado de recuperación elástica es más bajo para partículas híbridas de carbono de superficie modificada a 14-19 %, que para negro de humo, que tiene un valor de alrededor de 88 %.

Se ha postulado que las resistencias eléctricas más bajas que se han obtenido de las partículas híbridas de carbono de superficie modificada en comparación con el negro de humo podrían ser debido a la buena compresibilidad a altas densidades de compactación que supuestamente conducen a mejores contactos eléctricos entre granos de las partículas híbridas de carbono de superficie modificada. De hecho, a densidades de compactación correspondientes, la resistividad eléctrica que puede obtenerse para las partículas híbridas de carbono de superficie modificada se acerca a la de grafito que a su vez es más baja que la resistividad obtenida con negro de humo.

#### Procedimientos para hacer partículas híbridas de carbono de superficie modificada

En otro aspecto, la presente invención proporciona un procedimiento para hacer partículas híbridas de carbono de superficie modificada tal como se ha definido en el presente documento, el cual comprende las etapas de:

- a) moler grafito en un molino de sellado hermético algas; y
- b) funcionalizar las partículas híbridas resultantes de carbono mediante oxidación controlada; en cuyo caso el procedimiento incluye, además

sostener el producto de la etapa de molienda a) en el molino para permitir completar la aglomeración de las partículas primarias molidas antes de funcionalización.

Tal como se usa en el presente documento, oxidación controlada es una etapa planificada y deliberada en condiciones controladas que da lugar a la oxidación de la superficie de las partículas híbridas de carbono que se obtienen de la etapa de molienda. Esto se demuestra, por ejemplo, en la tabla 8, en la cual se muestra que antes de la funcionalización el contenido de oxígeno era de alrededor de 0,21 % p/p mientras que después de la funcionalización (mezclado intenso de partículas híbridas de carbono en aire sin calentamiento externo) el contenido de oxígeno fue de alrededor de 3,4 % p/p.

En algunas formas de realización de este aspecto, el paso de molienda se lleva a cabo hasta que el valor D<sub>90</sub> de las partículas no aglomeradas, tal como se determina mediante el procedimiento de dispersión húmeda, es de menos de 5 µm, o menos de 3 µm, o menos de 2 µm, o menos de 1,8 µm y/o hasta que el valor de D<sub>50</sub> de las partículas no aglomeradas sea de menos de 2 µm, o menos de 1 µm, o menos de 0,75 µm, o menos de 0,4 µm, o menos de 0,3 µm y/o hasta que el valor de D<sub>10</sub> de las partículas no aglomeradas sea de menos de 0,6 µm, o menos de 0,4 µm, o menos de 0,2 µm, o menos de 0,15 µm.

En ciertas formas de realización, el producto del procedimiento de molienda (etapa a)) se mantiene en un molino sellado, hermético a gas, durante al menos 15 minutos, o al menos 30 minutos, al menos 45 minutos antes de llevar a cabo la funcionalización (etapa b)). Esta etapa de mantener permite completar la aglomeración de las partículas primarias (sub-) micra. En algunas formas de realización, esta etapa de mantener en el molino sellado, hermético a gases, se lleva a cabo hasta que las partículas híbridas de carbono aglomerado (determinada usando el procedimiento de dispersión húmeda, descrita más adelante) presenta los siguientes valores de distribución de tamaño de partícula:

un valor D<sub>90</sub> de 20 a 60 µm, o de 30 a 50 µm, o de 40 a 50 µm, y/o

un valor D<sub>50</sub> de 7 a 15 µm, o de 7 a 12 µm, y/o

un valor D<sub>10</sub> de 0,3 a 4 µm, o de 0,4 a 3 µm, o de 0,5 a 2 µm.

Como alternativa, en esta forma de realización, la etapa de mantener se lleva a cabo hasta que el valor D<sub>90</sub> de las partículas aglomeradas híbridas de carbono, según se determina mediante el procedimiento de dispersión seca descrito más adelante, abarca desde 50 a 300 µm, puedes de 100 a 300 µm, o de 100 a 200 µm, o de 150 a 200 µm.

Se ha encontrado que el siguiente procedimiento de funcionalización crea la química de "óxido" de superficie deseada, además, parece saturar la superficie activa de carbono.

5 En una forma de realización de la invención, la oxidación controlada se lleva a cabo quitando el material en un mezclador. El mezclador podría ser un mezclador intenso de lotes que sirve para mezclar el material conjuntamente de una manera rápida, homogénea y reproducible. El mezclador también podría ser un mezclador de lotes de paletas o un mezclador de lotes de paletas de dos ejes, por ejemplo, el cual permite un alto grado de fluidización de las partículas sólidas, lo cual facilita el contacto de cada partícula híbrida de carbono con el gas de reacción.

10 En muchas formas de realización de la invención, la oxidación controlada se lleva a cabo, o al menos se inicia, a una temperatura no mayor que 400 °C, o no mayor que 300 °C, o no mayor que 200 °C, o no mayor que 100 °C, o no mayor que 50 °C, o no mayor que 30 °C. Por lo tanto, no habrá quemadura de material carbonoso tal como se observa en los procedimientos de modificación de superficie a temperaturas por encima de 400-500 °C. Sin embargo, tal como se ha mencionado brevemente antes, debido a la reacción isotérmica del gas que contiene oxígeno con las partículas de carbono, se observará frecuentemente un incremento de temperatura (por ejemplo, a alrededor de 150 °C) en el mezclador incluso si no hay calentamiento externo aplicado la mezcla.

15 En algunas formas de realización, la oxidación controlada se lleva a cabo hasta que el contenido de oxígeno es de al menos 0,45 % p/p, o de al menos 0,85 % p/p, o de al menos 1 % p/p, o al menos 2 % p/p, o al menos 3 % p/p. Asimismo, la oxidación controlada se lleva a cabo en la mayoría de las formas de realización hasta que el pH se encuentra por debajo de 7,0. En algunas formas de realización, el pH de las partículas estará por debajo de 6,7, por debajo de 6,5, por debajo de 6,0, por debajo de 5,5, o incluso por debajo de 5,0,

20 La oxidación controlada se lleva a cabo normalmente en presencia de aire, humedad, oxígeno, otro gas oxidante y/o un líquido oxidante. El gas oxidante puede ser NO<sub>x</sub>, ozono o dióxido de carbono y el líquido oxidante puede ser peróxido de hidrógeno o ácido nítrico. En el caso de un procedimiento de funcionalización líquida, el producto resultante se separa por filtración y se seca después de la funcionalización. Una funcionalización típica se lleva a cabo en un mezclador que se lava con aire durante al menos 15 minutos, o al menos 20 minutos, o al menos 30 minutos, o al menos 45 minutos, o al menos 1 hora.

25 Ejemplos de tipos adecuados de equipo para la etapa de molienda (etapa (a)) descritos en el presente documento incluyen, pero no se restringen a, molinos de vibración, molinos de balancín, molinos oscilantes, molinos de bolas planetarios, molinos de tambor o molinos horizontales, molinos de bolas, trituradores o molinos de abrasión (horizontal y vertical), molinos de perlas y de cuentas, y otros. En algunas formas de realización de la invención, el molino sellado que se usa es un molino de abrasión o un molino de bolas, tal como un molino giratorio, un molino horizontal o, preferiblemente, un molino de vibración. Los medios de molienda pueden variar en forma (por ejemplo, esferas, cilindros, cypeps, varillas, etc.), tamaño y material (por ejemplo, acero, hierro, cerámica, ZrO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, etc.) según la configuración de la planta individual o de la máquina utilizada.

30

35 En los molinos de vibración, las fuerzas de impacto se generan por la colisión de las bolas cuando se hace vibrar el contenedor de tambor. Se sabe que los molinos de vibración trabajan de manera eficiente ya que las fuerzas de impacto pueden generarse de manera eficiente a grados de llenado incluso por encima de 90%. Éste es un procedimiento más suave en comparación con la molienda por medio de un molino giratorio de bolas, por ejemplo, que generalmente aplica fuerzas de impacto y de cizallamiento más altas sobre el material que va a molerse (dependiendo de la velocidad de rotación y del grado de llenado). Por consiguiente, en un molino de vibración, el producto deseado se forma más rápido, mientras que la contaminación con partículas extrañas permanece más baja debido a una abrasión más baja de las bolas y de las paredes internas del compartimiento de molienda. La contaminación con impurezas metálicas, por lo tanto, permanece baja, pero puede ser excluida totalmente, por supuesto, usando bolas y revestimientos que no son a base de metal.

40

Por lo tanto, los medios de molienda usados en el molino, según una forma de realización de la invención, pueden ser hechos de materiales no metálicos tales como ZrO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o cerámicos. Opcionalmente, el molino está equipado con un revestimiento no metálico interno, lo cual previene una contaminación adicional de las partículas.

45 Adicionalmente, en muchas formas de realización de este aspecto de la invención, la molienda (etapa a)) se lleva a cabo durante no más de 150 horas, o no más de 96 horas, o no más de 84 horas, o no más de 72 horas o no más de 60 horas. Un procedimiento de molienda típico incluye el tratamiento mecánico de grafito natural o sintético, idealmente con alta pureza en molinos sellados de bolas, herméticos a los gases, o preferiblemente molinos de vibración. Se encontrado que el contenido total de ceniza puede minimizarse aún más si se usa grafito de alta pureza como material de partida. El procedimiento no depende del tamaño de partícula de grafito, pero en la práctica con frecuencia se usa grafito grueso como un material de partida.

50

55 En ciertas formas de realización, el grado de llenado del molino de bolas debe encontrarse por debajo de 75 %, o por debajo de 80% y la velocidad de rotación del molino tiene que ser suficientemente alta para que las bolas se transporten a la parte superior del cilindro del tambor y caigan sobre el grafito/la masa de las bolas en el fondo del tambor para maximizar las fuerzas de impacto frente a las fuerzas de cizallamiento sobre las partículas tratadas.

Los materiales híbridos de carbono también pueden producirse mediante un procedimiento de molienda seco, iniciando a partir de materiales adecuados de carbono, por ejemplo, tal como se describe en los ejemplos 1 y 3 más

adelante, por medio de cualquier tipo de molino seco de vibración o de rotación con una cámara de molienda hermética a los gases, llena con los medios de molienda.

5 En general, el experto en la materia será consciente de que los parámetros principales de molienda pueden tener que reajustarse para lograr el área de superficie alta (y las especificaciones de producto) que son objetivo dentro de los límites de tiempo industrialmente "aceptables", es decir para reducir el tiempo de molienda, el tamaño del lote de grafito, el tipo de medios de molienda, el tamaño y la forma, el factor de llenado de molienda y la proporción de peso (grafito a medios de molienda) tendrá que optimizarse para cada tipo específico de equipo seleccionado.

Compuestos poliméricos cargados con partículas híbridas de carbono de superficie modificada

10 Los compuestos poliméricos cargados con las partículas de carbono de superficie modificada que se han descrito en el presente documento son otro aspecto de la presente invención, que muestran excelente conductividad eléctrica y térmica junto con buenas propiedades mecánicas. Ejemplos de polímeros pueden ser, pero no se limitan a, polipropileno, polietileno, poliestireno, poliamida, poliimida, sulfuro de polifenileno y elastómeros tales como caucho sintético o natural. Se ha observado que las partículas híbridas de carbono de superficie modificada en la mayoría de los casos pueden usarse directamente, es decir como aglomerados, para preparar el compuesto polimérico cargado  
15 ya que se ha observado que los procedimientos de extrusión típica aplican suficiente tensión de cizallamiento para dispersar los aglomerados en las partículas primarias (o al menos más finas) que luego se estabilizan en el polímero.

Uso de partículas híbridas de carbono de superficie modificada como aditivos en electrodos de batería

20 Debido a que las partículas híbridas de carbono de superficie modificada tal como se han descrito en la presente descripción exhiben excelentes propiedades electroquímicas, un electrodo de batería que comprende las partículas de carbono de superficie modificada como un aditivo conductor representa otro aspecto de la invención. Debido al tamaño de partícula sub-micra de las partículas primarias, las presentes partículas de carbono exhiben propiedades favorables, particularmente en electrodos que contienen materiales de electrodo con tamaño de sub-micra.

25 En algunas formas de realización, el material de electrodo de batería puede incluir adicionalmente sulfato de bario, el cual es conocido por impedir la deposición de sulfato de plomo como una película delgada de pasivación sobre la superficie del material de electrodo actuando el mismo como un sitio (químicamente inerte) para la precipitación de sulfato de plomo. De manera típica, el sulfato de bario se usa a un tamaño de partícula promedio de aproximadamente 1  $\mu\text{m}$ , aunque también puede funcionar con tamaño de partícula ligeramente mayores que 1  $\mu\text{m}$ .

30 En tales formas de realización, el sulfato de bario se adiciona en una cantidad de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 2 %, preferiblemente 0,5 a 1,5% o 0,7 a 1,3%, y de la manera más preferible a aproximadamente 1% en peso de la masa total del electrodo (véase, por ejemplo, Boden, J. Power Sources 73 (1998), pp. 89-92).

35 Además, o de modo alternativo, tales electrodos de batería pueden contener, además de las partículas híbridas de carbono de superficie modificada y, posiblemente, sulfato de bario, también lignosulfonatos como un aditivo adicional. Los lignosulfonatos son poliésteres aromáticos complejos y son conocidos por impedir la floculación de las partículas de plomo debido a su naturaleza anfifílica donde se absorbe el residuo orgánico hidrófugo grande sobre la superficie de las partículas de plomo mientras el componente inorgánico hidrofílico está en contacto con la fase acuosa del electrolito, impidiendo de esta manera la coalescencia o incluso la sinterización de las partículas (véase, por ejemplo, nuevamente Boden, J. Power Sources 73 (1998), pp. 89-92).

40 En tales formas de realización, los lignosulfonatos se adicionan normalmente en una cantidad de alrededor de 0,1 a alrededor 1,5 %, preferiblemente de 0,3 a 1,0% y de la manera más preferible a alrededor de 0,75% en peso de la masa total del electrodo.

El carbono, el sulfato de bario y los lignosulfatos se usan comúnmente como aditivos y de manera colectiva se denominan "expansores". Por lo tanto, otra forma de realización de la invención se refiere a mezclas de las partículas híbridas de carbono de superficie modificada con lignosulfonatos y/o sulfato de bario. Tales mezclas pueden usarse, por ejemplo, como un aditivo para el electrodo negativo de baterías ácidas de plomo.

45 El uso de los electrodos de batería que contienen las partículas híbridas de carbono de superficie modificada y, opcionalmente el sulfato de bario y/o los lignosulfatos, en baterías ácidas de plomo es otro aspecto más de la invención. Las partículas híbridas de carbono de superficie modificada que se han descrito en la presente son adecuadas para revestir plomo, que se cree se debe al alto contenido de mesoporo y a química del grupo de "óxido" de superficie de las partículas híbridas de carbono de superficie modificada. Además, en comparación con otros carbonos que tienen un área de superficie similar, para las partículas híbridas de carbono descritas en el presente documento también se ha observado una mejor resistencia frente a la corrosión por oxidación y a la descomposición  
50 electrolítica en baterías ácidas de plomo. Además, la concentración incrementada de grupos superficiales de óxido causa una superficie de carbono más polar y, por lo tanto, incrementa la hidrofiliidad de los carbonos. Este humedecimiento mejorado de la superficie híbrida de carbono en medios acuosos conduce a ventajas en el procedimiento de fabricación de la masa de electrodo negativo ya que las partículas híbridas de carbono, en  
55

comparación con el grafito o el negro de humo típicos se mezcla más fácilmente con la pasta acuosa de óxido de plomo y otros componentes del electrodo negativo.

5 En otra forma de realización de este aspecto, los electrodos de batería que contienen las partículas híbridas de carbono de superficie modificada pueden usarse como electrodos positivos de baterías de litio-azufre. Debido a la microestructura de las partículas híbridas de carbono de superficie modificada, estas pueden actuar como un hospedero para el azufre que actúa como el componente electroquímicamente activo en el electrodo positivo. Se ha encontrado que los electrodos positivos que contienen azufre, que sean absorbidos dentro de la microestructura de las partículas híbridas de carbono de superficie modificada muestran excelente estabilidad mecánica y resistividad frente a la corrosión por oxidación.

10 En otra forma de realización de la invención, el electrodo de batería que se describe en el presente documento puede usarse como un condensador de doble capa electroquímica. En algunas formas de realización, los condensadores de doble capa electroquímica tienen una capacitancia promedio por encima de 7 F/g, o por encima de 6 F/g, o por encima de 5,5 F/g.

Uso de partículas híbridas de carbono de superficie modificada como soportes de catalizador

15 El uso de las partículas de carbono de superficie modificada que se han definido en el presente documento como soportes de carbono representa otro aspecto de la invención. Cuando se usan como soporte de carbono, o esqueleto, por ejemplo, en electrodos de aire usados en celdas de combustible y electrodos de metal-aire, los catalizadores metálicos o de óxido de metal pueden dispersarse finamente sobre la superficie de carbono amorfo. Se piensa que los "óxidos" de superficie y los poros funcionan como puntos de ancla para estabilizar el catalizador finamente  
20 dispersado sobre la superficie de carbono, lo cual parece suprimir cualquier efecto de segregación durante la preparación y la operación. La dispersión alta y homogénea del catalizador metálico no puede lograrse en polvo de grafito típicos, lo cual se piensa que se debe al menos en parte a la ausencia de la morfología de superficie antes mencionada, exhibida por las partículas híbridas de carbono tal como se han descrito en el presente documento.

Dispersiones de partículas híbridas de carbono de superficie modificada

25 Una dispersión de las partículas de carbono de superficie modificada que se han descrito en el presente documento en un líquido, en presencia de un tensioactivo para formar dispersiones coloidales de carbono representa otro aspecto de la presente invención. Estas dispersiones pueden obtenerse mediante un procedimiento que involucra la escisión de las partículas aglomeradas que se obtienen de la etapa de funcionalización aplicando energía principalmente en forma de fuerzas de cizallamiento y la estabilización de las partículas primarias usando tensioactivos (por ejemplo, agentes de humectación) en medios polares líquidos.  
30

El procedimiento de dispersión representa, por lo tanto, otra forma de realización de este aspecto de la invención. Este procedimiento de dispersión puede realizarse, por ejemplo, en un molino por abrasión. Parece que la morfología de la superficie polar de las partículas híbridas de carbono facilita el proceso de humectación con agua o solventes polares, lo cual ayuda a la preparación de dispersiones coloidales de carbono. Por consiguiente, otro aspecto relacionado se refiere al uso de las partículas de carbono de superficie modificada que se describen en el presente documento para formar una dispersión en un líquido, en presencia de un tensioactivo, aplicando fuerza de cizallamiento para desaglomerar las partículas. Ejemplos de tensioactivos que pueden usarse son, pero no se limitan a, poli(óxido de etileno) de n-alkilo, polietilenglicol, poli(óxido de etileno) de iso-alkilo o polietilenglicol.  
35

Las dispersiones descritas antes pueden usarse, por ejemplo, como base para revestimientos conductores.

40 Procedimientos de medición

Los valores porcentuales (%) especificados en el presente documento son en peso, a menos que se especifique algo diferente.

Área de superficie BET específica, volumen y área de microporos y mesoporo DFT

45 El procedimiento se basa en el registro de la isoterma de absorción de nitrógeno líquido en el intervalo de  $p/p_0=0,04-0,26$ , a 77 K. La adsorción de nitrógeno gaseoso se realiza en un Quantachrome Autosorb-1. Siguiendo el procedimiento propuesto por Brunauer, Emmet y Teller (Adsorción de gases en capas multimoleculares, J. Am. Chem. Soc., 1938, 60, 309-319), puede determinarse la capacidad de monocapa. Sobre la base del área de sección transversal de la molécula de nitrógeno, la capacidad de monocapa y el peso de la muestra puede calcularse luego la superficie específica. La isoterma medida en el intervalo de presión  $p/p_0$  0,01-1, a 77K se miden y se procesan con  
50 cálculo de DFT para evaluar la distribución de tamaño de poro, el volumen y el área de micro- y mesoporo. Referencia: Ravikovitch, P., Vishnyakov, A., Russo, R., Neimark, A., Langmuir 16 (2000) 2311-2320; Jagiello, J., Thommes, M., Carbon 42 (2004) 1227-1232,

Distribución de tamaño de partícula (PSD)

La presencia de partículas dentro de un haz de luz coherente causa difracción. Las dimensiones del patrón de difracción se correlacionan con el tamaño de partícula. Un haz paralelo de un láser de baja potencia ilumina una celda que contiene la muestra suspendida en agua. El haz que abandona la celda es enfocado por un sistema óptico. La distribución de la energía de la luz en el plano focal del sistema se analiza luego. Las señales eléctricas suministradas por los detectores ópticos se transforman en distribución de tamaño de partícula por medio de un ordenador. El procedimiento produce la proporción del volumen total de partículas a una cantidad discreta de clases de tamaño que forman una distribución volumétrica de tamaño de partícula (PSD). La distribución de tamaños de partícula se define normalmente por los valores  $D_{10}$ ,  $D_{50}$  y  $D_{90}$ , donde 10 por ciento (en volumen) de la población de partículas tiene un tamaño por debajo del valor  $D_{10}$ , 50 por ciento (en volumen) de la población de partículas tienen un tamaño por debajo del valor  $D_{50}$  y 90 por ciento (en volumen) de la población de partículas tienen un tamaño por debajo del valor  $D_{90}$ .

Los datos de distribución de tamaños de partícula mediante difracción de láser que se han citado en el presente documento han sido medidos con un aparato MALVERN Mastersizer S. Para determinar la PSD se mezcla una pequeña muestra de un material de carbono con unas gotas de agente humectante y con una pequeña cantidad de agua. La muestra preparada de la manera descrita se introduce al recipiente de almacenamiento del aparato (MALVERN Mastersizer S) y después de 5 minutos de tratamiento ultrasónico a una intensidad de 100% y la velocidad de la bomba y del agitador ajustados a 40% se hace una medición.

Como una alternativa al procedimiento de dispersión húmeda de las partículas descritas antes, también puede aplicarse un procedimiento de dispersión seca por medio de Malvern, por lo cual se dispersan muestras de polvo por medio de un chorro de aire (MALVERN DRY POWDER FEEDER MSX64). Los valores de PSD observados, en particular los valores  $D_{90}$ , mediante el procedimiento de dispersión seca se hicieron notablemente más altos para los aglomerados escritos en el presente documento puesto que se ha encontrado que las fuerzas de cizallamiento aplicadas durante la dispersión húmeda eran suficientes para romper los aglomerados en partículas más pequeñas, en comparación con el procedimiento de dispersión seca donde las fuerzas de cizallamiento eran mucho más pequeñas. Referencias: ISO 13320 (2009) / ISO 14887

#### 25 Tamaño de partículas primarias

Los agregados de carbono fueron escindidos mediante molienda en un molino por abrasión de una dispersión acuosa del carbono (20% de carbono, 5% de agente humectante). El tamaño de partícula primaria se mide después de diferentes tiempos de molienda hasta que los agregados de carbono se conviertan completamente en las partículas primarias. El procedimiento de PSD anterior que se refiere a la determinación de la distribución de tamaños de partículas también se usa para determinar el tamaño de partícula primaria (dispersión húmeda).

#### Contenido de oxígeno

Las fracciones de masa de oxígeno en muestras sólidas se evalúan usando los principios de fusión de gas inerte o de extracción de calor del gas del portador sólido. La muestra se coloca en un crisol de grafito y se inserta a un horno de electrodos. El crisol se mantiene entre electrodo superior y el inferior de un horno de impulso. Una corriente alta pasa a través del crisol después de purgar con gas inerte (He o Ar) creando un incremento de la temperatura (por encima de 2500 °C). Los gases generados en el horno se liberan a la corriente de gas inerte que fluye. La corriente de gas se envía luego a los detectores apropiados de infrarrojo (O como CO mediante NDIR) o de conductividad térmica (N y H mediante TCD) para medición. Las calibraciones del instrumento se realizan usando materiales de referencia conocidos.

#### 40 Valor de pH

Una muestra de 1,5 g de carbono se dispersa en agua destilada con la ayuda de unas pocas gotas de acetona y de un tratamiento ultrasónico. El electrodo del pH metro calibrado se coloca en la dispersión. Después de un tiempo de estabilización de 2 minutos, la dispersión se agita y el valor de pH se registra a la unidad 0,05 más cercana. (ASTM D1512-95 (método B))

#### 45 Densidad de compactación

100 g de polvo seco de grafito se vierte cuidadosamente a un cilindro graduado. A continuación, el cilindro se fija en la máquina de compactación basada en el eje descentralizado y se ejecutan 1500 golpes. Se hace la lectura del volumen y se calcula la densidad de compactación. Referencia: -DIN-ISO 787-11

#### Densidad Scott

50 El polvo seco de carbono se pasa a través del medidor de volumen Scott y a continuación se recoge en un recipiente de 16,39 cm<sup>3</sup> (1 in<sup>3</sup>) y se pesa con una exactitud de 0,1 mg. La densidad Scott se calcula por medio de la proporción de peso y volumen. Referencia: - ASTM B 329-98 (2003)

#### Absorción de aceite

5 El ensayo de absorción de aceite es un medio para determinar el comportamiento general de grafito y de materiales tipo grafito con respecto a la absorción de líquidos. Un papel de filtro lento se coloca en un tubo metálico de centrífuga que tiene un diámetro interno de 13,5 mm y un tamiz en la parte inferior (malla 18). A fin de humedecer el filtro, se envasan 0,5 g de aceite para fímico en el tubo y se centrifuga durante 30 minutos a 521 g ( $1 \text{ g} = 9,81 \text{ m/s}^2$ , correspondientes a 1500 rpm en la centrífuga Sigma 6-10). Después del procedimiento de humectación, se pesa el tubo y se adicionan 0,5 g de polvo de grafito. El grafito se cubre con 1,5 g de aceite para fímico y se centrifuga durante 90 minutos a 521 g. Después de centrifugar se pesa el tubo. La absorción de aceite por 100 g de polvo de grafito se calcula con base en el incremento de peso.

Número de absorción de aceite

10 El ensayo de número de absorción de aceite es un medio para determinar la conducta general de negro de humo y de materiales de tipo negro de humo con respecto a la absorción de líquidos. El aceite de parafina se adiciona por medio de una bureta a velocidad constante a una muestra secada (1 hora a 125 °C) de negro de humo en una cámara de mezcla del medidor de absorción. A medida que la muestra absorbe el aceite, la mezcla cambia de un estado de flujo libre a uno de aglomeración semi-plástica, con un incremento asociado en la viscosidad. Esta viscosidad incrementada se transmite al sistema de detección de parte fuerzas. Cuando la viscosidad alcanza un nivel predeterminado de parte fuerzas, el medidor de absorción y la bureta se cierran simultáneamente. El volumen del aceite adicionado se lee en la bureta. El volumen de aceite por unidad de masa del negro de humo es el número de absorción de aceite. Referencia: - ASTM D2414-01

Contenido de cenizas

20 Un crisol de cerámica de pared baja se enciende a 800 °C en un horno de mufla y se seca en un desecador. Una muestra de 10 g de polvo seco (exactitud de 0,1 mg) se pesa en un crisol de cerámica de pared baja. El polvo se quema a una temperatura de 815° C (1472° F) hasta un peso constante (al menos 8 h). El residuo corresponde al contenido de cenizas. Se expresa como un porcentaje del peso inicial de la muestra. (DIN 51903 y DIN 51701 (procedimiento de división))

25 Concentración de metal (para hierro y plomo en muestras de carbono)

30 Este análisis se realiza mediante un espectrómetro de emisión simultánea SDAR OES. El polvo de carbono, molido a un tamaño máximo de partícula de 80  $\mu\text{m}$  por medio de un molino de vibración es compactado para obtener una tableta. La muestra se coloca sobre la posición de excitación bajo atmósfera de argón del espectrómetro. A continuación, puede iniciarse el análisis completamente automático. Referencia: (i) K. Slickers Automatic Emission Spectroscopy Brühl Druck y Presshaus Giessen (D) (1992), (ii) M. Wissler y P. Gebhardt *Protokoll der 29. Sitzung des Unterausschusses Feststoffe im Arbeitskreis Kohlenstoff der Deutschen Keramischen Gesellschaft* (12./13, diciembre 1984)

Tamaño de la cristalita  $L_a$

El tamaño de la cristalita  $L_a$  se calcula a partir de mediciones de Raman usando la ecuación:

$$35 \quad L_a[\text{Angstrom} (\text{Å})] = C \times (I_G/I_D)$$

donde la constante C tiene valores de 44 [Å] y 58 [Å] para las series con una longitud de onda de 514.5 nm y 632,8 nm, respectivamente.  $I_G$  y  $I_D$  son la intensidad de los picos de absorción de las bandas G y D de Raman a 1580  $\text{cm}^{-1}$  y 1320  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente.

Tamaño de la cristalita  $L_c$

40 El tamaño de la cristalita  $L_c$  se determina mediante 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 específicamente desarrollado para materiales de carbono. Se miden las anchuras de los perfiles de línea en la mitad del máximo de la muestra y de la referencia. Por medio de una función de corrección, puede determinarse el ancho del perfil puro de difracción. El tamaño de cristalita se calcula continuación aplicando la ecuación de Scherrer (P. Scherrer, Göttinger-Nachrichten 2 (1918) p. 98).

Espaciamento entre capas  $c/2$

50 El espacio entre capas  $c/2$  se determina mediante difracción de rayos X. Se determina la posición angular del pico máximo de los perfiles de difracción (002) y se calcula el espacio entre capas aplicando la ecuación de Bragg. La muestra de carbono se mezcla con estándar de silicio. Se adiciona una mezcla de poliglicol y etanol para obtener una dispersión altamente viscosa. A continuación, se aplica una capa delgada de aproximadamente 150  $\mu\text{m}$  a una placa de video y se seca. Se utiliza un haz de rayos X de  $\text{Cu K}\alpha$ .

Referencia: Klug y Alexander, *X-Ray diffraction Procedures* John Wiley and Sons Inc., Nueva York, Londres (1967)

Grado de grafitización

El grado de grafitización (P) con el significado de la frecuencia relativa (en porcentaje) de encontrar capas vecinas más cercanas, ordenadas en una orientación de grafito, se calcula como:

$$5 \quad P = \frac{d - a'}{a'' - a'}$$

donde d es el espaciado entre capas promedio medido según el método anterior. a' es la distancia entre capas para una orientación aleatoria (0,344 nm), y a'' es el espaciado para una orientación de grafito (0,3354 nm). Referencia: H. Takahashi Carbon 2 (1965) 432

Conductividad, compresibilidad y trabajo de compresión de polvo

- 10 Una muestra de polvo se prensa en una matriz y simultáneamente pasa una corriente a través de la muestra, por medio del yunque y el pistón de la matriz. El cuerpo de la matriz es aislante. Se miden la presión, la fuerza, el grosor de muestra y el voltaje mientras se comprime la muestra. Se calcula la resistividad específica tal como sigue:

$$\rho(P) = \frac{A \cdot V(P)}{i \cdot t(P)}$$

- 15  $\rho(P)$  es la resistividad específica como una función de la presión, A es el área de sección transversal de las muestras, i es la corriente aplicada, V(P) es la diferencia de voltaje establecida, y t(P) es el grosor de la muestra. Para propósitos de comparación,  $\rho(P)$  se reporta como una función de la densidad de la muestra calculada tal como sigue:

$$\varrho(P) = \frac{m}{A \cdot t(P)}$$

donde  $\varrho(P)$  es la densidad de la muestra y m es su masa. El trabajo mecánico para compresión se calcula como

$$E_i = \sum_{j=1}^i p_j S (h_{j-1} - h_j)$$

- 20 donde E es el trabajo mecánico de compresión, p es la presión, S es el área de sección transversal y h es el grosor (N. Probst, E. Grivei, Carbon 40 (2002) 201-205).

Impregnación de plomo

- 25 Una dispersión al 10% en peso de carbono en  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  acuoso de 1 N se revuelve durante 24 h. Luego se filtra y el carbono remanente se lava repetidamente con agua desionizada y luego se seca. El área de superficie BET y el contenido de Pb se miden sobre el carbono seco de acuerdo con los métodos descritos antes.

Potencial de inmersión

El potencial electroquímico de un electrodo a base de carbono, sumergido en una solución acuosa de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  de 1 M que se mide frente a un electrodo de referencia de  $\text{Hg}/\text{Hg}(\text{SO}_4)/\text{H}_2\text{SO}_4$  de 3,8 M (potencial vs NHE 634 mV). El valor dado es un promedio después del primer minuto de inmersión.

- 30 Deposición de plomo

- 35 Una celda electroquímica que usa un electrodo a base de carbono enlazado como electrodo de trabajo, un electrodo de referencia de  $\text{Hg}/\text{Hg}(\text{SO}_4)/\text{H}_2\text{SO}_4$  de 3,8M y un contra-electrodo se ensamblan usando  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  acuoso de 1 N en calidad de electrolito. Un pulso potencioestático de 1s a -1,5 V frente al electrodo de referencia se aplica después de 60 segundos de tiempo de equilibrio al potencial de circuito abierto. El electrodo de trabajo reposa al potencial de circuito abierto durante 60 segundos después del pulso potencioestático y luego se lava cuidadosamente en agua desionizada y se seca. El electrodo secado se observa con un microscopio electrónico de barrido para visualizar una posible deposición de plomo.

Conductividad de polvo en las mezclas

La resistividad de mezclas de carbono y de otro material se mide de acuerdo con el procedimiento anterior. Las resistividades a la presión de 4,5 kNcm<sup>-2</sup> para diferentes mezclas se representan gráficamente como una función de la concentración de carbono.

Capacitancia de doble capa

- 5 Las voltametrías cíclicas se miden en electrodos de carbono enlazado en un electrolito de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de 1 M en una disposición de tres electrodos con un electrodo de referencia de Hg/Hg(SO<sub>4</sub>)/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de 3,8M y un contra-electrodo. Las voltametrías cíclicas se miden en el intervalo de potencial de 0,1 - -0,5V frente al electrodo de referencia con el fin de evitar reacciones faradaicas a la velocidad de barrido de 1 mV/s. La capacitancia específica de capa doble se deriva de la corriente absoluta promedio en el intervalo de potencial 0 - -0,4V tal como sigue:

$$10 \quad C = \frac{|i|}{s \cdot m}$$

donde C es la capacitancia específica, |i| es la corriente absoluta promedio en el intervalo de potencial 0 - -0,1V, s es la velocidad de barrido, y m es la masa de material activo de electrodo ensayado.

Evolución de hidrógeno

- 15 Se miden voltametrías cíclicas en electrodos de carbono enlazado en electrolito de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de 1 N en una disposición de tres electrodos con un electrodo de referencia de Hg/Hg(SO<sub>4</sub>)/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de 3,8M y un contra-electrodo. Las voltametrías cíclicas se miden en el intervalo de potencial 0,1 - -1,2V frente al electrodo de referencia. H<sub>2</sub> evoluciona a un potencial de aproximadamente -0,8V para los sistemas considerados. La carga involucrada en la evolución de H<sub>2</sub> se calcula tal como sigue:

$$20 \quad Q = \left| \int_{-0.6V}^{-1.2V} \frac{i}{m} dt \right| - C \cdot 0.6$$

- donde Q es la carga específica involucrada en la evolución de H<sub>2</sub>, i es la corriente, m es la masa de material activo en el electrodo, t es el tiempo, y C es la capacitancia específica. La carga de reducción se calcula a partir de la voltametría cíclica en el intervalo de potencial -0,6 - -1,2V. A partir del valor de carga calculado de esta manera, se sustrae la carga necesaria para cargar la capa doble (C 0,6).

Recuperación elástica

- 25 La recuperación elástica es una fuente de información con respecto a resiliencia de polvos compactados de grafito. Una cantidad definida de polvo se vierte en una matriz. Después de insertar el punzón y sellar la matriz, se evacúa el aire de la matriz. Se aplica una fuerza de compresión de aproximadamente 1,5 toneladas/cm<sup>2</sup> y se registra la altura del polvo. Esta altura registrada normalmente después que ha sido liberada la presión. La recuperación elástica es la diferencia de altura en porcentaje con relación a la altura bajo presión.

- 30 Habiendo descrito ahora los diversos aspectos de la presente invención en términos generales, será evidente para aquellos expertos en la técnica que muchas modificaciones y ligeras variaciones son posibles sin apartarse del alcance de la presente invención. Algunas formas de realización se describirán ahora por medio de ilustración, con referencia a las siguientes formas de realización y ejemplos de trabajo enumerados.

- 35 1. Partículas híbridas de carbono que comprenden un núcleo de grafito recubierto con carbono amorfo en forma aglomerada que tiene un área de superficie BET de al menos 50 m<sup>2</sup>/g, o al menos 80 m<sup>2</sup>/g, o al menos 100 m<sup>2</sup>/g y no mayor que 800 m<sup>2</sup>/g y un área de mesoporo DFT de al menos 40 m<sup>2</sup>/g, o al menos 60 m<sup>2</sup>/g, o al menos 70 m<sup>2</sup>/g, o al menos 80 m<sup>2</sup>/g y no mayor que 400 m<sup>2</sup>/g, en cuyo caso la superficie de dichas partículas híbridas de carbono ha sido modificada mediante oxidación controlada.

- 40 2. Las partículas híbridas de carbono de superficie modificada de la forma de realización 1, en la cual la proporción del área de mesoporo DFT al área total de poros DFT es de 20 a 90 %, o de 45 a 75 %, o de 50 a 70 %.

3. Las partículas híbridas de carbono de superficie modificada de la forma de realización 1 o forma de realización 2, en las cuales el volumen de mesoporo DFT es de al menos 0,10 cm<sup>3</sup>/g, o al menos 0,17 cm<sup>3</sup>/g, o al menos 0,29 cm<sup>3</sup>/g.

4. Las partículas híbridas de carbono de superficie modificada de las formas de realización 1 a 3, en las cuales la proporción de volumen de mesoporo DFT al volumen total de poros DFT es de 50 a 95 %, o de 70 a 95 %.

- 45 5. Las partículas híbridas de carbono de superficie modificada de las formas de realización 1 a 4, en las cuales los aglomerados tienen un valor D<sub>90</sub> (según se determina mediante el procedimiento de dispersión húmeda) desde 20 a

- 60  $\mu\text{m}$ , o de 30 a 50  $\mu\text{m}$ , o de 40 a 50  $\mu\text{m}$  y/o un valor  $D_{50}$  de 7 a 15  $\mu\text{m}$ , o de 7 a 12 micrómetros y/o un valor  $D_{10}$  desde 0,3 a 4  $\mu\text{m}$ , o de 0,4 a 3  $\mu\text{m}$ , o desde 0,5 a 2  $\mu\text{m}$  y/o un valor  $D_{90}$  (tal como se determina mediante el procedimiento de dispersión seca), de 50 a 300  $\mu\text{m}$ , o de 100 a 300  $\mu\text{m}$ , o de 100 a 200  $\mu\text{m}$ , o de 150 a 200  $\mu\text{m}$ .
- 5 6. Las partículas híbridas de carbono de superficie modificada de las formas de realización 1 a 5, en las cuales el contenido de oxígeno es de al menos 0,45 % p/p, o al menos 0,85 % p/p, o al menos 1 % p/p, o al menos 2 % p/p, o al menos 3 % p/p.
7. Las partículas híbridas de carbono de superficie modificada de las formas de realización 1 a 6, en las cuales el pH de las partículas se encuentra por debajo de 7,0, o por debajo de 6,5, o por debajo de 6,0, o por debajo de 5,0,
- 10 8. Las partículas híbridas de carbono de superficie modificada de las formas de realización 1 a 7, en las cuales la densidad de compactación es de 0,35 a 0,7  $\text{g/cm}^3$ , o de 0,4 a 0,7  $\text{g/cm}^3$ , y/o en las cuales la densidad Scott es de 0,2 a 0,6  $\text{g/cm}^3$ , o de 0,25 a 0,6  $\text{g/cm}^3$ .
9. Las partículas híbridas de carbono de superficie modificada de las formas de realización 1 a 8, en las cuales la absorción de aceite es de 150 % p/p o menos, o 140 % p/p o menos, o 120 % p/p o menos, o 100% p/p o menos, o 80 % p/p o menos.
- 15 10. La partícula híbrida de carbono de superficie modificada de las formas de realización 1 a 9, en la cual el contenido de ceniza se encuentra por debajo de 0,1 %, o por debajo de 0,08 %, o por debajo de 0,05 %.
11. Las partículas híbridas de carbono de superficie modificada de las formas de realización 1 a 10, en las cuales el valor de contenido de Fe se encuentra por debajo de 500 ppm, o por debajo de 400 ppm, o por debajo de 300 ppm, o por debajo de 200 ppm, o por debajo de 160 ppm.
- 20 12. Las partículas híbridas de carbono de superficie modificada de las formas de realización 1 a 11, en las cuales el tamaño de cristalita  $L_a$  (tal como se mide mediante espectroscopia de Raman) es de 1 a 10 nm, o de 3 a 8 nm, o de 4 a 6 nm.
13. Las partículas híbridas de carbono de superficie modificada de la forma de realización 1 a 12, en las cuales el tamaño de cristalita  $L_c$  (tal como se mide mediante XRD) es de 10 a 100 nm, o de 10 a 60 nm, o de 10 a 50 nm.
- 25 14. Las partículas híbridas de carbono de superficie modificada de las formas de realización 1 a 13, en las cuales el grado de grafitización es de 80 a 95 %, o de 85 a 95 %, o de 90 a 95 %.
15. Las partículas híbridas de carbono de superficie modificada de las formas de realización 1 a 14, en las cuales el valor  $D_{90}$  de partículas no aglomeradas (tal como se han determinado mediante el procedimiento de dispersión húmeda) es de menos de 10  $\mu\text{m}$ , o menos de 8  $\mu\text{m}$ , o menos de 5  $\mu\text{m}$ , o menos de 4  $\mu\text{m}$ , o menos de 3  $\mu\text{m}$ , o menos de 2  $\mu\text{m}$ , o menos de 1,8  $\mu\text{m}$  y/o en las cuales el valor  $D_{50}$  de partículas no aglomeradas es de menos de 4  $\mu\text{m}$ , o menos de 2  $\mu\text{m}$ , o menos de 1  $\mu\text{m}$ , o menos de 0,75  $\mu\text{m}$ , o menos de 0,4  $\mu\text{m}$ , o menos de 0,3  $\mu\text{m}$  y/o en las cuales el valor  $D_{10}$  de partículas no aglomeradas es de menos de 0,6  $\mu\text{m}$ , o menos de 0,4  $\mu\text{m}$ , o menos de 0,2  $\mu\text{m}$ , o menos de 0,15  $\mu\text{m}$ .
- 30 16. Un procedimiento para hacer partículas híbridas de carbono de superficie modificada, tal como se han definido en cualquiera de las formas de realización 1 a 15, el cual comprende las etapas de:
- 35 a) moler grafito en un molino sellado, hermético a gas;
- b) funcionalizar el carbono híbrido resultante mediante oxidación controlada;
- en el cual el producto de la etapa a) donde el procedimiento incluye además mantener el producto de la etapa de molienda a) en el molino para permitir completar la aglomeración de las partículas primarias molidas antes de la funcionalización.
- 40 17. El procedimiento de la forma de realización 16, en el cual la etapa a) se lleva a cabo hasta que el valor  $D_{90}$  de partículas no aglomeradas (tal como se determina mediante el procedimiento de dispersión húmeda) es de menos de 10  $\mu\text{m}$ , o menos de 8  $\mu\text{m}$ , o menos de 5  $\mu\text{m}$ , o menos de 4  $\mu\text{m}$ , o menos de 3  $\mu\text{m}$ , o menos de 3  $\mu\text{m}$ , o menos de 1,8  $\mu\text{m}$  y/o en el cual el valor  $D_{50}$  de las partículas no aglomeradas es de menos de 4  $\mu\text{m}$ , o menos de 2  $\mu\text{m}$ , o menos de 1  $\mu\text{m}$ , o menos de 0,75  $\mu\text{m}$ , o menos de 0,4  $\mu\text{m}$ , o menos de 0,3  $\mu\text{m}$  y/o en el cual el valor  $D_{10}$  de partículas no aglomeradas es de menos de 0,6  $\mu\text{m}$ , o menos de 0,4  $\mu\text{m}$ , o menos de 0,2  $\mu\text{m}$ , o menos de 0,15  $\mu\text{m}$ .
- 45 18. El procedimiento de las formas de realización 16 o 17, en el cual el producto de etapa a) se mantiene en el molino sellado, hermético al gas, durante al menos 15 minutos, o al menos 30 minutos, o al menos 45 minutos antes de llevar a cabo la etapa b).

## ES 2 663 004 T3

19. El procedimiento de la forma de realización 18, en el cual el producto de la etapa a) se mantiene en el molino sellado, hermético a gas, hasta que el valor  $D_{90}$  (tal como se determina mediante el procedimiento de dispersión húmeda) es de 20 a 60  $\mu\text{m}$ , o de 30 a 50  $\mu\text{m}$ , o de 40 a 50  $\mu\text{m}$  y/o un valor  $D_{50}$  de 7 a 15  $\mu\text{m}$ , o de 7 a 12  $\mu\text{m}$  y/o un valor  $D_{10}$  de 0,3 a 4  $\mu\text{m}$ , o de 0,4 a 3  $\mu\text{m}$ , o de 0,5 a 2  $\mu\text{m}$  y/o un valor  $D_{90}$  (tal como se determina mediante el método de dispersión seca), de 50 a 300  $\mu\text{m}$ , o de 100 a 300  $\mu\text{m}$ , o de 100 a 200  $\mu\text{m}$ , o de 150 a 200  $\mu\text{m}$ .
20. El procedimiento de las formas de realización 16 a 19, en el cual la oxidación controlada se lleva a cabo agitando las partículas obtenidas en la etapa a) en un mezclador.
21. El procedimiento de las formas de realización 16 a 20, en el cual la oxidación controlada se lleva a cabo a una temperatura no mayor que 400  $^{\circ}\text{C}$ , o no mayor que 300  $^{\circ}\text{C}$ , o no mayor que 200  $^{\circ}\text{C}$ , o no mayor que 100  $^{\circ}\text{C}$ , o no mayor que 50  $^{\circ}\text{C}$ , o no mayor que 30  $^{\circ}\text{C}$ .
22. El procedimiento de las formas de realización 16 a 21, en el cual la oxidación controlada se lleva a cabo hasta que el contenido de oxígeno es de al menos 0,45 % p/p, o al menos 0,85 % p/p, o al menos 1 % p/p.
23. El procedimiento de las formas de realización 16 a 22, en el cual la oxidación controlada se lleva a cabo hasta que el pH se encuentre por debajo de 7,0, o por debajo de 6,5, o por debajo de 6,0, o por debajo de 5,0,
24. El procedimiento de las formas de realización 16 a 23, en el cual la oxidación controlada se lleva a cabo en presencia de aire, humedad, oxígeno, otro gas oxidante y/o un líquido oxidante.
25. El procedimiento de la forma de realización 24, en el cual el gas oxidante es  $\text{NO}_x$ , ozono o dióxido de carbono.
26. El procedimiento de la forma de realización 24, en el cual el líquido oxidante es peróxido de hidrógeno o ácido nítrico.
27. El procedimiento de las formas de realización 16 a 26, en el cual el molino sellado es un molino de bolas, tal como un molino giratorio, un molino horizontal o un molino de vibración.
28. El procedimiento de las formas de realización 16 a 27, en el cual la cámara de molino está equipada con un revestimiento interno.
29. El procedimiento de las formas de realización 16 a 28, en el cual se usan bolas cerámicas en la etapa a).
30. El procedimiento de las formas de realización 16 a 29, en el cual etapa a) se lleva a cabo durante no más de 150 horas, o no más de 96 horas, o no más de 84 horas, o no más de 72 horas o no más de 60 horas.
31. El procedimiento de las formas de realización 16 a 30, en el cual después de la etapa b) el producto se dispersa en un líquido en presencia de un tensioactivo o un compuesto polimérico aplicando una fuerza de cizallamiento para desaglomerar las partículas.
32. Las partículas híbridas de carbono de superficie modificada tal como se han definido en cualquiera de las formas de realización 1 a 15, que pueden obtenerse mediante el procedimiento tal como se ha definido en cualquiera de las formas de realización 16 a 31,
33. Una mezcla de las partículas híbridas de carbono de superficie modificada según cualquiera de las formas de realización 1 a 15 o la forma de realización 32, y lignosulfonatos y/o sulfato de bario como un aditivo para el electrodo negativo de baterías ácidas de plomo.
34. Un electrodo de batería que comprende las partículas de carbono de superficie modificada de cualquiera de las formas de realización 1 a 15 o la forma de realización 32, o la mezcla de la forma de realización 33 como un aditivo conductor.
35. El electrodo de batería de la forma de realización 34, en el cual se adiciona el sulfato de bario en una cantidad de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 2 % en peso de la masa total del electrodo.
36. El electrodo de batería de la forma de realización 34 o 35, en el cual se adicionan los lignosulfonatos en una cantidad de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 1,5 % en peso de la masa total del electrodo.
37. Un compuesto polimérico cargado con las partículas de carbono de superficie modificada de cualquiera de las formas de realización 1 a 15 o la forma de realización 32,
38. Uso del electrodo de batería de cualquiera de las formas de realización 34 a 36 en baterías ácidas de plomo.
39. Uso del electrodo de batería de la forma de realización 34 en baterías de litio-azufre.

40. Uso del electrodo de batería de la forma de realización 34 en condensadores electroquímicos de capa doble.

41. El uso según la forma de realización 40, en el cual los condensadores electroquímicos de capa doble tienen una capacitancia promedio por encima de 7 F/g, o por encima de 6 F/g, o por encima de 5,5 F/g.

5 42. Uso de las partículas de carbono de superficie modificada de cualquiera de las formas de realización 1 a 15 o la forma de realización 32 como soportes de carbono.

43. Una dispersión de las partículas de carbono de superficie modificada de cualquiera de las formas de realización 1 a 15 o la forma de realización 32 en un líquido en presencia de un tensioactivo.

10 44. Uso de las partículas de carbono de superficie modificada de cualquiera de las formas de realización 1 a 15 o la forma de realización 32 para formar una dispersión en un líquido en presencia de un tensioactivo aplicando fuerza de cizallamiento para desaglomerar las partículas.

45. Uso de la dispersión de la forma de realización 42 o 43 como un recubrimiento conductor.

### Ejemplos

#### Ejemplo 1 -Procedimiento para la preparación de partículas híbridas de carbono de superficie modificada

15 Se cargó grafito sintético crudo con distribución de tamaño de grano más fina que 20-30 mm y de preferencia más fina que 1 mm en un molino de bolas de vibración (tipo VIBRATOM SM 125 de Siebtechnik-Alemania) que se llenó a aproximadamente 70-80% de volumen con bolas de acero, con un diámetro de aproximadamente 50 mm para un peso total de 1400 kg. La cantidad de grafito cargado corresponde una relación de grafito a medio de molienda de alrededor de 16-20. El molino de tubo de vibración fue sellado, hermético al gas, y el procedimiento de molienda (seco) se llevó a cabo en la cámara de molienda hermética al gas del molino de bolas vibratorio. Después que finalizó procedimiento de molienda, el carbón molido fue reposado durante alrededor de 0,5 h en la cámara de molienda sellada (hermética al gas) y luego fue transferido a un mezclador intenso de lotes (Eirich, Alemania tamaño de lote 75 L) para el procedimiento de funcionalización. El material de carbono fue agitado suavemente en contacto con aire durante un mínimo de 1 hora sin calentamiento (es decir, iniciando a temperatura ambiente, aunque la mezcla se calienta debido a la reacción isotérmica) lo que dio lugar a partículas híbridas de carbono de superficie modificada (también denominadas en este documento como híbridos de carbono), que se caracterizan por los siguientes parámetros.

Tabla 1:

Híbrido de carbono	Tiempo de molienda [h]	SSA BET [m <sup>2</sup> /g]	Área de mesoporo [m <sup>2</sup> /g]	Grupos de oxígeno superficiales [% en peso]
A	5	107	74	0,87
B	10	224	129	1,3
C	16,5	290	165	1,6
D	32	431	227	3,4
E	48	501	249	4,1

30 Los híbridos de carbono obtenidos según el ejemplo 1 se caracterizaron adicionalmente y se compararon con otros materiales de carbono tales como grafito sintético (TIMREX® SFG6 - TIMCAL Graphite y Carbon), grafito expandido (TIMREX® BNB90 - TIMCAL grafito y carbono), negro de humo (ENSACO® 350G-TIMCAL grafito y carbono), y carbón activado (YP50F - Kuraray Chemical Co.):

Tabla 2:

Material de carbono	Contenido de oxígeno [%]	pH	Área de superficie BET [m <sup>2</sup> /g]
Híbrido de carbono A	0,87	5,1	107
Híbrido de carbono C	1,6	4,7	290
Híbrido de carbono D	3,4	4,5	431
Negro de humo	0,41	10	800
Grafito sintético	0,16	5,4	16
Grafito expandido	0,32	5,9	24

Tabla 3:

ES 2 663 004 T3

Material de carbono	Absorción de aceite (%)	Recuperación elástica (%)
Híbrido de carbono A	79	14
Híbrido de carbono B	93	18
Híbrido de carbono C	102	18
Híbrido de carbono D	110	19
Híbrido de carbono E	120	17
Negro de humo	>600	88
Grafito sintético	175	11
Carbón activado	155	75
Grafito expandido	166	11

Tabla 4:

Material de carbono	$L_a$ [nm]	$L_c$ [nm]	$c/2$ [nm]	Grado de grafitización P [%]	Densidad de compactación [g/cm <sup>3</sup> ]
Híbrido de carbono A	5.7 ± 0,5	53	0,3361	92	0,676
Híbrido de carbono B	4.8 ± 0,3	41	0,3361	92	0,641
Híbrido de carbono D	4.9 ± 0,8	18	0,3370	83	0,431
Grafito expandido	24.3 ± 1 0,5	40	0,3360	93	0,079
Grafito sintético A	24.9 ± 1.1	175	0,3357	97	0,12
Carbón activado	0	0	0	0	0,305
Grafito sintético B	-	-	-	99	-

Tabla 5:

Material de carbono	Capacitancia promedio F/g	BET SSA (m <sup>2</sup> /g)
Híbrido de carbono A	7,5	110
Híbrido de carbono B	20,1	220
Híbrido de carbono C	25,1	275
Híbrido de carbono D	58,7	419
Híbrido de carbono E	58,3	481
Grafito expandido	4,4	24
Negro de humo	20,6	753
Grafito sintético	4,9	9
Carbón activado	198	1473

Tabla 6:

	Área BET (m <sup>2</sup> /g)	Área DFT (m <sup>2</sup> /g)	Área de microporo (m <sup>2</sup> /g)	Área de microporo (%)	Área de mesoporo (m <sup>2</sup> /g)	Área de mesoporo (%)
Híbrido de carbono A	107	105	31	30	74	70
Híbrido de carbono B	224	223	94	42	129	58
Híbrido de carbono C	290	288	123	43	165	57

	Área BET (m <sup>2</sup> /g)	Área DFT (m <sup>2</sup> /g)	Área de microporo (m <sup>2</sup> /g)	Área de microporo (%)	Área de mesoporo (m <sup>2</sup> /g)	Área de mesoporo (%)
Híbrido de carbono D	431	431	204	47	227	53
Híbrido de carbono E	501	505	256	51	249	49
Negro de humo	809	777	357	46	420	54
Grafito expandido	30	44	0	0	44	100
Carbón activado	1382	1854	1659	89	195	11

Tabla 7:

	Volumen de poro DFT (cm <sup>2</sup> /g)	Volumen de microporo (cm <sup>2</sup> /g)	Volumen de microporo (%)	Volumen de mesoporo (cm <sup>2</sup> /g)	Volumen de mesoporo (%)
Híbrido de carbono A	0,187	0,014	8	0,173	93
Híbrido de carbono B	0,315	0,042	13	0,273	87
Híbrido de carbono C	0,405	0,055	14	0,350	86
Híbrido de carbono D	0,557	0,090	16	0,466	84
Híbrido de carbono E	0,615	0,113	18	0,503	82
Negro de humo	0,979	0,166	17	0,813	83
Grafito expandido	0,142	0	0	0,142	100
Carbón activado	0,791	0,603	76	0,188	24

5 La siguiente tabla muestra datos obtenidos para híbrido de carbón D antes y después de la etapa de funcionalización (oxidación controlada).

Tabla 8:

Híbrido de carbono D	Antes de funcionalización (oxidación) pero después de almacenamiento en aire a TA por 24 h	Después de funcionalización (oxidación en aire a TA en un mezclador intenso por 3 h, temperatura medida en muestra 140 °C)
Contenido de oxígeno [% en peso]	0,21	3,4
c/2 [nm]	0,3367	0,337
L <sub>c</sub> [nm]	20	18
L <sub>a</sub> [nm]	5,8	4,9
Grafitización (factor P)	85	83
BET [g cm <sup>-3</sup> ]	389	419
Área de microporo [m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ]	192	204
Área de mesoporo [m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ]	205	227
Volumen de microporo [cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ]	0,052	0,055
Volumen de mesoporo [cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ]	0,326	0,350
Distribución de tamaño de partícula (difracción de láser MALVERN Mastersizer S)		

Híbrido de carbono D	Antes de funcionalización (oxidación) pero después de almacenamiento en aire a TA por 24 h	Después de funcionalización (oxidación en aire a TA en un mezclador intenso por 3 h, temperatura medida en muestra 140 °C)
<b>Dispersión seca de partículas</b> en un MALVERN DRY POWDER FEEDER MSX64 D <sub>10</sub> [µm] D <sub>50</sub> [µm] D <sub>90</sub> [µm]	2,3 18,7 183,8	2,1 15,8 147,9
<b>Dispersión húmeda</b> (5 min. de tratamiento ultrasónico) D <sub>10</sub> [µm] D <sub>50</sub> [µm] D <sub>90</sub> [µm]	1,1 10,9 44,8	1,1 10,9 43,1

**Ejemplo 2 - Procedimiento alternativo para la preparación de partículas híbridas de carbono de superficie modificada**

5 Se cargó grafito sintético crudo con distribución de tamaño de grano más fino que 20-30 mm y preferencialmente más fino que 1 mm en un molino de bolas de vibración (tipo VIBRATOM SM 125 por Siebtechnik-Alemania) que se llenó a aproximadamente 70-80% del volumen con bolas de acero que tenían un diámetro de aproximadamente 50 mm para un peso total de 1400 kg. La cantidad de grafito cargado corresponde a una proporción de grafito a medios de molienda de aproximadamente 15. El molino de bolas de vibratorio fue sellado, hermético al gas, y el procedimiento de molienda (seco) se llevó a cabo en la cámara de molienda hermética al gas del molino de bolas vibratorio. Después que el grafito fue demolido durante 96 horas, el carbón molido se dejó reposar por aproximadamente 0,5 h en la cámara de molienda sellada (hermética al gas) y luego transferida a un mezclador intenso de lotes (Eirich, Alemania, tamaño del lote 75 L) para el procedimiento de funcionalización. La funcionalización del material de carbono resultante fue hecha agitando suavemente el material de carbono en el mezclador de lotes inundado con una mezcla de gases que contenía 10% de oxígeno en nitrógeno y 90% de humedad relativa durante 3 horas. El carbón híbrido resultante mostró una SSA BET de 720 m<sup>2</sup>/g y una proporción de área de mesoporo frente al área total DFT de 45 %.

**Ejemplo 3 - Otro procedimiento alternativo para la preparación de partículas híbridas de carbono de superficie modificada**

20 Se cargo grafito natural crudo con distribución de tamaño de grano de malla -50 en un molino de tubo vibratorio (tipo VIBRATOM SM 125 por Siebtechnik-Alemania) que se llenó a aproximadamente 70-80% de volumen con bolas de acero con un diámetro de aproximadamente 50 mm por un peso total de 1400 kg. La cantidad de grafito cargado corresponde a una proporción de grafito a medios de molienda de aproximadamente 20. El molino de bolas vibratorio fue sellado hermético al gas y el procedimiento de molienda (seco) se llevó a cabo en la cámara de molienda hermética al gas del molino de bolas vibratorio. Después de que el grafito fue molido durante 20 horas, el carbono molido se dejó reposando durante alrededor de 0,5 h en la cámara de molienda sellado y luego se transfiere a un mezclador intenso de lotes (Eirich, Alemania, tamaño de lote 75 L) para el procedimiento de funcionalización. La funcionalización del material de carbono resultante fue hecha agitando suavemente el material de carbono en el mezclador de lotes inundado por aire durante 1 hora. El carbono híbrido resultante mostró una SSA BET de 330 m<sup>2</sup>/g y una proporción de área de mesoporo frente al área total DFT de aproximadamente 56 %.

**Ejemplo 4 - Otro procedimiento alternativo para la preparación de partículas híbridas de carbono de superficie modificada**

30 Se cargaron los mismos materiales de grafito sintético crudo como se describieron en el ejemplo 1 en un molino de bolas de tambor (u horizontal) con un volumen de cámara de aproximadamente 43 l y un diámetro de cámara de 400 mm que se llenó a aproximadamente 20-30% de volumen con bolas de acero con un diámetro de aproximadamente 30 mm para un peso total de 50 kg. La cantidad de grafito ("lote") cargada corresponde a una proporción de grafito a medios de molienda de aproximadamente 20-30. El procedimiento de molienda se llevó a cabo en la cámara de molienda sellada, hermética al gas, del molino de rotación (velocidad de rotación = 50-80 rpm) por una duración total de 5, 16, 32 y 48 h dependiendo del BET objetivo, lo cual da lugar a carbonos híbridos con una SSA BET de aproximadamente 100, 300, 400 y hasta 500 m<sup>2</sup>/g, respectivamente después del procedimiento de funcionalización que fue hecho en el mezclador intenso de lote, inundado con aire durante 1 hora. El tiempo de molienda, el lote de grafito, el tipo, el tamaño y la forma de medios de molienda, junto con el llenado del molino y la proporción de peso son los parámetros del proceso que permiten ajustar las propiedades finales de los productos, es decir el área de superficie BET, PSD, densidad de Scott.

**Ejemplo 5 - Otro procedimiento alternativo para la preparación de partículas híbridas de carbono de superficie modificada**

5 Las partículas híbridas de carbono de superficie modificada fueron producidas según los procedimientos descritos en los ejemplos 1 y 3, pero antes de iniciar el procedimiento de molienda, la cámara de molienda fue purgada con un flujo de gas inerte (típicamente nitrógeno o argón). El flujo de gas y el tiempo de purga fueron seleccionados con el propósito de reducir a un mínimo la cantidad de aire atrapado en la cámara de molienda. La eficiencia del procedimiento podría mejorarse en más de 10% en términos de reducción del tiempo de molienda. También pueden aplicarse otros medios de mejorar la eficiencia de purga, como poner la cámara de molienda brevemente en movimiento.

**10 Ejemplo 6 - Otro procedimiento alternativo para la preparación de partículas híbridas de carbono de superficie modificada**

15 Las partículas híbridas de carbono fueron producidas según los procedimientos descritos en los ejemplos 1 & 3, pero la cámara de molienda fue equipada en este caso con un revestimiento interno para reducir la contaminación (metal) del producto. Puede usarse cerámica, caucho, polímero u otro tipo de material para el revestimiento antes mencionado. Los medios de molienda hechos de cerámica,  $ZrO_2$ , o  $Al_2O_3$  también fueron utilizados para el mismo propósito. Las partículas híbridas de carbono de superficie modificada obtenidas usando el molino antes mencionados produjeron productos que tienen un área de superficie BET, PSD y contenido de mesoporo similares, aunque se requirieron tiempo de molienda ligeramente más largos en algunos casos en comparación con los medios de molienda de hierro o de acero inoxidable. La molienda con medio de molienda no metálicos no condujo a un incremento de la contaminación con metal, como el hierro, níquel, molibdeno y vanadio. De hecho, el contenido de hierro de las partículas obtenidas estuvo muy por debajo de 50 ppm o incluso menos (dependiendo de la pureza del material de partida).

**Ejemplo 7 – Preparación de una dispersión coloidal acuosa de partículas de carbono híbridas de superficie modificada**

25 60 kg de la muestra D (tal como fue obtenida del ejemplo 1) fueron mezclados con 384 kg de agua que contenía 37 kg de un poliglicol éter de alquilo de  $C_{16}-C_{18}$  ( $-OC_2H_5)_n$ , en cuyo caso  $n=25$  y 3 kg de 25 % de amoníaco acuoso usando un disolvente (potencia: 44 kW, tiempo de agitación 1 h). La pre-mezcla acuosa fue tratada adicionalmente en un molino por abrasión (potencia: 55 kW) durante 6 h hasta que se logra una viscosidad de 1300 mPas (a 10 l/s) y un  $D_{50}$  de 0,7  $\mu m$ , y un  $D_{90}$  de 2,5  $\mu m$ .

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Partículas híbridas de carbono que comprenden un núcleo de grafito recubierto con carbón amorfo en forma aglomerada, que tienen un área de superficie BET de al menos 50 m<sup>2</sup>/g, o al menos 80 m<sup>2</sup>/g, o al menos 100 m<sup>2</sup>/g y no mayor que 800 m<sup>2</sup>/g, y un área de mesoporo DFT de al menos 40 m<sup>2</sup>/g, o al menos 60 m<sup>2</sup>/g, o al menos 70 m<sup>2</sup>/g, o al menos 80 m<sup>2</sup>/g y no más de 400 m<sup>2</sup>/g,
- en cuyo caso la superficie de dichas partículas híbridas de carbono ha sido modificada mediante oxidación controlada.
2. Las partículas híbridas de carbono de superficie modificada de la reivindicación 1, en las cuales la proporción de área de mesoporo DFT al área total de poro DFT es de 20 a 90 %, o de 45 a 75 %, o de 50 a 70 %; y/o
- el volumen de mesoporo DFT es de al menos 0,10 cm<sup>3</sup>/g, o al menos 0,17 cm<sup>3</sup>/g, o al menos 0,29 cm<sup>3</sup>/g; y/o
- 10 la proporción del volumen de mesoporo DFT al volumen total de poro DFT es de 50 a 95 %, o de 70 a 95 %.
3. Las partículas híbridas de carbono de superficie modificada de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en las cuales los aglomerados tienen un valor D<sub>90</sub> tal como se determina mediante el procedimiento de dispersión húmeda de 20 a 60 μm, o de 30 a 50 μm, o de 40 a 50 μm; y/o
- un valor D<sub>50</sub> de 7 a 15 μm, o de 7 a 12 μm; y/o
- 15 un valor D<sub>10</sub> de 0,3 a 4 μm, o de 0,4 a 3 μm, o de 0,5 a 2 μm; y/o
- un valor D<sub>90</sub> tal como se determina mediante el procedimiento de dispersión seca de 50 a 300 μm, o de 100 a 300 μm, o de 100 a 200 μm, o de 150 a 200 μm.
4. Las partículas híbridas de carbono de superficie modificada de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en las cuales
- 20 i) el contenido de oxígeno es de al menos 0,45 % en peso, o al menos 0,85 % en peso, o al menos 1 % en peso, o al menos 2 % en peso, o al menos 3 % en peso; y/o
- ii) el pH se encuentra por debajo de 7,0, o por debajo de 6,5, o por debajo de 6,0, o por debajo de 5,0; y/o
- iii) la densidad de compactación es de 0,35 a 0,7 g/cm<sup>3</sup>, o de 0,4 a 0,7 g/cm<sup>3</sup>, y/o
- iv) la densidad de Scott es de 0,2 a 0,6 g/cm<sup>3</sup>, o de 0,25 a 0,6 g/cm<sup>3</sup>; y/o
- 25 v) la absorción de aceite es de 150 % en peso o menos, o 140 % en peso o menos, o 120 % en peso o menos, o 100 % en peso o menos, o 80 % en peso o menos; y/o
- v) en las cuales el grado de grafitización es de 80 a 95 %, o de 85 a 95 %, o de 90 a 95 %.
5. Las partículas híbridas de carbono de superficie modificada de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4,
- 30 en las cuales el valor D<sub>90</sub> de partículas no aglomeradas tal como se determina mediante el procedimiento de dispersión húmeda es de menos de 10 μm, o menos de 8 μm, o menos de 5 μm, o menos de 4 μm, o menos de 3 μm, o menos de 2 μm, o menos de 1,8 μm; y/o
- en las cuales el valor D<sub>50</sub> de partículas no aglomeradas es de menos de 4 μm, o menos de 2 μm, o menos de 1 μm, o menos de 0,75 μm, o menos de 0,4 μm, o menos de 0,3 μm; y/o
- en las cuales el valor D<sub>10</sub> de partículas no aglomeradas es de menos de 0,6 μm, o menos de 0,4 μm, o menos de 0,2 μm, o menos de 0,15 μm.
- 35 6. Un procedimiento para hacer partículas híbridas de carbono de superficie modificada, tal como se han definido en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, que comprende las etapas de:
- a) moler grafito en un molino sellado, hermético al gas; y
- b) funcionalizar el carbón híbrido resultante mediante oxidación controlada;
- 40 en cuyo caso el procedimiento incluye además mantener el producto de la etapa de molienda a) en el molino para permitir completar la aglomeración de las partículas primarias molidas antes de funcionalización;

- en cuyo caso, preferiblemente, la etapa a) se lleva a cabo hasta que el valor  $D_{90}$  de partículas no aglomeradas tal como se determina mediante el procedimiento de dispersión húmeda es de menos de  $10\ \mu\text{m}$ , o menos de  $8\ \mu\text{m}$ , o menos de  $5\ \mu\text{m}$ , o menos de  $4\ \mu\text{m}$ , o menos de  $3\ \mu\text{m}$ , o menos de  $3\ \mu\text{m}$ , o menos de  $1,8\ \mu\text{m}$ ; y/o
- 5 en cuyo caso el valor  $D_{50}$  de partículas no aglomeradas es de menos de  $4\ \mu\text{m}$ , o menos de  $2\ \mu\text{m}$ , o menos de  $1\ \mu\text{m}$ , o menos de  $0,75\ \mu\text{m}$ , o menos de  $0,4\ \mu\text{m}$ , o menos de  $0,3\ \mu\text{m}$ ; y/o
- en cuyo caso el valor  $D_{10}$  de partículas no aglomeradas es menos de  $0,6\ \mu\text{m}$ , o menos de  $0,4\ \mu\text{m}$ , o menos de  $0,2\ \mu\text{m}$ , o menos de  $0,15\ \mu\text{m}$ .
- 10 7. El procedimiento de la reivindicación 6, en el cual el producto de la etapa a) se mantiene en el molino sellado, hermético al gas, durante al menos 15 minutos, o al menos 30 minutos, o al menos 45 minutos antes de llevar a cabo la etapa b); y/o
- en el cual el producto de etapa a) se mantiene en el molino sellado, hermético al gas, hasta que las partículas tienen un valor  $D_{90}$  tal como se determina mediante el procedimiento de dispersión húmeda de de  $20$  a  $60\ \mu\text{m}$ , o de  $30$  a  $50\ \mu\text{m}$ , o de  $40$  a  $50\ \mu\text{m}$ ; y/o un valor  $D_{50}$  de  $7$  a  $15\ \mu\text{m}$ , o de  $7$  a  $12\ \mu\text{m}$ ; y/o un valor  $D_{10}$  de  $0,3$  a  $4\ \mu\text{m}$ , o de  $0,4$  a  $3\ \mu\text{m}$ , o de  $0,5$  a  $2\ \mu\text{m}$ ; y/o un valor  $D_{90}$  tal como se determina mediante el procedimiento de dispersión seca de  $50$  a  $300\ \mu\text{m}$ , o de  $100$  a  $300\ \mu\text{m}$ , o de  $100$  a  $200\ \mu\text{m}$ , o de  $150$  a  $200\ \mu\text{m}$ .
- 15 8. El procedimiento de la reivindicación 6 o la reivindicación 7, en el cual la oxidación controlada se lleva a cabo en presencia de aire, humedad, oxígeno, otro gas oxidante y/o un líquido oxidante, en el cual el gas oxidante es  $\text{NO}_x$ , ozono o dióxido de carbono y el líquido oxidante es peróxido de hidrógeno o ácido nítrico;
- 20 en cuyo caso preferiblemente la oxidación controlada se lleva a cabo hasta que el contenido de oxígeno es de al menos  $0,45\%$  en peso, o al menos  $0,85\%$  en peso, o al menos  $1\%$  en peso; y/o
- en cuyo caso la oxidación controlada se lleva a cabo hasta que el pH de las partículas se encuentra por debajo de  $7,0$ , o por debajo de  $6,5$ , o por debajo de  $6,0$ , o por debajo de  $5,0$ .
- 25 9. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 6 a 8, en el cual el producto obtenido de la etapa b) se dispersa en un líquido en presencia de un tensioactivo o de un compuesto polimérico aplicando fuerza de cizallamiento para desaglomerar las partículas.
10. Las partículas híbridas de carbono de superficie modificada tal como se definen en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, que pueden obtenerse mediante el procedimiento tal como se define en cualquiera de las reivindicaciones 6 a 9.
- 30 11. Una mezcla de las partículas híbridas de carbono de superficie modificada según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 o la reivindicación 10 con lignosulfonatos y/o sulfato de bario como un aditivo para el electrodo negativo de baterías ácidas de plomo.
12. Un compuesto polimérico cargado con las partículas de carbono de superficie modificada de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 o la reivindicación 10,
- 35 13. Un electrodo de batería que comprende las partículas de carbono de superficie modificada de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 o la reivindicación 10, o la mezcla de la reivindicación 11 como un aditivo conductor; en cuyo caso preferiblemente se adiciona el sulfato de bario en una cantidad de  $0,2$  a  $2\%$  en peso de la masa total del electrodo, y/o
- en cuyo caso los lignosulfonatos son adicionados en una cantidad de  $0,1$  a  $1,5\%$  en peso de la masa total del electrodo.
- 40 14. Uso del electrodo de batería de la reivindicación 13 en baterías ácidas de plomo, o en baterías de litio-azufre, o en condensadores electroquímicos de doble capa, los cuales tienen preferiblemente una capacitancia promedio por encima de  $7\ \text{F/g}$ , o por encima de  $6\ \text{F/g}$ , o por encima de  $5,5\ \text{F/g}$ .
15. Una dispersión de las partículas de carbono de superficie modificada de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 o la reivindicación 10 en un líquido en presencia de un tensioactivo.

Figura 1

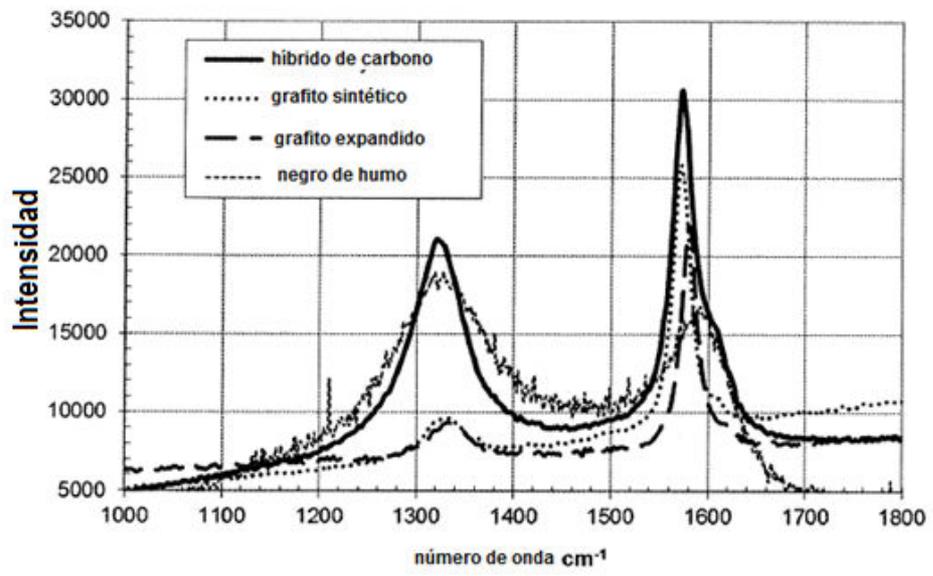


Figura 2

2000x

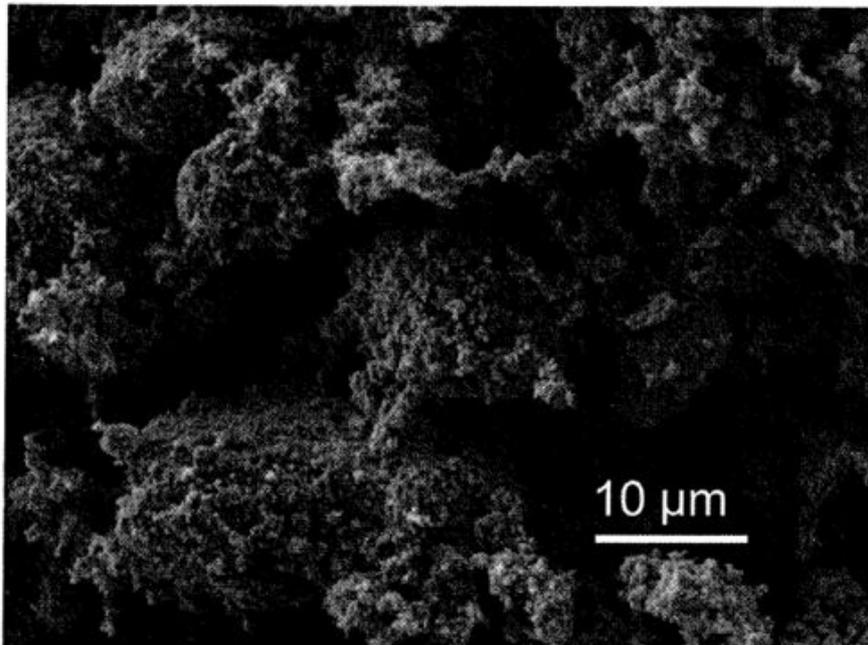


Figura 3

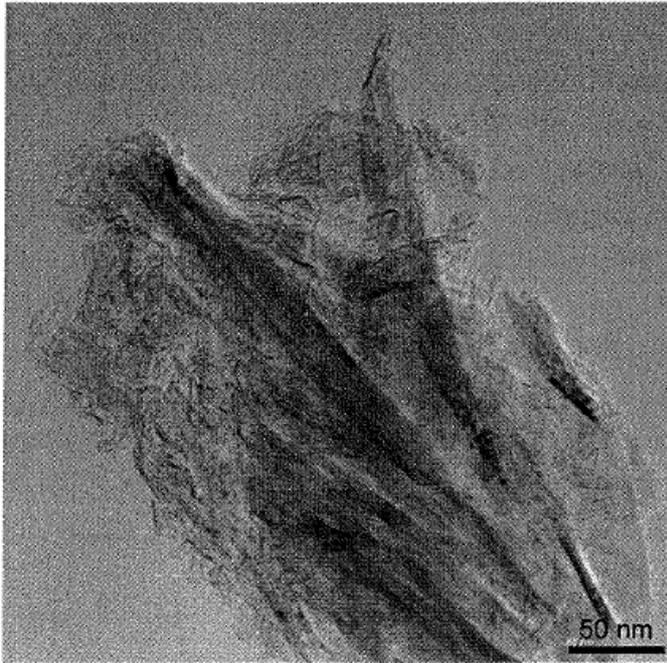


Figura 4

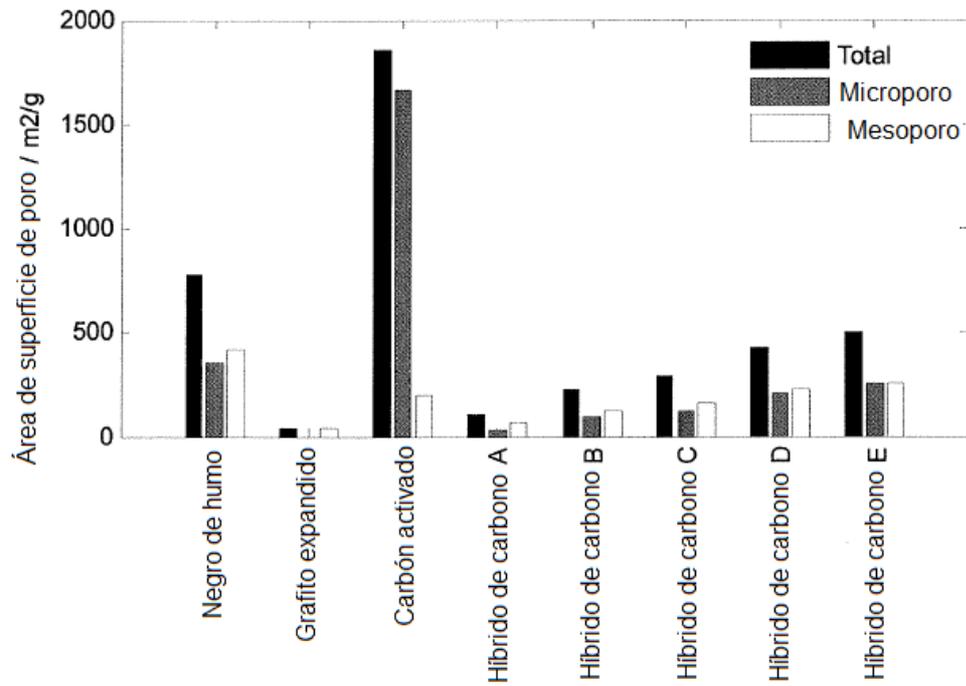


Figura 5

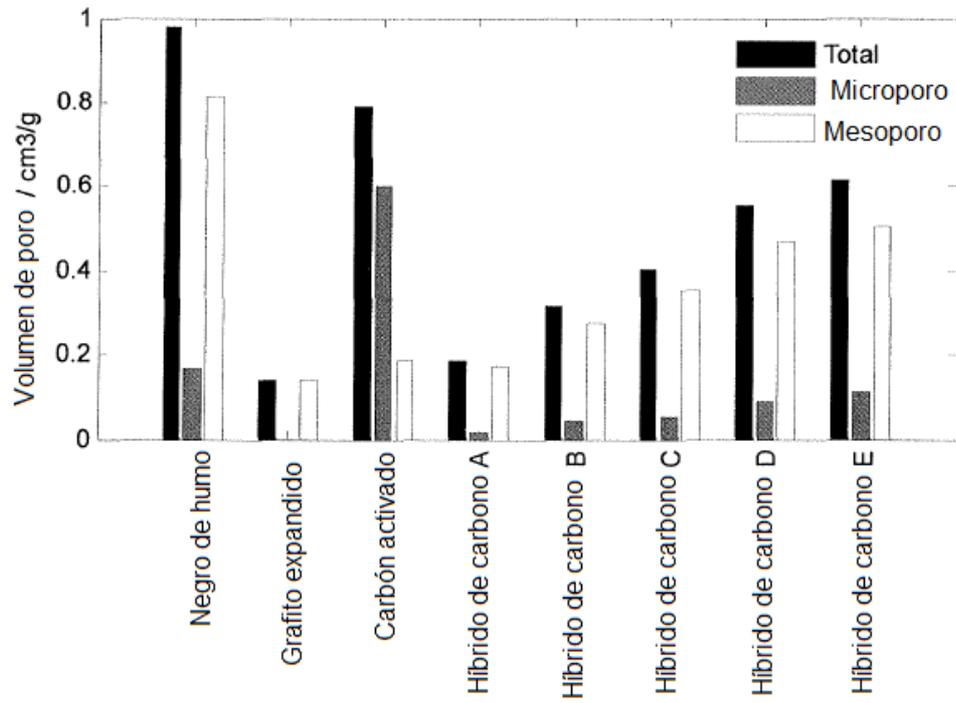


Figura 6

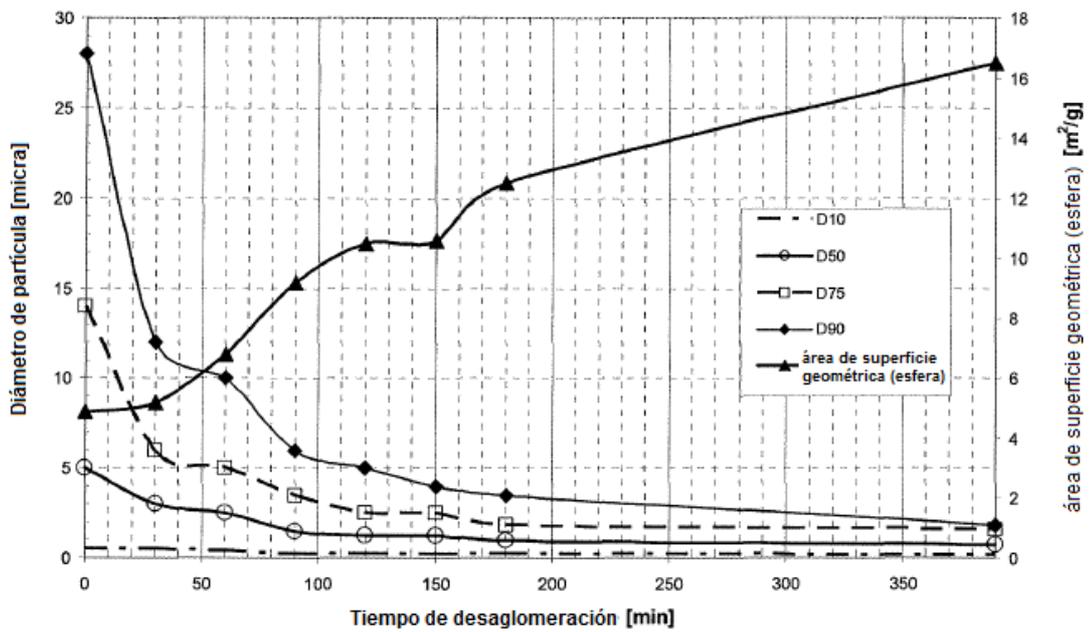


Figura 7

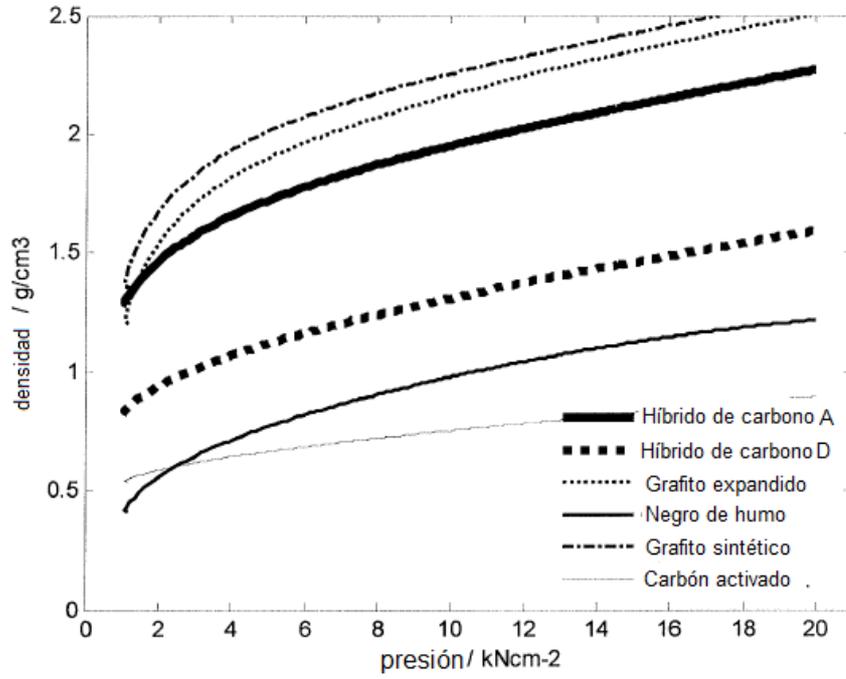


Figura 8

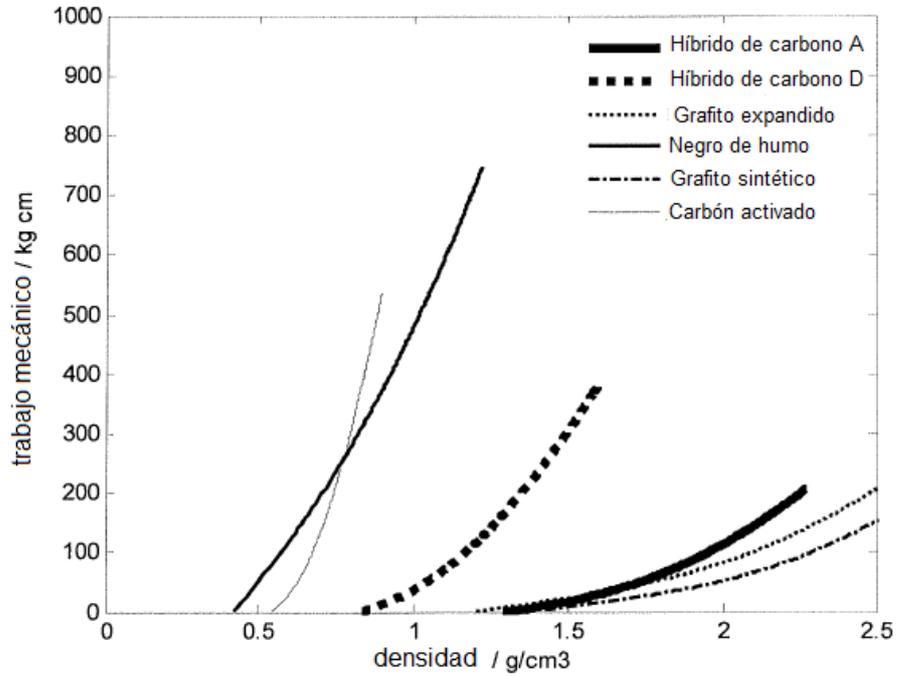


Figura 9

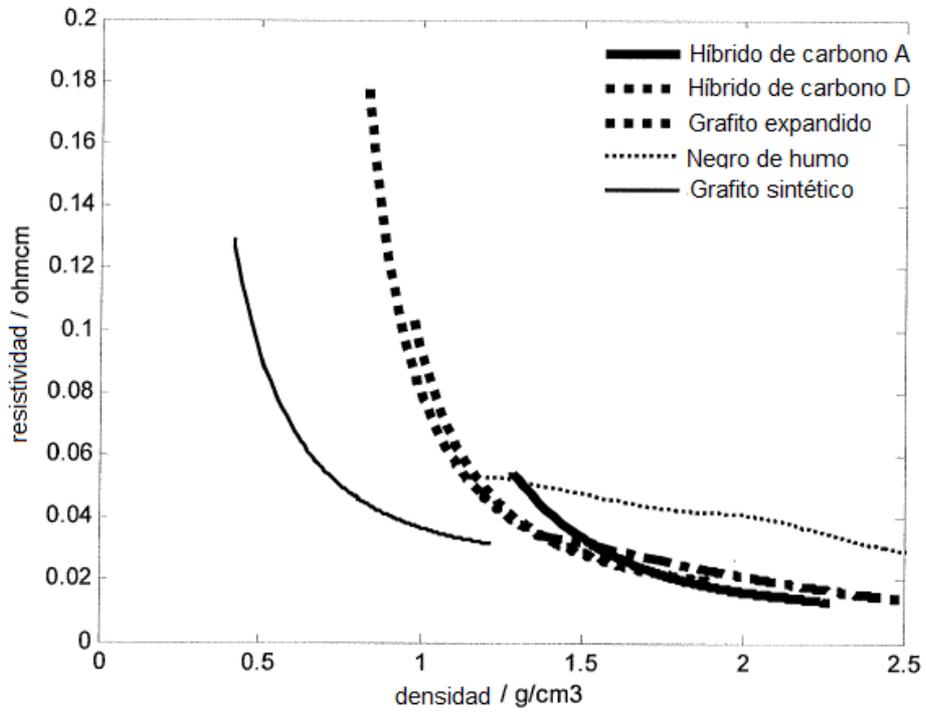


Figura 10

