

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 667 211**

51 Int. Cl.:

**C01B 32/00** (2007.01)

**C01B 32/05** (2007.01)

**H01M 4/36** (2006.01)

**H01M 4/587** (2010.01)

**B01J 13/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.04.2015 PCT/EP2015/058112**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.10.2015 WO15158741**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.04.2015 E 15719635 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.03.2018 EP 3131848**

54 Título: **Recubrimiento de carbono amorfo de partículas carbonosas a partir de dispersiones que incluyen compuestos orgánicos anfifílicos**

30 Prioridad:

**14.04.2014 EP 14164651**

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

**10.05.2018**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**MICHAUD, JULIE;  
SPAHR, MICHAEL y  
ZÜRCHER, SIMONE**

74 Agente/Representante:

**TEMIÑO CENICEROS, Ignacio**

ES 2 667 211 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

Recubrimiento de carbono amorfo de partículas carbonosas a partir de dispersiones que incluyen compuestos orgánicos anfífilicos

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a un proceso para preparar partículas carbonosas modificadas en superficie en el que las partículas carbonosas están recubiertas con una capa superficial de carbono amorfo. También describe las partículas carbonosas obtenibles mediante dicho proceso. La invención también describe los usos de dichas partículas carbonosas modificadas en superficie en diversas aplicaciones, incluyéndose como material de electrodo negativo en baterías de iones de litio, o como componentes en revestimientos de carbono o materiales compuestos poliméricos.

10 Antecedentes de la invención

Los recubrimientos amorfos de carbono en la superficie de materiales grafiticos son deseables para aplicaciones técnicas que utilizan las propiedades del núcleo del carbono cristalino pero en los que la superficie de la partícula con un alto grado de grafitización deteriora algunos de los parámetros de aplicación relacionados con las propiedades superficiales del material grafitico. Además, los revestimientos amorfos son deseables para aplicaciones técnicas en las que la química de la superficie o la morfología del núcleo carbonoso deteriora algunos de los parámetros de aplicación relacionados con las propiedades superficiales del material carbonoso. El ajuste de la superficie de carbono se puede lograr recubriendo con el carbono apropiado en la superficie del núcleo de carbono. Son múltiples los ejemplos de aplicaciones técnicas que utilizan carbono grafitico con una mayor compatibilidad dada por un mayor grado de amorfización en la superficie. Tal principio de núcleo-cubierta podría aplicarse a los materiales de grafito utilizados como carga en polímeros térmicamente conductores. El carbono grafitico es bien conocido por su capacidad para aumentar la conductividad térmica de los polímeros. En comparación con el grafito, la conductividad térmica del carbono amorfo es significativamente menor. Sin embargo, debido al alto grado de cristalinidad, la cantidad de grupos de superficie que se vinculan típicamente con carbono  $sp^3$  en defectos superficiales como bordes prismáticos y líneas de dislocación está limitada para el grafito. Esta es una razón por la cual la adición de polvos de grafito a los polímeros provoca una reducción drástica de las propiedades mecánicas del compuesto de polímero resultante. Los grupos de superficie en la superficie de carbono pueden formar enlaces químicos a algunos tipos de polímeros y, por lo tanto, mejorar significativamente las propiedades mecánicas de un compuesto de polímero. Debido a la alta concentración de átomos de carbono  $sp^3$ , la cantidad de grupos de superficie en los carbonos amorfos es significativamente mayor que para los materiales de grafito. Los compuestos poliméricos que contienen cargas de grafito con estructura de núcleo/cubierta muestran, por lo tanto, una alta conductividad térmica y, al mismo tiempo, mejores propiedades mecánicas que los compuestos con polvos de grafito no revestidos.

Otro ejemplo prominente de la aplicación de material de grafito con estructura núcleo/cubierta es el uso de grafito como material de electrodo negativo en baterías de iones de litio. Las baterías de iones de litio se usan ampliamente en dispositivos de consumo portátiles como ordenadores portátiles, teléfonos móviles y cámaras de vídeo o fotográficas. Además, las baterías de litio a gran escala son una tecnología de batería atractiva para vehículos eléctricos híbridos, vehículos eléctricos enchufables y vehículos totalmente eléctricos que tendrán una cuota de mercado futura creciente debido a su economía de combustible mejorada y emisión de gas  $CO_2$  reducida. La creciente importancia de la producción de energía renovable requiere grandes sistemas de almacenamiento de energía y las baterías de litio a gran escala se consideran como posibles sistemas de batería utilizados en redes inteligentes para compensar el consumo máximo de energía en las casas o almacenar la energía producida en sistemas fotovoltaicos aislados.

El grafito se usa como el material electroquímicamente activo en el electrodo negativo de una batería de iones de litio. La cristalinidad del grafito es necesaria para obtener altas cargas reversibles específicas (capacidad electroquímica reversible) hasta un valor teórico de 372 Ah/kg de grafito. El proceso redox electroquímico que genera la energía se basa en la intercalación electroquímica reversible de litio en la estructura de grafito. La capacidad teórica reversible corresponde a una estequiometría de  $LiC_6$  del compuesto de intercalación de litio-grafito en etapa 1 formado en este proceso de intercalación. Durante el proceso de carga de la celda de iones de litio, los iones de litio del electrodo positivo que contienen materiales como  $LiCo_xNi_yMn_zO_2$  donde  $x+y+z=1$  y que tienen una estructura estratificada, el  $LiMn_2O_4$  con estructura de espinela o  $LiFePO_4$  de tipo olivino migran a través el electrolito y son intercalados en el electrodo negativo de grafito. Durante el proceso de descarga, los iones de litio se desintercalan del grafito y se insertan en la estructura del material del electrodo positivo.

Los materiales de grafito utilizados como material de electrodo negativo electroquímicamente activo en baterías de iones de litio a menudo tienen una cristalinidad de superficie reducida obtenida por un recubrimiento de carbono amorfo. El revestimiento de carbono amorfo reduce el área superficial BET del material de electrodo negativo de grafito, por lo que junto con la menor reactividad de la superficie de carbono amorfo reduce la reactividad de la

superficie de grafito hacia el electrolito que está en contacto con los electrodos. Esto conduce a pérdidas de carga específicas disminuidas ("capacidad electroquímica irreversible") durante el primer ciclo de inserción de litio a partir de la pasivación de las partículas de grafito. La pasivación de las partículas de grafito se produce mediante la formación de la denominada capa de interfase de electrolito sólido (SEI) en la superficie de la partícula de grafito procedente de productos de descomposición de electrolitos. Como una capa puramente iónica, el SEI suprime la descomposición adicional de electrolitos. Una mejor calidad de SEI conduce a una mejor retención de capacidad durante los siguientes ciclos de carga/descarga, una mayor durabilidad de la celda, seguridad de la celda y confiabilidad.

En materiales comerciales de electrodos negativos de grafito basados en grafito natural, la forma tipo plaquetas del grafito es redondeada. La forma de partícula isotrópica de los materiales grafiticos de electrodo es necesaria para una óptima tortuosidad del electrodo que proporciona altas tasas de difusión de iones de litio a altas corrientes de carga/descarga y por lo tanto ofrece una densidad de potencia suficientemente alta de la celda. Los detalles sobre la tecnología de la batería de iones de litio y los materiales de los electrodos negativos carbonosos se describen en varias revisiones y monografías (véase, por ejemplo: P. Novak, D. Goers, M.E. Spahr, "Carbon Materials in Lithium-Ion Batteries", in: Carbons for Electrochemical Energy Storage and Conversion Systems, F. Béguin, E. Frackowiak (Eds.), Chapter 7, p. 263-328, CRC Press, Boca Raton FL, USA, 2010; Lithium-Ion Batteries-Science and Technologies, M. Yoshio, R.J. Brodd, A. Kozawa (Eds.), Springer, New York, New York, 2009; Lithium Batteries-Science and Technology, G.-A. Nazri, G. Pistoia (Eds.), Kluwer Academic Publishers, Norwell, MA, USA, 2004; Carbon Anodes for Lithium-Ion Batteries, in: New Carbon Based Materials for Electrochemical Energy Storage Systems, I. Barsukov, C. S. Johnson, J. E. Doninger, W. Z. Barsukov (Eds.), Chapter 3, Springer, Dordrecht, The Netherlands, 2006).

De forma similar, los materiales de grafito isotrópico son ventajosos para las placas bipolares de grafito en las pilas de combustible PEM. Las placas bipolares en las celdas de combustible normalmente están plagadas por la baja conductividad a través del plano cuando se usan aditivos en escamas. Un material con una isotropía más alta, como una estructura esférica de núcleo/cubierta, mejora la conductividad a través del plano de la placa bipolar. El recubrimiento de carbono amorfo de la carga de grafito mejora la compatibilidad con la matriz polimérica. Además, la adición de nanopartículas metálicas a la estructura núcleo/cubierta aumenta la conductividad de la placa bipolar al tiempo que mantiene la resistencia a la corrosión del núcleo de grafito.

La combinación de una forma esférica y un recubrimiento de carbono amorfo en el material núcleo-corteza también tiene ventajas para las aplicaciones de revestimientos de carbono. La forma redondeada de las partículas de carbono normalmente se logra mediante tratamientos mecánicos especiales. Los tratamientos mecánicos pulen los bordes, redondeando así las partículas y, como consecuencia, aumentando la fracción fina en la distribución del tamaño de partícula. Sin embargo, estos tratamientos mecánicos no cambian significativamente el carácter de partícula anisotrópica, es decir, las partículas resultantes muestran contornos de partículas redondeadas, pero no tienen forma esférica. Además, el aumento en la cantidad de finos aumenta el consumo de resina, que a menudo es el componente más caro. Con la forma altamente esférica del material de grafito de la estructura núcleo/cubierta, hay un aumento en la resistividad eléctrica sin la pérdida de las propiedades mecánicas del revestimiento de carbono final y hay significativamente menos finos durante la producción.

Además, la forma esférica del material núcleo/cubierta puede aumentar la vida útil del material de fricción al tener un desgaste más controlado del material en comparación con las partículas de grafito en escamas. El recubrimiento amorfo en la cubierta también puede disminuir el desgaste y aumentar la vida útil del material. Por ejemplo, el documento US 2014/065488 A1 describe un método para la preparación de partículas compuestas de grafito recubiertas con carbono en las que partículas esféricas de grafito natural se dispersan en un disolvente, opcionalmente junto con un precursor de carbono tal como EPDM sulfonado, poliácrlato sódico, poliácrlonitrilo, resinas fenólicas y resinas epoxi, y donde la dispersión se seca por pulverización posteriormente y se somete a una etapa de calentamiento para efectuar la carbonización del precursor, produciendo partículas compuestas modificadas con grafito.

#### Estado del arte en la conformación y recubrimiento de partículas de grafito

El redondeo de partículas de grafito similares a plaquetas se puede lograr mediante tratamientos mecánicos especiales, típicamente de grafito natural, en molinos de bolas, molinos de martillo, o mediante un proceso de molienda autógena. Usualmente, en estos procesos se crea una gran cantidad de finos o polvo de grafito que debe separarse del producto de grafito redondeado, causando una pérdida significativa de grafito: los procesos industriales típicos para el redondeo de partículas de grafito tienen rendimientos de aproximadamente 30% y por lo tanto no son sostenibles si se requieren grandes cantidades industriales de grafito de forma esférica. Además, el redondeo de contornos de partículas no cambia significativamente el carácter anisotrópico de la partícula.

El revestimiento de las partículas de grafito por una capa de carbono amorfo en la actualidad se logra en la industria principalmente mezclando las partículas de grafito con brea de alquitrán de hulla en un proceso de mezcla en el que la brea se mezcla como polvo seco, líquido fundido o disuelto en un solvente orgánico. Posteriormente, la mezcla de

5 grafito seco/brea se carboniza y posteriormente se calcina bajo condiciones de gas inerte a temperaturas alrededor de 1500°C. Uno de los principales problemas de este proceso de recubrimiento es el impacto del alquitrán de hulla u otros tipos de brea sobre el medio ambiente y la salud, ya que algunos de los ingredientes de brea orgánicos poliaromáticos ("PAH") se consideran altamente tóxicos, carcinogénicos y/o mutagénicos. Por lo tanto, el alquitrán de hulla se considera una sustancia muy preocupante en la normativa europea REACH y requiere un uso controlado en los procesos de fabricación existentes. Los permisos nuevos para procesos de producción que involucran alquitrán de hulla generalmente no son otorgados por las autoridades estatales en Europa. Por lo tanto, los procesos de producción recientemente desarrollados requieren alternativas al revestimiento de brea que hasta ahora no parecen existir. Las alternativas a la brea como polímeros especiales u otras sustancias orgánicas sólidas que dan como resultado un alto rendimiento de carbono durante la carbonización son significativamente más costosas, pueden no dar lugar a la misma calidad de revestimiento de carbono, o también son de preocupación ambiental o para la salud. Se ha utilizado la deposición química por vapor (CVD) de carbono pirolítico en la superficie de las partículas de grafito, pero los procesos de CVD que implican polvos son, inter alia, difíciles de escalar a cantidades industriales y, por lo tanto, son muy costosos.

15 Las microperlas de mesocarbono grafitado (MCMB) representan un coque grafitico artificial con forma de partícula esférica. Cuando se calienta brea de alquitrán de hulla a aproximadamente 450°C, se forman partículas de coque esféricas sólidas en la masa fundida. Las partículas esféricas se extraen, se oxidan a temperaturas elevadas en el aire, se carbonizan y finalmente se grafitizan. Los principios del proceso para obtener MCMB son, por lo tanto, fundamentalmente diferentes de los procesos que comienzan con los productos grafiticos como material central.

20 A la vista de los problemas y desventajas inherentes o asociados con el recubrimiento superficial de partículas grafiticas u otras partículas carbonosas, existe una necesidad en la técnica de partículas carbonosas ventajosas modificadas en su superficie recubiertas con carbono amorfo. En consecuencia, también existe la necesidad de procedimientos económicamente viables, no peligrosos y fiables para preparar partículas de carbono amorfo recubiertas con carbono que tengan las propiedades deseadas.

25 Resumen de la invención

La presente invención proporciona procesos y partículas obtenibles mediante dichos procesos que son adecuados para superar los problemas y limitaciones observados en conexión con los procesos en la técnica anterior. Por consiguiente, en un aspecto, la invención se refiere a un proceso para fabricar partículas carbonosas recubiertas con una capa superficial de carbono amorfo, caracterizado por dispersar las partículas de carbono del núcleo con la ayuda de un compuesto orgánico anfifílico, donde el compuesto orgánico anfifílico es una lignina sulfatada, una sal de lignosulfonato, o mezclas de los mismos, y en el que las partículas carbonosas y el compuesto orgánico anfifílico se dispersan en presencia de un disolvente, y posteriormente secan por pulverización la dispersión, seguido de la carbonización del polvo seco. Como se observa, la etapa de dispersión se lleva a cabo en presencia de un disolvente, tal como un disolvente polar. En este proceso, el compuesto anfifílico tiene una función doble, no solo estabilizando las partículas de carbono unipolares, por ejemplo en el solvente polar, sino que también sirve como una fuente de carbono para el revestimiento de la superficie durante la carbonización posterior. Los compuestos anfifílicos son particularmente adecuados en el contexto de la presente invención si el rendimiento del carbono formado a partir del compuesto orgánico anfifílico en un proceso de carbonización posterior es elevado.

40 Las partículas de carbono modificadas en superficie revestidas resultantes, entre otras, exhiben un área superficial BET reducida en comparación con el material no tratado, y también se caracterizan en general por una mayor esfericidad e isotropidad en comparación con el material no tratado. De hecho, el secado por pulverización de la dispersión de partículas de carbono dará como resultado partículas de forma bastante esférica, al menos parcialmente debido a aglomeración de partículas más pequeñas, siempre que el tamaño de partícula de grafito inicial no sea demasiado grueso (es decir, con un  $D_{90}$  por debajo de aproximadamente 25  $\mu\text{m}$ ). Los materiales carbonosos sin procesar con un tamaño de partícula más grande que un  $D_{90}$  de aproximadamente 25  $\mu\text{m}$  (hasta un límite de aproximadamente 100  $\mu\text{m}$ ) típicamente no forman partículas esféricas pero darán como resultado partículas que tienen un recubrimiento amorfo de carbono en su superficie.

50 El proceso descrito en el presente documento se puede considerar como un proceso de "un paso" para producir partículas carbonosas de alto rendimiento recubiertas con carbono amorfo y caracterizadas por una superficie BET reducida, a partir de grafito natural o sintético, grafito exfoliado, negro de carbón, coque a base de petróleo o carbón, grafeno, fibra de grafeno, nanotubos, fullerenos, nanografito o combinaciones de los mismos. Además, los compuestos de estos carbonos con metales o aleaciones se pueden formar añadiendo estos metales o aleaciones a la dispersión.

55 La naturaleza sostenible del proceso y el producto resultante es otra ventaja del proceso descrito en este documento. Debido a la posibilidad de evitar materiales peligrosos y utilizar disolventes no peligrosos (tales como alcoholes o incluso agua), los procedimientos de la presente invención no solo son muy rentables, sino también respetuosos con el medio ambiente. Dado que el revestimiento de carbono amorfo se consigue por carbonización del precursor

anfifílico, el material carbonoso modificado en la superficie resultante tiene un contenido nulo o muy bajo de hidrocarburos aromáticos policíclicos no deseados (HAP, por ejemplo, benzo[a]pireno, benzo[e]pireno, benzo[a]antraceno, crisanteno, benzo[b]fluoranteno, benzo[j]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno y dibenzo[a,h]antraceno). Por lo tanto, un bajo contenido de HAP es generalmente ventajoso y puede, dependiendo de dónde se use el material carbonoso, ser incluso obligatorio en el futuro en vista de las regulaciones cada vez más estrictas con respecto a los compuestos cancerígenos y/o teratogénicos (tales como HAP) en productos de consumo y otros materiales. De hecho, para los productos de consumo, el contenido de ciertos HAP como los mencionados anteriormente no debe superar 1 mg/kg o 0.5 mg/kg.

Otra ventaja proporcionada por el proceso, sin desear limitarse a ninguna teoría, está asociada con el uso de una etapa de secado por pulverización que asegura una mayor uniformidad de las partículas carbonosas en comparación con las partículas no tratadas.

Los carbonos recubiertos y los materiales compuestos de carbono tienen un alto grado de isotropía y un área superficial disminuida. En consecuencia, pueden usarse como materiales de electrodo negativo en baterías de iones de litio. Las partículas modificadas en la superficie descritas en este documento se pueden usar en baterías (por ejemplo, baterías de iones de litio) para vehículos eléctricos, vehículos eléctricos híbridos y vehículos eléctricos híbridos enchufables. Por ejemplo, las partículas modificadas en la superficie que tienen un núcleo grafitico descrito en el presente documento se pueden usar en baterías de iones de litio que requieren una alta capacidad de celda, tales como vehículos eléctricos o vehículos eléctricos híbridos enchufables. Alternativamente, las partículas modificadas en la superficie que tienen un núcleo no grafitico descrito en este documento se pueden usar en baterías de iones de litio que requieren alta potencia pero pueden tolerar una capacidad de celda más baja, tal como, pero sin limitación, vehículos eléctricos híbridos. También se pueden aplicar como cargas en polímeros eléctricamente y térmicamente conductores, que exhiben una compatibilidad mejorada con la mayoría de los polímeros, produciendo materiales compuestos poliméricos o compuestos que tienen propiedades mecánicas mejoradas en comparación con los materiales estándar (no tratados). Las partículas modificadas en la superficie descritas aquí también se pueden usar ventajosamente como material de relleno en revestimientos de carbono, materiales de fricción y placas bipolares de plástico. Además, las partículas modificadas en la superficie descritas en este documento pueden usarse en precursores cerámicos o materiales verdes como formadores de poros en piezas cerámicas, tales como rellenos en partículas para diesel.

#### Breve descripción de las figuras

La Figura 1 muestra imágenes de microscopio electrónico de barrido (SEM) de muestras preparadas a partir de un sustrato de grafito sintético (grafito sintético no. 3) y a) 5%; b) 10%; y c) 15% en peso de una sal de lignosulfonato de amonio (Arbo T11N5), secada por pulverización y calcinada a 1050 °C durante 3 horas.

La Figura 2 ilustra cómo el precursor de carbono anfifílico (mostrado en la Figura 2 a)) recubre el sustrato de carbono hidrofóbico mientras interacciona con el disolvente hidrófilo en la dispersión, como se ilustra en la Figura 2 b).

La Figura 3 muestra un diagrama en el que se representa la esfericidad de diversas muestras frente a la distribución del tamaño de partícula, más específicamente frente a la distribución de volumen acumulada (Q3) en porcentaje.

#### Descripción detallada de la invención

Las descripciones relevantes en los documentos de la técnica anterior mencionados en este documento se incorporan aquí por referencia en su totalidad. Todos los términos usados en la presente solicitud tendrán el significado usualmente empleado por una persona relevante experimentada en la materia.

#### Procesos para preparar partículas carbonosas modificadas en superficie recubiertas con carbono amorfo

En un aspecto, la presente invención se refiere a un proceso para preparar partículas carbonosas modificadas en superficie en las que dichas partículas carbonosas están recubiertas con una capa superficial de carbono amorfo, que comprende dispersar partículas carbonosas junto con un compuesto orgánico anfifílico, en el que el compuesto orgánico anfifílico es una lignina sulfatada, una sal de lignosulfonato o mezclas de los mismos, y en el que las partículas carbonosas y el compuesto orgánico anfifílico se dispersan en presencia de un disolvente, seguido del secado por pulverización de la dispersión y la posterior carbonización de las partículas secadas por pulverización que comprenden el compuesto orgánico anfifílico en la superficie de dichas partículas.

Debido a la naturaleza anfifílica de los compuestos orgánicos, lo que conduce a partículas carbonosas que presentan una superficie hidrófila más bien polar (véase la Figura 2b), el disolvente en ciertas realizaciones es un disolvente polar. Muchos disolventes polares respetuosos con el medioambiente son conocidos por los expertos en la técnica.

Por ejemplo, el disolvente se puede seleccionar de agua, metanol, etanol, propanol, isopropanol, acetona o mezclas de los mismos. En vista de sus ventajas medioambientales, en algunas realizaciones se usa agua como disolvente para la dispersión de las partículas carbonosas. Idealmente, el agua empleada como disolvente es agua desionizada para evitar la deposición de sales, iones, etc., no deseados sobre la superficie de las partículas.

5 Las partículas carbonosas por modificar en general incluyen partículas de carbono gráficas y no gráficas, tales como grafito natural o sintético, grafito exfoliado, negro de carbón, coque a base de petróleo o carbón, carbono duro, carbono vítreo, grafeno, pocas capas grafeno, fibras de grafito; nanotubos, incluidos los nanotubos de carbono, donde los nanotubos son nanotubos de pared única (SWNT), nanotubos de pared múltiple (MWNT) o combinaciones de estos; fullerenos, nanografito o combinaciones de los mismos. En algunas realizaciones, también se pueden usar mezclas  
10 como partículas no carbonosas (por ejemplo, partículas de metal o de óxido metálico) como material de partida para el proceso de la presente invención.

Las partículas gráficas incluyen polvos de grafito naturales y sintéticos, grafito exfoliado, grafeno (incluido el grafeno de pocas capas), fibras de grafito o nanografito. Las partículas no gráficas que se pueden usar como partículas núcleo en el proceso de revestimiento de la presente invención incluyen polvos de carbono finos y duros finos como negro de humo, coque de petróleo, antracita o carbono vítreo, nanotubos (incluidos nanotubos de carbono), fullerenos o mezclas de los mismos. En el último caso, el revestimiento sirve para disminuir el área superficial y para optimizar la morfología de la superficie de carbono de las partículas de carbono no gráficas.  
15

En ciertas realizaciones, las partículas carbonosas por modificar tienen una morfología no esférica, particular en el contexto de partículas gráficas. En algunas realizaciones, al menos 10%, al menos 20%, al menos 30%, al menos 40%, al menos 50%, al menos 60%, al menos 70% o al menos 80% de las partículas que representan el material de partida tienen una relación de aspecto igual o inferior a 0.8. Alternativa o adicionalmente, la naturaleza no esférica de partículas gráficas en estas realizaciones puede también caracterizarse por la relación de la intensidad de los picos [004] versus [110] por difracción de rayos X (para detalles con respecto a la determinación, véase la sección del método más abajo). Por lo tanto, en ciertas realizaciones, el material de partida carbonoso es un material gráfico caracterizado por una relación de las áreas de los picos de las reflexiones [004] y [110] (área del pico% [004]/[110]) mayor que 3, mayor de 4, más de 5, más de 6, más de 7, más de 8, más de 9 o más de 10. En cualquier caso, la relación de % de área de pico [004]/[110] del inicio (es decir, no modificado) las partículas serán típicamente más altas que las observadas para las partículas obtenidas mediante los procedimientos de la invención, particularmente para partículas con un  $D_{90}$  por debajo de aproximadamente  $<25 \mu\text{m}$ .  
20  
25

30 En algunas realizaciones de este aspecto de la invención, el material de partida carbonoso utilizado como material de partida en el proceso, con la posible excepción de una etapa de molienda estándar, por ejemplo, para lograr una PSD deseada o una mayor uniformidad del tamaño de partícula, no se ha sometido a ningún tratamiento (por ejemplo, otras etapas de modificación de superficie) antes de preparar la dispersión con el compuesto orgánico anfífilico.

Con respecto al tamaño de partícula del material de partida, el proceso generalmente no está limitado a ningún tamaño. Sin embargo, se observa que las partículas carbonosas con un tamaño por encima de  $100 \mu\text{m}$  son en cualquier caso no útiles en muchas aplicaciones. Por lo tanto, se prefiere en este aspecto de la invención que la distribución del tamaño de partícula (PSD) de dichas partículas no tratadas se caracterice por un  $D_{90}$  de  $<90 \mu\text{m}$  y/o un  $D_{50}$  de  $<50 \mu\text{m}$ , aunque en algunas aplicaciones se prefiere una PSD con un  $D_{90}$  de  $<25 \mu\text{m}$ . En ciertas realizaciones, la PSD de las partículas carbonosas no tratadas se caracteriza por una  $D_{90}$  de  $<50 \mu\text{m}$ ,  $<40 \mu\text{m}$ ,  $<30 \mu\text{m}$ ,  $<25 \mu\text{m}$ , o incluso  $<20 \mu\text{m}$ , y/o una  $D_{50}$  de  $<25 \mu\text{m}$ ,  $<20 \mu\text{m}$ ,  $<15 \mu\text{m}$  o incluso  $<10 \mu\text{m}$ .  
35  
40

En algunas realizaciones de este aspecto de la presente invención, el compuesto orgánico anfífilico se agrega en una proporción igual o inferior a 1:3 (p/p), o en una proporción igual o inferior a 1:4 (p/p), o en una proporción igual o inferior a 1:5 (p/p), o en una relación igual o inferior a 1:6 (p/p), con respecto a las partículas carbonosas a recubrir (es decir, por ejemplo, 1 kg del compuesto anfífilico y 3 kg de polvo de grafito representarían una relación de 1:3 (p/p), como se mencionó anteriormente).  
45

El compuesto orgánico anfífilico sirve para estabilizar las partículas de grafito, particularmente cuando está presente en el medio disolvente polar o acuoso. Los compuestos orgánicos anfífilicos son moléculas con una entidad no polar que tienen una gran afinidad por el grafito y una entidad polar con una alta afinidad por el agua u otro disolvente polar (véase la Figura 2 a)). En la dispersión, las moléculas anfífilicas y las partículas carbonosas juntas forman una disposición autoensamblada en la que las partículas anfífilicas cubren las partículas carbonosas de forma tal que las entidades no polares de estas moléculas se unen a la superficie de las partículas de grafito mientras las entidades polares forman en el exterior de la disposición una superficie polar en contacto con el disolvente o las moléculas de agua (que se muestra esquemáticamente en la Figura 2 b)). Este procedimiento estabiliza la dispersión de las partículas de grafito en solventes polares como el agua.  
50

El compuesto anfifílico utilizado en este proceso debe tener un alto rendimiento de carbono cuando se descompone térmicamente a altas temperaturas en una atmósfera de gas inerte (carbonización).

5 Los inventores han encontrado que se pueden conseguir resultados excelentes usando ligninas sulfatadas o sales de lignosulfonato, y mezclas de las mismas como el compuesto anfifílico en los procesos de la invención. Son polialquilfenil sulfonatos de alto peso molecular generados típicamente como subproductos de la producción de papel a partir de madera. Las sales de lignosulfonato útiles en los procedimientos de la invención pueden tener una variedad de contraiones (amonio, calcio, sodio, etc.).

10 En algunas realizaciones, el compuesto anfifílico representa la única fuente para el revestimiento de carbono amorfo de las partículas carbonosas. En otras realizaciones de este aspecto de la presente invención, se pueden añadir aditivos orgánicos adicionales, opcionalmente con alto rendimiento de carbono, a la dispersión, para influir en la calidad del revestimiento, el grosor y la morfología resultante de la partícula. Estos aditivos deben ser solubles en disolvente o coloidalmente dispersos en el medio líquido. Los aditivos adecuados pueden incluir, inter alia, alcohol furfúrico, furfural, alcohol polivinílico, resinas de formaldehído fenol, resinas de formaldehído tetrahidrofurano, sacarosa, glucosa u otros azúcares, polietiléter cetona, etilenglicol, sulfuro de polifenileno, cloruro de polivinilo, poliestireno, ácido piromelítico, ácido cítrico, polianilina, estireno, ácido tánico, ácido acético, cinamaldehído, ácido p-toluenosulfónico o látex sintético a base de caucho de estireno butilo, caucho de butilo nitrilo, caucho de poliestireno acrílico u otros aditivos adecuados basados en el carbono. Otros aditivos preferidos se seleccionan del grupo que consiste en azúcares tales como sacarosa, glucosa u otros azúcares, y ácidos orgánicos tales como ácido cítrico, ácido acético, ácido fórmico, ácido tánico o ácido málico. Como se describe en los ejemplos de trabajo, se han obtenido excelentes resultados, inter alia, con sacarosa, glucosa y ácido cítrico como aditivo adicional en los procedimientos de la invención.

25 El procedimiento de la presente invención también permite una mezcla homogénea de un metal/metaloide o componente de aleación, que en algunas realizaciones está unido idealmente en la superficie del núcleo de carbono incorporándolo en el recubrimiento de carbono. Por consiguiente, en ciertas realizaciones de este aspecto de la presente invención, se agregan a la dispersión negro de humo, grafito coloidal, nanotubos de carbono, o al menos un polvo fino de metal/metaloide tal como silicio, aluminio, estaño, plata, cobre, níquel, antimonio, germanio; óxidos de metales/metaloideos tales como  $TiO_2$ , titanato de litio,  $SiO_x$  o  $SnO_x$ ; calcogenuros; o polvo de aleación de metal. En algunas realizaciones, dicho metal/metaloide se selecciona de silicio, aluminio, estaño o de aleaciones que comprenden dichos metales. Como resultado del proceso de mezclado homogéneo, varios de los componentes mencionados de carbono y metal/metaloide pueden combinarse en el recubrimiento de carbono amorfo.

30 En baterías de iones de litio, metales/metaloideos como silicio, aluminio o estaño o aleaciones metálicas derivadas pueden insertar litio electroquímicamente con altas capacidades electroquímicas reversibles. Estos metales o metaloideos se pueden añadir opcionalmente a la dispersión para aumentar la capacidad electroquímica reversible de las partículas compuestas por encima de la capacidad teórica del grafito.

35 Se pueden añadir otros aditivos a la dispersión para estabilizarla o para influir en el secado por pulverización y el proceso de formación de partículas. Dichos aditivos incluyen, por ejemplo, espesantes reológicos como almidón, carboximetilcelulosa, metilcelulosa, poliácridatos y poliuretanos que estabilizan adicionalmente la dispersión y suprimen la sedimentación rápida de las partículas, optimizando así el proceso de secado por pulverización. Aún otros posibles aditivos incluyen amoníaco, maltodextrina, goma arábiga, gelatinas, látex de poliestireno, polivinilpirrolidona, ácido poliláctico, ácido esteárico o combinaciones de los mismos.

40 La dispersión hecha durante el proceso descrito en este documento se seca mediante secado por pulverización. El ajuste de las condiciones de secado por pulverización permite variar el tamaño de partícula de las partículas finales antes de la calcinación. En este sentido, la formación de pulverización y el consiguiente contacto de las gotitas con el aire caliente en la cámara son sus principales características. Se encontró que el tamaño de las gotitas creadas durante la etapa de atomización así como la velocidad de evaporación del solvente se correlacionan fuertemente con el tamaño de partícula del producto final. El flujo de aire caliente es típicamente en paralelo, lo que asegura que la evaporación por pulverización sea rápida y que el producto seco no experimente ninguna degradación por calor significativa. Una vez que el disolvente se evapora completamente de las gotitas, el producto seco se arrastra en el flujo de aire caliente desde el que se puede separar, por ejemplo, mediante un ciclón. Los parámetros del proceso tales como temperatura de entrada, temperatura de salida, velocidad de la bomba y flujo de gas para la atomización del secador por pulverización pueden optimizarse individualmente, dependiendo de las características deseadas de las partículas, como es bien conocido por los expertos en la técnica.

55 La carbonización (también referida aquí como "calcinación") de las partículas secadas por pulverización se consigue luego por descomposición térmica del compuesto anfifílico y, opcionalmente, los aditivos. La etapa de carbonización (que a temperaturas más altas pueden incluir procesos de grafitación) generalmente se realiza bajo vacío, o en una atmósfera de gas inerte (por ejemplo, nitrógeno o argón) a temperaturas de hasta 3000 °C. En realizaciones preferidas

de este aspecto de la invención, la carbonización se lleva a cabo bajo una atmósfera de nitrógeno o argón, a temperaturas que varían generalmente de 600 °C a 3000 °C, o de 800 °C a 3000 °C, o de 1000 °C a 2000 °C, o de 1000 °C a 1800 °C, o de 1000 °C a 1500 °C, o de 1000 °C a 1400 °C.

5 En algunas realizaciones de este aspecto de la presente invención, antes de la etapa de carbonización, las partículas secadas por pulverización pueden someterse a un tratamiento previo, ya sea oxidativo o no oxidante, para ajustar la morfología superficial final deseada. Esta etapa de pretratamiento opcional se realiza típicamente al vacío, o en una atmósfera de aire, nitrógeno, argón o CO<sub>2</sub> a temperaturas de hasta 700 °C. En algunas realizaciones, el pretratamiento se lleva a cabo bajo una atmósfera de nitrógeno, y la temperatura está por debajo de 700 °C, o por debajo de 500 °C o incluso por debajo de 300 °C.

10 En algunas realizaciones de este aspecto de la presente invención, las partículas carbonizadas también pueden someterse a un tratamiento térmico adicional en una atmósfera de gas tal como nitrógeno, argón, mezclas de nitrógeno con hidrocarburos como acetileno, propano o metano, o con gases oxidativos tales como aire, vapor o CO<sub>2</sub> para ajustar la morfología y la química de la superficie de las partículas carbonosas recubiertas con carbono amorfo. El tratamiento térmico opcional de las partículas carbonizadas se lleva a cabo típicamente a una temperatura que oscila entre 800 °C a 1600 °C. Los revestimientos no grafitizables (carbono duro) así como los recubrimientos de carbono blando pueden incluso tratarse a temperaturas más altas hasta 3000 °C en una atmósfera de gas inerte.

Los materiales compuestos de partículas de carbono resultantes son típicamente de forma esférica o en bloque y muestran un área superficial reducida en comparación con las partículas de carbono de núcleo iniciales.

20 Dado que el revestimiento con carbono amorfo generalmente conduce a una reducción del área superficial específica BET (BET SSA), otro aspecto de la presente invención se refiere a un proceso para reducir el área superficial específica BET de partículas carbonosas, caracterizado porque dichas partículas carbonosas se someten al proceso como se describe aquí anteriormente.

25 Los polvos carbonosos modificados superficialmente resultantes revestidos con carbono amorfo tienen propiedades superiores en comparación con las partículas no revestidas. Por ejemplo, prestan una alta conductividad térmica a los compuestos de polímero al tiempo que mantienen una mejor estabilidad mecánica que los polvos de carbono prístinos (es decir, no modificados). Cuando se usan como material de electrodo negativo en baterías de iones de litio, los polvos de grafito revestidos descritos en el presente documento muestran una alta capacidad reversible con capacidades irreversibles reducidas en la primera reducción electroquímica, y también una alta estabilidad cíclica. La capacidad reversible puede mejorarse aún más por encima de la capacidad teórica reversible del grafito al incluir polvos metálicos o aleaciones que forman aleaciones de litio cuando se inserta litio electroquímicamente. Ejemplos de metales son, por ejemplo, polvos de silicio o estaño. En general, con respecto a las características de rendimiento de las partículas carbonosas modificadas en superficie resultantes cuando se emplean en baterías de iones de litio, los inventores han encontrado que el material se caracteriza, inter alia, por una alta aceptación de litio, mayor potencia y capacidad electroquímica.

35 Partículas carbonosas modificadas en superficie recubiertas con carbono amorfo

Otra divulgación de la presente invención se refiere a partículas carbonosas modificadas en superficie recubiertas con carbono amorfo que pueden obtenerse, por ejemplo, mediante los procedimientos de la presente invención. Estas partículas carbonosas modificadas en superficie se caracterizan típicamente por BET SSA de menos de 12 m<sup>2</sup>/g, o por debajo de 9 m<sup>2</sup>/g, o por debajo de 6 m<sup>2</sup>/g, o por debajo de 3 m<sup>2</sup>/g, y en algunos casos incluso por debajo de 2 m<sup>2</sup>/g, aunque será evidente para los expertos en la técnica que el BET SSA de las partículas es algo dependiente del BET SSA de las partículas núcleo no revestidas (con partículas más pequeñas que generalmente tienen una BET SSA más alta). En cualquier caso, el recubrimiento típicamente reduce el BET SSA a valores más bajos en comparación con los materiales no tratados.

45 Las partículas carbonosas modificadas en superficie de la presente invención se pueden caracterizar adicionalmente porque las partículas del núcleo exhiben una relación de aspecto de menos de 0.8. Alternativamente o además, las partículas carbonosas modificadas en superficie se pueden caracterizar porque al menos 10%, al menos 20%, al menos 30%, al menos 40%, al menos 50%, al menos 60%, al menos 70% o al menos el 80% de las partículas que forman el núcleo de las partículas carbonosas modificadas en superficie exhiben una relación de aspecto igual o inferior a 0.8.

50 En algunos casos, las partículas carbonosas modificadas en superficie se caracterizan además por una densidad de xileno por debajo de aproximadamente 2.22 g/cm<sup>3</sup>, o por debajo de aproximadamente 2.21 g/cm<sup>3</sup>, o por debajo de aproximadamente 2.20 g/cm<sup>3</sup>, aunque la densidad de xileno puede a veces incluso estar por debajo de 2.18 g/cm<sup>3</sup> o 2.15 g/cm<sup>3</sup>, que difiere de los carbonos grafiticos convencionales (no recubiertos) que típicamente tienen una densidad de xileno de entre 2.25-2.26 g/cm<sup>3</sup>.



Las partículas carbonosas modificadas en la superficie descritas en este documento se pueden dividir ampliamente en dos grupos:

5 a) en el que el núcleo de las partículas recubiertas con carbono amorfo está hecho de carbono grafitico ("grafito") como grafito natural o sintético, grafito exfoliado, grafeno (incluido el grafeno de pocas capas), fibras de grafito, nanografito o combinaciones de los mismos; y

b) en el que el núcleo de las partículas recubiertas con carbono amorfo está hecho de carbono no grafitico, como antracita, coque, negro de humo, carbono vítreo, nanotubos, incluidos los nanotubos de carbono, donde los nanotubos son nanotubos de pared única (SWNT) ), nanotubos de pared múltiple (MWNT) o combinaciones de estos; fullerenos, o mezclas de los mismos.

10 En algunos casos, también se pueden utilizar mezclas como partículas no carbonosas (por ejemplo, partículas de metal/metaloides o de óxido de metal/metaloides) como material de partida para el proceso de la presente invención.

Por lo tanto, en algunos casos, el núcleo de las partículas recubiertas con carbono amorfo está hecho de carbono grafitico caracterizado por una distancia entre capas  $c/2$  de 0.337 nm o menos (también denominado aquí "partículas gráficas modificadas en superficie").

15 Estas partículas gráficas modificadas en superficie se caracterizan, en algunos casos, por una relación de las áreas de los picos de las reflexiones [004] y [110] (área del pico% [004]/[110]) inferior a 3.6, o inferior a 3.0 o menor que 2.0. Los valores pequeños para la relación [004]/[110] de las áreas de los picos reflejan la distribución isotrópica de los dominios cristalinos dentro de la partícula. La relación teórica [004]/[110] para una distribución completamente isotrópica de los dominios cristalinos sería 1.56.

20 En algunos casos, las partículas gráficas modificadas en la superficie se caracterizan además por una porosidad determinada por porosimetría de intrusión de mercurio de al menos aproximadamente 70%, o al menos aproximadamente 72% o 74%.

25 Las partículas gráficas modificadas en superficie se caracterizan en algunos casos adicionalmente por una pérdida de masa de carbono pirolizado en una atmósfera de oxígeno puro determinada por TGA de al menos 4%, o al menos 5% en peso. Se entenderá que la pérdida de masa de carbono pirolizado generalmente depende del espesor del recubrimiento, que a su vez depende de los parámetros del proceso así como de la cantidad y el rendimiento de carbono de la fuente de carbono para el recubrimiento. En cualquier caso, preferiblemente el recubrimiento tendrá un espesor que dará una pérdida de masa de entre 4 y 35%, o entre 5 y 25%, o entre 5 y 20%.

30 Las partículas gráficas modificadas en la superficie se caracterizan en ciertos casos por una PSD con las siguientes características:

a) un valor de  $D_{90}$  que varía de 15 a 45  $\mu\text{m}$ , o de 20 a 40  $\mu\text{m}$ ; y/o

b) un valor  $D_{50}$  que varía de 10 a 25  $\mu\text{m}$ , o de 15 a 20  $\mu\text{m}$ , y/o

c) un valor  $D_{10}$  que varía de 5 a 15  $\mu\text{m}$ , o de 6 a 12  $\mu\text{m}$ .

35 Los inventores han descubierto que las partículas de grafito modificadas en superficie se caracterizan en algunos casos por un valor de  $k_{AR, \rho}$  de aproximadamente <1250, <1200 o <1000, mientras que en otras realizaciones se caracterizan adicionalmente por un  $k_{AR, \rho}$  valor de aproximadamente <900, o <800, o <700, o <600 o <500, donde  $k_{AR, \rho}$  se define como la relación del porcentaje de partículas (por volumen acumulativo) que tiene una relación de aspecto (AR) de 0.8 o menos ( $Q3^{(AR=0.8)}$ ) y la delta de pérdida de densidad de xileno entre el grafito "ideal" (que tiene una densidad de 2.26 g/cm<sup>3</sup>) y la densidad de xileno determinada de las partículas recubiertas:

40  **$k_{AR, \rho} = Q3 (AR=0.8)/(2.26 - \text{densidad de xileno})$**

La relación de aspecto AR es la relación entre el diámetro mínimo y el máximo de Feret determinado por el principio del indicador deslizante. Los diámetros mínimos y máximos de Feret se determinan para cada partícula individual y la distribución acumulada de la relación de aspecto se usa para determinar la Q3 (para detalles, vea la sección de Materiales y métodos a continuación).

Las partículas gráficas modificadas en la superficie se pueden caracterizar adicionalmente en algunos casos por un valor  $k_{s,p}$  de <400, en donde  $k_{s,p}$  se define como la relación del porcentaje de partículas (por volumen acumulativo) que tiene una esfericidad de 0.8 o menos ( $Q3^{(S=0.8)}$ ) y la delta de pérdida de densidad de xileno entre el grafito "ideal" (que tiene una densidad de 2.26 g/cm<sup>3</sup>) y la densidad de xileno determinada de las partículas recubiertas:

$$5 \quad K_{S, \rho} = Q3^{(S=0.8)} / (2.26 - \text{densidad de xileno})$$

La esfericidad se obtiene como la relación entre el perímetro del círculo equivalente y el perímetro real (para obtener detalles, consulte la sección de Materiales y métodos a continuación).

10 Otras descripciones de la presente invención se refieren a partículas carbonosas modificadas en superficie recubiertas con carbono amorfo en las que las partículas comprenden un núcleo no gráfico, formado, por ejemplo, por antracitas, coque (tal como coque de petróleo o coque de acetileno), negro de humo, nanotubos de carbono, fullerenos o mezclas de los mismos. Los núcleos de dichos núcleos no gráficos se caracterizan, inter alia, por una distancia entre capas c/2 de 0.340 nm o más.

15 En algunos casos, las partículas carbonosas que tienen un núcleo no gráfico se caracterizan por un tamaño de cristalito  $L_c$  de menos de 10 nm, o de menos de 7 nm. Se pueden caracterizar adicionalmente por un área superficial BET de menos de 7 m<sup>2</sup>/g, o de menos de 5 m<sup>2</sup>/g.

Las partículas carbonosas modificadas en superficie que tienen un núcleo no gráfico están en ciertos casos caracterizadas adicionalmente por una porosidad (determinada por porosimetría de intrusión de mercurio) que varía de aproximadamente 55% a aproximadamente 80%, o de aproximadamente 55% a aproximadamente 75%, o del 60% al 75%.

20 Los inventores también han encontrado que las partículas carbonosas que tienen un núcleo no gráfico pueden caracterizarse adicionalmente en ciertos casos por un valor  $k_{AR,\rho}$  de <800, en donde  $k_{AR,\rho}$  se define como la relación del porcentaje de partículas (por volumen acumulativo) que tiene una relación de aspecto (AR) de 0.8 o menos ( $Q3^{(AR=0.8)}$ ) y la delta de pérdida de densidad de xileno entre una partícula de coque no recubierta promedio (que tiene una densidad de 2.1 g/cm<sup>3</sup>) y la densidad de xileno determinada de las partículas recubiertas:

$$25 \quad K_{AR, \rho} = Q3 (AR=0.8) / (2.1 - \text{densidad de xileno})$$

La relación de aspecto AR es la relación entre el diámetro mínimo y el máximo de Feret determinado por el principio del indicador deslizante como se describió anteriormente (para obtener detalles, consulte la sección de Materiales y métodos a continuación).

30 Los inventores han encontrado además que las partículas carbonosas que tienen un núcleo no gráfico pueden caracterizarse adicionalmente en ciertos casos por un valor  $k_{s,p}$  de <70, en donde  $k_{s,p}$  se define como la relación del porcentaje de partículas (por volumen acumulativo) que tiene una esfericidad de 0.8 o menos ( $Q3^{(S=0.8)}$ ) y la delta de pérdida de densidad de xileno entre una partícula de coque no recubierta promedio (que tiene una densidad de 2.1 g/cm<sup>3</sup>) y la densidad de xileno determinada de las partículas recubiertas:

$$K_{S, \rho} = Q3^{(S=0.8)} / (2.1 - \text{densidad de xileno})$$

35 donde  $Q3^{(S=0.8)}$  es el porcentaje de partículas (por volumen acumulativo) que tiene una esfericidad de 0.8 o menos. La esfericidad se obtiene como la relación entre el perímetro del círculo equivalente y el perímetro real (para más detalles, consulte nuevamente la sección de Materiales y métodos a continuación).

40 En algunos casos, el núcleo carbonoso de las partículas carbonosas modificadas en superficie está formado por una multiplicidad de partículas aglomeradas más pequeñas, independientemente de si el núcleo está formado por partículas gráficas o no gráficas. La aglomeración de las partículas de núcleo se observa típicamente para partículas de núcleo más pequeñas, tales como partículas que tienen un  $D_{50}$  de aproximadamente <25  $\mu\text{m}$ .

Por consiguiente, en algunos casos, las partículas de núcleo de partida a recubrir se caracterizan por un PSD que tiene valores de  $D_{50}$  y/o  $D_{90}$  más bajos. Por ejemplo, en algunas realizaciones, el material de partida se caracteriza por una PSD que tiene un  $D_{50}$  de menos de aproximadamente 15  $\mu\text{m}$  y/o un  $D_{90}$  de menos de aproximadamente 25  $\mu\text{m}$ .

45 Las partículas carbonosas modificadas en superficie pueden en ciertos casos comprender adicionalmente un aditivo seleccionado del grupo que consiste en negro de humo, grafito coloidal, nanotubos de carbono, metales/metaloides tales como silicio, aluminio, estaño, plata, cobre, níquel, antimonio, germanio; óxidos de metales/metaloides tales como TiO<sub>2</sub>, titanato de litio, SiO<sub>x</sub> o SnO<sub>x</sub>; calcogenuros; o aleaciones de metal/metaloides. En algunos casos, dicho metal/metaloides se selecciona de silicio, aluminio, estaño o de aleaciones que comprenden dichos metales.

50 Como se explica con más detalle a continuación, el análisis de TGA muestra que el carbono pirolizado en la superficie se quema antes en comparación con las partículas en las que no está presente carbono pirolizado en la superficie de las partículas. En consecuencia, las partículas de carbono pirolizadas (es decir, revestidas) se pueden distinguir, por lo tanto, de las respectivas partículas de carbono no pirolizadas.

En algunos casos, las partículas carbonosas modificadas en superficie comprenden además uno o incluso más de un revestimiento o capas adicionales en el núcleo. Estas capas adicionales pueden estar directamente sobre la superficie (es decir, debajo de la capa de carbono amorfo) o sobre la capa de carbono amorfo.

5 En otros casos, las partículas carbonosas modificadas en superficie consisten esencialmente en partículas de núcleo de grafito y carbono amorfo. En otros casos más, las partículas carbonosas modificadas en superficie consisten esencialmente en partículas de núcleos sin grafito (en donde las partículas del núcleo son, por ejemplo, antracita, coque, negro de humo, nanotubos, fullerenos, etc., o mezclas de los mismos), y carbono amorfo.

10 La modificación de superficie de las partículas carbonosas descrita en el presente documento en algunos casos consiste esencialmente en, o consiste en carbono amorfo. En algunos casos, el revestimiento de carbono amorfo se produce exclusivamente por carbonización de un compuesto anfílico en la superficie del núcleo carbonoso, en oposición a un recubrimiento obtenido de, por ejemplo campo de CVD o (alquitrán de hulla).

15 Otra característica del proceso descrito en el presente documento es el bajo contenido de hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) en las partículas carbonosas modificadas en superficie resultantes de la presente invención. Por lo tanto, en algunos casos, las partículas carbonosas modificadas en superficie de la presente invención se pueden caracterizar adicionalmente por una concentración de hidrocarburo aromático policíclico (HAP) de menos de 200 mg/kg, o menos de 150 mg/kg, menos de 30 mg/kg, o incluso menos de 10 mg/kg. En algunos casos, el contenido de PAH es incluso inferior a 5 mg/kg, inferior a 2 mg/kg, inferior a 1 mg/kg o incluso inferior a 0.5 mg/kg.

20 se pueden obtener convenientemente mediante el proceso como se describe aquí. Por consiguiente, una divulgación adicional se refiere por lo tanto a partículas carbonosas modificadas en la superficie recubiertas con carbono amorfo que se puede obtener mediante un proceso de acuerdo con la presente invención, como se describe con detalle en el presente documento anteriormente. Las partículas carbonosas obtenibles del proceso de la invención se caracterizan en algunos casos por los parámetros que se exponen aquí anteriormente.

25 Otra divulgación se refiere a composiciones que comprenden las partículas carbonosas modificadas en superficie como se describe en este documento. En algunos casos, la composición comprende mezclas de partículas carbonosas modificadas en superficie como se describe aquí, en donde las partículas son diferentes entre sí. Las composiciones pueden, en otros casos además, o alternativamente, comprender otros carbonos no modificados (por ejemplo, grafito natural o sintético) o modificados, por ejemplo partículas grafiticas o no grafiticas. Por lo tanto, en otras palabras, también se describen composiciones de las partículas carbonosas modificadas en la superficie descritas en este documento con otros materiales carbonosos o no carbonosos, en diversas relaciones (por ejemplo, de 1:99% a 99:1%).  
30 En ciertos casos, se puede añadir grafito no modificado a las partículas carbonosas modificadas en la superficie en diversas etapas de fabricación de los productos descritos en este documento. En otros casos, pueden añadirse partículas carbonosas recubiertas con CVD o funcionalizadas (por ejemplo, oxidadas) a las partículas carbonosas modificadas en la superficie en diversas etapas de fabricación de los productos descritos en el presente documento.

35 Aun otra divulgación se refiere al uso de las partículas carbonosas modificadas en superficie de acuerdo con la presente invención para preparar un material de electrodo negativo para baterías de iones de litio. Otra divulgación relacionada se refiere, por lo tanto, a un electrodo negativo de una batería de iones de litio y/o a una batería de iones de litio que comprende las partículas carbonosas modificadas en superficie según la presente invención como un material activo en el electrodo negativo de la batería. Por ejemplo, una composición que comprende un aglutinante y las partículas carbonosas modificadas en superficie podrían convertirse en un electrodo.

40 En aun otra divulgación, la presente invención describe un dispositivo de almacenamiento de energía que comprende las partículas carbonosas modificadas en la superficie como se describe en este documento.

Una divulgación adicional de la presente invención se refiere a un revestimiento de carbono que comprende las partículas carbonosas modificadas en superficie como se describe en este documento.

45 Los materiales compuestos de polímero que comprenden las partículas carbonosas modificadas en la superficie como se describen aquí representan otra divulgación de la presente invención.

50 Un vehículo eléctrico, vehículo eléctrico híbrido o vehículo eléctrico híbrido enchufable que comprende una batería de iones de litio, en el que la batería de iones de litio comprende las partículas carbonosas modificadas en la superficie como se define aquí como un material activo en el electrodo negativo de la batería es otra divulgación de la presente invención. En algunos casos, las partículas carbonosas comprenden material grafitico, mientras que en otros materiales las partículas carbonosas comprenden material no grafitico.

Finalmente, un material precursor cerámico, cerámico, o un material verde que comprende las partículas carbonosas modificadas en la superficie como se define aquí como un material formador de poros, son otra divulgación mencionada en el presente documento.

Materiales y métodos

55 Área superficial BET específica

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

#### Difracción de rayos X

Se recolectaron los datos de XRD usando un difractómetro PANalytical X'Pert PRO acoplado con un detector PANalytical X'Celerator. El difractómetro tiene las siguientes características que se muestran en la Tabla 1:

Tabla 1: Datos del instrumento y parámetros de medición

Instrumento	PANalytical X'Pert PRO
Detector de rayos X	PANalytical X'Celerator
Fuente de rayos X	Cu-K $\alpha$
Parámetros del generador	45 kV - 40 mA
Velocidad de escaneo	0.07 °/s (para L <sub>c</sub> y c/2)
	0.01 °/s (para la relación [004]/[110])
Hendidura de divergencia	1 ° (para L <sub>c</sub> y c/2)
	2 ° (para la relación [004]/[110])
Rotación de muestra	60 rpm

10

Los datos se analizaron utilizando el software PANalytical X'Pert HighScore Plus.

#### Espaciado entre capas c/2

15 El espacio c/2 entre capas se determina mediante difracción de rayos X. Se determina la posición angular del pico máximo de los perfiles de reflexión [002] y [004] y, aplicando la ecuación de Bragg, se calcula el espaciado entre capas (Klug y Alexander, X-ray diffraction Procedures, John Wiley & Sons Inc., Nueva York, Londres (1967)). Para evitar problemas debido al bajo coeficiente de absorción del carbono, la alineación del instrumento y la no planitud de la muestra, se agrega a la muestra un estándar interno, polvo de silicio, y la posición del pico de grafito se recalcula en función de la posición del pico de silicio. La muestra de grafito se mezcla con el polvo estándar de silicio añadiendo una mezcla de poliglicol y etanol. La suspensión obtenida se aplica posteriormente en una placa de vidrio por medio de una cuchilla con un espaciado de 150  $\mu\text{m}$  y se seca.

20

#### Tamaño de cristalito L<sub>c</sub>

25 El tamaño del cristalito se determina mediante el análisis de los perfiles de difracción [002] y [004] y la determinación de los anchos de los perfiles de los picos en la mitad máxima. El ensanchamiento del pico debería verse afectado por el tamaño del cristalito propuesto por Scherrer (P. Scherrer, Göttinger Nachrichten 2, 98 (1918)). Sin embargo, el ensanchamiento también se ve afectado por otros factores, como la absorción de rayos X, la polarización de Lorentz y el factor de dispersión atómica. Se han propuesto varios métodos para tener en cuenta estos efectos mediante el uso de un estándar de silicio interno y la aplicación de una función de corrección a la ecuación de Scherrer. Para la presente invención, se usó el método sugerido por Iwashita (N. Iwashita, C. Rae Park, H. Fujimoto, M. Shiraishi and M. Inagaki, Carbon 42, 701-714 (2004)). La preparación de la muestra fue la misma que para la determinación c/2 descrita anteriormente.

30

#### Relación /[110]

5 La isotropía de los cristalitas está determinada por la relación de la intensidad y/o por la relación del área entre los picos XRD [004] y [110]. La intensidad y el área de los picos se determinan después de aplicar un programa de ajuste máximo utilizando el software PANalytical X'Pert HighScore Plus. Las muestras se preparan como una suspensión en una placa de vidrio que luego se seca. Durante el esparcimiento de la suspensión sobre la placa, se produce un alineamiento de partículas en escamas. A través de este procedimiento de esparcimiento, se introduce una orientación preferida de partículas anisotrópicas como el grafito.

10 Debido a la anisotropía de las partículas, la relación [004]/[110] de las áreas de los picos es muy alta (es decir, en una orientación preferida). Por el contrario, para partículas esféricas (o aglomerados), no existe tal alineación de las partículas durante el esparcimiento de la suspensión y la relación [004]/[110] resultante es baja indicando una isotropía más alta.

Distribución del tamaño de partículas por difracción de láser

15 La presencia de partículas dentro de un haz de luz coherente provoca la difracción. Las dimensiones del patrón de difracción están correlacionadas con el tamaño de partícula. Un haz paralelo de un láser de baja potencia se irradia en una celda que contiene la muestra suspendida en agua. El rayo que sale de la celda se enfoca mediante un sistema óptico. A continuación se analiza la distribución de la energía de la luz en el plano focal del sistema. Las señales eléctricas proporcionadas por los detectores ópticos se transforman en una distribución de tamaño de partícula por medio de una calculadora. Una pequeña muestra de grafito se mezcla con unas pocas gotas de agente humectante y una pequeña cantidad de agua. La muestra preparada de la manera descrita se introduce en el recipiente de almacenamiento del aparato y se mide.

20 Referencias: ISO 13320-1/ISO 14887

Densidad de Xileno

25 El análisis se basa en el principio de exclusión de líquidos como se define en DIN 51 901. Se pesan aproximadamente 2.5 g (0.1 mg de precisión) de polvo en un picnómetro de 25 ml. Se agrega xileno al vacío (20 mbar). Después de algunas horas de tiempo de permanencia bajo presión normal, el picnómetro se acondiciona y pesa. La densidad representa la relación de masa y volumen. La masa está dada por el peso de la muestra y el volumen se calcula a partir de la diferencia de peso del picnómetro lleno de xileno con y sin polvo de muestra.

Referencia: DIN 51 901

Densidad de Scott (Densidad aparente)

30 La densidad de Scott se determina pasando el polvo de carbón seco a través del volúmetro Scott según ASTM B 329-98 (2003). El polvo se recoge en un recipiente de 1 en 3 (que corresponde a 16.39 cm<sup>3</sup>) y se pesa a una precisión de 0.1 mg. La relación de peso y volumen corresponde a la densidad de Scott. Es necesario medir tres veces y calcular el valor promedio. La densidad aparente del grafito se calcula a partir del peso de una muestra de 250 mL en un cilindro de vidrio calibrado.

Referencia: ASTM B 329-98 (2003)

35 Porosimetría de Intrusión de Mercurio

40 El método se basa en el registro de la cantidad de intrusión de mercurio frente a la presión aplicada a una muestra sumergida en mercurio. Sobre la base de la presión aplicada, la tensión superficial del mercurio y el ángulo de contacto entre el mercurio y la superficie sólida, se puede calcular el tamaño del poro. Los experimentos se realizaron en una muestra (aproximadamente 0.1-0.3 g) en el intervalo de presión de 0.5-4000 bar usando una máquina Micromeritics Autopore III. Para tratar los datos, se utilizó un ángulo de contacto de 140° y una tensión superficial de 485 x 10<sup>-3</sup> N/m. La porosidad de una muestra se determina a partir de la siguiente ecuación:

$$Porosidad = \frac{Volumen\ específico\ de\ poro}{Volumen\ específico\ de\ poro + \frac{1}{densidad\ de\ xileno}}$$

45 donde el volumen específico de poro se determina como el volumen de mercurio intrusionado por gramo de muestra, incluyendo la porosidad interpartícula e intrapartícula. No se incluye el volumen de mercurio que causa la sedimentación inicial de la muestra debido a la presión ejercida.

Referencia: ISO 15901-1:2005 (E)

#### Análisis termogravimétrico (TGA)

5 La determinación del porcentaje de pérdida de masa del carbono pirolizado se realiza usando un equipo termogravimétrico convencional (TGA). Se usó una muestra de ca. 20-30 mg para las mediciones. La atmósfera en el equipo termogravimétrico es oxígeno puro con una rata de flujo de 10 mL/min (con purga inicial de 30 mL/min) con una velocidad de calentamiento de 5°C/minuto hasta 1000°C seguida de una isoterma de 2 horas. Las partículas de carbono pirolizadas queman el carbono antes y, por lo tanto, se pueden distinguir de las respectivas partículas de carbón no pirolizado.

#### Análisis dinámico de imágenes

10 La esfericidad y la relación de aspecto de las partículas del material se obtuvieron a partir de un sensor de análisis de imágenes, que es una combinación de análisis del tamaño de partícula y de forma. Los experimentos se realizaron utilizando un sensor Sympatec QICPIC y una unidad dispersora MIXCEL. El material se preparó como una pasta con agua y un agente tensioactivo (detergente líquido). El instrumento utiliza una cámara de alta velocidad (hasta 500 fps) y una fuente de luz pulsada para capturar imágenes claras con iluminación posterior de partículas arrastradas. El tiempo de medición varió entre 30-60 segundos con un promedio de más de 500000 partículas medidas. Cada muestra se repitió tres veces para mediciones de reproducibilidad. El programa de software determina todos los parámetros para las partículas

#### Esfericidad

20 La esfericidad, S, es la relación del perímetro del círculo equivalente (suponiendo que las partículas son círculos con un diámetro tal que tiene la misma área del área de proyección de la partícula),  $P_{EQPC}$ , al perímetro real,  $P_{real}$ . El valor proporcionado en la tabla,  $Q_3$  (S=0.8), corresponde al porcentaje de partículas (por volumen acumulativo) que tienen una esfericidad inferior a S=0.8. En consecuencia, un pequeño porcentaje indica una muestra con partículas altamente esféricas ya que la mayoría de las partículas en la muestra tienen una esfericidad mayor que 0.8.

25 Además,  $k_{s,p}$  es un parámetro que expresa la relación del porcentaje  $Q_3$  (S=0.8) frente a la disminución de la densidad de xileno desde el valor teórico para el grafito (que es 2.26 g/cm<sup>3</sup>):

$$K_{S, \rho} = Q_3(S=0.8)/(2.1- \text{densidad de xileno})$$

Para las partículas no gráficas (coque) recubiertas con carbono amorfo,  $k_{s,p}$  es un parámetro que expresa la proporción del porcentaje de  $Q_3$  (S=0.8) versus la disminución de la densidad de xileno del valor observado para las partículas de coque promedio no recubiertas (que es 2.1 g/cm<sup>3</sup>):

30 
$$K_{S, \rho} = Q_3(S=0.8)/(2.1- \text{densidad de xileno})$$

#### Relación de aspecto

35 El diámetro de Feret, la distancia entre dos tangentes que usa el principio del medidor de deslizamiento, está determinado por el software del sistema de Análisis Dinámico de Imagen. La relación de aspecto se determina a partir del diámetro de Feret mínimo y máximo para cada partícula individual. El valor proporcionado en la tabla,  $Q_3$  (AR=0.8), corresponde al porcentaje de partículas (por volumen acumulativo) que tienen una relación de aspecto inferior a 0.8 (AR=0.8). Un pequeño porcentaje indica una muestra con partículas altamente esféricas, ya que la mayoría de las partículas en la muestra tienen una relación de aspecto mayor a 0.8.

Además,  $k_{AR,p}$  es un parámetro que expresa la relación del porcentaje  $Q_3$  (AR=0.8) frente a la disminución en la densidad de xileno desde el valor teórico para el grafito (que es 2.26 g/cm<sup>3</sup>):

40 
$$k_{AR, \rho} = Q_3 (AR=0.8)/(2.26- \text{densidad de xileno})$$

Para los coques,  $k_{AR,p}$  es un parámetro que expresa la relación entre el porcentaje de  $Q_3$  (AR=0.8) frente a la disminución en la densidad de xileno del valor para las partículas de coque promedio no recubiertas (que es de 2.1 g/cm<sup>3</sup>):

$$k_{AR, \rho} = Q_3 (AR=0.8)/(2.1- \text{densidad de xileno})$$

45 Concentración de PAH

La concentración de hidrocarburos aromáticos policíclicos HAP se determinó mediante el método de Grimmer y los análisis fueron realizados externamente por BIU-Grimmer (Alemania). El método de Grimmer generalmente utilizado para el análisis de PAH se basa en una metodología de dilución de isótopos estable usando GC-MS (SIM) para la cuantificación en el rango de sub ppb.

5 Prueba de semicelda de electrodos negativos de iones de litio - Procedimiento estándar

Este ensayo se usó para cuantificar la capacidad reversible e irreversible de las partículas carbonosas revestidas con una superficie modificada.

Parámetros generales de semicelda:

10 Diseño de celda de moneda de 2 electrodos con hoja de metal Li como electrodo contador/de referencia, conjunto de celda en una caja con guantes llenada con argón (contenido de oxígeno y agua <1 ppm).

Diámetro de electrodos:

13 mm

Se usó un resorte calibrado (100 N) para tener una fuerza definida sobre el electrodo. Las pruebas se llevaron a cabo a 25°C.

15 Formulación de la dispersión:

97% de grafito/coque, 1% de CMC (sodio-carboximetilcelulosa), 2% de SBR (caucho de estireno-butadieno)

Preparación de dispersión:

20 Se agrega el polvo de carbono a la solución de CMC (1.5% en agua) y se homogeniza con un disco de disolución de 20 minutos a presión reducida a 600 rpm. Se agrega el látex SBR (46% en agua) y se homogeniza aún más durante 20 minutos.

Altura de la cuchilla en la lámina de Cu:

200 µm (rasqueta).

Procedimiento de secado:

25 Las láminas de Cu revestidas se secaron durante 1 h a 80°C, seguidas de 12 h a 120°C bajo vacío (<50 mbar). Después del corte, los electrodos se secaron durante 10 h a 120°C bajo vacío (<50 mbar) antes de la inserción en la caja con guantes.

Electrólito:

Se utilizó etilenocarbonato (EC): etilmetilcarbonato (EMC) 1:3, 1 M LiPF<sub>6</sub> para todos los ejemplos.

Separador:

30 Hoja de fibra de vidrio, ca. 1 mm

Programa de ciclización usando un potencióstato/galvanostato:

1ª carga: paso de corriente constante 10 mA/g a un potencial de 5 mV frente a Li/Li<sup>+</sup>, seguido de un paso de voltaje constante a 5 mV frente a Li/Li<sup>+</sup> hasta alcanzar una corriente de corte de 5 mA/g .

35 1ª descarga: paso de corriente constante 10 mA/g a un potencial de 1.5 V contra Li/Li<sup>+</sup>, seguido de un paso de voltaje constante a 1.5 V contra Li/Li<sup>+</sup> hasta alcanzar una corriente de corte de 5 mA/g .

Ciclos de carga adicionales: paso de corriente constante a 50 mA/g a un potencial de 5 mV frente a Li/Li<sup>+</sup>, seguido de un paso de voltaje constante a 5 mV frente a Li/Li<sup>+</sup> hasta una corriente de corte de 5 mA/g fue alcanzado.

Ciclos de descarga adicionales: paso de corriente constante a 1 C a un potencial de 1.5 V contra Li/Li<sup>+</sup>, seguido de paso de voltaje constante a 1.5 V contra Li/Li<sup>+</sup> hasta que se alcanzó una corriente de corte de 5 mA/g.

- 5 Habiendo descrito los diversos aspectos de la presente invención en términos generales, será evidente para los expertos en la técnica que son posibles muchas modificaciones y ligeras variaciones sin apartarse del espíritu y alcance de la presente invención. Algunas realizaciones se describirán ahora a modo de ilustración, con referencia a los siguientes ejemplos.

### Ejemplos

#### 10 Ejemplos 1

15 En un vaso de precipitados de plástico se disolvieron 450 g de lignosulfonato de amonio en 9 L de agua desionizada mediante agitación durante 30-40 minutos con una placa de disolución. A esta solución, se añadieron lentamente 3 kg de grafito sintético (grafito sintético no. 3, propiedades enumeradas en la Tabla 2 a continuación) mezclando a alto cizallamiento usando el disolutor equipado con una cuchilla de dientes de sierra. La velocidad de la hoja de dientes de sierra aumentó a medida que aumenta la viscosidad de la mezcla. La dispersión se mezcló constantemente bajo alto cizallamiento durante al menos 1 h. Se usó un secador por pulverización GEA Niro Mobile Minor equipado con un disco rotatorio atomizador para secar las partículas de grafito recubiertas. Se utilizó una temperatura de entrada de 200 °C con una velocidad de gas de secado nominal de 80 kg/h en el modo de corriente paralela y se obtuvo una tasa de evaporación de agua de 2.3 kg/h. El polvo seco resultante se carbonizó y se trató térmicamente a 1050 °C en una atmósfera inerte durante 3 h con una velocidad de calentamiento de 4 °C/minuto.

#### Ejemplo 2

25 En un vaso de precipitados de plástico se disolvieron 30 g de lignosulfonato de amonio y 100 g de sacarosa en 600 mL de agua desionizada mediante agitación durante 10-20 minutos en un disolvente. A esta solución, se añadieron lentamente 200 g de otro grafito sintético (grafito sintético no. 2, propiedades enumeradas en la Tabla 2 a continuación) mezclando a alto cizallamiento utilizando el disolvente equipado con una cuchilla de dientes de sierra. La velocidad de la cuchilla de dientes de sierra aumentó a medida que aumenta la viscosidad de la mezcla. La dispersión se mezcló constantemente bajo alto cizallamiento durante 1 h. Se usó un secador por pulverización de laboratorio Büchi B-290 para secar las partículas de grafito recubiertas. La dispersión se atomizó en la cámara a través de una boquilla de 2 fluidos en el modo de corriente paralela. Se utilizó una temperatura de entrada de 170 °C con una tasa de flujo de gas de secado de 35 m<sup>3</sup>/h y una velocidad de bomba del 30% y se obtuvo una velocidad de evaporación de agua de 0.4-0.5 kg/h. El polvo seco resultante se pretrató a 180 °C en una atmósfera de gas nitrógeno en un horno tubular durante 1 h, luego se calentó lentamente a 420 °C y posteriormente se carbonizó a 1400 °C en una atmósfera inerte y se mantuvo durante 2 h (calentamiento tasas de 120 y 240 °C/h, respectivamente).

#### Ejemplo 3

35 En un vaso de precipitados de plástico se disolvieron 40 g de lignosulfonato de amonio en 900 mL de agua desionizada mediante agitación durante 10-20 minutos en un disolvente. A esta solución, se añadieron lentamente 200 g de otro grafito sintético (grafito sintético no. 6, propiedades enumeradas en la Tabla 2 a continuación) de grafito sintético mediante mezcla de alto cizallamiento utilizando el disolvente equipado con una cuchilla de dientes de sierra. La velocidad de la cuchilla de dientes de sierra aumentó a medida que aumenta la viscosidad de la mezcla. La dispersión se mezcló constantemente bajo alto cizallamiento durante 1 h. Se usó un secador por pulverización de laboratorio Büchi B-290 para secar las partículas de grafito recubiertas. La dispersión se atomizó en la cámara a través de una boquilla de 2 fluidos en el modo de corriente paralela. Se utilizó una temperatura de entrada de 170 °C con una tasa de flujo de gas de secado de 35 m<sup>3</sup>/h y una velocidad de bomba del 30% y se obtuvo una velocidad de evaporación de agua de 0.4-0.5 kg/h. El polvo seco resultante se carbonizó y se trató térmicamente a 1050 °C en una atmósfera inerte durante 3 h con una velocidad de calentamiento de 4 °C/minuto.

#### Ejemplo 4

50 En un vaso de precipitados de plástico se disolvieron 30 g de lignosulfonato de amonio y 40 g de ácido cítrico en 600 mL de agua desionizada mediante agitación durante 10-20 minutos en un disolvente. A esta solución, se añadieron lentamente 200 g de un grafito sintético (grafito sintético no. 3) mediante mezcla de alto cizallamiento usando el disolvente equipado con una cuchilla de dientes de sierra. La velocidad de la cuchilla de dientes de sierra aumentó a medida que aumenta la viscosidad de la mezcla. La dispersión se mezcló constantemente bajo alto cizallamiento



durante 1 h. El secado por pulverización, la carbonización y el tratamiento térmico se realizaron como se describe en el Ejemplo 3.

#### Ejemplo 5

5 En un vaso de precipitados de plástico se disolvieron 30 g de lignosulfonato de amonio en 600 mL de agua desionizada mediante agitación durante 10-20 minutos en un disolvente. A esta solución se añadieron lentamente 200 g de otro grafito sintético (grafito sintético no. 1, propiedades enumeradas en la Tabla 2 a continuación) mezclando a alto cizallamiento usando el disolvente equipado con una cuchilla de dientes de sierra. La velocidad de la cuchilla de dientes de sierra aumentó a medida que aumenta la viscosidad de la mezcla. La dispersión se mezcló constantemente bajo alto cizallamiento durante 1 h. El secado por pulverización, la carbonización y el tratamiento térmico se realizaron como se describe en el Ejemplo 3.

#### Ejemplo 6

15 En un vaso de precipitados de plástico se disolvieron 50 g de lignosulfonato de amonio y 100 g de sacarosa en 600 mL de agua desionizada mediante agitación durante 10-20 minutos en un disolvente. A esta solución se añadieron lentamente 200 g de un grafito sintético (grafito sintético no. 3) mezclando a alto cizallamiento usando el disolvente equipado con una cuchilla de dientes de sierra. La velocidad de la cuchilla de dientes de sierra aumentó a medida que aumenta la viscosidad de la mezcla. La dispersión se mezcló constantemente bajo alto cizallamiento durante 1 h. El secado por pulverización, la carbonización y el tratamiento térmico se realizaron como se describe en el Ejemplo 2.

#### Ejemplo 7

20 En un vaso de precipitados de plástico se disolvió 30 g de lignosulfonato de amonio en 600 mL de agua desionizada por agitación durante 10-20 minutos en un disolvente. A esta solución, se añadieron lentamente 200 g de grafito sintético (grafito sintético no. 5, propiedades enumeradas en la Tabla 2 a continuación) mezclando a alto cizallamiento utilizando el disolvente equipado con una cuchilla de dientes de sierra. La velocidad de la cuchilla de dientes de sierra aumentó a medida que aumenta la viscosidad de la mezcla. La dispersión se mezcló con un alto bajo cizallamiento durante 1 h. El secado por pulverización se realizó como se describe en el Ejemplo 2. El polvo seco resultante se pretrató a 180°C en una atmósfera de gas nitrógeno en un horno tubular durante 1 h, luego se calentó lentamente a 420°C y posteriormente se carbonizó a 1050°C. en una atmósfera inerte y se mantuvo durante 2 horas (velocidades de calentamiento de 120 y 240 °C/h, respectivamente).

#### Ejemplo 8

30 En un vaso de precipitados de plástico se disolvieron 30 g de lignosulfonato de amonio en 563 mL de agua desionizada mediante agitación durante 10-20 minutos en un disolvente. A esta solución se añadieron lentamente 190 g de un grafito sintético (grafito sintético no. 4, propiedades enumeradas en la Tabla 2 a continuación) y 50 g de una dispersión de grafito coloidal (LB 2053) mediante mezcla de alto cizallamiento usando el disolvente equipado con una cuchilla de dientes de sierra. La velocidad de la cuchilla de dientes de sierra aumentó a medida que aumenta la viscosidad de la mezcla. La dispersión se mezcló constantemente bajo alto cizallamiento durante 1 h. El secado por pulverización, la carbonización y el tratamiento térmico se realizaron como se describe en el Ejemplo 3.

#### Ejemplo 9

40 En un vaso de precipitados de plástico se disolvieron 50 g de lignosulfonato de amonio en 600 mL de agua desionizada mediante agitación durante 10-20 minutos en un disolvente. A esta solución, se añadieron lentamente 200 g de grafito sintético (grafito sintético no. 3) y 10 g de polvo de silicio (tamaño de partícula medio de 1 µm con un contenido de silicio de entre 50-100%) mezclando con alto cizallamiento utilizando el disolvente equipado con una cuchilla de dientes de sierra. La velocidad de la cuchilla de dientes de sierra aumentó a medida que aumenta la viscosidad de la mezcla. La dispersión se mezcló constantemente bajo alto cizallamiento durante 1 h. El secado por pulverización, la carbonización y el tratamiento térmico se realizaron como se describe en el Ejemplo 3.

#### Ejemplo 10

45 En un vaso de precipitados de plástico se disolvieron 60 g de lignosulfonato de amonio en 600 mL de agua desionizada mediante agitación durante 10-20 minutos en un disolvente. A esta solución, se añadieron lentamente 200 g de un coque de petróleo (propiedades enumeradas en la Tabla 3 a continuación) mezclando a alto cizallamiento usando el disolvente equipado con una cuchilla de dientes de sierra. La velocidad de la cuchilla de dientes de sierra aumentó a medida que aumenta la viscosidad de la mezcla. La dispersión se mezcló constantemente bajo alto cizallamiento durante 1 h. El secado por pulverización se realizó como se describe en el Ejemplo 2. El polvo seco resultante se

carbonizó y se trató térmicamente a 1400°C en una atmósfera inerte durante 3 horas usando una velocidad de calentamiento de 240°C/h.

#### Ejemplo 11

5 En un vaso de precipitados de plástico se disolvieron 30 g de lignosulfonato de amonio en 600 mL de agua desionizada mediante agitación durante 10-20 minutos en un disolvente. A esta solución se añadieron lentamente 200 g de coque calcinado con acetileno molido (propiedades enumeradas en la Tabla 3 a continuación,  $D_{90}$  típicamente aproximadamente 15-20  $\mu\text{m}$ ) mediante mezclado a alto cizallamiento usando el disolvente equipado con una cuchilla de dientes de sierra. La velocidad de la cuchilla de dientes de sierra aumentó a medida que aumenta la viscosidad de la mezcla. La dispersión se mezcló constantemente bajo alto cizallamiento durante 1 h. El secado por pulverización se realizó como en el Ejemplo 2. El polvo resultante se carbonizó y se trató térmicamente a 1800°C durante 4 horas en una atmósfera inerte con una velocidad de calentamiento de 10°C/minuto.

#### Ejemplo 12

15 En un vaso de precipitados de plástico se disolvieron 60 g de lignosulfonato de amonio en 600 mL de agua desionizada mediante agitación durante 10-20 minutos en un disolvente. A esta solución, se añadieron lentamente 190 g de un coque de petróleo (propiedades enumeradas en la Tabla 3 a continuación) y 10 g de negro de humo mediante mezcla de alto cizallamiento utilizando el disolvente equipado con una cuchilla de dientes de sierra. La velocidad de la cuchilla de dientes de sierra aumentó a medida que aumenta la viscosidad de la mezcla. La dispersión se mezcló constantemente bajo alto cizallamiento durante 1 h. El secado por pulverización se realizó como se describe en el Ejemplo 2. El polvo seco resultante se carbonizó y se trató térmicamente a 1050°C en una atmósfera inerte durante 3 horas usando una velocidad de calentamiento de 240°C/h.

#### Ejemplo 13

25 En un vaso de precipitados de plástico se disolvieron 60 g de lignosulfonato de amonio en 600 mL de agua desionizada mediante agitación durante 10-20 minutos en un disolvente. A esta solución, se añadieron lentamente 198 g de un coque de petróleo (propiedades enumeradas en la Tabla 3 a continuación) y 2 g de nanotubos de carbono por mezcla de alto cizallamiento utilizando el disolvente equipado con una cuchilla de dientes de sierra. La velocidad de la cuchilla de dientes de sierra aumentó a medida que aumenta la viscosidad de la mezcla. La dispersión se mezcló constantemente bajo alto cizallamiento durante 1 h. El secado por pulverización se realizó como se describe en el Ejemplo 2. El polvo seco resultante se carbonizó y se trató térmicamente a 1400°C en una atmósfera inerte durante 3 horas usando una velocidad de calentamiento de 240°C/h.

#### 30 Ejemplo 14

35 En un vaso de precipitados de plástico se disolvieron 60 g de lignosulfonato de amonio en 600 mL de agua desionizada mediante agitación durante 10-20 minutos en un disolvente. A esta solución, se añadieron lentamente 190 g de un coque de petróleo (propiedades enumeradas en la Tabla 3 a continuación) y 10 g de nanopulvo de estaño (60-80 nm de diámetro) mediante mezcla de alto cizallamiento usando el disolvente equipado con una cuchilla de dientes de sierra. La velocidad de la cuchilla de dientes de sierra aumentó a medida que aumenta la viscosidad de la mezcla. La dispersión se mezcló constantemente bajo alto cizallamiento durante 1 h. El secado por pulverización se realizó como se describe en el Ejemplo 2. El polvo seco resultante se carbonizó y se trató térmicamente a 1500°C en una atmósfera inerte durante 3 horas usando una velocidad de calentamiento de 240°C/h.

#### Resultados

#### 40 Propiedades de los materiales de grafito de partida

Las propiedades de los materiales de grafito de partida se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2: Propiedades de los materiales de grafito de partida

ES 2 667 211 T3

Material de partida	Grafito sintético No. 1	Grafito sintético No. 2	Grafito sintético No. 3	Grafito sintético No. 4	Grafito sintético No. 5	Grafito sintético No. 6
Tamaño de partícula						
D <sub>10</sub> (μm)	1.2	1.6	3.1	3.2	5.1	3.7
D <sub>50</sub> (μm)	2.4	3.4	8.0	10.0	17.9	8.8
D <sub>90</sub> (μm)	4.7	6.5	17.2	24.2	35.8	17.9
BET SSA (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	26	20	12	12	8.5	9.5
Densidad de xileno (g cm <sup>-3</sup> )	2.255	2.255	2.255	2.255	2.252	2.260
Densidad de Scott (g cm <sup>-3</sup> )	0.07	0.07	0.1	0.14	0.18	0.09
Distancia entre capas c/2 (nm)	0.3357	0.3357	0.3358	.3358	0.3358	0.3356
Tamaño de cristalita de L <sub>c</sub> (nm)	60	75	126	131	147	175
[004]/[110] (intensidad de picos)	6.7	8.4	12.7	14.8	12.6	12.8
[004]/[110] (área de picos)	11.0	13.2	15.8	19.6	16.6	17.1
Porosidad (%)	60		66	72	72	77
Pérdida de masa de recubrimiento de carbono pirolizado (resultado TGA) [%]	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Q3 (S=0.8) en [%]	8.0			20.8		
k <sub>s,p</sub> = Q3	1590			4160		
(S=0.8)/(2.26-densidad de xileno)						
Q3 (AR=0.8) en [%]	79.5			88.5		
k <sub>AR,p</sub> = Q3 (AR=0.8)/(2.26-densidad de xileno)	15900			17700		
Capacidad reversible a 10 mA/g (Ah kg <sup>-1</sup> )	361	358	364	364	355	366

Propiedades de los materiales de coque de partida

Las propiedades de los materiales de coque de partida se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3: Propiedades de los materiales de coque de partida

Material de partida	Coque de petróleo	Coque de acetileno
Tamaño de partícula		
D <sub>10</sub> (μm)	1.1	3.8
D <sub>50</sub> (μm)	3.2	9.0
D <sub>90</sub> (μm)	6.1	16.2
BET SSA (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	34.1	19
Densidad de Xileno (g cm <sup>-3</sup> )	2.071	1.534
Densidad de Scott (g cm <sup>-3</sup> )	0.151	0.44
Distancia entre capas c/2 (nm)	0.350	0.356
Tamaño de cristalina L <sub>c</sub> (nm)	2.7	2
Porosidad (%)	67	56
Pérdida de masa de recubrimiento de carbono pirolizado (resultado TGA) [%]	0.0	- <sup>a</sup>
Q3 (S=0.8) en [%]	4.6	4.5
k <sub>S,p</sub> = Q3 (S=0.8)/(2.1-densidad de xileno)	160	8
Q3 (AR=0.8) en [%]	76.7	82.3
k <sub>AR,p</sub> = Q3 (AR=0.8)/( 2.1-densidad de xileno)	2646	145
Capacidad reversible en 10 mA/g (Ah kg <sup>-1</sup> )	256	590
<sup>a</sup> La pérdida de masa de carbono pirolizado no puede determinarse a partir de muestras de coque de acetileno ya que algunas reacciones superficiales en el instrumento causan un ligero aumento en la masa (aproximadamente 1%) a temperaturas de hasta 450 °C.		

Propiedades de materiales recubiertos con núcleo de grafito

Las propiedades de materiales recubiertos a modo de ejemplo con un núcleo de grafito de acuerdo con la presente invención se muestran en la Tabla 4.

5 Tabla 4: Propiedades de materiales recubiertos con núcleo de grafito

ES 2 667 211 T3

Ejemplo	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Material partida de	Gráfico sintético No. 3	Gráfico sintético No. 2	Gráfico sintético No. 6	Gráfico sintético No. 3	Gráfico sintético No. 1	Gráfico sintético No. 3	Gráfico sintético No. 5	Gráfico sintético No. 4/LB2053	Gráfico sintético No. 3/Si
Tamaño de partícula									
D <sub>10</sub> (µm)	8.1	9.2	9.1	10.9	6.7	12.7	7.7	10.3	7.5
D <sub>50</sub> (µm)	21.6	17.5	19.2	21.4	16.4	23.9	19.8	20.7	16.5
D <sub>90</sub> (µm)	40.7	30.8	24.5	38.3	32.2	41.1	41.6	34.9	31.1
BET SSA (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	3.7	3.8	3.6	5.5	11.3	1.3	3.4	5.7	5.0
Densidad de xileno (g cm <sup>-3</sup> )	2.184	2.069	2.169	2.181	2.197	2.044	2.156	2.147	2.197
Densidad de Scott (g cm <sup>-3</sup> )	0.25		0.23	0.18	0.34	0.36	0.30	0.35	
Distancia entre capas c/2 (nm)	0.3358	0.3361	0.3357	0.3358	0.3359	0.3360	0.3358	0.3358	0.3358
Tamaño de cristalita Lc (nm)	96	48	127	84	48	60	122	131	103
[004]/[110] (intensidad)	1.3	1.0	1.5	1.1	0.9	1.2	2.2	1.8	1.5
[004]/[110] (área)	2.0	1.5	2.2	1.8	1.6	1.7	3.6	2.9	2.4
Porosidad (%)	76		79	80	79	80	79	74	76
Pérdida de masa de recubrimiento de carbono pirolizado (resultado TGA) [%]	5.8	15.1	6.7	6.9	5.4	20.0	5.9	8.4	5.2
Q3 (S=0.8) en [%]	7.8	28.5	7.8	30.3	4.2	43.9	40.4	1.6	9.4
k <sub>s,p</sub> = Q3 (S=0.8)/(2.26-densidad de xileno)	102	150	89	383	69	203	388	23.6	150
Q3 (AR=0.8) en [%]	81.8	76.6	78.6	77.9	23.3	84.8	98.3	44.5	75.8

Ejemplo	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Material de partida	Gráfico sintético No. 3	Gráfico sintético No. 2	Gráfico sintético No. 6	Gráfico sintético No. 3	Gráfico sintético No. 1	Gráfico sintético No. 3	Gráfico sintético No. 5	Gráfico sintético No. 4/LB2053	Gráfico sintético No. 3/Si
$k_{AR,p} = Q3$ (AR=0.8)/(2.26- densidad de xileno)	1077	402	904	985	389	392	945	635	1202
Capacidad reversible a 10 mA/g ( $Ah\ kg^{-1}$ )	356	311	346	346	345	325	346	351	423
Reducción relativa en capacidad irreversible	28	59	2	5	45	(9%)	2	1*	21†
(%) en comparación con el grafito en bruto									
<p>*La reducción relativa se compara con el KS 25 en bruto, la gravitación microcoloidal contribuiría considerablemente a la capacidad irreversible. Por lo tanto, la reducción relativa debería ser mayor que la mostrada.</p> <p>†La reducción relativa se compara con una mezcla de grafito en bruto y nanosilicio.</p>									

Propiedades de materiales recubiertos con núcleo de carbono no grafitico

Las propiedades de los materiales revestidos con un núcleo de carbono no grafitico de acuerdo con la presente invención se muestran en la Tabla 5.

Tabla 5: Propiedades de materiales recubiertos con núcleo de carbono no grafitico

Ejemplo	10	11	12	13	14
Material de partida	Coque de petróleo	Coque de acetileno	Coque de petróleo/negro de lámpara	Coque de petróleo/nanotubos de carbono	Coque de petróleo/nanopolvo de estaño 60-80 nm
Tamaño de partícula					
D <sub>10</sub> (µm)	6.7	6.6	6.0	11.0	5.7
D <sub>50</sub> (µm)	13.2	13.8	13.8	24.5	13.7
D <sub>90</sub> (µm)	24.9	26.2	27.4	44.5	27.9
BET SSA (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	5.4	1.6	14.7	11.7	9

ES 2 667 211 T3

Ejemplo	10	11	12	13	14
Material de partida	Coque de petróleo	Coque de acetileno	Coque de petróleo/negro de lámpara	Coque de petróleo/nanotubos de carbono	Coque de petróleo/nanopolvo de estaño 60-80 nm
Densidad de xileno (g cm <sup>-3</sup> )	2.024	1.96	2.032	2.089	2.123
Densidad de Scott (g cm <sup>-3</sup> )	0.4		n.d.	n.d.	n.d.
Distancia entre capas c/2 (nm)	0.350	0.349	0.352	0.349	0.347
Tamaño de cristalita Lc (nm)	3.4	5.3	2.6	3.6	5.3
Porosidad (%)	74	60	n.d.	n.d.	n.d.
Pérdida de masa de recubrimiento de carbono pirolizado (resultado TGA) [%]	7	- <sup>a</sup>	n.d.	n.d.	n.d.
Q3 (S=0.8) en [%]	4.7	7.4	n.d.	n.d.	n.d.
$k_{s,p} = Q3 (S=0.8)/(2.1\text{-densidad de xileno})$	62	53	n.d.	n.d.	n.d.
Q3 (AR=0.8) en [%]	55.2	74.4	n.d.	n.d.	n.d.
$k_{AR,p} = Q3 (AR=0.8)/(2.1\text{-densidad de xileno})$	725	531	n.d.	n.d.	n.d.
Capacidad reversible en 10 mA/g (Ah kg <sup>-1</sup> )	240	162	254	233	227
Reducción relativa en capacidad irreversible en (%) en comparación con el grafito en bruto	35	47	30	46	40
<sup>a</sup> La naturaleza química de las partículas de coque de acetileno de núcleo es demasiado similar al recubrimiento de carbono amorfo y, por lo tanto, no se puede distinguir la reactividad con el oxígeno del recubrimiento y la partícula central. Por lo tanto, no es posible determinar la pérdida de masa del revestimiento de carbono pirolizado.					

Se observa que el coque de acetileno revestido de carbono amorfo mostró una densidad de xileno ligeramente superior en comparación con el material de partida. Esto parece ser causado por la grafitización parcial ya que el material fue carbonizado a 1800 °C.

Propiedades de materiales recubiertos alternativos (ejemplos comparativos)

- 5 Las propiedades comparativas de materiales recubiertos alternativos conocidos de la técnica anterior se muestran en la Tabla 6.

Tabla 6: Propiedades de materiales recubiertos alternativos

Ejemplo Comparativo	1	2	3	4
	Grafito natural recubierto	Mesocarbono grafitado	microesferas mesocarbono grafitado de	Grafito recubierto con CVD <sup>†</sup> con
Tamaño de partícula				
D10 (µm)	9	7	12	7
D50 (µm)	18	14	23	16
D90 (µm)	31	27	41	32
BET SSA (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	2	1	1.8	3.8
Densidad de xileno (g cm <sup>-3</sup> )	2.244	2.247	2.233	2.218
Densidad de Scott (g cm <sup>-3</sup> )	0.63	0.66	1.115	0.258
Distancia entre capas c/2 (nm)	220	83	120	139
Tamaño de cristalita Lc (nm)	0.3361	0.3361	0.3359	0.3357
[004]/[110] (intensidad)	5.8	1.9	2.7	9.7
[004]/[110] (área)	8.2	3.0	4.1	10.5
Porosidad (%)	57	59	39	71
Pérdida de masa de recubrimiento de carbono pirolizado (resultado TGA) [%]	0.2	0.0	0.0	0.7
Q <sub>3</sub> (S=0.8) en [%]	20.3	7.2	3.6	20.1
k <sub>s,p</sub> = Q <sub>3</sub> (S=0.8)/(2.26-densidad de xileno)	1271	553	134	4026
Q <sub>3</sub> (AR=0.8) en [%]	93	85.6	83	89
k <sub>AR,p</sub> = Q <sub>3</sub> (AR=0.8)/(2.26-densidad de xileno)	5841	6580	3070	17700
Capacidad reversible en 10 mA/g (Ah kg <sup>-1</sup> )	353	326		356

<sup>†</sup>Se utilizó un método de laboratorio de deposición química en fase de vapor (CVD) con acetileno para recubrir el grafito sintético TIMREX KS 5-25 a una temperatura de tratamiento de 1050 °C. Se utilizó una mezcla de gas de acetileno en nitrógeno (relación 1:3) con un tiempo de tratamiento de 30 minutos



Referencias

- N. Iwashita, C. Rae Park, H. Fujimoto, M. Shiraishi and M. Inagaki, *Carbon* 42, 701-714 (2004)
- H.P. Klug and L.E. Alexander (Eds.), "X-ray diffraction Procedures", John Wiley & Sons Inc., New York, London (1967)
- 5 G.-A. Nazri, G. Pistoia (Eds.), "Lithium Batteries-Science and Technology", Kluwer Academic Publishers, Norwell, MA, USA, 2004
- P. Novak, D. Goers, M.E. Spahr, "Carbon Materials in Lithium-Ion Batteries", in: *Carbons for Electrochemical Energy Storage and Conversion Systems*, F. Béguin, E. Frackowiak (Eds.), Chapter 7, p. 263-328, CRC Press, Boca Raton FI, USA, 2010
- 10 P. Scherrer, "Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen", *Göttinger Nachrichten* 2, 98 (1918)
- M. Yoshio, R.J. Brodd, A. Kozawa (Eds.), "Lithium-Ion Batteries-Science and Technologies", Springer, New York, New York, 2009
- 15 I. Barsukov, C. S. Johnson, J. E. Doninger, W. Z. Barsukov (Eds.), "New Carbon Based Materials for Electrochemical Energy Storage Systems", Chapter 3: Carbon Anodes for Lithium-Ion Batteries, Springer, Dordrecht, The Netherlands, 2006
- S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, "Adsorption of Gases in Multimolecular Layers", *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 309-319, (1938)

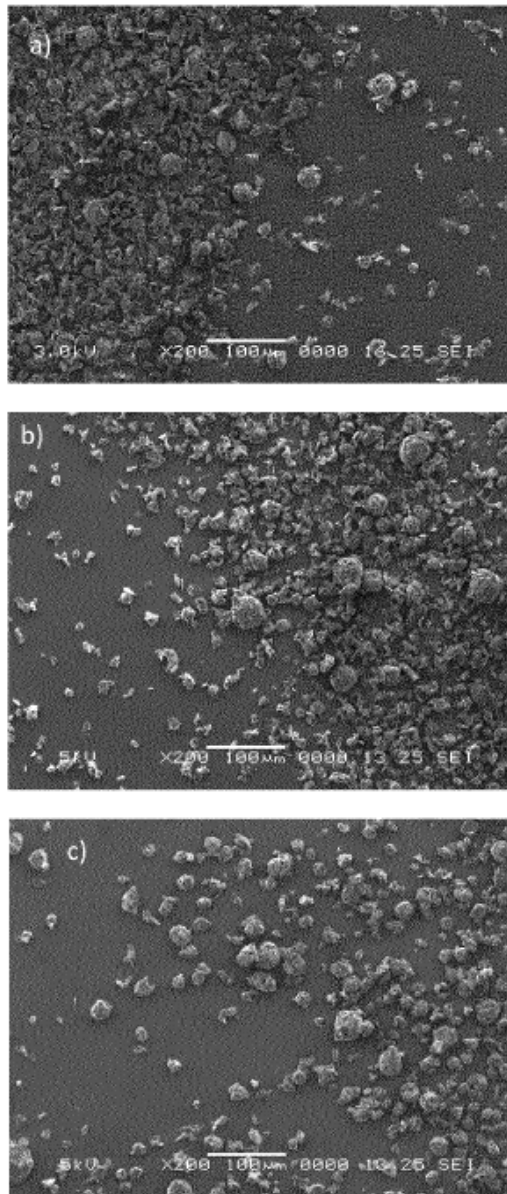
## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para preparar partículas carbonosas modificadas en la superficie en el que dichas partículas carbonosas están recubiertas con una capa superficial de carbono amorfo, que comprende
- 5 a. dispersar partículas carbonosas junto con un compuesto orgánico anfífilico, en el que el compuesto orgánico anfífilico es una lignina sulfatada, una sal de lignosulfonato, o mezclas de los mismos, y en el que las partículas carbonosas y el compuesto orgánico anfífilico se dispersan en presencia de un disolvente,
- b. secar por pulverización la dispersión, y
- c. efectuar la carbonización de las partículas secadas por pulverización que comprenden el compuesto orgánico anfífilico en la superficie de dichas partículas.
- 10 2. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que las partículas carbonosas por modificar en superficie se seleccionan de partículas gráficas que incluyen grafito natural o sintético, grafito exfoliado, grafeno, grafeno de pocas capas, fibras de grafito, nanografito o carbono no gráfico, incluyendo negro de humo, coque a base de petróleo o carbón, carbono vítreo, nanotubos, fullerenos o combinaciones de los mismos, opcionalmente junto con otras partículas no carbonosas (por ejemplo, partículas metálicas).
- 15 3. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que las partículas carbonosas por modificar en la superficie se caracterizan por una relación de las áreas de los picos de las reflexiones [004] y [110] (área del pico % [004]/[110] ) de más de 3, más de 4, más de 5, más de 6, más de 7, más de 8, más de 9 o más de 10.
4. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el disolvente es un disolvente polar.
- 20 5. El proceso de acuerdo con la reivindicación 4, en el que el disolvente se selecciona de agua, metanol, etanol, propanol, isopropanol y acetona, opcionalmente en donde el disolvente es agua.
6. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el compuesto orgánico anfífilico se agrega en una proporción igual o inferior a 1:3 (p/p) con respecto a las partículas carbonosas por recubrir.
- 25 7. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que se añaden otros aditivos a la dispersión, opcionalmente en el que dichos aditivos se seleccionan del grupo que consiste en almidón, carboximetil celulosa, metil celulosa, poliacrilatos, poliuretanos, alcohol furfúrico, furfural, alcohol polivinílico, resinas de formaldehído fenol, resinas de formaldehído tetrahidrofurano, sacarosa, glucosa u otros azúcares, éter polietilo, sulfuro de polifenileno, cloruro de polivinilo, poliestireno, ácido piromelítico, ácido cítrico, polianilina, estireno, ácido tánico, látex sintético basado en estireno, caucho de butilo, caucho butílico de nitrilo, amoníaco, maltodextrina, ácido acético,
- 30 ácido fórmico, goma arábiga, gelatinas, látex de poliestireno, polivinilpirrolidona, ácido poliláctico, ácido málico, ácido esteárico o caucho de poliestireno acrílico, y combinaciones de los mismos.
8. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que durante la etapa de dispersión se agregan a la dispersión negro de humo, grafito coloidal, nanotubos de carbono, o al menos un metal/metaloides fino tal como silicio, aluminio, estaño, plata, cobre, níquel, antimonio, germanio; óxidos de metales/metaloides tales como
- 35  $\text{TiO}_2$ , titanato de litio,  $\text{SiO}_x$  o  $\text{SnO}_x$ ; calcogenuros; o polvo de aleación de metal; opcionalmente, en el que dicho metal/metaloides se selecciona de silicio, aluminio, estaño o aleaciones que comprenden dichos metales.
9. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que dicha carbonización se consigue mediante una descomposición térmica al vacío o una atmósfera inerte, opcionalmente bajo una atmósfera de nitrógeno o argón, a temperaturas que oscilan entre 600°C y 3000°C, o entre 1000°C y 1500°C.
- 40 10. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que antes de la etapa de carbonización las partículas secadas por pulverización se someten a un tratamiento previo realizado bajo atmósfera de vacío, aire, nitrógeno, argón o  $\text{CO}_2$  a temperaturas inferiores a 700°C, o por debajo de 500°C.
11. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que las partículas carbonizadas se someten a un tratamiento térmico adicional en una atmósfera gaseosa tal como nitrógeno, argón, mezclas de nitrógeno con hidrocarburos como acetileno, propano o metano, o con gases oxidantes tales como aire, vapor o  $\text{CO}_2$  para ajustar la morfología y la química de la superficie de las partículas carbonosas recubiertas con carbono amorfo, opcionalmente en el que dicho tratamiento térmico se lleva a cabo a una temperatura que varía de 800°C a 1600°C.
- 45

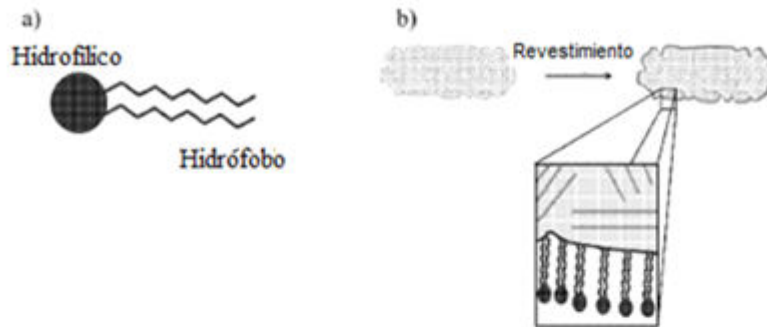
12. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que la distribución del tamaño de partícula de dichas partículas por recubrir se caracteriza por un  $D_{90}$  de  $<90 \mu\text{m}$ , o un  $D_{90}$  de  $<25 \mu\text{m}$ , y/o un  $D_{50}$  de  $<50 \mu\text{m}$ , o un  $D_{50}$  de  $<20 \mu\text{m}$ .

5 13. Un proceso para reducir el área superficial específica BET de partículas carbonosas, caracterizado porque dichas partículas carbonosas se someten a un proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12.

**Figura 1: imágenes de microscopía electrónica de barrido de preparados de muestras a partir de un sustrato de grafito (grafito sintético n.º 3) con cantidades variables de lignosulfonato de amonio como molécula anfifílica.**



**Figura 2: Esquema mostrando como el precursor de carbono anfílico (mostrado en a)) recubre el sustrato de carbono hidrófobo mientras interactúa con el disolvente hidrófilo en la dispersión (mostrado en b)).**



**Figura 3: Esfericidad de muestras varias en función de la distribución de volumen acumulada (Q3) en porcentaje**

