

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 986 924**

51 Int. Cl.:

H01M 4/133 (2010.01)
H01M 4/134 (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01)
H01M 4/38 (2006.01)
H01M 4/587 (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01)
H01M 10/0525 (2010.01)
H01M 4/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.11.2019 PCT/GB2019/053176**
87 Fecha y número de publicación internacional: **14.05.2020 WO20095067**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.11.2019 E 19804801 (9)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.09.2024 EP 3878033**

54 Título: **Materiales electroactivos para baterías de iones metálicos**

30 Prioridad:

08.11.2018 GB 201818232
19.12.2018 GB 201820736
12.02.2019 US 201916274182
09.09.2019 GB 201912993

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
13.11.2024

73 Titular/es:

NEXEON LIMITED (100.0%)
136 Eastern AvenueMilton Park
Abingdon, Oxfordshire OX14 4SB, GB

72 Inventor/es:

MASON, CHARLES A.;
TAYLOR, RICHARD GREGORY;
FARRELL, JAMES y
MACKLIN, WILLIAM JAMES

74 Agente/Representante:

LINAGE GONZÁLEZ, Rafael

ES 2 986 924 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

Materiales electroactivos para baterías de iones metálicos

- 5 Esta invención se refiere en general a materiales electroactivos que son adecuados para su uso en electrodos para baterías recargables de iones metálicos, y más específicamente a materiales particulados que tienen altas capacidades electroquímicas que son adecuados para su uso como materiales activos de ánodo en baterías recargables de iones metálicos.
- 10 Las baterías recargables de iones metálicos se usan ampliamente en dispositivos electrónicos portátiles, tales como teléfonos móviles y ordenadores portátiles, y están encontrando una aplicación cada vez mayor en vehículos eléctricos o híbridos. Las baterías recargables de iones metálicos comprenden generalmente una capa de ánodo, una capa de cátodo, un electrolito para transportar iones metálicos entre las capas de ánodo y de cátodo, y un separador poroso eléctricamente aislante dispuesto entre el ánodo y el cátodo. El cátodo
- 15 comprende normalmente un colector de corriente metálico dotado de una capa de material compuesto a base de óxido metálico que contiene iones metálicos, y el ánodo comprende normalmente un colector de corriente metálico dotado de una capa de un material electroactivo, definido en el presente documento como un material que es capaz de insertar y liberar iones metálicos durante la carga y descarga de una batería. Para evitar dudas, los términos "cátodo" y "ánodo" se usan en el presente documento en el sentido de que la batería se coloca a
- 20 través de una carga, de tal manera que el cátodo es el electrodo positivo y el ánodo es el electrodo negativo. Cuando se carga una batería de iones metálicos, se transportan iones metálicos desde la capa de cátodo que contiene iones metálicos a través del electrolito hasta el ánodo y se insertan en el material de ánodo. El término "batería" se usa en el presente documento para referirse tanto a un dispositivo que contiene un único ánodo y un único cátodo como a dispositivos que contienen una pluralidad de ánodos y/o una pluralidad de cátodos.
- 25 Existe interés en mejorar las capacidades gravimétricas y/o volumétricas de las baterías recargables de iones metálicos. El uso de baterías de iones de litio ya ha proporcionado una mejora sustancial en comparación con otras tecnologías de baterías, pero aún queda margen para un mayor desarrollo. Hasta la fecha, las baterías comerciales de iones de litio se han limitado en gran medida al uso de grafito como material activo de ánodo.
- 30 Cuando se carga un ánodo de grafito, se intercala litio entre las capas de grafito para formar un material con la fórmula empírica Li_xC_6 (en la que x es mayor de 0 y menor de o igual a 1). Por consiguiente, el grafito tiene una capacidad teórica máxima de 372 mAh/g en una batería de iones de litio, con una capacidad práctica que es algo menor (aprox. de 340 a 360 mAh/g). Otros materiales, tales como el silicio, el estaño y el germanio, son capaces de intercalar litio con una capacidad significativamente mayor que el grafito, pero aún no han encontrado un uso
- 35 comercial generalizado debido a las dificultades para mantener una capacidad suficiente durante numerosos ciclos de carga/descarga.
- El silicio en particular se ha identificado como una alternativa prometedora al grafito para la fabricación de baterías recargables de iones metálicos que tienen altas capacidades gravimétricas y volumétricas debido a su
- 40 capacidad muy alta para el litio (véase, por ejemplo, Insertion Electrode Materials for Rechargeable Lithium Battery, Winter, M. *et al.* en Adv. Mater 1998, 10, n.º 10). A temperatura ambiente, el silicio tiene una capacidad específica máxima teórica en una batería de iones de litio de aproximadamente 3.600 mAh/g (basado en $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$). Sin embargo, el uso de silicio como material de ánodo se complica por los grandes cambios volumétricos durante la carga y descarga.
- 45 La intercalación de litio en silicio a granel conduce a un gran aumento del volumen del material de silicio, hasta el 400 % de su volumen original cuando el silicio se litia hasta su capacidad máxima, y los ciclos repetidos de carga y descarga provocan una tensión mecánica significativa en el material de silicio, lo que da como resultado fractura y deslaminación del material de ánodo de silicio. La contracción volumétrica de las partículas de silicio tras la deslitiación puede provocar una pérdida de contacto eléctrico entre el material de ánodo y el colector de corriente. Una dificultad adicional es que la capa de interfase de electrolito sólido (SEI) que se forma sobre la superficie del silicio no tiene suficiente tolerancia mecánica como para adaptarse a la expansión y contracción del silicio. Como resultado, las superficies de silicio recién expuestas conducen a una mayor descomposición del electrolito y un grosor aumentado de la capa de SEI y un consumo irreversible de litio. Estos mecanismos de fallo
- 50 en conjunto dan como resultado una pérdida inaceptable de capacidad electroquímica a lo largo de ciclos sucesivos de carga y descarga.
- Se han propuesto varios enfoques para superar los problemas asociados con el cambio de volumen observado al cargar ánodos que contienen silicio. El enfoque más extendido para abordar la pérdida de capacidad irreversible de los ánodos que contienen silicio es usar alguna forma de silicio finamente estructurado como material electroactivo. Se ha notificado que las estructuras finas de silicio con una sección transversal menor de aproximadamente 150 nm, tales como películas de silicio y nanopartículas de silicio, son más tolerantes a los cambios de volumen durante la carga y descarga en comparación con las partículas de silicio en el intervalo de tamaño micrométrico. Sin embargo, ninguno de estos es particularmente adecuado para aplicaciones a escala comercial en su forma no modificada; las partículas de escala nanométrica son difíciles de preparar y manipular y las películas de silicio no proporcionan suficiente capacidad de aumento de volumen. Por ejemplo, las partículas
- 60
- 65

de escala nanométrica tienden a formar aglomerados, lo que dificulta la obtención de una dispersión útil de las partículas dentro de una matriz de material de ánodo. Además, la formación de aglomerados de partículas de escala nanométrica da como resultado una pérdida de capacidad inaceptable en ciclos repetidos de carga y descarga.

Ohara *et al.* (Journal of Power Sources 136 (2004) 303-306) han descrito la evaporación de silicio sobre un colector de corriente de lámina de níquel como película delgada y el uso de esta estructura como ánodo de una batería de iones de litio. Aunque este enfoque proporciona una buena retención de capacidad, las estructuras de película delgada no proporcionan cantidades útiles de capacidad por área unitaria, y cualquier mejora se elimina cuando se aumenta el grosor de la película.

El documento WO 2007/083155 divulga que puede obtenerse una retención de capacidad mejorada mediante el uso de partículas de silicio que tienen una alta relación de aspecto, es decir, la relación entre la dimensión más grande y la dimensión más pequeña de la partícula.

También se sabe en términos generales que pueden depositarse materiales electroactivos tales como silicio dentro de los poros de un material portador poroso, tal como un material de carbono activado. Estos materiales compuestos proporcionan algunas de las propiedades beneficiosas de carga y descarga de las partículas de silicio de escala nanométrica y, al mismo tiempo, evitan las dificultades de manipulación de las nanopartículas. Por ejemplo, Guo *et al.* (Journal of Materials Chemistry A, 2013, págs. 14075-14079) divulgan un material compuesto de silicio-carbono en el que un sustrato de carbono poroso proporciona un almacén eléctricamente conductor con nanopartículas de silicio depositadas dentro de la estructura de poros del sustrato con una distribución uniforme. La formación de SEI durante los ciclos de carga iniciales se limita al volumen de poros restante, de tal manera que el silicio restante no queda expuesto al electrolito en ciclos de carga posteriores. Se muestra que el material compuesto tiene una retención de capacidad mejorada a lo largo de múltiples ciclos de carga; sin embargo, la capacidad inicial del material compuesto en mAh/g es significativamente menor que la de las nanopartículas de silicio.

El documento JP2003100284 divulga un material activo que comprende una estructura de soporte a base de carbono con poros pequeños que se ramifican desde unos cuantos poros más grandes. Un material electroactivo (por ejemplo, silicio) se ubica indiscriminadamente en las paredes de los poros tanto grandes como pequeños y en la superficie externa de la estructura de soporte a base de carbono.

El documento US 2014/272592 se refiere a materiales compuestos de carbono, a métodos para preparar los mismos y a dispositivos que contienen los mismos.

A pesar de los esfuerzos realizados hasta la fecha, existe una necesidad continuada de mejoras en la capacidad de almacenamiento electroquímico de las baterías de iones de litio. En particular, sigue existiendo la necesidad de identificar materiales a base de silicio alternativos que proporcionen el beneficio de la alta capacidad de litación de silicio pero que tengan también suficiente retención de capacidad y estabilidad estructural para su uso en una batería recargable viable a nivel comercial.

La presente invención se basa en la observación de que el rendimiento de los materiales compuestos que comprenden un almacén de carbono poroso y silicio como material electroactivo ubicado dentro del almacén de carbono poroso puede optimizarse mediante el uso de armazones de carbono poroso con estructuras de poros específicas y una razón controlada de silicio con respecto al volumen de poros disponible.

En un primer aspecto, la invención proporciona un material particulado que comprende una pluralidad de partículas compuestas, en el que las partículas compuestas comprenden:

(a) un almacén de carbono poroso que comprende microporos y/o mesoporos,

en el que los microporos y mesoporos tienen un volumen de poros total tal como se mide mediante adsorción de gas de P^1 cm³/g, en el que P^1 tiene un valor de al menos 0,7,

en el que el diámetro de poro PD₅₀ tal como se mide mediante adsorción de gas es de no más de 5 nm; y en el que el término diámetro de poro PD₅₀ se refiere a la mediana del diámetro de poro basado en volumen, basado en el volumen total de microporos y mesoporos; y

(b) una pluralidad de dominios de silicio elemental de escala nanométrica ubicados dentro de los microporos y/o mesoporos del almacén de carbono poroso;

en el que la razón en peso de silicio con respecto al almacén de carbono poroso en las partículas compuestas está en el intervalo de desde $[0.5 \times P^1$ hasta $1.3 \times P^1]$: 1.

Por tanto, la invención se refiere a un material particulado en el que el almacén de carbono poroso tiene un

volumen total relativamente alto de microporos y mesoporos, constituyendo poros que tienen un diámetro de no más de 5 nm al menos el 50 % del volumen de poros total. Para evitar dudas, P^1 tal como se usa en el presente documento se refiere al volumen de poros del almacén de carbono poroso cuando se mide de manera aislada, es decir, en ausencia de silicio o cualquier otro material que ocupe los poros del almacén de carbono poroso.

El silicio elemental está ubicado en los microporos y/o mesoporos en forma de una pluralidad de dominios de silicio de escala nanométrica. Tal como se usa en el presente documento, el término "dominio de silicio de escala nanométrica" se refiere a un cuerpo de silicio de escala nanométrica que está ubicado dentro de los poros del almacén de carbono poroso. Al menos una porción de los dominios de silicio de escala nanométrica ocupa al menos una porción de los mesoporos y/o microporos que tienen un diámetro menor que el diámetro de poro PD_{50} y, por tanto, tienen una dimensión de no más de 5 nm. La razón en peso de silicio con respecto al almacén de carbono poroso se correlaciona con el volumen total de microporos/mesoporos mediante la razón de $[0,5 \times P^1 \text{ a } 1,3 \times P^1] : 1$. Al definir la razón en peso de silicio basándose en el valor de P^1 , el porcentaje de ocupación volumétrica del volumen de poros por parte del silicio se controla dentro de límites específicos. Dicho de otra manera, cuando la razón en peso de silicio con respecto al almacén de carbono poroso está en el intervalo de $[0,5 \times P^1 \text{ a } 1,3 \times P^1] : 1$, el volumen de silicio en las partículas compuestas equivale aproximadamente al 20 %-55 % del volumen total de microporos/mesoporos del almacén de carbono poroso.

Por tanto, la invención se refiere en términos generales a un material particulado en el que el silicio ocupa parcialmente los poros de un almacén de carbono altamente poroso en el que el volumen de poros está en gran medida en forma de pequeños mesoporos y/o microporos. Se ha descubierto que esta arquitectura de partículas proporciona un material electroactivo con una alta capacidad gravimétrica y volumétrica en litación y que demuestra una capacidad única para adaptarse a la expansión del silicio y, por tanto, una alta retención de capacidad reversible a lo largo de múltiples ciclos de carga-descarga.

Se ha descubierto que la retención de capacidad reversible excepcional del material particulado inventivo es función de la alta porosidad del almacén de carbono poroso, la alta proporción de pequeños mesoporos y/o microporos en el almacén de carbono poroso y la carga controlada de silicio en el material compuesto en relación con el volumen total de mesoporos/microporos.

Sin querer restringirse a ninguna teoría, se cree que la ubicación de dominios de silicio de escala nanométrica dentro de pequeños mesoporos y/o microporos proporciona en primer lugar estructuras finas de silicio que son capaces de litarse y deslitarse sin una tensión estructural excesiva. Se cree que estos dominios de silicio muy finos tienen una menor resistencia a la deformación elástica y una mayor resistencia a la fractura que las estructuras de silicio más grandes. En segundo lugar, al controlar la carga de silicio dentro del almacén de carbono poroso de tal manera que sólo una parte del volumen de poros esté ocupada por silicio en el estado no cargado, el volumen de poros desocupado del almacén de carbono poroso es capaz de albergar internamente una cantidad sustancial de expansión de silicio. Más específicamente, se cree que el almacén de carbono altamente microporoso es capaz de deformarse elásticamente con una tasa de fractura reducida debido a las delgadas paredes de poro y la resistencia a la fractura por tracción del almacén es muy alta.

Por tanto, la baja resistencia del silicio a la deformación elástica funciona en sinergia con el alto módulo relativo del carbono para impulsar la expansión del silicio hacia el volumen de poros del almacén de carbono poroso. Aunque la litación adicional del silicio da como resultado cierta expansión externa de toda la partícula compuesta, la cantidad de expansión externa es limitada debido a la expansión del silicio que se aloja internamente. En la medida en que las partículas se expanden hacia fuera, la estructura de poros finos del almacén de carbono poroso puede deformarse sin fracturarse. Al controlar cuidadosamente la cantidad de expansión interna frente a externa, la tensión sobre el almacén de carbono poroso y los dominios de silicio se limita a un nivel que se tolera a lo largo de una gran cantidad de ciclos de carga y descarga sin una pérdida sustancial de capacidad. La alta porosidad total del almacén de carbono poroso no sólo proporciona altas cargas volumétricas de silicio, sino que también garantiza que el almacén de carbono poroso sea lo suficientemente resistente como para soportar cambios de volumen repetidos a lo largo de múltiples ciclos de carga-descarga.

Aún otro factor en el rendimiento excepcional del material particulado inventivo es que se minimiza la formación de SEI. Al ubicar dominios de silicio de escala nanométrica dentro de pequeños mesoporos y/o microporos tal como se describió anteriormente, sólo una pequeña área de la superficie de silicio es accesible al electrolito y, por tanto, la formación de SEI es limitada. Se impide sustancialmente la exposición adicional del silicio en ciclos de carga y descarga posteriores, de manera que la formación de SEI no es un mecanismo de fallo significativo que podría conducir a una pérdida de capacidad. Esto contrasta claramente con la formación excesiva y desenfrenada de SEI que caracteriza el material divulgado por Guo, por ejemplo (véase anteriormente). Minimizar la superficie de silicio expuesta tiene el beneficio adicional de que se reduce la oxidación de la superficie del silicio.

Como resultado de la arquitectura de partículas única del material particulado inventivo, el silicio en las partículas compuestas tiene un rendimiento electroquímico comparable al de las nanopartículas de silicio finas, pero sin las desventajas de una formación excesiva de SEI y una escasa dispersabilidad que hacen que las nanopartículas

de silicio discretas no sean viables como material de electrodo para uso comercial.

El almacén de carbono poroso comprende de manera adecuada una red de poros abiertos interconectados de manera tridimensional que comprende una combinación de microporos y/o mesoporos y opcionalmente un volumen minoritario de macroporos. Según la terminología convencional de la IUPAC, el término “microporo” se usa en el presente documento para referirse a poros de menos de 2 nm de diámetro, el término “mesoporo” se usa en el presente documento para referirse a poros de 2-50 nm de diámetro, y el término “macroporo” se usa para referirse a poros de más de 50 nm de diámetro.

Las referencias en el presente documento al volumen de microporos, mesoporos y macroporos en el almacén de carbono poroso, y cualquier referencia a la distribución del volumen de poros dentro del almacén de carbono poroso, se refieren al volumen de poros interno del almacén de carbono poroso tomado de manera aislada (es decir, en ausencia de silicio u otros materiales que ocupen parte o la totalidad del volumen de poros).

El almacén de carbono poroso se caracteriza por un alto volumen de poros en forma de microporos y/o mesoporos. El volumen total de microporos y mesoporos (es decir, el volumen de poros total en el intervalo de 0 a 50 nm) se denomina en el presente documento $P^1 \text{ cm}^3/\text{g}$, en el que P^1 representa un número natural adimensional que tiene un valor de al menos 0,7. El valor de P^1 también se usa para correlacionar el volumen de poros disponible en el almacén de carbono poroso y la razón en peso de silicio con respecto al almacén de carbono poroso tal como se estableció anteriormente.

Más preferiblemente, el valor de P^1 es de al menos 0,75, o al menos 0,8, o al menos 0,85. Opcionalmente, el valor de P^1 puede ser de al menos 0,9, o al menos 0,95, o al menos 1, por ejemplo al menos 1,05, al menos 1,1, al menos 1,15 o al menos 1,2. El uso de un almacén de carbono de alta porosidad es ventajoso ya que permite albergar una mayor cantidad de silicio dentro del almacén de poros, y se ha encontrado que almacenes de carbono de alta porosidad en los que el volumen de poros está predominantemente en forma de microporos y/o mesoporos más pequeños tienen suficiente resistencia mecánica como para adaptarse a la expansión volumétrica del silicio sin fracturar o degradar de otro modo el almacén de carbono poroso.

El volumen de poros interno del almacén de carbono poroso se limita de manera adecuada a un valor en el que la creciente fragilidad del almacén de carbono poroso se compensa con la ventaja de un mayor volumen de poros que alberga una mayor cantidad de silicio. En general, el valor de P^1 puede ser de no más de 2,5. Sin embargo, más preferiblemente, el valor de P^1 puede ser de no más de 2,2, o no más de 2, o no más de 1,8, o no más de 1,6, o no más de 1,5, o no más de 1,4, o no más de 1,3, o no más de 1,2, o no más de 1,1, o no más de 1,0, o no más de 0,9. Más preferiblemente, el valor de P^1 es de no más de 1,2, o no más de 1,1, o no más de 1,0, o no más de 0,9.

Según la invención, el valor de P^1 puede estar, por ejemplo, en el intervalo de desde 0,8 hasta 2,2, o en el intervalo de desde 0,85 hasta 2,2, o en el intervalo de desde 0,9 hasta 2,2, o en el intervalo de desde 0,95 hasta 2,2, o en el intervalo de desde 1 hasta 2,2, o en el intervalo de desde 1,05 hasta 2,2, o en el intervalo de desde 1,1 hasta 2,2, o en el intervalo de desde 0,8 hasta 2, o en el intervalo de desde 0,85 hasta 2, o en el intervalo de desde 0,9 hasta 2, o en el intervalo de desde 0,95 hasta 2, o en el intervalo de desde 1 hasta 2, o en el intervalo de desde 1,05 hasta 2, o en el intervalo de desde 1,1 hasta 2, o en el intervalo de desde 0,8 hasta 1,9, o en el intervalo de desde 0,85 hasta 1,9, o en el intervalo de desde 0,9 hasta 1,9, o en el intervalo de desde 0,95 hasta 1,9, o en el intervalo de desde 1 hasta 1,9, o en el intervalo de desde 1,05 hasta 1,9, o en el intervalo de desde 1,1 hasta 1,9, o en el intervalo de desde 0,8 hasta 1,8, o en el intervalo de desde 0,85 hasta 1,8, o en el intervalo de desde 0,9 hasta 1,8, o en el intervalo de desde 0,95 hasta 1,8, o en el intervalo de desde 1 hasta 1,8, o en el intervalo de desde 1,05 hasta 1,8, o en el intervalo de desde 1,1 hasta 1,8, o en el intervalo de desde 0,8 hasta 1,7, o en el intervalo de desde 0,85 hasta 1,7, o en el intervalo de desde 0,9 hasta 1,7, o en el intervalo de desde 0,95 hasta 1,7, o en el intervalo de desde 1 hasta 1,7, o en el intervalo de desde 1,05 hasta 1,7, o en el intervalo de desde 1,1 hasta 1,7, o en el intervalo de desde 0,8 hasta 1,6, o en el intervalo de desde 0,85 hasta 1,6, o en el intervalo de desde 0,9 hasta 1,6, o en el intervalo de desde 0,95 hasta 1,6, o en el intervalo de desde 1 hasta 1,6, o en el intervalo de desde 1,05 hasta 1,6, o en el intervalo de desde 1,1 hasta 1,6.

Preferiblemente, el valor de P^1 puede estar, por ejemplo, en el intervalo de desde 0,7 hasta 1,5, o en el intervalo de desde 0,75 hasta 1,4, o en el intervalo de desde 0,7 hasta 1,3, o en el intervalo de desde 0,75 hasta 1,3, o en el intervalo de desde 0,7 hasta 1,2, o en el intervalo de desde 0,75 hasta 1,2, o en el intervalo de desde 0,7 hasta 1, o en el intervalo de desde 0,75 hasta 1, o en el intervalo de desde 0,7 hasta 0,9, o en el intervalo de desde 0,75 hasta 0,9.

El diámetro de poro PD_{50} del almacén de carbono poroso es menor de 5 nm. El término “diámetro de poro PD_{50} ” tal como se usa en el presente documento se refiere a la mediana del diámetro de poro basado en volumen, basado en el volumen total de microporos y mesoporos (es decir, el diámetro de poro por debajo del cual se encuentra el 50 % del volumen total de microporos y mesoporos, representado por P^1). Por tanto, según la invención, al menos el 50 % del volumen total de microporos y mesoporos está en forma de poros que tienen un diámetro de menos de 5 nm.

Tal como se usa en el presente documento, el término general “diámetro de poro PD_n ” se refiere al diámetro de poro de percentil n ésimo basado en el volumen, basado en el volumen total de microporos y mesoporos. Por ejemplo, el término “diámetro de poro PD_{90} ” tal como se usa en el presente documento se refiere al diámetro de poro por debajo del cual se encuentra el 90 % del volumen total de microporos y mesoporos, representado por P^1).

Para evitar dudas, no se tiene en cuenta ningún volumen de macroporos (diámetro de poro de más de 50 nm) con el propósito determinar valores de PD_n .

Según la invención, el diámetro de poro PD_{50} del almacén de carbono poroso es preferiblemente de no más de 4 nm, o no más de 3 nm, o no más de 2,5 nm, o no más de 2 nm. Preferiblemente, el diámetro de poro PD_{50} del almacén de carbono poroso es de al menos 0,8 nm, o al menos 1 nm, o al menos 1,2 nm. Por tanto, se prefiere particularmente que el 50 % o más del volumen total de microporos y mesoporos esté en forma de microporos.

Más preferiblemente, al menos el 60 % del volumen total de microporos y mesoporos del almacén de carbono poroso está en forma de poros que tienen un diámetro no de más de 5 nm. Por consiguiente, el diámetro de poro PD_{60} del almacén de carbono poroso es preferiblemente no más de 5 nm, o no más de 4 nm, o no más de 3 nm, o no más de 2,5 nm, o no más de 2 nm, o no más de 1,5 nm.

Más preferiblemente, al menos el 70 % del volumen total de microporos y mesoporos del almacén de carbono poroso está en forma de poros que tienen un diámetro no de más de 5 nm. Por consiguiente, el diámetro de poro PD_{70} del almacén de carbono poroso es preferiblemente no más de 5 nm, o no más de 4 nm, o no más de 3 nm, o no más de 2,5 nm, o no más de 2 nm.

Más preferiblemente, al menos el 80 % del volumen total de microporos y mesoporos del almacén de carbono poroso está en forma de poros que tienen un diámetro no de más de 5 nm. Por consiguiente, el diámetro de poro PD_{80} del almacén de carbono poroso es preferiblemente no más de 5 nm, o no más de 4 nm, o no más de 3 nm, o no más de 2,5 nm, o no más de 2 nm.

El volumen de mesoporos más grandes en el almacén de carbono poroso se limita preferiblemente de tal manera que el diámetro de poro PD_{90} no sea de más de 20 nm, o no más de 15 nm, o no más de 12 nm, o no más de 10 nm, o no más de 8 nm, o no más de 6 nm, o no más de 5 nm, o no más de 4 nm, o no más de 3 nm, o no más de 2,5 nm, o no más de 2 nm.

Preferiblemente, el diámetro de poro PD_{95} es de no más de 20 nm, o no más de 15 nm, o no más de 12 nm, o no más de 10 nm.

Según la invención, el almacén de carbono poroso puede ser uno en el que PD_{50} es de no más de 5 nm y PD_{90} es de no más de 20 nm, o uno en el que PD_{50} es de no más de 4 nm y PD_{90} es de no más de 15 nm, o uno en el que PD_{50} es de no más de 3 nm y PD_{90} es de no más de 12 nm, o uno en el que PD_{50} es de no más de 3 nm y PD_{90} es de no más de 10 nm, o uno en el que PD_{50} es de no más de 3 nm y PD_{90} es de no más de 12 nm, o uno en el que PD_{50} es de no más de 3 nm y PD_{90} es de no más de 10 nm, o uno en el que PD_{50} es de no más de 2 nm y PD_{90} es de no más de 12 nm, o uno en el que PD_{50} es de no más de 2 nm y PD_{90} es de no más de 10 nm, o uno en el que PD_{50} es de no más de 2 nm y PD_{90} es de no más de 8 nm, o uno en el que PD_{50} es de no más de 2 nm y PD_{90} es de no más de 6 nm, o uno en el que PD_{50} es de no más de 1,5 nm y PD_{90} es de no más de 6 nm.

Más preferiblemente, el almacén de carbono poroso puede ser uno en el que PD_{50} es de desde 1 hasta 5 nm y PD_{90} es de desde 3 hasta 20 nm, o uno en el que PD_{50} es de desde 1 hasta 4 nm y PD_{90} es de desde 3 hasta 15 nm, o uno en el que PD_{50} es de desde 1 hasta 3 nm y PD_{90} es de desde 3 hasta 12 nm, o uno en el que PD_{50} es de desde 1 hasta 3 nm y PD_{90} es de desde 3 hasta 10 nm, o uno en el que PD_{50} es de desde 1 hasta 2,5 nm y PD_{90} es de desde 3 hasta 10 nm, o uno en el que PD_{50} es de desde 1 hasta 2 nm y PD_{90} es de desde 3 hasta 8 nm, o uno en el que PD_{50} es de desde 1 hasta 2 nm y PD_{90} es de desde 3 hasta 6 nm, o uno en el que PD_{50} es de desde 1 hasta 2 nm y PD_{90} es de desde 3 hasta 6 nm.

Una fracción de poros que tenga diámetros en el intervalo de mesoporos más grandes puede ser ventajosa para facilitar el acceso del electrolito al silicio. Por tanto, los poros que tienen un diámetro en el intervalo de 10 a 50 nm (es decir, mesoporos más grandes) pueden constituir opcionalmente al menos el 1 %, al menos el 2 %, al menos el 5 % o al menos el 10 % del volumen total de microporos y mesoporos del almacén de carbono poroso.

La razón volumétrica de microporos con respecto a mesoporos en el almacén de carbono poroso puede oscilar en principio entre 100:0 y 0:100. Preferiblemente, la razón volumétrica de microporos con respecto a mesoporos es de desde 90:10 hasta 55:45, o desde 90:10 hasta 60:40, o desde 85:15 hasta 65:35.

La distribución de tamaño de poro del almacén de carbono poroso puede ser monomodal, bimodal o multimodal. Tal como se usa en el presente documento, el término “distribución de tamaño de poro” se refiere a la

distribución de tamaño de poro en relación con el volumen de poros interno total acumulado del almacén de carbono poroso. Puede preferirse una distribución de tamaño de poro bimodal o multimodal ya que la proximidad entre los poros de hasta 5 nm de diámetro y los poros de mayor diámetro proporciona la ventaja de un transporte iónico eficiente a través de la red porosa hasta el silicio. Por consiguiente, el material particulado tiene una alta difusividad iónica y, por tanto, un rendimiento de tasa mejorado.

Opcionalmente, el almacén de carbono poroso tiene una distribución de tamaño de poro bimodal o multimodal que incluye al menos un máximo a menos de 2 nm y al menos un máximo en el intervalo de desde 5 hasta 50 nm, preferiblemente con un mínimo local en la distribución de tamaño de poro en el intervalo de desde 5 hasta 20 nm. Más preferiblemente, el almacén de carbono poroso tiene una distribución de tamaño de poro bimodal o multimodal que incluye al menos un máximo a menos de 2 nm y al menos un máximo en el intervalo de desde 10 hasta 40 nm, preferiblemente con un mínimo local en la distribución de tamaño de poro en el intervalo de desde 5 hasta 15 nm.

De manera adecuada, una distribución de tamaño de poro bimodal o multimodal incluye un tamaño de poro máximo en el intervalo de microporos y un tamaño de poro máximo en el intervalo de tamaño de mesoporos que difieren entre sí en un factor de desde 5 hasta 20, más preferiblemente en un factor de aproximadamente 10. Por ejemplo, el almacén de carbono poroso puede tener una distribución de tamaño de poro bimodal que incluye un máximo a un tamaño de poro de 2 nm y un máximo a un tamaño de poro de 20 nm.

El volumen total de microporos y mesoporos y la distribución de tamaño de poro de los microporos y mesoporos se determinan usando adsorción de gas nitrógeno a 77 K hasta una presión relativa p/p_0 de 10^{-6} usando la teoría del funcional de la densidad para sólidos enfriados (QSDFT) según la metodología convencional tal como se expone en las normas ISO 15901-2 e ISO 15901-3. La adsorción de gas nitrógeno es una técnica que caracteriza la distribución de la porosidad y el diámetro de poro de un material al permitir que un gas se condense en los poros de un sólido. A medida que aumenta la presión, el gas se condensa en primer lugar en los poros de menor diámetro y la presión aumenta hasta que se alcanza un punto de saturación en el que todos los poros están llenos de líquido. Luego, la presión del gas nitrógeno se reduce de manera incremental para permitir que el líquido se evapore del sistema. El análisis de las isotermas de adsorción y desorción, y la histéresis entre ellas, permite determinar el volumen de poros y la distribución de tamaño de poro. Los instrumentos adecuados para medir el volumen de poros y las distribuciones de tamaño de poro mediante adsorción de gas nitrógeno incluyen los analizadores de porosidad TriStar II y TriStar II Plus, que están disponibles de Micromeritics Instrument Corporation, USA, y los analizadores de porosidad Autosorb IQ, que están disponibles de Quantachrome Instruments.

La adsorción de gas nitrógeno es efectiva para la medición de las distribuciones de tamaño de poro y el volumen de poros para poros que tienen un diámetro de hasta 50 nm, pero es menos fiable para poros de diámetro mucho mayor. Por tanto, con los propósitos de la presente invención, se usa la adsorción de nitrógeno para determinar los volúmenes de poros y las distribuciones de tamaño de poro sólo para poros que tienen un diámetro de hasta 50 nm inclusive. Tal como se estableció anteriormente, el valor de P^1 se determina teniendo en cuenta sólo los poros con un diámetro de hasta 50 nm inclusive (es decir, sólo microporos y mesoporos), y los valores de PD_n también se determinan en relación con el volumen total de microporos y mesoporos sólo.

En vista de las limitaciones de las técnicas analíticas disponibles, no es posible medir los volúmenes de poros y las distribuciones de tamaño de poro en todo el intervalo de microporos, mesoporos y macroporos usando una única técnica. En el caso de que el almacén de carbono poroso comprenda macroporos, el volumen de poros en el intervalo de más de 50 nm y hasta 100 nm se identifica en el presente documento con el valor de P^2 cm^3/g y se mide mediante porosimetría de mercurio. Tal como se estableció anteriormente, el valor de P^2 se refiere al volumen de poros del almacén de carbono poroso cuando se mide de manera aislada, es decir, en ausencia de silicio o cualquier otro material que ocupe los poros del almacén de carbono poroso.

Para evitar dudas, el valor de P^2 tiene en cuenta sólo los poros que tienen un diámetro de desde más de 50 nm hasta 100 nm inclusive, es decir, incluye sólo el volumen de macroporos de hasta 100 nm de diámetro. Cualquier volumen de poros tal como se mide mediante porosimetría de mercurio en tamaños de poro de 50 nm o menos no se tiene en cuenta con los propósitos de determinar el valor de P^2 (tal como se estableció anteriormente, se usa la adsorción de nitrógeno para caracterizar los mesoporos y microporos). Con los propósitos de la invención, se supone que el volumen de poros tal como se mide mediante porosimetría de mercurio por encima de 100 nm es la porosidad entre partículas y tampoco se tiene en cuenta al determinar el valor de P^2 .

La porosimetría de mercurio es una técnica que caracteriza las distribuciones de la porosidad y el diámetro de poro de un material aplicando niveles variables de presión a una muestra del material sumergido en mercurio. La presión requerida para introducir mercurio en los poros de la muestra es inversamente proporcional al tamaño de los poros. Los valores obtenidos mediante porosimetría de mercurio tal como se notifican en el presente documento se obtienen según la norma ASTM UOP578-11, tomando que la tensión superficial γ es de 480 mN/m y tomando que el ángulo de contacto ϕ es de 140° para mercurio a temperatura ambiente. Se toma que la densidad del mercurio es de $13,5462 \text{ g/cm}^3$ a temperatura ambiente. Se encuentran disponibles comercialmente

varios instrumentos de porosimetría de mercurio de alta precisión, tales como la serie AutoPore IV de porosímetros de mercurio automatizados disponibles de Micromeritics Instrument Corporation, USA. Para una revisión completa de la porosimetría de mercurio puede hacerse referencia a P.A. Webb y C. Orr en "Analytical Methods in Fine Particle Technology", 1997, Micromeritics Instrument Corporation, ISBN 0-9656783-0.

5 El volumen de macroporos (y, por tanto, el valor de P^2) es preferiblemente pequeño en comparación con el volumen de microporos y mesoporos (y, por tanto, el valor de P^1). Aunque una pequeña fracción de macroporos puede ser útil para facilitar el acceso de electrolito a la red de poros, las ventajas de la invención se obtienen sustancialmente albergando silicio en microporos y mesoporos más pequeños.

10 Así, según la invención, el volumen total de macroporos en el almacén de carbono poroso es $P^2 \text{ cm}^3/\text{g}$ tal como se mide mediante porosimetría de mercurio, en el que P^2 preferiblemente tiene un valor de no más de $0,2xP^1$ o no más de $0,1xP^1$, o no más de $0,05xP^1$, o no más de $0,02xP^1$, o no más de $0,01xP^1$, o no más de $0,005xP^1$.

15 En realizaciones preferidas, P^2 tiene un valor de no más de 0,3, o no más de 0,25, o no más de 0,20, o no más de 0,15, o no más de 0,1, o no más de 0,05. Tal como se analizó anteriormente en relación con los mesoporos más grandes, una pequeña fracción de volumen de poros en el intervalo de macroporos puede ser ventajosa para facilitar el acceso de electrolito al silicio.

20 La red de poros abiertos incluye opcionalmente una estructura de poros jerárquica, es decir, una estructura de poros en la que hay un grado de ordenamiento de los tamaños de poro, ramificándose poros más pequeños a partir de poros más grandes.

25 Se apreciará que las técnicas de intrusión tales como la adsorción de gas y la porosimetría de mercurio son efectivas sólo para determinar el volumen de poros que son accesibles al nitrógeno o al mercurio desde el exterior del almacén de carbono poroso. Se entenderá que los valores de porosidad (P^1 y P^2) tal como se especifican en el presente documento se refieren al volumen de poros abiertos, es decir, poros que son accesibles a un fluido desde el exterior del almacén de carbono poroso. Los poros encerrados completamente que no pueden identificarse mediante adsorción de nitrógeno o porosimetría de mercurio no se tendrán en cuenta en el presente documento al especificar los valores de porosidad. Asimismo, cualquier volumen de poros ubicado en poros que sean tan pequeños como para estar por debajo del límite de detección mediante adsorción de nitrógeno no se tiene en cuenta para determinar el valor de P^1 .

35 El almacén de carbono poroso puede comprender carbono cristalino o carbono amorfo, o una mezcla de carbono amorfo y cristalino. El almacén de carbono poroso puede ser un almacén o bien de carbono duro o bien de carbono blando y puede obtenerse de manera adecuada mediante procedimientos conocidos que implican la pirólisis de polímeros.

40 Tal como se usa en el presente documento, el término "carbono duro" se refiere a una matriz de carbono desordenada en la que los átomos de carbono se encuentran predominantemente en el estado hibridado sp^2 (enlaces trigonales) en dominios poliaromáticos de escala nanométrica. Los dominios poliaromáticos están reticulados con un enlace químico, por ejemplo, un enlace C-O-C. Debido a la reticulación química entre los dominios poliaromáticos, los carbonos duros no pueden convertirse en grafito a altas temperaturas. Los carbonos duros tienen un carácter similar al grafito, tal como se evidencia mediante la gran banda G ($\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$) en el espectro de Raman. Sin embargo, el carbono no es completamente grafitico, tal como se evidencia mediante la importante banda D ($\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$) en el espectro de Raman.

50 Tal como se usa en el presente documento, el término "carbono blando" también se refiere a una matriz de carbono desordenada en la que los átomos de carbono se encuentran predominantemente en el estado hibridado sp^2 (enlaces trigonales) en dominios poliaromáticos que tienen dimensiones en el intervalo de 5-200 nm. A diferencia de los carbonos duros, los dominios poliaromáticos en los carbonos blandos están asociados mediante fuerzas intermoleculares pero no están reticulados con un enlace químico. Esto significa que se grafitizarán a alta temperatura. El almacén de carbono poroso comprende preferiblemente al menos el 50 % de carbono hibridado sp^2 tal como se mide mediante XPS. Por ejemplo, el almacén de carbono poroso puede comprender de manera adecuada desde el 50 % hasta el 98 % de carbono hibridado sp^2 , desde el 55 % hasta el 95 % de carbono hibridado sp^2 , desde el 60 % hasta el 90 % de carbono hibridado sp^2 , o desde el 70 % hasta el 85 % de carbono hibridado sp^2 .

60 Puede usarse una variedad de materiales diferentes para preparar armazones de carbono porosos adecuados. Los ejemplos de materiales orgánicos que pueden usarse incluyen biomasa vegetal, incluidos materiales ignocelulósicos (tales como cáscaras de coco, cáscaras de arroz, madera, etc.) y fuentes de carbono fósiles tales como carbón. Los ejemplos de materiales poliméricos que forman armazones de carbono porosos con pirólisis incluyen resinas fenólicas, resinas de tipo novolaca, brea, melaminas, poliácrlatos, poliestirenos, poli(alcohol vinílico) (PVA), polivinilpirrolidona (PVR) y diversos copolímeros que comprenden unidades monoméricas de acrilatos, estirenos, α -olefinas, vinil-pirrolidona y otros monómeros etilénicamente insaturados. En la técnica se encuentran disponibles una variedad de diferentes materiales de carbono duro dependiendo del material de

partida y las condiciones del proceso de pirólisis.

El almacén de carbono poroso puede experimentar un proceso de activación química o gaseosa para aumentar el volumen de mesoporos y microporos. Un proceso de activación adecuado comprende poner en contacto carbono pirolizado con uno o más de oxígeno, vapor de agua, CO, CO₂ y KOH a una temperatura en el intervalo de desde 600 hasta 1000 °C.

Los mesoporos también pueden obtenerse mediante procesos de creación de plantillas conocidos, usando formadores de poros extraíbles tales como MgO y otras plantillas coloidales o poliméricas que pueden eliminarse por medios térmicos o químicos después de la pirólisis o activación.

El almacén de carbono poroso tiene preferiblemente un área superficial BET de al menos 750 m²/g, o al menos 1.000 m²/g, o al menos 1.250 m²/g, o al menos 1.500 m²/g. Debe entenderse que el término "área superficial BET" tal como se usa en el presente documento se refiere al área superficial por masa unitaria calculada a partir de una medición de la adsorción física de moléculas de gas sobre una superficie sólida, usando la teoría de Brunauer-Emmett-Teller, según la norma ISO 9277. Preferiblemente, el área superficial BET del almacén de partículas porosas conductoras es de no más de 4.000 m²/g, o no más de 3.500 m²/g, o no más de 3.250 m²/g, o no más de 3.000 m²/g.

La cantidad de silicio en las partículas compuestas de la invención se selecciona preferiblemente de tal manera que no más de aproximadamente el 55 % del volumen de poros interno del almacén de carbono poroso esté ocupado por silicio (en estado sin carga). Preferiblemente, el silicio ocupa desde aproximadamente el 25 % hasta aproximadamente el 45 % del volumen de poros interno del almacén de carbono poroso, más preferiblemente desde aproximadamente el 25 % hasta el 40 % del volumen de poros interno del almacén de carbono poroso. Dentro de estos intervalos preferidos, el volumen de poros del almacén de carbono poroso es efectivo para adaptarse a la expansión del silicio durante la carga y descarga, pero evita el exceso de volumen de poros que no contribuye a la capacidad volumétrica del material particulado. Sin embargo, la cantidad de silicio tampoco es tan alta como para impedir una litación eficaz debido a tasas inadecuadas de difusión de iones metálicos o debido a un volumen de expansión inadecuado que da como resultado una resistencia mecánica a la litación.

La cantidad de silicio en el almacén de carbono poroso puede correlacionarse con el volumen de poros disponible mediante el requisito de que la razón en peso de silicio con respecto al almacén de carbono poroso esté en el intervalo de desde [0,5xP¹ hasta 1,3xP¹] : 1. Esta relación tiene en cuenta la densidad del silicio y el volumen de poros del almacén de carbono poroso para definir una razón en peso de silicio en la que el volumen de poros está ocupado entre aproximadamente el 20 % y el 55 %.

Preferiblemente, la razón en peso de silicio con respecto al almacén de carbono poroso está en el intervalo de desde [0,55xP¹ hasta 1,1xP¹] : 1, o en el intervalo de desde [0,6xP¹ hasta 1,1xP¹] : 1, o en el intervalo de desde [0,6xP¹ hasta 1xP¹] : 1, o en el intervalo de desde [0,6xP¹ hasta 1,1xP¹] : 1, o en el intervalo de desde [0,6xP¹ hasta 1xP¹] : 1, o en el intervalo de desde [0,65xP¹ hasta 0,9xP¹] : 1, o en el intervalo de desde [0,65xP¹ hasta 0,85xP¹] : 1, o en el intervalo de desde [0,65xP¹ hasta 0,8xP¹] : 1, o en el intervalo de desde [0,7xP¹ hasta 0,8xP¹] : 1.

En algunos casos, las partículas compuestas pueden incluir poros en los que el espacio vacío encerrado completamente está rematado por silicio, de tal manera que se impide el acceso de electrolito al espacio vacío.

Preferiblemente al menos el 90 % en peso, más preferiblemente al menos el 95 % en peso, incluso más preferiblemente al menos el 98 % en peso de la masa de silicio en las partículas compuestas está ubicada dentro del volumen de poros interno del almacén de carbono poroso de tal manera que no hay o hay muy poca cantidad de silicio ubicado en las superficies externas de las partículas compuestas.

Los materiales particulados de la invención pueden caracterizarse además por su rendimiento en análisis termogravimétrico (TGA) al aire. Preferiblemente no más del 10 %, más preferiblemente no más del 5 %, más preferiblemente no más del 2 % del contenido de silicio del material particulado no está oxidado a 800 °C cuando el material particulado se analiza mediante TGA al aire con una velocidad de rampa de temperatura de 10 °C/min.

La determinación de la cantidad de silicio no oxidado se deriva del perfil de TGA característico de estos materiales. Un aumento de masa a aprox. 300-500 °C corresponde a la oxidación inicial del silicio a SiO₂, y va seguido por una pérdida de masa a aprox. 500-600 °C a medida que el carbono se oxida a gas CO₂. Por encima de aprox. 600 °C, hay un aumento de masa adicional correspondiente a la conversión continuada de silicio en SiO₂, que aumenta hacia un valor asintótico por encima de 1000 °C a medida que se completa la oxidación del silicio.

Con los propósitos de este análisis, se supone que cualquier aumento de masa por encima de 800 °C

corresponde a la oxidación del silicio a SiO_2 y que la masa total al completarse la oxidación es SiO_2 . Esto permite determinar el porcentaje de silicio no oxidado a 800 °C como proporción de la cantidad total de silicio según la siguiente fórmula:

$$Z = 1,875 \times [(M_f - M_{800}) / M_f] \times 100 \%$$

en la que Z es el porcentaje de silicio no oxidado a 800 °C, M_f es la masa de la muestra al completarse la oxidación y M_{800} es la masa de la muestra a 800 °C.

- 10 Sin querer restringirse a ninguna teoría, se entiende que la temperatura a la que se oxida el silicio bajo TGA corresponde ampliamente a la escala de longitud del recubrimiento de óxido sobre el silicio debido a la difusión de átomos de oxígeno a través de la capa de óxido que se activa térmicamente. El tamaño de la nanoestructura de silicio y su ubicación limitan la escala de longitud del grosor del recubrimiento de óxido. Por tanto, se entiende que el silicio depositado en microporos y mesoporos se oxidará a una menor temperatura que los depósitos de silicio sobre la superficie de una partícula debido al recubrimiento de óxido necesariamente más delgado que existe sobre estas estructuras. Por consiguiente, los materiales preferidos según la invención presentan una oxidación sustancialmente completa del silicio a bajas temperaturas que concuerda con la pequeña escala de longitud de las nanoestructuras de silicio que están ubicadas en microporos y mesoporos más pequeños. Con los propósitos de la invención, se supone que la oxidación del silicio a 800 °C es silicio sobre las superficies externas del almacén de carbono poroso.

El silicio es preferiblemente silicio amorfo. Se cree que el silicio amorfo tiene mejor rendimiento como material electroactivo. La morfología del silicio puede determinarse mediante procedimientos conocidos que usan difracción de rayos X (DRX).

- 25 Preferiblemente, el volumen de microporos y mesoporos en las partículas compuestas (es decir, en presencia del silicio), tal como se mide mediante adsorción de gas nitrógeno, es de no más de $0,15 \times P^1$, o no más de $0,10 \times P^1$, o no más de $0,05 \times P^1$, o no más de $0,02 \times P^1$.

- 30 La razón en peso de silicio con respecto al almacén de carbono poroso puede determinarse mediante análisis elemental. Se usa el análisis elemental para determinar los porcentajes en peso tanto de silicio como de carbono en las partículas compuestas. Opcionalmente, las cantidades de hidrógeno, nitrógeno y oxígeno también pueden determinarse mediante análisis elemental. Preferiblemente, también se usa análisis elemental para determinar el porcentaje en peso de carbono (y opcionalmente hidrógeno, nitrógeno y oxígeno) en el almacén de carbono poroso solo. La determinación del porcentaje en peso de carbono en el almacén de carbono poroso solo tiene en cuenta la posibilidad de que el almacén de carbono poroso contenga una cantidad minoritaria de heteroátomos dentro de su almacén molecular. Ambas mediciones tomadas en conjunto permiten determinar de manera fiable el porcentaje en peso de silicio en relación con todo el almacén de carbono poroso.

- 40 El contenido de silicio se determina preferiblemente mediante ICP-OES (espectrometría de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente). Hay varios instrumentos de ICP-OES disponibles comercialmente, tales como la serie iCAP® 7000 de analizadores de ICP-OES disponibles de ThermoFisher Scientific. El contenido de carbono de las partículas compuestas y del almacén de carbono poroso solo (así como el contenido de hidrógeno, nitrógeno y oxígeno, si se requiere) se determina preferiblemente mediante absorción de IR. Un instrumento adecuado para determinar el contenido de carbono, hidrógeno, nitrógeno y oxígeno es el analizador elemental TruSpec® Micro disponible de Leco Corporation.

- Las partículas compuestas tienen preferiblemente un bajo contenido total de oxígeno. El oxígeno puede estar presente en las partículas compuestas, por ejemplo, como parte del almacén de carbono poroso o como una capa de óxido sobre cualquier superficie de silicio expuesta. Preferiblemente, el contenido total de oxígeno de las partículas compuestas es de menos del 15 % en peso, más preferiblemente menos del 10 % en peso, más preferiblemente menos del 5 % en peso, por ejemplo menos del 2 % en peso, o menos del 1 % en peso, o menos del 0,5 % en peso.

- 55 El silicio puede comprender opcionalmente una cantidad minoritaria de uno o más dopantes. Los dopantes adecuados incluyen boro y fósforo, otros dopantes de tipo n o de tipo p, nitrógeno o germanio. Preferiblemente, los dopantes están presentes en una cantidad total de no más del 2 % en peso basado en la cantidad total de silicio y el/los dopante(s).

- 60 Para evitar dudas, el término "diámetro de partícula" tal como se usa en el presente documento se refiere al diámetro esférico equivalente (esd, *equivalent spherical diameter*), es decir, el diámetro de una esfera que tiene el mismo volumen que una partícula dada, en el que se entiende que el volumen de partícula incluye el volumen de cualquier poro intrapartícula. Los términos " D_{50} " y "diámetro de partícula D_{50} " tal como se usan en el presente documento se refieren a la mediana del diámetro de partícula basado en el volumen, es decir, el diámetro por debajo del cual se encuentra el 50 % en volumen de la población de partículas. Los términos " D_{10} " y "diámetro de partícula D_{10} " tal como se usan en el presente documento se refieren a la mediana del diámetro de partícula

basado en el volumen del percentil 10, es decir, el diámetro por debajo del cual se encuentra el 10 % en volumen de la población de partículas. Los términos “D₉₀” y “diámetro de partícula D₉₀” tal como se usan en el presente documento se refieren al diámetro de partícula basado en el volumen del percentil 90, es decir, el diámetro por debajo del cual se encuentra el 90 % en volumen de la población de partículas.

5 La terminología “D_n” usada en el presente documento para definir distribuciones de diámetro de partícula debe distinguirse de la terminología “PD_n” que se usa en el presente documento, tal como se describió anteriormente, para definir distribuciones de diámetro de poro.

10 Los diámetros de partícula y las distribuciones de tamaño de partícula pueden determinarse mediante técnicas rutinarias de difracción láser según la norma ISO 13320:2009. La difracción láser se basa en el principio de que una partícula dispersará la luz en un ángulo que varía dependiendo del tamaño de partícula y un conjunto de partículas producirá un patrón de luz dispersada definida por la intensidad y el ángulo que puede correlacionarse con una distribución de tamaño de partícula. Se encuentran disponibles comercialmente varios instrumentos de difracción láser para la determinación rápida y fiable de distribuciones de tamaño de partícula. A menos que se indique lo contrario, las mediciones de la distribución de tamaño de partícula especificadas o notificadas en el presente documento son las medidas mediante el analizador de tamaño de partícula Malvern Mastersizer™ 3000 convencional de Malvern Instruments. El analizador de tamaño de partícula Malvern Mastersizer™ 3000 funciona proyectando un haz láser de gas helio-neón a través de una celda transparente que contiene las partículas de interés suspendidas en una disolución acuosa. Los rayos de luz que inciden sobre las partículas se dispersan en ángulos que son inversamente proporcionales al tamaño de partícula y una red de fotodetectores mide la intensidad de la luz en varios ángulos predeterminados y las intensidades medidas en diferentes ángulos se procesan por un ordenador usando principios teóricos convencionales para determinar la distribución de tamaño de partícula. Los valores de difracción láser notificados en el presente documento se obtienen usando una dispersión húmeda de las partículas en agua destilada. Se toma que el índice de refracción de las partículas es de 3,50 y se toma que el índice de dispersante es de 1,330. Las distribuciones de tamaño de partícula se calculan usando el modelo de dispersión de Mie.

25

Las partículas compuestas pueden tener un diámetro de partícula D₅₀ en el intervalo de desde 0,5 hasta 50 µm. Opcionalmente, el diámetro de partícula D₅₀ puede ser de al menos 1 µm, o al menos 2 µm, o al menos 3 µm, o al menos 4 µm, o al menos 5 µm. Opcionalmente, el diámetro de partícula D₅₀ puede ser de no más de 40 µm, o no más de 30 µm, o no más de 25 µm, o no más de 20 µm, o no más de 15 µm.

30

Por ejemplo, las partículas compuestas pueden tener un diámetro de partícula D₅₀ en el intervalo de desde 1 hasta 25 µm, o de desde 1 hasta 20 µm, o de desde 2 hasta 20 µm, o de desde 2 hasta 15 µm, o de desde 3 hasta 15 µm. Las partículas dentro de estos intervalos de tamaño y que tienen porosidad y una distribución de diámetro de poro tal como se establece en el presente documento son ideales para su uso en ánodos para baterías de iones metálicos, debido a su dispersabilidad en suspensiones, su robustez estructural y su retención de capacidad a lo largo de ciclos repetidos de carga y descarga, y su idoneidad para formar capas de electrodo densas de grosor uniforme en el intervalo convencional de 20 a 50 µm.

35

40

El diámetro de partícula D₁₀ de las partículas compuestas es preferiblemente de al menos 0,2 µm, o al menos 0,5 µm, o al menos 0,8 µm, o al menos 1 µm, o al menos 1,5 µm, o al menos 2 µm. Al mantener el diámetro de partícula D₁₀ en 0,2 µm o más, se reduce el potencial de aglomeración indeseable de partículas de tamaño submicrométrico, lo que da como resultado una mejor dispersabilidad del material particulado y una mejor retención de capacidad.

45

El diámetro de partícula D₉₀ de las partículas compuestas es preferiblemente de no más de 80 µm, o no más de 60 µm, o no más de 40 µm, o no más de 30 µm, o no más de 25 µm, o no más de 20 µm. La presencia de partículas muy grandes da como resultado un empaquetamiento de formación no uniforme de las partículas en las capas activas de electrodo, alterando así la formación de capas de electrodo densas, particularmente capas de electrodo que tienen un grosor en el intervalo de desde 20 hasta 50 µm. Por tanto, se prefiere que el diámetro de la partícula D₉₀ no sea de más de 40 µm, y más preferiblemente todavía menor.

50

Las partículas compuestas tienen preferiblemente una amplitud de distribución de tamaño estrecha. Por ejemplo, la amplitud de distribución de tamaño de partícula (definida como (D₉₀-D₁₀)/D₅₀) es preferiblemente de 5 o menos, más preferiblemente 4 o menos, más preferiblemente 3 o menos, más preferiblemente 2 o menos y lo más preferiblemente 1,5 o menos. Al mantener una amplitud de distribución de tamaño estrecha, puede lograrse más fácilmente un empaquetamiento eficiente de las partículas en capas de electrodo densas.

55

Las partículas compuestas pueden tener forma esferoidal. Las partículas esferoidales tal como se definen en el presente documento pueden incluir partículas tanto esféricas como elipsoidales y la forma de las partículas compuestas de la invención puede definirse de manera adecuada con referencia a la esfericidad y la relación de aspecto de las partículas de la invención. Se ha descubierto que las partículas esferoidales son muy adecuadas para la dispersión en suspensiones sin la formación de aglomerados. Además, sorprendentemente se ha hallado

60

65

que el uso de partículas esféricas porosas proporciona una mejora adicional en la resistencia mecánica en comparación con partículas porosas y fragmentos de partículas porosas de morfología irregular.

La esfericidad de un objeto se define convencionalmente como la razón entre el área superficial de una esfera y el área superficial del objeto, en la que el objeto y la esfera tienen un volumen idéntico. Sin embargo, en la práctica es difícil medir el área superficial y el volumen de partículas individuales a escala micrométrica. Sin embargo, es posible obtener proyecciones bidimensionales muy precisas de partículas de escala micrométrica mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y mediante análisis dinámico de imágenes, en el que se usa una cámara digital para grabar la sombra proyectada por una partícula. El término "esfericidad", tal como se usa en el presente documento, se entenderá como la razón entre el área de la proyección de la partícula y el área de un círculo, en el que la proyección de la partícula y el círculo tienen una circunferencia idéntica. Por tanto, para una partícula individual, la esfericidad S puede definirse como:

$$S = \frac{4 \cdot \pi \cdot A_m}{(C_m)^2}$$

en la que A_m es el área medida de la proyección de la partícula y C_m es la circunferencia medida de la proyección de la partícula. La esfericidad promedio S_{prom} de una población de partículas tal como se usa en el presente documento se define como:

$$S_{\text{prom}} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left[\frac{4 \cdot \pi \cdot A_m}{(C_m)^2} \right]$$

en la que n representa el número de partículas en la población.

Tal como se usa en el presente documento, se entenderá que el término "esferoidal" aplicado a las partículas compuestas de la invención se refiere a un material que tiene una esfericidad promedio de al menos 0,70. Preferiblemente, las partículas esféricas porosas de la invención tienen una esfericidad promedio de al menos 0,85, más preferiblemente al menos 0,90, más preferiblemente al menos 0,92, más preferiblemente al menos 0,93, más preferiblemente al menos 0,94, más preferiblemente al menos 0,95. Opcionalmente, las partículas esféricas porosas pueden tener una esfericidad promedio de al menos 0,96, o al menos 0,97, o al menos 0,98, o al menos 0,99.

Se entenderá que la circunferencia y el área de una proyección de partícula bidimensional dependerán de la orientación de la partícula en el caso de cualquier partícula que no sea perfectamente esférica. Sin embargo, el efecto de la orientación de las partículas puede compensarse notificando la esfericidad y las relaciones de aspecto como valores promedio obtenidos de una pluralidad de partículas que tienen una orientación al azar. Se encuentran disponibles comercialmente varios instrumentos de SEM y de análisis dinámico de imágenes, que permiten determinar de forma rápida y fiable la esfericidad y la relación de aspecto de un material particulado. A menos que se indique lo contrario, los valores de esfericidad especificados o notificados en el presente documento se miden con un analizador de partículas CamSizer XT de Retseh Technology GmbH. El analizador CamSizer XT es un instrumento de análisis dinámico de imágenes que es capaz de obtener distribuciones altamente precisas del tamaño y la forma de materiales particulados en volúmenes de muestra de 100 mg a 100 g, lo que permite calcular directamente mediante el instrumento propiedades tales como relaciones de aspecto y esfericidad promedio.

Las partículas compuestas de la invención tienen preferiblemente un área superficial BET de no más de 300 m²/g, o no más de 250 m²/g, o no más de 200 m²/g, o no más de 150 m²/g, o no más de 100 m²/g, o no más de 80 m²/g, o no más de 60 m²/g, o no más de 40 m²/g, o no más de 30 m²/g, o no más de 25 m²/g, o no más de 20 m²/g, o no más de 15 m²/g, o no más de 10 m²/g. En general, se prefiere una baja área superficial BET para minimizar la formación de capas de interfase de electrolito sólido (SEI) en la superficie de las partículas compuestas durante el primer ciclo de carga-descarga de un ánodo que comprende el material particulado de la invención. Sin embargo, un área superficial BET que es excesivamente baja da como resultado una tasa y capacidad de carga inaceptablemente bajas debido a la inaccesibilidad de la mayor parte del material electroactivo a los iones metálicos en el electrolito circundante. Por ejemplo, el área superficial BET es preferiblemente de al menos 0,1 m²/g, o al menos 1 m²/g, o al menos 2 m²/g, o al menos 5 m²/g. Por ejemplo, el área superficial BET puede estar en el intervalo de desde 1 m²/g hasta 25 m²/g, más preferiblemente en el intervalo de desde 2 hasta 15 m²/g.

El material particulado de la invención tiene normalmente una capacidad de carga específica en la primera litación de 1200 a 2340 mAh/g. Preferiblemente, el material particulado de la invención tiene una capacidad de carga específica en la primera litación de al menos 1400 mAh/g.

Las partículas compuestas de la invención se preparan de manera adecuada mediante la infiltración química en fase de vapor (CVI) de un precursor que contiene silicio en la estructuras de poros del armazón de carbono poroso. Tal como se usa en el presente documento, CVI se refiere a procesos en los que un precursor que contiene silicio gaseoso se descompone térmicamente sobre una superficie para formar silicio elemental en la superficie y subproductos gaseosos.

Los precursores que contienen silicio gaseosos adecuados incluyen silano (SiH_4), derivados de silano (por ejemplo, disilano, trisilano y tetrasilano) y triclorosilano (SiHCl_3). Los precursores que contienen silicio pueden usarse o bien en forma pura o bien, más habitualmente, como una mezcla diluida con un gas portador inerte, como nitrógeno o argón. Por ejemplo, el precursor que contiene silicio puede usarse en una cantidad en el intervalo de desde el 0,5-20 % vol., o el 1-10 % vol., o el 1-5 % vol. basado en el volumen total del precursor que contiene silicio y el gas portador inerte. El proceso de CVI se lleva a cabo de manera adecuada a una baja presión parcial del precursor de silicio con una presión total de 101,3 kPa (es decir, 1 atm), llevándose la presión parcial restante hasta la presión atmosférica usando un gas de relleno inerte tal como hidrógeno, nitrógeno o argón. Se usan temperaturas de deposición que oscilan entre 400-700 °C, por ejemplo de 400-550 °C, o 400-500 °C, o 400-450 °C, o 450-500 °C. El proceso de CVI puede realizarse de manera adecuada en un reactor de lecho fijo, un reactor de lecho fluidizado (incluido el reactor de lecho en surtidor) o un horno rotatorio.

Como ejemplo de método en reactor de lecho fijo, se colocaron 1,8 g de un armazón poroso de material particulado sobre una placa de acero inoxidable con un grosor constante de 1 mm a lo largo de su longitud. Luego se colocó la placa en el interior de un tubo de acero inoxidable de 60 mm de diámetro exterior con líneas de entrada y salida de gas ubicadas en la zona caliente de un horno de retorta. El tubo del horno se purgó con gas nitrógeno durante 30 minutos a temperatura ambiente y luego se aumentó la temperatura de la muestra hasta 450-500 °C. La velocidad de flujo de gas nitrógeno se ajusta para garantizar un tiempo de residencia del gas de al menos 90 segundos en el tubo del horno y se mantiene a esa velocidad durante 30 minutos. Luego, el suministro de gas se cambia de nitrógeno a una mezcla de monosilano en nitrógeno al 1,25 % vol. de concentración. La dosificación de monosilano se realiza a lo largo de un periodo de 5 horas con una presión del reactor mantenida en 101,3 kPa (1 atm). Una vez finalizada la dosificación, la velocidad de flujo de gas se mantiene constante mientras el silano se purga del horno usando nitrógeno. El horno se purga durante 30 minutos bajo nitrógeno antes de enfriarlo hasta temperatura ambiente a lo largo de varias horas. Luego, la atmósfera se cambia gradualmente a aire a lo largo de un periodo de dos horas cambiando el flujo de gas de nitrógeno a aire desde un suministro de aire comprimido.

El material particulado de la invención puede incluir opcionalmente un recubrimiento de carbono conductor. De manera adecuada, puede obtenerse un recubrimiento de carbono conductor mediante un método de deposición química en fase de vapor (CVD). La CVD es una metodología bien conocida en la técnica y comprende la descomposición térmica de un gas que contiene carbono volátil (por ejemplo, etileno) sobre la superficie del material particulado. Alternativamente, el recubrimiento de carbono puede formarse depositando una disolución de un compuesto que contiene carbono sobre la superficie del material particulado seguido de pirólisis. El recubrimiento de carbono conductor es suficientemente permeable como para permitir el acceso de litio al interior de las partículas compuestas sin una resistencia excesiva, para no reducir el rendimiento de tasa de las partículas compuestas. Por ejemplo, el grosor del recubrimiento de carbono puede estar de manera adecuada en el intervalo de desde 2 hasta 30 nm. Opcionalmente, el recubrimiento de carbono puede ser poroso y/o puede cubrir sólo parcialmente la superficie de las partículas compuestas.

Un recubrimiento de carbono tiene las ventajas de que reduce adicionalmente el área superficial BET del material particulado al suavizar cualquier defecto de superficie y al rellenar cualquier microporosidad de superficie restante, reduciendo de ese modo adicionalmente la pérdida de primer ciclo. Además, un recubrimiento de carbono mejora la conductividad de la superficie de las partículas compuestas, reduciendo la necesidad de aditivos conductores en la composición de electrodo, y también crea una superficie óptima para la formación de una capa de SEI estable, lo que da como resultado una mejor retención de capacidad en los ciclos.

Según el primer aspecto de la invención, se proporcionan además materiales particulados según los siguientes aspectos 1-1 a 1-24.

Aspecto 1-1: Un material particulado según el primer aspecto de la invención, en el que:

- (i) P^1 está en el intervalo de desde 0,7-1,4;
- (ii) el diámetro de poro PD_{50} está en el intervalo de desde 0,8 hasta 4 nm;
- (iii) el tamaño de partícula D_{50} del armazón de carbono poroso está en el intervalo de desde 1 hasta 18 μm ;

Aspecto 1-2: Un material particulado según el primer aspecto de la invención, en el que:

- (i) P^1 está en el intervalo de desde 0,7-1,4;
- (ii) el diámetro de poro PD_{50} está en el intervalo de desde 0,8 hasta 4 nm;
- (iii) el tamaño de partícula D_{50} del almacén de carbono poroso está en el intervalo de desde 1 hasta 12 μm ;

Aspecto 1-3: Un material particulado según el primer aspecto de la invención, en el que:

- (i) P^1 está en el intervalo de desde 0,7-1,4;
- (ii) el diámetro de poro PD_{50} está en el intervalo de desde 0,8 hasta 4 nm;
- (iii) el tamaño de partícula D_{50} del almacén de carbono poroso está en el intervalo de desde 2 hasta 8 μm ;

Aspecto 1-4: Un material particulado según el primer aspecto de la invención, en el que:

- (i) P^1 está en el intervalo de desde 0,7-1,4;
- (ii) el diámetro de poro PD_{50} está en el intervalo de desde 0,8 hasta 4 nm;
- (iii) el tamaño de partícula D_{50} del almacén de carbono poroso está en el intervalo de desde 3 hasta 6 μm ;

Aspecto 1-5: Un material particulado según el primer aspecto de la invención, en el que:

- (i) P^1 está en el intervalo de desde 0,7-1,1;
- (ii) el diámetro de poro PD_{50} está en el intervalo de desde 1 hasta 2,5 nm;
- (iii) el tamaño de partícula D_{50} del almacén de carbono poroso está en el intervalo de desde 1 hasta 18 μm ;

Aspecto 1-6: Un material particulado según el primer aspecto de la invención, en el que:

- (i) P^1 está en el intervalo de desde 0,7-1,1;
- (ii) el diámetro de poro PD_{50} está en el intervalo de desde 1 hasta 2,5 nm;
- (iii) el tamaño de partícula D_{50} del almacén de carbono poroso está en el intervalo de desde 1 hasta 12 μm ;

Aspecto 1-7: Un material particulado según el primer aspecto de la invención, en el que:

- (i) P^1 está en el intervalo de desde 0,7-1,1;
- (ii) el diámetro de poro PD_{50} está en el intervalo de desde 1 hasta 2,5 nm;
- (iii) el tamaño de partícula D_{50} del almacén de carbono poroso está en el intervalo de desde 2 hasta 8 μm ;

Aspecto 1-8: Un material particulado según el primer aspecto de la invención, en el que:

- (i) P^1 está en el intervalo de desde 0,7-1,1;
- (ii) el diámetro de poro PD_{50} está en el intervalo de desde 1 hasta 2,5 nm;
- (iii) el tamaño de partícula D_{50} del almacén de carbono poroso está en el intervalo de desde 3 hasta 6 μm ;

Aspecto 1-9: Un material particulado según el primer aspecto de la invención, en el que:

- (i) P^1 está en el intervalo de desde 0,7 hasta 0,9;
- (ii) el diámetro de poro PD_{50} está en el intervalo de desde 1,2 hasta 2 nm;
- (iii) el tamaño de partícula D_{50} del almacén de carbono poroso está en el intervalo de desde 1 hasta 18 μm ;

Aspecto 1-10: Un material particulado según el primer aspecto de la invención, en el que:

- (i) P^1 está en el intervalo de desde 0,7-0,9;
- (ii) el diámetro de poro PD_{50} está en el intervalo de desde 1,2 hasta 2 nm;
- (iii) el tamaño de partícula D_{50} del armazón de carbono poroso está en el intervalo de desde 1 hasta 12 μm ;

Aspecto 1-11: Un material particulado según el primer aspecto de la invención, en el que:

- (i) P^1 está en el intervalo de desde 0,7-0,9;
- (ii) el diámetro de poro PD_{50} está en el intervalo de desde 1,2 hasta 2 nm;
- (iii) el tamaño de partícula D_{50} del armazón de carbono poroso está en el intervalo de desde 2 hasta 8 μm ;

Aspecto 1-12: Un material particulado según el primer aspecto de la invención, en el que:

- (i) P^1 está en el intervalo de desde 0,7-0,9;
- (ii) el diámetro de poro PD_{50} está en el intervalo de desde 1,2 hasta 2 nm;
- (iii) el tamaño de partícula D_{50} del armazón de carbono poroso está en el intervalo de desde 3 hasta 6 μm ;

Aspecto 1-13: Un material particulado según el primer aspecto de la invención, en el que:

- (i) P^1 está en el intervalo de desde 0,7-1,4;
- (ii) el diámetro de poro PD_{50} está en el intervalo de desde 0,8 hasta 4 nm;
- (iii) el tamaño de partícula D_{50} del armazón de carbono poroso está en el intervalo de desde 1 hasta 18 μm ;
- (iv) la razón en peso de silicio con respecto al armazón de carbono poroso en las partículas compuestas está en el intervalo de desde $[0,5 \times P^1 \text{ hasta } 1,1 \times P^1]$: 1.

Aspecto 1-14: Un material particulado según el primer aspecto de la invención, en el que:

- (i) P^1 está en el intervalo de desde 0,7-1,4;
- (ii) el diámetro de poro PD_{50} está en el intervalo de desde 0,8 hasta 4 nm;
- (iii) el tamaño de partícula D_{50} del armazón de carbono poroso está en el intervalo de desde 1 hasta 12 μm ;
- (iv) la razón en peso de silicio con respecto al armazón de carbono poroso en las partículas compuestas está en el intervalo de desde $[0,5 \times P^1 \text{ hasta } 1,1 \times P^1]$: 1.

Aspecto 1-15: Un material particulado según el primer aspecto de la invención, en el que:

- (i) P^1 está en el intervalo de desde 0,7-1,4;
- (ii) el diámetro de poro PD_{50} está en el intervalo de desde 0,8 hasta 4 nm;
- (iii) el tamaño de partícula D_{50} del armazón de carbono poroso está en el intervalo de desde 2 hasta 8 μm ;
- (iv) la razón en peso de silicio con respecto al armazón de carbono poroso en las partículas compuestas está en el intervalo de desde $[0,5 \times P^1 \text{ hasta } 1,1 \times P^1]$: 1.

Aspecto 1-16: Un material particulado según el primer aspecto de la invención, en el que:

- (i) P^1 está en el intervalo de desde 0,7-1,4;
- (ii) el diámetro de poro PD_{50} está en el intervalo de desde 0,8 hasta 4 nm;
- (iii) el tamaño de partícula D_{50} del armazón de carbono poroso está en el intervalo de desde 3 hasta 6 μm ;

- (iv) la razón en peso de silicio con respecto al almacén de carbono poroso en las partículas compuestas está en el intervalo de desde $[0,5 \times P^1 \text{ hasta } 1,1 \times P^1]$: 1.

Aspecto 1-17: Un material particulado según el primer aspecto de la invención, en el que:

- 5 (i) P^1 está en el intervalo de desde 0,7-1,1;
- (ii) el diámetro de poro PD_{50} está en el intervalo de desde 1 hasta 2,5 nm;
- 10 (iii) el tamaño de partícula D_{50} del almacén de carbono poroso está en el intervalo de desde 1 hasta 18 μm ;
- (iv) la razón en peso de silicio con respecto al almacén de carbono poroso en las partículas compuestas está en el intervalo de desde $[0,6 \times P^1 \text{ a } 0,9 \times P^1]$: 1.

Aspecto 1-18: Un material particulado según el primer aspecto de la invención, en el que:

- (i) P^1 está en el intervalo de desde 0,7-1,1;
- (ii) el diámetro de poro PD_{50} está en el intervalo de desde 1 hasta 2,5 nm;
- 20 (iii) el tamaño de partícula D_{50} del almacén de carbono poroso está en el intervalo de desde 1 hasta 12 μm ;
- (iv) la razón en peso de silicio con respecto al almacén de carbono poroso en las partículas compuestas está en el intervalo de desde $[0,6 \times P^1 \text{ hasta } 0,9 \times P^1]$: 1.

Aspecto 1-19: Un material particulado según el primer aspecto de la invención, en el que:

- (i) P^1 está en el intervalo de desde 0,7-1,1;
- 30 (ii) el diámetro de poro PD_{50} está en el intervalo de desde 1 hasta 2,5 nm;
- (iii) el tamaño de partícula D_{50} del almacén de carbono poroso está en el intervalo de desde 2 hasta 8 μm ;
- (iv) la razón en peso de silicio con respecto al almacén de carbono poroso en las partículas compuestas está en el intervalo de desde $[0,6 \times P^1 \text{ hasta } 0,9 \times P^1]$: 1.

Aspecto 1-20: Un material particulado según el primer aspecto de la invención, en el que:

- (i) P^1 está en el intervalo de desde 0,7-1,1;
- 40 (ii) el diámetro de poro PD_{50} está en el intervalo de desde 1 hasta 2,5 nm;
- (iii) el tamaño de partícula D_{50} del almacén de carbono poroso está en el intervalo de desde 3 hasta 6 μm ;
- 45 (iv) la razón en peso de silicio con respecto al almacén de carbono poroso en las partículas compuestas está en el intervalo de desde $[0,6 \times P^1 \text{ hasta } 0,9 \times P^1]$: 1.

Aspecto 1-21: Un material particulado según el primer aspecto de la invención, en el que:

- 50 (i) P^1 está en el intervalo de desde 0,7-0,9;
- (ii) el diámetro de poro PD_{50} está en el intervalo de desde 1,2 hasta 1,5 nm;
- (iii) el tamaño de partícula D_{50} del almacén de carbono poroso está en el intervalo de desde 1 hasta 18 μm ;
- 55 (iv) la razón en peso de silicio con respecto al almacén de carbono poroso en las partículas compuestas está en el intervalo de desde $[0,7 \times P^1 \text{ hasta } 0,8 \times P^1]$: 1.

Aspecto 1-22: Un material particulado según el primer aspecto de la invención, en el que:

- 60 (i) P^1 está en el intervalo de desde 0,7-0,9;
- (ii) el diámetro de poro PD_{50} está en el intervalo de desde 1,2 hasta 1,5 nm;
- 65 (iii) el tamaño de partícula D_{50} del almacén de carbono poroso está en el intervalo de desde 1 hasta 12 μm ;

- (iv) la razón en peso de silicio con respecto al almacén de carbono poroso en las partículas compuestas está en el intervalo de desde $[0,7 \times P^1$ hasta $0,8 \times P^1]$: 1.

5 Aspecto 1-23: Un material particulado según el primer aspecto de la invención, en el que:

- (i) P^1 está en el intervalo de desde 0,7-0,9;
- (ii) el diámetro de poro PD_{50} está en el intervalo de desde 1,2 a 1,5 nm;
- (iii) el tamaño de partícula D_{50} del almacén de carbono poroso está en el intervalo de desde 2 hasta 8 μm ;
- (iv) la razón en peso de silicio con respecto al almacén de carbono poroso en las partículas compuestas está en el intervalo de desde $[0,7 \times P^1$ hasta $0,8 \times P^1]$: 1.

15 Aspecto 1-24: Un material particulado según el primer aspecto de la invención, en el que:

- (i) P^1 está en el intervalo de desde 0,7-0,9;
- (ii) el diámetro de poro PD_{50} está en el intervalo de desde 1,2 hasta 1,5 nm;
- (iii) el tamaño de partícula D_{50} del almacén de carbono poroso está en el intervalo de desde 3 hasta 8 μm ;
- (iv) la razón en peso de silicio con respecto al almacén de carbono poroso en las partículas compuestas está en el intervalo de desde $[0,7 \times P^1$ hasta $0,8 \times P^1]$: 1.

Según la presente invención, debe entenderse que las características preferidas/opcionales dadas a conocer en el presente documento en relación con el primer aspecto de la invención que se encuentran dentro del alcance de los aspectos 1-1 a 1-24 descritos anteriormente también deben tomarse como características preferidas/opcionales de los aspectos 1-1 a 1-24. Del mismo modo, también debe interpretarse cualquier característica de las reivindicaciones dependientes que se encuentre dentro del alcance de los aspectos 1-1 a 1-24 descritos anteriormente como si esas reivindicaciones también dependieran de los aspectos 1-1 a 1-24.

En un segundo aspecto de la invención, se proporciona una composición que comprende un material particulado según el primer aspecto de la invención y al menos otro componente. El material particulado usado para preparar la composición del segundo aspecto de la invención puede tener cualquiera de las características descritas como preferidas u opcionales con respecto al primer aspecto de la invención, y puede ser un material particulado según cualquiera de los aspectos 1-1 a 1-24. En particular, el material particulado del primer aspecto de la invención puede usarse como componente de una composición de electrodo.

Por tanto, se proporciona una composición que comprende un material particulado según el primer aspecto de la invención y al menos otro componente seleccionado de: (i) un aglutinante; (ii) un aditivo conductor; y (iii) un material electroactivo particulado adicional. La composición de la invención es útil como composición de electrodo y, por tanto, puede usarse para formar la capa activa de un electrodo.

La composición de electrodo puede ser una composición de electrodo híbrida que comprende un material particulado según el primer aspecto de la invención y al menos un material electroactivo particulado adicional. Los ejemplos de materiales electroactivos particulados adicionales incluyen grafito, carbono duro, silicio, germanio, galio, aluminio y plomo. El al menos un material electroactivo particulado adicional se selecciona preferiblemente de grafito y carbono duro, y lo más preferiblemente el al menos un material electroactivo particulado adicional es grafito.

El al menos un material electroactivo particulado adicional tiene preferiblemente un diámetro de partícula D_{50} en el intervalo de desde 10 hasta 50 μm , preferiblemente de desde 10 hasta 40 μm , más preferiblemente de desde 10 hasta 30 μm y lo más preferiblemente de desde 10 hasta 25 μm , por ejemplo de desde 15 hasta 25 μm .

El diámetro de partícula D_{10} del al menos un material electroactivo particulado adicional es preferiblemente de al menos 5 μm , más preferiblemente al menos 6 μm , más preferiblemente al menos 7 μm , más preferiblemente al menos 8 μm , más preferiblemente al menos 9 μm , y todavía más preferiblemente de al menos 10 μm .

El diámetro de partícula D_{90} del al menos un material electroactivo particulado adicional es preferiblemente de no más de 100 μm , más preferiblemente no más de 80 μm , más preferiblemente no más de 60 μm , más preferiblemente no más de 50 μm , y lo más preferiblemente no más de 40 μm .

En realizaciones preferidas, el al menos un material electroactivo particulado adicional se selecciona de

partículas que comprenden carbono, partículas de grafito y/o partículas de carbono duro, en el que las partículas de grafito y carbono duro tienen un diámetro de partícula D_{50} en el intervalo de desde 10 hasta 50 μm . Todavía más preferiblemente, el al menos un material electroactivo particulado adicional se selecciona de partículas de grafito, en el que las partículas de grafito tienen un diámetro de partícula D_{50} en el intervalo de desde 10 hasta 50 μm .

El material particulado de la invención constituye preferiblemente desde el 0,5 hasta el 80 % en peso del peso seco total de los materiales electroactivos en la composición de electrodo (es decir, el peso seco total del material particulado de la invención y el al menos un material electroactivo particulado adicional). Más preferiblemente, el material particulado de la invención constituye desde el 2 hasta el 70 % en peso, más preferiblemente desde el 4 hasta el 80 % en peso, más preferiblemente desde el 5 hasta el 50 % en peso del peso seco total de los materiales electroactivos en la composición de electrodo.

La composición de electrodo puede comprender opcionalmente un aglutinante. Un aglutinante funciona para adherir la composición de electrodo a un colector de corriente y mantener la integridad de la composición de electrodo. Los ejemplos de aglutinantes que pueden usarse según la presente invención incluyen poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), poli(ácido acrílico) (PAA) y sales de metales alcalinos del mismo, poli(ácido acrílico) modificado (mPAA) y sales de metales alcalinos del mismo, carboximetilcelulosa (CMC), carboximetilcelulosa modificada (mCMC), carboximetilcelulosa sódica (Na-CMC), poli(alcohol vinílico) (PVA), alginatos y sales de metales alcalinos de los mismos, caucho de estireno-butadieno (SBR) y poliimida. La composición de electrodo puede comprender una mezcla de aglutinantes. Preferiblemente, el aglutinante comprende polímeros seleccionados de poli(ácido acrílico) (PAA) y sales de metales alcalinos del mismo, y poli(ácido acrílico) modificado (mPAA) y sales de metales alcalinos del mismo, SBR y CMC.

El aglutinante puede estar presente de manera adecuada en una cantidad de desde el 0,5 hasta el 20 % en peso, preferiblemente desde el 1 hasta el 15 % en peso y más preferiblemente desde el 2 hasta el 10 % en peso, basado en el peso seco total de la composición de electrodo.

El aglutinante puede estar presente opcionalmente en combinación con uno o más aditivos que modifican las propiedades del aglutinante, tales como aceleradores de la reticulación, agentes de acoplamiento y/o aceleradores de adhesivos.

La composición de electrodo puede comprender opcionalmente uno o más aditivos conductores. Aditivos conductores preferidos son materiales no electroactivos que se incluyen para mejorar la conductividad eléctrica entre los componentes electroactivos de la composición de electrodo y entre los componentes electroactivos de la composición de electrodo y un colector de corriente. Los aditivos conductores pueden seleccionarse de manera adecuada de negro de carbono, fibras de carbono, nanotubos de carbono, grafeno, negro de acetileno, negro de Ketjen, fibras metálicas, polvos metálicos y óxidos metálicos conductores. Los aditivos conductores preferidos incluyen negro de carbono y nanotubos de carbono.

El uno o más aditivos conductores pueden estar presentes de manera adecuada en una cantidad total de desde el 0,5 hasta el 20 % en peso, preferiblemente del 1 al 15 % en peso y lo más preferiblemente del 2 al 10 % en peso, basado en el peso seco total de la composición de electrodo.

En un tercer aspecto, la invención proporciona un electrodo que comprende un material particulado tal como se define con referencia al primer aspecto de la invención en contacto eléctrico con un colector de corriente. El material particulado usado para preparar el electrodo del tercer aspecto de la invención puede tener cualquiera de las características descritas como preferidas u opcionales con respecto al primer aspecto de la invención, y puede ser un material particulado según cualquiera de los aspectos 1-1 a 1-24

Tal como se usa en el presente documento, el término colector de corriente se refiere a cualquier sustrato conductor que sea capaz de transportar una corriente hacia y desde las partículas electroactivas en la composición de electrodo. Los ejemplos de materiales que pueden usarse como colector de corriente incluyen cobre, aluminio, acero inoxidable, níquel, titanio y carbono sinterizado. El cobre es un material preferido. El colector de corriente suele tener la forma de una lámina o malla que tiene un grosor de entre 3 y 500 μm . Los materiales particulados de la invención pueden aplicarse a una o ambas superficies del colector de corriente hasta un grosor que esté preferiblemente en el intervalo de desde 10 μm hasta 1 mm, por ejemplo desde 20 hasta 500 μm , o desde 50 hasta 200 μm .

Preferiblemente, el electrodo comprende una composición de electrodo tal como se define con referencia al segundo aspecto de la invención en contacto eléctrico con un colector de corriente. La composición de electrodo puede tener cualquiera de las características descritas como preferidas u opcionales con respecto al segundo aspecto de la invención.

El electrodo del tercer aspecto de la invención puede fabricarse de manera adecuada combinando el material

particulado de la invención (opcionalmente en forma de la composición de electrodo de la invención) con un disolvente y opcionalmente uno o más aditivos de modificación de la viscosidad para formar una suspensión. Luego se cuela la suspensión sobre la superficie de un colector de corriente y se elimina el disolvente, formando de ese modo una capa de electrodo sobre la superficie del colector de corriente. Según sea apropiado, pueden

llevarse a cabo etapas adicionales, tales como tratamiento térmico para curar cualquier aglutinante y/o calandrado de la capa de electrodo. La capa de electrodo tiene de manera adecuada un grosor en el intervalo de desde 20 μm hasta 2 mm, preferiblemente de 20 μm a 1 mm, preferiblemente de 20 μm a 500 μm , preferiblemente de 20 μm a 200 μm , preferiblemente de 20 μm a 100 μm , preferiblemente de 20 μm a 50 μm .

Alternativamente, la suspensión puede formarse para dar una película o estera independiente que comprende el material particulado de la invención, por ejemplo colando la suspensión sobre una plantilla de colada adecuada, eliminando el disolvente y luego retirando la plantilla de colada. La película o estera resultante tiene la forma de una masa independiente y cohesiva que luego puede unirse a un colector de corriente mediante métodos conocidos.

El electrodo del tercer aspecto de la invención puede usarse como ánodo de una batería de iones metálicos. Así, en un cuarto aspecto, la presente invención proporciona una batería recargable de iones metálicos que comprende un ánodo, comprendiendo el ánodo un electrodo tal como se describió anteriormente, un cátodo que comprende un material activo de cátodo capaz de liberar y reabsorber iones metálicos; y un electrolito entre el ánodo y el cátodo. El material particulado usado para preparar la batería del cuarto aspecto de la invención puede tener cualquiera de las características descritas como preferidas u opcionales con respecto al primer aspecto de la invención, y puede ser un material particulado según cualquiera de los aspectos 1-1 a 1-24.

Los iones metálicos son preferiblemente iones de litio. Más preferiblemente, la batería recargable de iones metálicos de la invención es una batería de iones de litio, y el material activo de cátodo es capaz de liberar iones de litio.

El material activo de cátodo es preferiblemente un compuesto a base de óxido metálico. Los ejemplos de materiales activos de cátodo adecuados incluyen LiCoO_2 , $\text{LiCo}_{0,99}\text{Al}_{0,01}\text{O}_2$, LiNiO_2 , LiMnO_2 , $\text{LiCo}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{0,7}\text{Ni}_{0,3}\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{0,82}\text{Ni}_{0,18}\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{0,8}\text{Ni}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0,4}\text{Co}_{0,3}\text{Mn}_{0,3}\text{O}_2$ y $\text{LiNi}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{Mn}_{0,34}\text{O}_2$. El colector de corriente de cátodo tiene generalmente un grosor de entre 3 y 500 μm . Los ejemplos de materiales que pueden usarse como colector de corriente de cátodo incluyen aluminio, acero inoxidable, níquel, titanio y carbono sinterizado.

El electrolito es de manera adecuada un electrolito no acuoso que contiene una sal metálica, por ejemplo una sal de litio, y puede incluir, sin limitación, disoluciones de electrolito no acuoso, electrolitos sólidos y electrolitos sólidos inorgánicos. Los ejemplos de disoluciones de electrolito no acuoso que pueden usarse incluyen disolventes orgánicos apróticos tales como carbonato de propileno, carbonato de etileno, carbonatos de butileno, carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, gamma-butirolactona, 1,2-dimetoxietano, 2-metiltetrahidrofurano, dimetilsulfóxido, 1,3-dioxolano, formamida, dimetilformamida, acetonitrilo, nitrometano, formiato de metilo, acetato de metilo, triésteres de ácido fosfórico, trimetoximetano, sulfolano, metil-sulfolano y 1,3-dimetil-2-imidazolidinona.

Los ejemplos de electrolitos sólidos orgánicos incluyen derivados de polietileno, derivados de poli(óxido de etileno), derivados de poli(óxido de propileno), polímeros de éster de ácido fosfórico, poliéster-sulfuro, poli(alcoholes vinílicos), poli(fluoruro de vinilideno) y polímeros que contienen grupos de disociación iónica.

Los ejemplos de electrolitos sólidos inorgánicos incluyen nitruros, haluros y sulfuros de sales de litio tales como Li_5Ni_2 , Li_3N , LiI , LiSiO_4 , Li_2SiS_3 , Li_4SiO_4 , LiOH y Li_3PO_4 .

La sal de litio es de manera adecuada soluble en el disolvente o mezcla de disolventes elegido. Los ejemplos de sales de litio adecuadas incluyen LiCl , LiBr , LiI , LiClO_4 , LiBF_4 , LiBCl_4O_8 , LiPF_6 , LiCF_3SO_3 , LiAsF_6 , LiSbF_6 , LiAlCl_4 , $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ y $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$.

Cuando el electrolito es una disolución orgánica no acuosa, la batería de iones metálicos está dotada preferiblemente de un separador interpuesto entre el ánodo y el cátodo. El separador está formado normalmente por un material aislante que tiene una alta permeabilidad iónica y una alta resistencia mecánica. El separador tiene normalmente un diámetro de poro de entre 0,01 y 100 μm y un grosor de entre 5 y 300 μm . Los ejemplos de separadores de electrodos adecuados incluyen una película de polietileno microporosa.

El separador puede reemplazarse por un material de electrolito polimérico y, en tales casos, el material de electrolito polimérico está presente tanto dentro de la capa de ánodo compuesta como en la capa de cátodo compuesta. El material de electrolito polimérico puede ser un electrolito polimérico sólido o un electrolito polimérico de tipo gel.

En un quinto aspecto, la invención proporciona el uso de un material particulado tal como se define con

referencia al primer aspecto de la invención como material activo de ánodo. Preferiblemente, el material particulado está en forma de una composición de electrodo tal como se define con referencia al segundo aspecto de la invención, y más preferiblemente la composición de electrodo comprende uno o más materiales electroactivos particulados adicionales tal como se definió anteriormente. El material particulado usado según el quinto aspecto de la invención puede tener cualquiera de las características descritas como preferidas u opcionales con respecto al primer aspecto de la invención, y puede ser un material particulado según cualquiera de los aspectos 1-1 a 1-24.

Ejemplo:

Se usaron partículas de armazón de carbono con las siguientes propiedades para fabricar los materiales compuestos particulados de la tabla 1:

- Área superficial BET de 1860 m²/g
- Volumen de poros P¹ de 0,88 cm³/g
- Fracción de microporos del 54 % (vol. de microporos/(volumen de microporos + mesoporos))
- PD₅₀ de 1,4 nm; PD₉₀ de 5,1 nm, PD₁₀ de 0,60 nm, PD₃₀ de 0,87 nm y PD₇₅ de 2,79 nm
- Tamaño de partícula D₅₀ de 3,12 µm que oscila entre 1,31 µm de D₁₀ y 11,1 µm de D₉₀

Materiales compuestos de Si-C:

Los materiales compuestos de Si-C fabricados mediante el método descrito en el presente documento tienen las características indicadas en la siguiente tabla 1. Se sintetizaron los materiales compuestos de silicio-carbono en un reactor vertical de lecho fluidizado-burbujeo que comprendía un recipiente cilíndrico de acero inoxidable de 83 mm de diámetro interno. Se coloca en el reactor una cantidad de 250 g de un polvo de partículas de armazón de carbono con las propiedades indicadas anteriormente. Se inyecta un gas inerte (nitrógeno) a una baja velocidad de flujo en el reactor para eliminar cualquier cantidad de oxígeno. Luego se calienta el reactor hasta una temperatura de reacción de entre 400 y 500 °C y se suministra gas de monosilano al 4 % v/v diluido en nitrógeno al fondo del reactor a una velocidad de flujo suficiente como para fluidizar las partículas estructurales de carbono, durante una cantidad de tiempo suficiente para depositar la masa objetivo de silicio.

Tabla 1

Propiedades de materiales	Muestra A	Muestra B
BET / m ² ·g ⁻¹	196,20	122,6
D ₁₀ / µm	1,39	1,52
D ₅₀ / µm	3,39	3,66
D ₉₀ / µm	7,20	7,50
D ₉₈ / µm	10,40	10,60
O / %	3,98	4,22
C / %	46,04	40,07
Si / %	49,06	53,44
Si / C	1,07	1,33
(Si/C)/P ¹	1,2	1,5
Z, silicio no oxidado a 800 °C (% en peso)	5,50	13,9

Preparación de electrodos

Se prepararon ánodos y celdas de prueba que incorporaban los materiales compuestos particulados de Si-C de la tabla 1 usando el siguiente método:

Se fabricaron celdas de botón de prueba con electrodos negativos que comprendían el material a base de silicio preparado tal como se describió anteriormente. Se mezcló una dispersión de Carbon Super P (carbono conductor) y un aglutinante de CMC en una mezcladora Thinky™. Se añadió el material a base de silicio a la mezcla y se mezcló durante 30 minutos en la mezcladora Thinky™. Luego se añadió aglutinante de SBR para dar una razón CMC:SBR de 1:1, produciendo una suspensión con una razón en peso de material a base de silicio: CMC/SBR: carbono conductor establecida de 70 %:16 %:14 %. Se mezcló adicionalmente la suspensión durante 30 minutos en la mezcladora Thinky™, luego se recubrió sobre un sustrato de cobre de 10 µm de grosor (colector de corriente) y se secó a 50 °C durante 10 minutos, seguido de un secado adicional a 110 °C durante 12 horas para formar de ese modo un electrodo que comprende una capa activa sobre el sustrato de cobre.

Fabricación y ciclos de celdas

Fabricación de celdas completas

Se fabricaron celdas de botón completas usando electrodos negativos circulares de 0,8 cm de radio cortados de los electrodos descritos anteriormente con un separador de polietileno poroso y un electrodo positivo de níquel, manganeso y cobalto (NMC532). Se diseñaron los electrodos positivo y negativo para formar un par equilibrado, de tal manera que la razón de capacidad proyectada de los electrodos fuese de aproximadamente 0,9. Luego se añadió un electrolito que comprendía LiPF_6 1 M en una disolución 7:3 de EMC/FEC (carbonato de etilmetilo/carbonato de fluoroetileno) que contenía carbonato de vinileno al 3 % en peso a la celda antes de sellarla.

Para cada material compuesto, se fabricaron 3 celdas de botón.

Se ciclaron las celdas de botón completas de la siguiente manera: se aplicó una corriente constante a una tasa de C/25, para litiar el ánodo, con una tensión de punto de corte de 4,3 V. Cuando se alcanzó el punto de corte, se aplicó una tensión constante de 4,3 V hasta alcanzar una corriente de punto de corte de C/100. Entonces se dejó la celda en reposo durante 10 minutos en estado litiado. Luego se deslita el ánodo a una corriente constante de C/25 con una tensión de punto de corte de 2,75 V. Luego se dejó en reposo la celda durante 10 minutos. Después de este ciclo inicial, se aplicó una corriente constante de C/2 para litiar el ánodo con una tensión de punto de corte de 4,3 V, seguido de una tensión constante de 4,3 V con una corriente de punto de corte de C/40 con un tiempo de reposo de 5 minutos. Luego se deslita el ánodo a una corriente constante de C/2 con un punto de corte de 2,75 V. Luego se repitió esto durante el número deseado de ciclos.

Se calculan las capacidades de carga (litiación) y descarga (deslitiación) para cada ciclo por masa unitaria del material compuesto de silicio-carbono y se calcula el valor de retención de capacidad para cada capacidad de descarga como % de la capacidad de descarga en el segundo ciclo. La pérdida de primer ciclo (FCL) es $(1 - (\text{capacidad de 1ª deslitiación} / \text{capacidad de 1ª litiación})) \times 100 \%$. Se enumeran los valores clave promediados a lo largo de las 3 celdas de tipo botón para cada material en la siguiente tabla y se representa la retención de capacidad para las 6 celdas en la figura 1.

A partir de la tabla 2 a continuación y la figura 1 puede demostrarse que las celdas fabricadas con la muestra A de material tienen un rendimiento por ciclos muy sistemático, con una mayor retención de capacidad que las celdas fabricadas con el material de la muestra B que también tienen variabilidad en su rendimiento.

Tabla 2

Material compuesto	Celda completa				
	Capacidad de 1ª litiación promedio (mAh/g)	1ª deslitiación promedio (mAh/g)	Pérdida de primer ciclo promedio, FCL %	Densidad de electrodo inicial g cm^{-3}	Retención de capacidad a 150 ciclos / % (con variación entre celdas)
Muestra A	2127 ± 18	1618 ± 39	$23,9 \pm 1,2$	0,067	83 ± 0
Muestra B	2213 ± 9	1688 ± 2	$23,7 \pm 0,4$	0,65	69 ± 81

REIVINDICACIONES

1. Material particulado que comprende una pluralidad de partículas compuestas, en el que las partículas compuestas comprenden:

(a) un almacén de carbono poroso que comprende microporos y/o mesoporos,

en el que los microporos y/o mesoporos tienen un volumen de poros total tal como se mide mediante adsorción de gas de $P^1 \text{ cm}^3/\text{g}$, en el que P^1 representa un número natural que tiene un valor de al menos 0,7, y

en el que el diámetro de poro PD_{50} , tal como se mide mediante adsorción de gas, es de no más de 5 nm, en el que el término diámetro de poro PD_{50} se refiere a la mediana del diámetro de poro basado en volumen, basado en el volumen total de microporos y mesoporos; y

(b) una pluralidad de dominios de silicio elemental de escala nanométrica ubicados dentro de los microporos y/o mesoporos del almacén de carbono poroso;

en el que la razón en peso de silicio con respecto al almacén de carbono poroso en las partículas compuestas está en el intervalo de $[0,5xP^1 \text{ a } 1,3xP^1] : 1$.

2. Material particulado según la reivindicación 1, en el que P^1 tiene un valor en el intervalo de desde 0,8 hasta 2,2, o en el intervalo de desde 0,8 hasta 2, o en el intervalo de desde 0,85 hasta 1,8, o en el intervalo de desde 0,85 hasta 1,6, o en el intervalo de desde 0,9 hasta 1,6, o en el intervalo de desde 0,7 hasta 1,5, o en el intervalo de desde 0,75 hasta 1,4, o en el intervalo de desde 0,75 hasta 1,3, o en el intervalo de desde 0,75 hasta 1,2, o en el intervalo de desde 0,75 hasta 1, o en el intervalo de desde 0,75 hasta 0,9.

3. Material particulado según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que el diámetro de poro PD_{50} del almacén de carbono poroso es de no más de 4 nm, o no más de 3 nm, o no más de 2,5 nm, o no más de 2 nm, o no más de 1,5 nm, o no más de 1 nm.

4. Material particulado según cualquier reivindicación anterior, en el que el diámetro de poro PD_{90} del almacén de carbono poroso es de no más de 20 nm, o no más de 15 nm, o no más de 12 nm, o no más de 10 nm, o no más de 8 nm, o no más de 6 nm, o no más de 5 nm, o no más de 4 nm, o no más de 3 nm, o no más de 2,5 nm, o no más de 2 nm, en el que el término diámetro de poro PD_{90} se refiere al diámetro de poro de percentil 90 basado en volumen, basado en el volumen total de microporos y mesoporos.

5. Material particulado según cualquier reivindicación anterior, en el que el almacén de carbono poroso tiene una distribución de tamaño de poro bimodal o multimodal con respecto al volumen de poros interno total acumulado del almacén de carbono poroso, que incluye preferiblemente al menos un máximo a menos de 2 nm y al menos un máximo en el intervalo de desde 5 hasta 50 nm, que incluye más preferiblemente al menos un máximo a menos de 2 nm y al menos un máximo en el intervalo de desde 10 hasta 40 nm.

6. Material particulado según cualquier reivindicación anterior, en el que la razón en peso de silicio con respecto al almacén de carbono poroso está en el intervalo de desde $[0,55xP^1 \text{ hasta } 1,1xP^1] : 1$, o en el intervalo de desde $[0,6xP^1 \text{ hasta } 1,1xP^1] : 1$, o en el intervalo de desde $[0,6xP^1 \text{ hasta } 1xP^1] : 1$, o en el intervalo de desde $[0,6xP^1 \text{ hasta } 0,95xP^1] : 1$, o en el intervalo de desde $[0,6xP^1 \text{ hasta } 0,9xP^1] : 1$, o en el intervalo de desde $[0,65xP^1 \text{ hasta } 0,9xP^1] : 1$, o en el intervalo de desde $[0,65xP^1 \text{ hasta } 0,85xP^1] : 1$, o en el intervalo de desde $[0,65xP^1 \text{ hasta } 0,8xP^1] : 1$, o en el intervalo de desde $[0,7xP^1 \text{ hasta } 0,8xP^1] : 1$.

7. Material particulado según cualquier reivindicación anterior, en el que al menos una parte de los microporos y/o mesoporos comprenden un espacio vacío que está encerrado completamente por el silicio.

8. Material particulado según cualquier reivindicación anterior, en el que al menos el 90 % en peso, preferiblemente al menos el 95 % en peso, más preferiblemente al menos el 98 % en peso de la masa de silicio en las partículas compuestas está ubicado dentro del volumen de poros interno del almacén de carbono poroso.

9. Material particulado según cualquier reivindicación anterior, en el que no más del 10 %, preferiblemente no más del 5 %, más preferiblemente no más del 2 % del contenido de silicio del material particulado no está oxidado a 800 °C cuando se analiza el material particulado mediante TGA al aire con una velocidad de rampa de temperatura de 10 °C/min.

10. Material particulado según cualquier reivindicación anterior, en el que las partículas compuestas tienen un diámetro de partícula D_{50} en el intervalo de 0,5 a 50 μm , o desde 1 hasta 25 μm , o desde 1 hasta 20 μm , o desde 2 hasta 20 μm , o desde 2 hasta 15 μm , o desde 3 hasta 15 μm , en el que D_{50} se refiere a la mediana del diámetro de partícula basado en volumen tal como se mide mediante difracción laser según la norma ISO 13320:2009.

11. Material particulado según cualquier reivindicación anterior, en el que las partículas compuestas tienen un área superficial BET de no más de 300 m²/g, o no más de 250 m²/g, o no más de 200 m²/g, o no más de 150 m²/g, o no más de 100 m²/g, o no más de 80 m²/g, o no más de 60 m²/g, o no más de 40 m²/g, o no más de 30 m²/g, o no más de 25 m²/g, o no más de 20 m²/g, o no más de 15 m²/g.
12. Composición que comprende un material particulado según cualquiera de las reivindicaciones 1-11 y al menos otro componente, opcionalmente en la que el al menos otro componente se selecciona de: (i) un aglutinante; (ii) un aditivo conductor; y (iii) un material electroactivo particulado adicional.
13. Composición según la reivindicación 12, que comprende desde el 1 hasta el 95 % en peso, o desde el 2 hasta el 90 % en peso, o desde el 5 hasta el 85 % en peso, o desde el 10 hasta el 80 % en peso del material particulado según cualquiera de las reivindicaciones 1-11, basado en el peso seco total de la composición.
14. Electrodo que comprende un material particulado según cualquiera de las reivindicaciones 1-11, en contacto eléctrico con un colector de corriente.
15. Uso de un material particulado según cualquiera de las reivindicaciones 1-11, como material activo de ánodo.

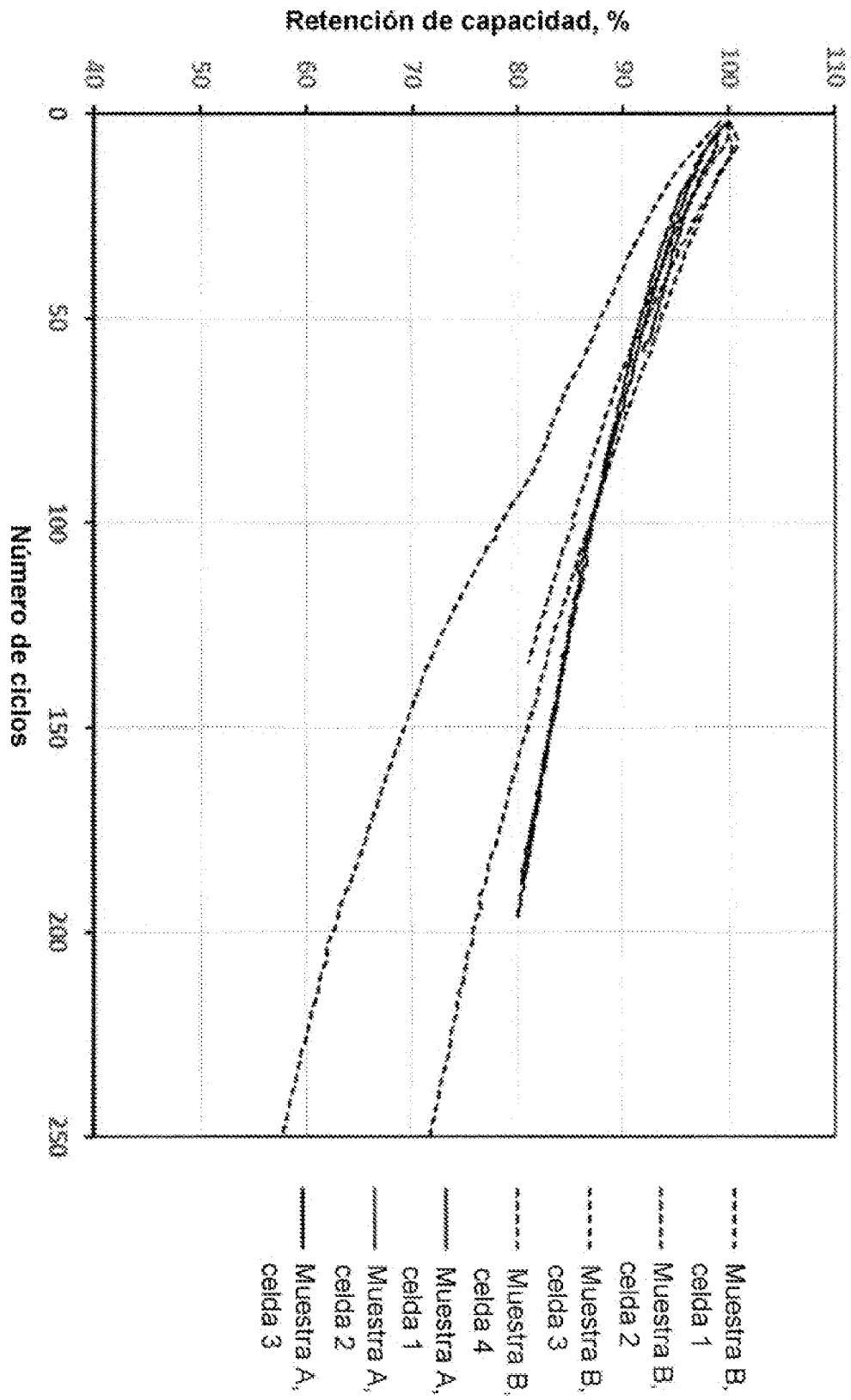


FIGURA 1