

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 022 190**

51 Int. Cl.:

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/134 (2010.01)

H01M 4/38 (2006.01)

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: **27.10.2022** **PCT/EP2022/080056**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.05.2023** **WO23073089**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.10.2022** **E 22813118 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.02.2025** **EP 4423824**

54 Título: **Un polvo para utilizar en el electrodo negativo de una batería, un método para preparar tal polvo y una batería que comprende tal polvo**

30 Prioridad:

29.10.2021 EP 21205537

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

28.05.2025

73 Titular/es:

**UMICORE (100.00%)
31, rue du Marais
1000 Brussels, BE**

72 Inventor/es:

**MOEREMANS, BOAZ;
BRIDEL, JEAN-SÉBASTIEN y
MARX, NICOLAS**

74 Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 3 022 190 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

Un polvo para utilizar en el electrodo negativo de una batería, un método para preparar tal polvo y una batería que comprende tal polvo

Campo técnico y antecedentes

La presente invención se refiere a un polvo para utilizar en el electrodo negativo de una batería, a un método para preparar tal polvo y a una batería que comprende tal polvo.

Las baterías de iones de litio (Li-ion) son actualmente las de mejor rendimiento y ya se han convertido en el estándar para los dispositivos electrónicos portátiles. Además, estas baterías ya han penetrado y están ganando terreno rápidamente en otras industrias, como la automotriz y el almacenamiento eléctrico. Las ventajas que permiten este tipo de baterías son una alta densidad de energía combinada con un buen rendimiento energético.

Una batería de iones de litio normalmente contiene varias de las denominadas celdas de iones de litio, que a su vez contienen un electrodo positivo, también llamado cátodo, un electrodo negativo, también llamado ánodo, y un separador que están sumergidos en un electrolito. Las celdas de iones de litio más utilizadas para aplicaciones portátiles se desarrollan utilizando materiales electroquímicamente activos como el óxido de litio y cobalto o el óxido de litio, níquel, manganeso y cobalto para el cátodo y un grafito natural o artificial para el ánodo.

Se sabe que uno de los factores limitantes importantes que influyen en el rendimiento de una batería y, en particular, en la densidad de energía de una batería es el material activo del ánodo. Por lo tanto, para mejorar la densidad de energía, en los últimos años se ha investigado el uso de materiales electroquímicamente activos que comprenden silicio, en el electrodo negativo.

En la técnica, el rendimiento de una batería que contiene polvos electroquímicamente activos a base de Si se cuantifica generalmente mediante el denominado ciclo de vida de una celda completa, que se define como el número de veces o ciclos en los que una celda que comprende dicho material puede cargarse y descargarse hasta que alcance el 80 % de su capacidad de descarga inicial. Por lo tanto, la mayoría de los trabajos sobre polvos electroquímicamente activos a base de silicio se centran en mejorar dicho ciclo de vida.

Un inconveniente de usar un material electroquímicamente activo a base de silicio en un ánodo es su gran expansión de volumen durante la carga, que llega al 300 % cuando los iones de litio están completamente incorporados, por ejemplo, mediante aleación o inserción, en el material activo del ánodo, un proceso que a menudo se denomina litación. La expansión de gran volumen de los materiales a base de silicio durante la incorporación del litio puede inducir tensiones en las partículas a base de silicio, lo que a su vez podría conducir a una degradación mecánica del material de silicio. Repitiéndose periódicamente durante la carga y descarga de la batería de iones de litio, la degradación mecánica repetitiva del material electroquímicamente activo a base de silicio puede reducir la vida útil de una batería a un nivel inaceptable.

Además, un efecto negativo asociado con el silicio es que se puede formar una SEI gruesa, una interfaz sólido-electrolito, en el ánodo. Una SEI es un producto de reacción complejo del electrolito y el litio, que conduce a una pérdida de disponibilidad de litio para las reacciones electroquímicas y, por lo tanto, a un bajo rendimiento del ciclo, que es la pérdida de capacidad por ciclo de carga-descarga. Una SEI gruesa puede aumentar aún más la resistencia eléctrica de una batería y, por lo tanto, limitar su capacidad de carga y descarga a altas corrientes.

En principio, la formación de SEI es un proceso de autoterminación que se detiene tan pronto como se forma una 'capa de pasivación' en la superficie del material a base de silicio.

Sin embargo, debido a la expansión del volumen de las partículas a base de silicio, tanto las partículas a base de silicio como la SEI pueden dañarse durante la descarga (litiación) y la recarga (deslitiación), liberando así una nueva superficie de silicio y provocando un nuevo inicio de la formación de SEI.

Para resolver los inconvenientes mencionados anteriormente, normalmente se usan polvos compuestos. En estos polvos compuestos, las partículas a base de silicio de tamaño nanométrico se mezclan con al menos un componente adecuado para proteger las partículas a base de silicio de la descomposición de los electrolitos y para adaptarse a los cambios de volumen. Dicho componente puede ser un material a base de carbono, que forma preferentemente una matriz.

Tales polvos compuestos se mencionan, por ejemplo, en la patente US-10964940, en donde se describe un material particulado que consiste en partículas compuestas, en donde las partículas compuestas comprenden una estructura de carbono porosa y una pluralidad de dominios de silicio elemental a nanoescala ubicados dentro de los poros de la estructura de carbono poroso. En la patente WO 2020/129879, se describe una mezcla de electrodos negativos para una batería de iones de litio totalmente en estado sólido, que comprende un material de electrodo negativo y un electrolito sólido, incluyendo el material del electrodo negativo un compuesto (A) que contiene partículas que contienen silicio y un material carbonoso, y uno o más tipos de componentes (B) seleccionados de un material carbonoso y grafito.

A pesar del uso de tales polvos compuestos, todavía hay margen para mejorar el rendimiento de las baterías que contienen polvos electroquímicamente activos a base de Si. En particular, los polvos compuestos existentes no permiten lograr tanto una alta capacidad como un ciclo de vida prolongado, lo cual es esencial, en particular para las baterías de los vehículos eléctricos.

Un objeto de la presente invención es proporcionar un polvo electroquímicamente activo estable que comprenda (i) partículas, comprendiendo las partículas un material de matriz y subpartículas a base de silicio incrustadas en el material de matriz, y (ii) azufre, polvo que, una vez utilizado en el electrodo negativo de la batería de iones de litio, es ventajoso porque permite lograr una alta capacidad combinada con un ciclo de vida prolongado.

Resumen de la invención

Este objetivo se logra proporcionando un polvo según la realización 1, dicho polvo, que una vez utilizado en el ánodo de la batería de iones de litio, permite lograr una mayor eficiencia culómbica (CE, por sus siglas en inglés) inicial y una mayor eficiencia culómbica media, como se demuestra en los ejemplos 1 a 4 en comparación con los contraejemplos 1 a 6.

La presente invención se refiere a las siguientes realizaciones:

Realización 1

En un primer aspecto, la invención se refiere a un polvo, en donde el polvo comprende partículas, en donde las partículas comprenden un material de matriz y subpartículas a base de silicio incrustadas en el material de matriz, en donde el material de matriz comprende un material carbonoso, el polvo comprende además azufre, siendo el contenido de azufre en dicho polvo al menos el 0,1 % del contenido de material carbonoso en peso y como máximo el 1 % del contenido de material carbonoso en peso.

Preferiblemente, el contenido de azufre en peso en el polvo es como máximo el 0,8 % del contenido de material carbonoso en peso y más preferiblemente como máximo el 0,6 % del contenido de material carbonoso en peso.

Preferiblemente, al menos el 50 % en peso del material de matriz es material carbonoso, más preferiblemente al menos el 70 % en peso del material de matriz es material carbonoso y con la máxima preferencia al menos el 90 % en peso del material de matriz es material carbonoso.

Preferiblemente, las subpartículas a base de silicio están incrustadas en el material carbonoso.

Por «las partículas comprenden un material de matriz y subpartículas a base de silicio incrustadas en el material de matriz», se entiende que las partículas comprendidas en el polvo son, en promedio, de mayor tamaño que las subpartículas a base de silicio, ya que comprenden estas últimas. Las partículas son normalmente de tamaño micrométrico, mientras que las subpartículas a base de silicio son normalmente de tamaño nanométrico.

Por «subpartículas a base de silicio incrustadas en el material de matriz», se entiende que las subpartículas a base de silicio están fijadas en el material de matriz y rodeadas por él. Las subpartículas a base de silicio están cubiertas en su mayoría, preferiblemente en su totalidad, por el material de matriz. Por lo tanto, en el polvo según la realización 1, las subpartículas a base de silicio están preferiblemente en contacto solo entre sí y/o con el material de matriz.

Las subpartículas a base de silicio pueden tener cualquier forma, p. ej., sustancialmente esféricas pero también forma irregular, en forma de varilla, en forma de placa, etc. En las subpartículas a base de silicio, el silicio está presente en su mayoría como silicio metálico, al que se pueden haber añadido cantidades menores de otros elementos para mejorar las propiedades, o que puede contener algunas impurezas, tal como oxígeno o trazas de metales. Cuando se consideran todos los elementos excepto el oxígeno, el contenido promedio de silicio en tal subpartícula a base de silicio es preferiblemente del 80 % en peso o más, y más preferiblemente del 90 % en peso o más con respecto al peso total de la subpartícula a base de silicio.

Sin pretender imponer ninguna teoría, los inventores creen que la presencia de azufre en el polvo permite la creación de puentes entre los pequeños dominios gráficos del material carbonoso comprendido en el material de matriz, aumentando de este modo la elasticidad del material carbonoso y, en consecuencia, del material de matriz. Gracias a sus propiedades de elasticidad, el material de matriz puede adaptarse mejor a la expansión/contracción de las subpartículas a base de silicio durante la carga/descarga de la batería, reduciendo de este modo el riesgo de fracturas en el material de matriz, de la exposición de las subpartículas a base de silicio al electrolito, lo que conduce a la formación de una interfaz electrolítica sólida (SEI, por sus siglas en inglés) adicional y, en consecuencia, a una disminución de la primera y media eficiencias culómbicas.

El contenido de azufre en peso en el polvo no debe ser inferior al 0,1 % del contenido de material carbonoso en peso, ya que un contenido de azufre demasiado bajo no permitiría alcanzar el efecto técnico deseado de aumentar la elasticidad del material carbonoso de la matriz. Similarmente, el contenido de azufre en peso en el polvo no debe ser

superior al 1 % del contenido de material carbonoso en peso, preferiblemente no superior al 0,8 % del contenido de material carbonoso en peso y más preferiblemente no superior al 0,6 % del contenido de material carbonoso en peso. Un contenido de azufre demasiado alto conduciría a que un material carbonoso de la matriz fuera demasiado elástico y, por lo tanto, se deformara demasiado, en particular durante la carga de la batería (es decir, la litación de las subpartículas a base de silicio). Esto podría conducir a una expansión inaceptable del electrodo negativo, lo que podría provocar una reducción del ciclo de vida y problemas de seguridad si el ánodo se expande más de lo permitido por la carcasa de la batería. Además, dado que el azufre es electroquímicamente inactivo, es mejor limitar su contenido al nivel necesario para obtener el efecto técnico, para mantener la capacidad específica del polvo lo más alta posible.

El contenido de material carbonoso comprendido en el material de matriz de un polvo puede medirse mediante técnicas convencionales o calcularse basándose en la capacidad específica del polvo. En la sección “Métodos analíticos” se proporciona un ejemplo de este tipo de cálculo.

Preferiblemente, el polvo también tiene un contenido de silicio A y un contenido de carbono B, ambos expresados en porcentaje en peso (% en peso), por lo que el 10 % en peso $\leq A \leq 60$ % en peso y el 30 % en peso $\leq B \leq 89$ % en peso. Un contenido de silicio demasiado bajo y/o un contenido de carbono demasiado alto conduciría a un material de electrodo negativo que tuviera una capacidad específica demasiado baja, lo que no se desea para aplicaciones industriales. Un contenido de silicio demasiado alto conduciría a una expansión de volumen demasiado alta durante el ciclo, lo que no se desea principalmente por razones de seguridad. Un contenido de carbono demasiado bajo sería insuficiente para cubrir completamente las subpartículas a base de silicio, lo que conduciría a una reacción entre la superficie de las subpartículas a base de silicio y el electrolito, lo que provocaría la formación de una capa SEI adicional y una disminución del rendimiento de la batería.

Realización 2

En una segunda realización, según la realización 1, el material carbonoso comprende dominios grafiticos, teniendo los dominios grafiticos un tamaño medio inferior a 10 nm, según lo determinado por la ecuación de Scherrer aplicada al pico de difracción de rayos X del polvo asignado a C(002), que tiene una intensidad máxima de I_c a $2\theta_{Cu}$ entre 26° y 27° .

Preferiblemente, los dominios grafiticos tienen un tamaño medio inferior a 5 nm, más preferiblemente inferior a 3 nm y lo más preferiblemente los dominios grafiticos tienen un tamaño medio inferior a 2 nm. Los dominios grafiticos que tienen un tamaño medio inferior a 10 nm, preferiblemente inferior a 5 nm, más preferiblemente inferior a 3 nm y lo más preferiblemente inferior a 2 nm, conducen a una mayor conductividad electrónica del polvo en comparación con los dominios grafiticos que tienen un tamaño igual o superior a 10 nm y, por lo tanto, son preferibles. Además, como ya se mencionó anteriormente, la presencia de azufre en el polvo desencadena la creación de puentes entre los pequeños dominios grafiticos del material carbonoso comprendido en la matriz, aumentando así la elasticidad del material carbonoso y, en consecuencia, del material de matriz. Por lo tanto, cuanto menor sea el tamaño medio de los dominios grafiticos del material carbonoso comprendido en la matriz, más puentes se crean y más elástico es el material de matriz, lo que conduce a un aumento de la primera y media eficiencias coulombicas, como ya se mencionó anteriormente. En otras palabras, existe un efecto sinérgico entre el azufre y los dominios grafiticos que tienen un tamaño inferior a 10 nm, preferiblemente inferior a 5 nm, más preferiblemente inferior a 3 nm e incluso más preferiblemente inferior a 2 nm.

La ecuación de Scherrer (P. Scherrer, Göttinger Nachrichten 2, 98 (1918)) es una ecuación bien conocida para calcular el tamaño de los dominios ordenados (cristalinos) a partir de datos de difracción de rayos X. Para evitar variaciones entre máquinas, se pueden usar muestras estandarizadas para la calibración.

La presencia o ausencia de dominios grafiticos en el material de matriz y la determinación de su tamaño medio pueden evaluarse, por ejemplo, basándose en un análisis de microscopía electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés). En la sección “Métodos analíticos” se proporciona un ejemplo de este tipo de análisis.

Realización 3

En una tercera realización, según la realización 1 o 2, el polvo tiene un volumen específico total de porosidad inferior a $0,005 \text{ cm}^3/\text{g}$; según lo determinado por la medición de adsorción/desorción de nitrógeno. Preferiblemente, el polvo tiene una porosidad inferior a $0,003 \text{ cm}^3/\text{g}$. Más preferiblemente, el polvo tiene una porosidad inferior a $0,002 \text{ cm}^3/\text{g}$. Idealmente, el polvo no tiene ninguna porosidad o no es poroso.

Es ventajoso tener un polvo con una porosidad baja o incluso sin porosidad, porque una porosidad alta reducirá su capacidad volumétrica (en mAh/cm^3 o Ah/l), lo que es contrario al objetivo de lograr un polvo con una alta capacidad específica. Además, la creación de puentes entre los pequeños dominios grafiticos del material carbonoso comprendido en la matriz se mejora cuando el material de matriz es denso, es decir, cuando el material de matriz y, por lo tanto, el polvo tienen una baja porosidad o incluso no son porosos.

La porosidad del polvo se puede medir mediante la medición de adsorción/desorción de nitrógeno. El hecho de que el polvo no sea poroso puede confirmarse mediante la observación microscópica (utilizando SEM o TEM) de una o varias

secciones transversales de las partículas del polvo. Una partícula densa, incluso si comprende una pequeña cantidad de orificios distribuidos irregularmente (menos de 10 por imagen de una sección transversal con un aumento de x50000), debe considerarse no porosa, porque es simplemente una consecuencia no deseada de la descomposición térmica del precursor de carbono, utilizado para formar el material de matriz.

Realización 4

En una cuarta realización, según la realización 1 o 2, el material carbonoso es carbono blando. El material de matriz puede consistir incluso en carbono blando. El carbono blando corresponde a una disposición de pequeños dominios grafiticos desordenados que pueden convertirse en grafito al calentarse a una temperatura de 3000 °C, a diferencia del carbono duro que no es grafitizable.

El carbono blando muestra una conductividad electrónica más alta en comparación con el carbono duro y, por lo tanto, es preferible. Además, gracias a su colección desordenada de pequeños dominios grafiticos, que conduce a la presencia de nanovaciós en el material de matriz, la expansión volumétrica de una partícula que comprende un material de matriz que comprende principalmente carbono blando, durante la litación del ánodo, se reduce en comparación con una partícula que comprende un material de matriz que comprende principalmente grafito o grafeno.

Realización 5

En una quinta realización, según una cualquiera de las realizaciones anteriores, al menos el 80 % en peso del azufre comprendido en el polvo está presente en el material de matriz y preferiblemente al menos el 90 % en peso del azufre comprendido en el polvo está presente en el material de matriz.

En otras palabras, menos del 20 % en peso y preferiblemente menos del 10 % en peso del azufre comprendido en el polvo, está presente fuera del material de matriz. Es preferible que todo el azufre comprendido en el polvo esté presente en el material de matriz, sin embargo, no se puede excluir la migración de parte del azufre a las partículas de silicio.

Como ya se ha explicado anteriormente, el efecto técnico resultante de la presencia de azufre es un material de matriz que tiene una elasticidad incrementada. Aunque el efecto técnico aún podría lograrse con un contenido reducido de azufre, es preferible que la gran mayoría del azufre, al menos el 80 % en peso y preferiblemente al menos el 90 % en peso, esté presente en el material de matriz. Aún más específicamente, se espera que el efecto técnico se maximice por completo cuando el azufre esté comprendido en el carbono blando comprendido en el material de matriz.

Realización 6

En una sexta realización según una cualquiera de las realizaciones anteriores, las subpartículas a base de silicio tienen una distribución de tamaño basada en números que tiene un d_{NS50} , siendo el d_{NS50} superior o igual a 40 nm e inferior o igual a 150 nm.

La distribución de tamaño basada en números se basa en un análisis visual, con o sin la ayuda de un programa de análisis de imágenes, de un número mínimo de subpartículas a base de silicio comprendidas en el polvo. Este número mínimo de subpartículas a base de silicio es de al menos 1000 partículas. En la sección "Métodos analíticos" se proporciona un ejemplo de determinación de una fracción de partículas basada en números.

Por motivos de claridad, un d_{NS50} de 100 nm, por ejemplo, significaría aquí que el 50 % del número de las al menos 1000 subpartículas a base de silicio tienen un tamaño inferior a 100 nm y que el 50 % del número de las al menos 1000 subpartículas a base de silicio tienen un tamaño superior a 100 nm.

Las subpartículas a base de silicio que tienen una distribución de tamaño basada en números con un d_{NS50} inferior a 40 nm son muy difíciles de dispersar eficientemente en el material de matriz, lo que puede disminuir la conductividad electrónica del polvo.

Las subpartículas a base de silicio que tienen una distribución de tamaño basada en números con un d_{NS50} superior a 150 nm están más sujetas a fracturas durante su litación, provocando una reducción drástica del ciclo de vida de una batería que contenga tal polvo.

Se considera que el d_{NS50} no se ve afectado por el proceso de fabricación del polvo, lo que significa que el valor d_{NS50} del polvo a base de silicio utilizado como precursor en el proceso es el mismo que el valor d_{NS50} de las subpartículas a base de silicio comprendidas en el polvo.

Realización 7

En una séptima realización, según una cualquiera de las realizaciones anteriores, las subpartículas a base de silicio tienen un contenido de silicio en peso de al menos el 80 % en peso. Preferiblemente, las subpartículas a base de silicio tienen un contenido de silicio en peso de al menos el 90 % en peso. Preferiblemente, las subpartículas a base de silicio están libres

de otros elementos distintos de Si y O, para evitar una capacidad específica demasiado baja de las subpartículas a base de silicio. Dado que las subpartículas a base de silicio son las principales contribuyentes a la capacidad específica del polvo, es preferible que su propia capacidad sea lo más alta posible y, por lo tanto, que su contenido de silicio sea lo más alto posible, en este caso al menos el 80 % en peso y preferiblemente al menos el 90 % en peso.

Realización 8

En una octava realización, según una cualquiera de las realizaciones anteriores, el polvo tiene un contenido de silicio A y un contenido de oxígeno C, ambos expresados en porcentaje en peso (% en peso), en donde $C \leq 0,3 \times A$. Preferiblemente $C \leq 0,2 \times A$ y más preferiblemente $C \leq 0,1 \times A$.

Un polvo que tiene un contenido de oxígeno demasiado alto experimentaría un consumo irreversible adicional de litio mediante la formación de óxido de litio (Li_2O) durante la primera litación del polvo, aumentando por lo tanto la pérdida de capacidad irreversible inicial de una batería que contenga tal polvo.

Realización 9

En una novena realización, según una cualquiera de las realizaciones anteriores, el polvo tiene un área de superficie BET que es como máximo de $10 \text{ m}^2/\text{g}$ y preferiblemente como máximo de $5 \text{ m}^2/\text{g}$.

Es preferible que el polvo tenga un área de superficie específica de BET baja, para reducir la superficie de las partículas electroquímicamente activas en contacto con el electrolito, a fin de limitar la formación de interfase electrolítica sólida (SEI), que consume litio, y limitar por lo tanto la pérdida irreversible de capacidad de una batería que contenga tal polvo.

Realización 10

En una décima realización según una cualquiera de las realizaciones anteriores, el polvo comprende además partículas de grafito.

En particular, las partículas de grafito no están incrustadas en el material de matriz. Esto se puede confirmar visualmente basándose en el análisis de una o varias imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) de secciones transversales del polvo. El hecho de que las partículas de grafito no estén incrustadas en el material de matriz es beneficioso por al menos dos razones: (i) solo es necesario cubrir las subpartículas a base de silicio por el material de matriz, por lo que se necesita menos material de matriz que tenga una alta capacidad irreversible y una capacidad específica baja y (ii) las partículas que comprenden el material de matriz con subpartículas a base de silicio incrustadas en las mismas son más pequeñas que si el material de matriz también comprendiera partículas de grafito, lo que conduce a una menor expansión de volumen tras la litación de las partículas durante el ciclo de la batería.

Sin embargo, puede haber algunos contactos entre ambos tipos de partículas, ubicadas en su superficie exterior. Esto es incluso preferible para garantizar una buena conductividad electrónica del polvo y, por lo tanto, una capacidad de alta velocidad de la batería que comprende el polvo.

Las partículas de grafito actúan como un espaciador entre las partículas que comprenden el material de matriz con subpartículas a base de silicio incrustadas en las mismas, evitando por lo tanto la aglomeración de estas partículas que comprenden el material de matriz en un polvo aglomerado. En ausencia de dicho espaciador, el polvo aglomerado, para utilizarse en el electrodo negativo de una batería, puede requerir un tratamiento mecánico, tal como una etapa de trituración, lo que podría resultar en un debilitamiento de la integridad del material de matriz y, finalmente, en un menor rendimiento de una batería que comprenda tal polvo aglomerado.

La presencia de partículas de grafito en el polvo puede determinarse, por ejemplo, mediante un análisis de difracción de rayos X. El método se describe en la sección «Métodos analíticos».

Es preferible que el polvo comprenda partículas de grafito y no partículas de grafeno, ya que las partículas de grafeno normalmente tienen una superficie específica mucho mayor y, por lo tanto, se espera que aumenten significativamente la formación de la capa SEI durante el ciclo, reduciendo de este modo el rendimiento de una batería que comprenda tal polvo que comprenda partículas de grafeno, en particular en el ciclo inicial.

Realización 11

En una undécima realización, la invención también se refiere a un método para preparar cualquiera de las variantes de polvo tal como se han definido anteriormente. El método comprende las siguientes etapas.

En una etapa A, se proporciona un polvo que comprende un precursor de carbono, un polvo que comprende partículas a base de silicio y un polvo que comprende azufre.

En una etapa B, el polvo que comprende el precursor de carbono y el polvo que comprende azufre se mezclan y la mezcla resultante se calienta hasta una temperatura por encima del punto de reblandecimiento del polvo que comprende el precursor de carbono y se mantiene a esa temperatura, mientras se mezcla para permitir que la mezcla fluya. Esto garantiza una buena dispersión del polvo que comprende azufre dentro del flujo del precursor de carbono.

En una etapa C, el polvo que comprende partículas a base de silicio se añade a la mezcla obtenida en la etapa B, todavía a una temperatura por encima del punto de reblandecimiento del polvo que comprende el precursor de carbono y mezclando constantemente. Esto garantiza una buena dispersión del polvo que comprende partículas a base de silicio dentro del flujo que ya contiene el polvo que contiene azufre.

En una etapa D, la mezcla obtenida en la etapa C se enfría a temperatura ambiente y posteriormente se muele.

En una etapa E, se realiza un tratamiento térmico del polvo obtenido en la etapa D en una atmósfera libre de oxígeno, a una temperatura al menos igual a 1000 °C. Ejemplos de atmósferas libres de oxígeno son un flujo de argón o un flujo de nitrógeno.

Las etapas adicionales pueden implicar una molienda final y/o un tamizado del polvo obtenido en la etapa E, después de que se haya enfriado a temperatura ambiente.

Preferiblemente, el polvo que comprende las partículas a base de silicio tiene una distribución de tamaño de partícula volumétrica con un valor dvs50, siendo el valor dvs50 como máximo 200 nm. Esto es preferible, para que el polvo que comprende las partículas a base de silicio se disperse fácilmente durante la etapa C y para el polvo obtenido al final de la etapa E, para que comprenda subpartículas a base de silicio que estén distribuidas homogéneamente.

Realización 12

En una duodécima realización, según la realización 11, la mezcla obtenida en la etapa B tiene un contenido de azufre en peso al menos igual al 0,06 % en peso y como máximo igual al 0,65 % en peso. Esto es preferible para conseguir un polvo según la realización 1.

Realización 13

En una decimotercera realización, según la realización 11 o 12, el precursor de carbono se convierte en carbono blando tras el tratamiento térmico de la Etapa E. Es importante que la temperatura a la que se realiza el tratamiento térmico sea al menos igual a 1000 °C, para convertir completamente el precursor de carbono en carbono blando. La temperatura a la que se realiza el tratamiento térmico es preferiblemente no superior a 1100 °C, para evitar la posible formación de carburo de silicio y la formación de dominios grafiticos del material carbonoso comprendido en la matriz que tiene un tamaño medio superior a 10 nm.

Realización 14

En una decimocuarta realización, según una cualquiera de las realizaciones 11 a 13, el polvo que comprende un precursor de carbono es brea de petróleo. La brea de petróleo es ventajosa porque tiene un rendimiento de carbono relativamente alto de aproximadamente el 65 % en peso tras la cocción. Tras la cocción a una temperatura de al menos 1000 °C, la brea de petróleo se convierte en carbono blando.

Realización 15

En una decimoquinta realización, la invención se refiere finalmente a una batería que comprende un polvo según una cualquiera de las realizaciones 1 a 10.

Descripción detallada

En la siguiente descripción detallada, las realizaciones preferidas se describen en detalle para permitir la práctica de la invención. Aunque la invención se describe con referencia a estas realizaciones preferidas específicas, se entenderá que la invención no se limita a estas realizaciones preferidas. Por el contrario, la invención incluye numerosas alternativas, modificaciones y equivalentes, como se hará evidente al considerar la siguiente descripción detallada.

Métodos analíticos utilizados

Determinación del contenido de Si

El contenido de Si de los polvos en los ejemplos y los contraejemplos se mide mediante fluorescencia de rayos X (XRF) usando un espectrómetro de dispersión de energía. Este método tiene un error aleatorio experimental de +/- 0,3 % en peso de Si.

En el caso donde sea necesario medir el contenido de Si de partículas específicas que comprenden subpartículas a base de Si o el contenido de Si de las propias subpartículas a base de Si, puede ser difícil medir el contenido de silicio mediante XRF. En ese caso, podría ser preferible un análisis mediante microscopía electrónica de barrido con espectrometría de rayos X de dispersión de energía (SEM-EDS). Esto permite medir el contenido de silicio en una partícula o subpartícula dada. Un análisis de 10 partículas o subpartículas es suficiente para obtener un valor promedio de contenido de silicio.

Determinación del contenido de oxígeno

El contenido de oxígeno de los polvos en los ejemplos y los contraejemplos se determina mediante el siguiente método, utilizando un analizador de oxígeno-nitrógeno (Leco TC600). Se coloca una muestra del polvo que se va a analizar en una cápsula de estaño cerrada que se coloca en una canasta de níquel. La cesta se coloca en un crisol de grafito y se calienta bajo helio como gas portador a más de 2000 °C. De este modo, la muestra se funde y el oxígeno reacciona con el grafito del crisol para convertirse en gas CO o CO₂. Estos gases son guiados a una celda de medición infrarroja. La señal observada se recalcula a un contenido de oxígeno.

Determinación del contenido de carbono

El contenido de carbono de los polvos en los ejemplos y los contraejemplos se determina mediante el siguiente método, utilizando un analizador de carbono-azufre (Leco CS230). La muestra se funde en un flujo constante de oxígeno en un crisol cerámico en un horno de alta frecuencia. El carbono de la muestra reacciona con el gas oxígeno y sale del crisol en forma de CO o CO₂. Tras la conversión de una eventual presencia de CO en CO₂, todo el CO₂ producido es detectado por un detector de infrarrojos. La señal obtenida se convierte finalmente en un contenido de carbono.

Determinación del contenido de azufre

El contenido de azufre de los polvos en los ejemplos y los contraejemplos se determina mediante el siguiente método, utilizando un analizador de carbono-azufre (Leco CS230). El azufre de la muestra reacciona con el gas oxígeno y sale del crisol en forma de SO₂. Todo el SO₂ producido es detectado por un detector de infrarrojos. La señal obtenida se convierte finalmente en un contenido de azufre.

Determinación de la superficie específica (BET)

El área de superficie específica de los polvos se mide con el método Brunauer-Emmett-Teller (BET) utilizando un Micromeritics Tristar 3000. Se secan primero 2 g del polvo a analizar en un horno a 120 °C durante 2 horas, seguido de una purga con N₂. A continuación, el polvo se desgasifica a vacío a 120 °C durante 1 hora antes de la medición, para eliminar las especies adsorbidas.

Determinación del volumen específico total de porosidad

El volumen específico total de porosidad de los polvos en los ejemplos y los contraejemplos se determina mediante el siguiente método, utilizando un análisis de adsorción/desorción de nitrógeno (Micromeritics Tristar 3020). El polvo se introduce en un tubo de muestra y se prepara (calentamiento, vacío o lavado con gas N₂) para eliminar todas las moléculas extrañas de la superficie del polvo y del tubo de muestra.

A continuación, se enfría a temperatura de N₂ líquido, donde se produce la adsorción de N₂ en las partículas de polvo. Esta adsorción se mide a una presión relativa de 0,10 a 0,99 (P/P₀). A continuación, la presión relativa vuelve a caer, de modo que se produce la desorción del N₂ en las partículas de polvo. Esto se mide a una presión relativa de 0,99 a 0,10 (P/P₀). De este modo se obtiene la curva de distribución de tamaño de poro de BJH. Finalmente, se calcula el volumen específico total de porosidad.

Determinación del rendimiento electroquímico

El rendimiento electroquímico de los polvos en los ejemplos y los contraejemplos se determina mediante el siguiente método.

Los polvos a evaluar se tamizan usando un tamiz de 45 µm y se mezclan con negro de carbón, fibras de carbono y aglutinante de carboximetilcelulosa sódica en agua (2,5 % en peso). La relación utilizada es de 89 partes en peso de polvo para ser evaluado/1 parte en peso de negro de carbono (C65)/2 partes en peso de fibras de carbono (VGCF) y 8 partes en peso de carboximetilcelulosa (CMC). Estos componentes se mezclan en un molino planetario de bolas Pulverisette 7 durante 30 minutos a 250 rpm.

Se utiliza una lámina de cobre limpiada con etanol como colector de corriente. Una capa de 200 µm de espesor de los componentes mezclados se recubre sobre la lámina de cobre. A continuación, la lámina de cobre recubierta se seca durante 45 minutos al vacío a 70 °C. Se perfora un círculo de 1,27 cm² a partir de la lámina de cobre recubierta seca

y se utiliza como electrodo en una celda tipo moneda utilizando metal de litio como contraelectrodo. El electrolito es 1 M de LiPF_6 disuelto en disolventes EC/DEC 1/1 + 2 % VC + 10 % FEC.

Todas las celdas tipo botón se someten a ciclos con un comprobador de baterías de alta precisión (serie Maccor 4000) utilizando el procedimiento que se describe a continuación, donde «CC» significa «corriente constante» y «CV» significa «voltaje constante».

- Ciclo 1:

- Descanso 6 h

- Litiación CC hasta 10 mV a C/10, después litiación CV hasta C/100

- Descanso 5 min

- Delitiación CC a 1,5 V a C/10

- Descanso 5 min

- A partir del ciclo 2:

- Litiación CC hasta 10 mV a C/2, después litiación CV hasta C/50

- Descanso 5 min

- Delitiación CC a 1,2 V en C/2

- Descanso 5 min

La eficiencia culómbica (CE) de la celda tipo botón, que es la relación entre la capacidad de delitiación y la capacidad de litiación en un ciclo dado, se calcula tanto para el ciclo inicial como para los siguientes. El ciclo inicial es el más importante en términos de eficiencia culómbica, ya que la reacción de formación de SEI tiene un enorme impacto en la CE. Por lo general, para un polvo a base de silicio, la eficiencia culómbica en el ciclo inicial puede ser tan baja como el 80 % (o incluso inferior), lo que corresponde a una pérdida de capacidad irreversible para la celda tipo botón del 20 %, que es enorme. El objetivo es alcanzar al menos el 90 % de CE en el ciclo inicial.

Para los ciclos posteriores, aunque la CE normalmente aumenta más del 99 %, el experto en la técnica sabrá que incluso una pequeña diferencia en la eficiencia culómbica por ciclo tendrá, durante los cientos o miles de ciclos de carga y descarga que se espera que dure una batería, un efecto acumulativo significativo. Por poner un ejemplo, una celda con una capacidad inicial de 1 Ah con una CE media del 99,8 % tendrá, tras 100 ciclos de carga y descarga, una capacidad restante de 0,8 Ah, un 60 % más que la de una celda con una CE media del 99,5 % (capacidad restante de 0,5 Ah).

Para una celda que comprende un electrodo negativo en polvo con una capacidad específica de 840 ± 20 mAh/g, el objetivo es alcanzar una eficiencia culómbica (CE) de al menos el 90 % en el ciclo inicial y una CE promedio de al menos el 99,7 % desde el ciclo 5 al ciclo 50.

Determinación de la distribución de tamaño de partícula volumétrica de los polvos

La distribución de tamaño de partícula volumétrica de los polvos se determina mediante difracción láser Sympatec (Sympatec-Helos/BFS-Magic 1812), siguiendo las instrucciones del usuario. Para la medición se utilizan los siguientes ajustes:

- Sistema dispersante: Sympatec-Rodos-M

- Dispersor: Sympatec-Vibri 1227

- Lente: R2 (rango de 0,45 a 87,5 μm)

- Dispersión: Aire presurizado a 3 bares

- Concentración óptica: 3 -12 %

- Inicio/parada: 2 %

ES 3 022 190 T3

- Base de tiempo: 100 ms
- Velocidad de alimentación: 80 %
- 5 - Apertura: 1,0 mm

Debe tenerse en cuenta que los ajustes de velocidad de alimentación y apertura pueden variar en función de la concentración óptica.

- 10 A continuación, se calculan los valores d_{vs10} , d_{vs50} y d_{vs90} de la distribución de tamaño de partícula volumétrica del polvo que comprende partículas a base de silicio, determinados utilizando los métodos descritos anteriormente.

Determinación de la distribución de tamaño de partícula basada en números

- 15 La distribución de tamaño de partícula basada en números de las subpartículas a base de silicio se determina mediante un análisis de microscopía electrónica (SEM o TEM) de una sección transversal del polvo, combinado con un análisis de imágenes.

20 Para hacer esto, se prepara una sección transversal del polvo, que comprende múltiples secciones transversales de partículas de material de matriz, cada una de las cuales comprende múltiples secciones transversales de subpartículas a base de silicio, siguiendo el procedimiento detallado aquí a continuación. Se incrustan 500 mg del polvo a analizar en 7 g de una resina (Buehler EpoxiCure 2) que consiste en una mezcla de 4 partes de resina epoxídica (20-3430-128) y 1 parte de endurecedor epoxídico (20-3432-032). La muestra resultante de 1 pulgada de diámetro se seca durante al menos 8 horas. A continuación, se pule, primero mecánicamente con un Struers Tegramin-30 hasta alcanzar un grosor máximo de 5 mm, y luego se pule adicionalmente mediante pulido con haz de iones (pulidora de sección transversal Jeol SM-09010) durante aproximadamente 6 horas a 6 kV, para obtener una superficie pulida. Finalmente, se aplica un recubrimiento de carbono sobre esta superficie pulida mediante pulverización catódica de carbono con un recubridor de carbono Cressington 208 durante 12 segundos, para obtener la muestra, también llamada “sección transversal”, que se analizará mediante SEM.

30 La sección transversal preparada se analiza a continuación utilizando un FEG-SEM JSM-7600F de JEOL equipado con un detector EDS Xflash 5030-127 de Bruker (30 mm², 127 eV). Las señales de este detector son tratadas por el sistema EDS Quantax 800 de Bruker.

35 Las ampliaciones se generan aplicando una tensión de 15 kV a una distancia de trabajo de varios milímetros. Las imágenes de los electrones retrodispersados se registran cuando se agrega valor a las imágenes del microscopio óptico.

El tamaño de una subpartícula a base de silicio se considera equivalente a la distancia máxima en línea recta entre dos puntos del perímetro de una sección transversal discreta de esa partícula.

40 Con el fin de ilustrar, de forma no limitativa, la determinación de la distribución de tamaño de partícula basada en números de subpartículas de silicio, a continuación se proporciona un procedimiento basado en SEM.

45 1. Se adquieren múltiples imágenes SEM de la sección transversal del polvo que comprende las partículas del material de matriz con subpartículas a base de silicio dispersas en las mismas.

2. Los ajustes de contraste y brillo de las imágenes se ajustan para una fácil visualización de las secciones transversales de las partículas del material de matriz y las subpartículas a base de silicio. Debido a su diferente composición química, la diferencia de brillo permite una fácil distinción entre las partículas y las subpartículas.

50 3. Se seleccionan al menos 1000 secciones transversales discretas de subpartículas a base de silicio, que no se superpongan con otra sección transversal de una subpartícula a base de silicio, de una o varias de las imágenes SEM adquiridas, utilizando un software de análisis de imágenes adecuado. Estas secciones transversales discretas de subpartículas a base de silicio se pueden seleccionar de una o más secciones transversales del polvo que comprenden las partículas de material de matriz y las subpartículas a base de silicio.

55 4. El tamaño de las secciones transversales discretas de las subpartículas a base de silicio se mide utilizando un software de análisis de imágenes adecuado para cada una de las al menos 1000 secciones transversales discretas de las subpartículas a base de silicio.

60 A continuación, se calculan los valores d_{ns10} , d_{ns50} y d_{ns90} de la distribución de tamaño de partícula basada en números de las subpartículas a base de silicio, determinados utilizando el método descrito anteriormente. Estas distribuciones de tamaño de partículas basadas en números se pueden convertir fácilmente en una distribución de tamaño de partícula basada en el peso o el volumen mediante ecuaciones matemáticas bien conocidas.

65 Determinación del tamaño de los dominios gráficos

El tamaño de los dominios gráfiticos comprendidos en el material carbonoso puede determinarse mediante un análisis TEM de una sección transversal del polvo, obtenido tal como se ha descrito anteriormente.

5 Sin embargo, el método preferido es un análisis por difracción de rayos X (XRD) del polvo. Se utiliza el siguiente método.

10 Las mediciones de XRD de los polvos se realizan en un sistema Panalytical 'X Pert Pro con radiación de $\text{CuK}\alpha_1$ y $\text{CuK}\alpha_2$, $\lambda = 0,15418 \text{ nm}$, con un tamaño de paso de $0,017^\circ 2\theta$, una velocidad de escaneo de 34 minutos (2064 segundos) y una medición de 5° a $90^\circ 2\theta$ en una superficie aplanada de aproximadamente 2 cm^3 de material en polvo al menos, utilizando la base de datos ICDD, PDF-4+, para la identificación de los compuestos presentes.

15 El pico de XRD que tiene un máximo de $2\theta_{\text{Cu}}$ entre 26° y 27° corresponde a la reflexión (002) del carbono gráfitico, que resulta de la difracción de los rayos X de las capas de grafeno entre planos. El fondo se resta primero de los datos de XRD sin procesar. A continuación, se determinan los valores de $2\theta_{\text{Cu}}$ a la mitad de la intensidad máxima en el lado izquierdo y el lado derecho del pico C(002). El valor de ancho total a la mitad del máximo (FWHM) es la diferencia entre estos dos valores de $2\theta_{\text{Cu}}$. El valor de FWHM normalmente se determina utilizando el programa suministrado con el difractómetro de rayos X. También se puede usar un cálculo manual.

20 El tamaño medio de los dominios gráfiticos se calcula finalmente aplicando la ecuación de Scherrer al pico C(002), utilizando el valor FWHM recién medido, la longitud de onda de rayos X del equipo y la posición del pico C(002).

Determinación del contenido de material carbonoso comprendido en el material de matriz de un polvo

25 En el caso de que fuera difícil medir directamente el contenido de material carbonoso comprendido en el material de matriz de un polvo utilizando técnicas de análisis fisicoquímico conocidas, también podría utilizarse el siguiente método matemático para calcular este contenido.

30 Se utilizarán dos polvos como ilustración para la aplicación del método. El primer polvo (ejemplo 1) tiene el siguiente contenido: 20,0 % en peso de silicio (Si), 1,6 % en peso de oxígeno (O), 0,4 % en peso de azufre (S) y 78 % en peso de carbono I y una capacidad de delitiación promedio medida en el primer ciclo de 3 celdas tipo botón idénticas, utilizando el método descrito anteriormente, de 795 mAh/g. El material carbonoso que comprende partículas a base de Si y dominios gráfiticos que tienen un tamaño medio inferior a 10 nm se observa mediante TEM y el tamaño medio de los dominios se determina aplicando la ecuación de Scherrer, tal como se ha descrito anteriormente. No se observan partículas de grafito u otro material que tenga dominios gráfiticos superiores a 10 nm.

40 El segundo polvo (Ex2) tiene el siguiente contenido: 20,0 % en peso de Si, 1,7 % en peso de O, 0,3 % en peso de S y 78 % en peso de C y una capacidad de delitiación promedio medida en el primer ciclo de 3 celdas tipo botón idénticas, utilizando el método descrito anteriormente, de 820 mAh/g. Tanto el material carbonoso que comprende partículas a base de Si y los dominios gráfiticos que tienen un tamaño medio inferior a 10 nm, como las partículas de grafito, que no están incrustadas en el material de matriz, se observan mediante la combinación de análisis TEM y XRD.

45 Se sabe que el material carbonoso que tiene dominios gráfiticos inferiores a 10 nm, y en particular el carbono blando, normalmente tiene una capacidad específica como material de electrodo negativo de aproximadamente 250 mAh/g. También se sabe que las partículas de grafito tienen una capacidad como material de electrodo negativo de aproximadamente 350 mAh/g. Para el silicio, se utiliza una capacidad específica de 3000 mAh/g, teniendo en cuenta la pérdida de capacidad irreversible que se produce durante el primer ciclo.

50 La capacidad específica de un polvo se calcula entonces del siguiente modo:

$$\text{Capacidad específica en polvo (mAh/g)} = \frac{\% \text{ en peso de Si} \times 3000 \text{ (mAh/g)} + \% \text{ en peso de material carbonoso} \times 250 \text{ (mAh/g)} + \% \text{ en peso de grafito} \times 350 \text{ (mAh/g)}}{\% \text{ en peso de Si} + \% \text{ en peso de O} + \% \text{ en peso de S} + \% \text{ en peso de material carbonoso} + \% \text{ en peso de grafito}} \quad (\text{Ecuación 1})$$

$$\begin{aligned} &\% \text{ en peso de Si} + \% \text{ en peso de O} + \% \text{ en peso de S} + \% \text{ en peso de material carbonoso} + \% \text{ en peso de grafito} = 1 \\ \Leftrightarrow &\% \text{ en peso de grafito} = 1 - \% \text{ en peso de Si} - \% \text{ en peso de O} - \% \text{ en peso de S} - \% \text{ en peso de material carbonoso} \end{aligned} \quad (\text{Ecuación 2})$$

Inyectando la ecuación 2 en la ecuación 1, se obtiene la siguiente fórmula 1:

$$\% \text{ en peso de material carbonoso} = \frac{(\% \text{ en peso de Si} \times 2650 + (1 - \% \text{ en peso de O} - \% \text{ en peso de S}) \times 350 - \text{polvo de capacidad específica})/100}{\% \text{ en peso de Si} + \% \text{ en peso de O} + \% \text{ en peso de S} + \% \text{ en peso de material carbonoso}} \quad (\text{Fórmula 1})$$

El contenido de grafito se puede calcular entonces utilizando la ecuación 2.

65 Utilizando la fórmula 1 y la ecuación 2, se calculan los contenidos respectivos para los polvos del ejemplo 1 y del ejemplo 2 y se presentan en la tabla 1.

Tabla 1: Contenidos químicos respectivos de los ejemplos ilustrativos 1 y 2

Tabla 1			
	<i>Constituyentes</i>	<i>Polvo del ejemplo 1</i>	<i>Polvo del ejemplo 2</i>
	Silicio (Si) (% en peso)	20,0	20,0
	Oxígeno (O) (% en peso)	1,6	1,7
	Azufre (S) (% en peso)	0,4	0,3
	Material carbonoso en la matriz (% en peso)	78,0	53,0
	Grafito (no en la matriz) (% en peso)	0,0	25,0
	Relación «S/material carbonoso en la matriz»	0,51 %	0,57 %

Se puede observar que tanto los polvos del ejemplo 1 como los del ejemplo 2 serían polvos según la invención.

Este método matemático se ha evaluado con 20 muestras con contenidos conocidos de los diferentes componentes y se ha demostrado que tiene un margen de precisión de al menos el 10 %.

Preparación experimental de contraejemplos y ejemplos

Ejemplo 1 (E1), según la invención

Para producir el polvo del ejemplo 1, se obtiene primero un polvo a base de silicio aplicando un plasma acoplado inductivamente (ICP) de radiofrecuencia (RF) de 60 kW, utilizando argón como gas de plasma, al que se inyecta un precursor de polvo de silicio de tamaño micrométrico a una velocidad de aproximadamente 200 g/h, lo que da como resultado una temperatura prevalente (es decir, en la zona de reacción) superior a 2000 K. En esta primera etapa del proceso, el precursor se vaporiza totalmente. En una segunda etapa del proceso, se utiliza un flujo de argón de 20 Nm³/h como gas de enfriamiento inmediatamente aguas abajo de la zona de reacción para reducir la temperatura del gas por debajo de 1600 K, provocando una nucleación en polvo de silicio metálico submicrométrico. Finalmente, se realiza una etapa de pasivación a una temperatura de 100 °C durante 5 minutos añadiendo 100 l/h de una mezcla de N₂/O₂ que contiene un 1 % molar de oxígeno.

Se mide que la superficie específica (BET) de polvo de silicio obtenido es 81 m²/g. Se mide que el contenido de oxígeno de polvo de silicio obtenido es del 7,8 % en peso. Se determina que la distribución de tamaño de partícula basada en números de polvo de silicio es: d_{NS10} = 59 nm, d_{NS50} = 114 nm y d_{NS90} = 192 nm.

A continuación, se prepara una mezcla seca de 200 g de un polvo de brea a base de petróleo y 0,25 g de un polvo de azufre (Sigma-Aldrich, pureza del 99,98 %). Debe mencionarse que el contenido de azufre de la brea en polvo a base de petróleo utilizada aquí se midió utilizando el método mencionado anteriormente y estaba por debajo del límite de detección del equipo. La contribución del polvo de brea al contenido de azufre en el polvo final es, por lo tanto, insignificante.

La mezcla se calienta a una temperatura de 400 °C, bajo un flujo de nitrógeno y, después de un período de espera de 60 minutos, se mezcla durante 30 minutos a alta cizalladura por medio de un mezclador tipo disolvente Cowles que funciona a 1000 rpm.

A continuación, se añaden 100 g de polvo de silicio a la mezcla que se acaba de obtener, todavía a 400 °C. La mezcla se calienta a una temperatura de 400 °C, bajo un flujo de nitrógeno y, después de un período de espera de 60 minutos, se mezcla durante 30 minutos a alta cizalladura por medio de un mezclador tipo disolvente Cowles que funciona a 1000 rpm.

La mezcla del polvo a base de silicio en brea obtenida así se enfría a temperatura ambiente y, una vez solidificada, se pulveriza y se tamiza en un tamiz 400 de malla, para producir un polvo intermedio.

Se administra además un postratamiento térmico de este polvo intermedio del siguiente modo: el producto se coloca en un crisol de cuarzo en un horno tubular, se calienta a una velocidad de calentamiento de 3 °C/min a 1020 °C, se mantiene a esa temperatura durante dos horas y a continuación se enfría. Todo esto se lleva a cabo en atmósfera de argón.

Finalmente, el producto cocido se tritura manualmente en un mortero y se tamiza sobre un tamiz de malla 325 para formar un polvo final.

Se mide que el contenido total de Si en este polvo es del 40,1 % en peso por FRX. Se mide que el contenido de oxígeno, carbono y azufre de este polvo es del 3,4 % en peso, el 56,4 % en peso y el 0,109 % en peso,

respectivamente. Dado que todo el carbono está en el material de matriz y corresponde al carbono blando que tiene dominios grafiticos inferiores a 10 nm, la relación «material S/carbonoso en la matriz» es igual al 0,193 %.

Se mide que La superficie específica (BET) del polvo obtenido se mide es 4,8 m²/g.

5

Las principales propiedades fisicoquímicas del polvo E1 se presentan en la tabla 2.

Ejemplos 2 (E2) y 3 (E3), según la invención

10 Para producir los polvos de los ejemplos 2 (E2) y del ejemplo 3 (E3), se utiliza el mismo método que para el polvo del ejemplo 1, excepto que se utiliza una cantidad de 0,45 g y 0,7 g, respectivamente, de polvo de azufre en lugar de 0,25 g para el ejemplo 1. Las principales propiedades fisicoquímicas de los polvos E2 y E3 así obtenidos se presentan en la tabla 2.

15 Contraejemplo 1 (CE1), no según la invención

Para producir el polvo del contraejemplo 1 (CE1), se utiliza el mismo método que para el polvo del ejemplo 1, excepto que no se utiliza polvo de azufre. Las principales propiedades fisicoquímicas del polvo CE1 obtenido de este modo se presentan en la tabla 2.

20

Contraejemplo 2 (CE2), no según la invención

Para producir el polvo del contraejemplo 2 (CE2), se utiliza el mismo método que para el polvo del ejemplo 1, excepto que se utiliza una cantidad de 0,1 g de polvo de azufre en lugar de 0,25 g para el ejemplo 1. Las principales propiedades fisicoquímicas del polvo CE2 obtenido de este modo se presentan en la tabla 2.

25

Contraejemplo 3 (CE3), no según la invención

Para producir el polvo del contraejemplo 3 (CE3), se utiliza el mismo método que para el polvo del ejemplo 1, excepto que se utiliza una cantidad de 1,7 g de polvo de azufre en lugar de 0,25 g para el ejemplo 1. Las principales propiedades fisicoquímicas del polvo CE3 obtenido de este modo se presentan en la tabla 2.

30

Contraejemplo 4 (CE4), no según la invención

Para producir el polvo del contraejemplo 4 (CE4), se utiliza el mismo método que para el polvo del ejemplo 3, excepto que el postratamiento térmico dado además al polvo intermedio se realiza a 1200 °C durante 8 horas en lugar de a 1020 °C durante 2 horas para el polvo del ejemplo 3. La principal consecuencia de este postratamiento térmico realizado a una temperatura más alta durante un tiempo más prolongado es que el tamaño medio de los dominios grafiticos del material carbonoso comprendido en la matriz del polvo CE4 es de 14 nm, mientras que es inferior a 10 nm para todos los demás polvos producidos a una temperatura de 1020 °C, en particular para el polvo E3. Las principales propiedades fisicoquímicas del polvo CE4 obtenido de este modo se presentan en la tabla 2.

40

Contraejemplo 5 (CE5), no según la invención

Para producir el polvo del contraejemplo 5 (CE5), se hace una mezcla de 100 g del polvo a base de silicio producido en el ejemplo 1 y un polímero de termoendurecimiento. La relación en peso del polímero de termoendurecimiento con respecto al Si es de 0,2. El polímero utilizado es una resina de fenolformaldehído. La mezcla se coloca además en un horno aireado, donde el polímero de termoendurecimiento se cura a una temperatura de 150 °C. El polvo curado obtenido se muele posteriormente con bolas en partículas submicrónicas.

50

A continuación, se prepara una mezcla seca de 180 g de brea en polvo a base de petróleo y 0,7 g de azufre en polvo. La mezcla se calienta a una temperatura de 400 °C, bajo un flujo de nitrógeno y, después de un período de espera de 60 minutos, se mezcla durante 30 minutos a alta cizalladura por medio de un mezclador tipo disolvente Cowles que funciona a 1000 rpm.

55

A continuación, se añaden 100 g de las partículas de polímero de silicio molidas a la mezcla que se acaba de obtener, todavía a 400 °C. La mezcla se calienta a una temperatura de 400 °C, bajo un flujo de nitrógeno y, después de un período de espera de 60 minutos, se mezcla durante 30 minutos a alta cizalladura por medio de un mezclador tipo disolvente Cowles que funciona a 1000 rpm.

60

La mezcla de las partículas del polímero de silicio en brea obtenida así se enfría a temperatura ambiente y, una vez solidificada, se pulveriza y se tamiza en un tamiz 400 de malla, para producir un polvo intermedio.

Se administra además un postratamiento térmico de este polvo intermedio del siguiente modo: el producto se coloca en un crisol de cuarzo en un horno tubular, se calienta a una velocidad de calentamiento de 3 °C/min a 1020 °C, se mantiene a esa temperatura durante dos horas y a continuación se enfría. Todo esto se lleva a cabo en atmósfera de

65

argón. El polímero de termoendurecimiento presente en la mezcla se descompone sin pasar por una etapa de fusión real y, como consecuencia, deja poros dentro de la matriz de carbono creados durante el tratamiento térmico. El polímero de termoendurecimiento desempeña el papel de un material de sacrificio para crear porosidad.

5 Finalmente, el producto cocido se tritura manualmente en un mortero y se tamiza sobre un tamiz de malla 325 para formar un polvo final.

10 Se mide que el contenido total de Si en este polvo es del 40,1 % en peso por FRX. Se mide que el contenido de oxígeno, carbono y azufre de este polvo es del 3,4 % en peso, el 56,2 % en peso y el 0,305 % en peso, respectivamente. El volumen específico total de porosidad es igual a 0,016 cm³/g, mientras que el volumen específico total de porosidad de todos los polvos E1-E3 y C1-CE4 está comprendido entre 0,002 cm³ y 0,004 cm³/g. El material de matriz, observado mediante microscopía SEM de varias secciones transversales de partículas de polvo CE5, parece ser poroso, mientras que el material de matriz, observado mediante microscopía SEM de varias secciones transversales de partículas de polvo E1-E3 y C1-CE4, es denso y no presenta porosidad.

15 Ejemplo 4 (E4), según la invención

20 Para producir el polvo del ejemplo 4 (E4), se mezclan 20 g del polvo intermedio obtenido en el ejemplo 2 con 20 g de grafito, durante 3 horas en un banco dinamométrico, después de lo cual la mezcla obtenida se pasa a través de un molino para desaglomerarla. En estas condiciones se obtiene una buena mezcla, pero las partículas de grafito no se incrustan en la brea.

25 Se administra además un postratamiento térmico de este polvo intermedio del siguiente modo: el producto se coloca en un crisol de cuarzo en un horno tubular, se calienta a una velocidad de calentamiento de 3 °C/min a 1000 °C, se mantiene a esa temperatura durante dos horas y a continuación se enfría. Todo esto se lleva a cabo en atmósfera de argón.

30 Finalmente, el producto cocido se tritura manualmente en un mortero y se tamiza sobre un tamiz 325 de malla para formar un polvo compuesto final. Las principales propiedades fisicoquímicas del polvo E4 obtenido de este modo se presentan en la tabla 2.

Contraejemplo 6 (CE6), no según la invención

35 Para producir el polvo del contraejemplo 6 (CE6), se mezclan 20 g del polvo intermedio obtenido en el contraejemplo 2 con 20 g de grafito, durante 3 horas en un banco dinamométrico, tras lo cual la mezcla obtenida se pasa a través de un molino para desaglomerarla. En estas condiciones se obtiene una buena mezcla, pero las partículas de grafito no se incrustan en la brea.

40 Se administra además un postratamiento térmico de este polvo intermedio del siguiente modo: el producto se coloca en un crisol de cuarzo en un horno tubular, se calienta a una velocidad de calentamiento de 3 °C/min a 1000 °C, se mantiene a esa temperatura durante dos horas y a continuación se enfría. Todo esto se lleva a cabo en atmósfera de argón.

45 Finalmente, el producto cocido se tritura manualmente en un mortero y se tamiza sobre un tamiz 325 de malla para formar un polvo compuesto final. Las principales propiedades fisicoquímicas del polvo CE6 obtenido de este modo se presentan en la tabla 2.

Las áreas superficiales específicas (valores BET) de todos los polvos están comprendidas entre 3,2 y 4,8 m²/g.

50 Tabla 2: Propiedades físicoquímicas de los polvos E1-E4 y CE1-CE6

55

60

65

<i>Ejemplo #</i>	<i>Contenido de Si (% en peso)</i>	<i>Contenido de O (% en peso)</i>	<i>Contenido de S (% en peso)</i>	<i>Material carbonoso en la matriz (% en peso)</i>	<i>Grafito, no en la matriz (% en peso)</i>	<i>Relación «Si/materia carbonatada en la matriz» (%)</i>
E1	40,1	3,4	0,109	56,4	0,0	0,193
E2	40,0	3,4	0,195	56,4	0,0	0,346
E3	40,1	3,4	0,303	56,3	0,0	0,538
CE1	40,1	3,4	0,0	56,5	0,0	0,0
CE2	40,1	3,4	0,043	56,5	0,0	0,076
CE3	39,8	3,4	0,734	56,1	0,0	1,308

Tabla 2

<i>Ejemplo #</i>	<i>Contenido de Si (% en peso)</i>	<i>Contenido de O (% en peso)</i>	<i>Contenido de S (% en peso)</i>	<i>Material carbonoso en la matriz (% en peso)</i>	<i>Grafito, no en la matriz (% en peso)</i>	<i>Relación «Si/materia carbonatada en la matriz» (%)</i>
CE4	40,0	3,5	0,295	56,2	0,0	0,525
CE5	40,1	3,4	0,305	56,2	0,0	0,543
E4	20,0	1,7	0,098	28,2	50,0	0,348
CE6	20,1	1,7	0,022	28,2	50,0	0,078

Evaluación electroquímica de los polvos

Los polvos E1-E3 y CE1-CE5 se someten a pruebas en celdas tipo botón según el procedimiento especificado anteriormente. La batería se detiene al final del primer ciclo y se calculan las capacidades de la primera litación y la primera delitación.

Los polvos E1-E3 y CE1-CE5 se diluyen adicionalmente con grafito, mezclándolos en una relación de masa de 1:1.

Los polvos diluidos de los polvos E1-E3 y CE1-CE5 obtenidos de este modo y los polvos E4 y CE6 se someten a pruebas a continuación en celdas tipo botón según el procedimiento especificado anteriormente.

Los resultados se muestran en la Tabla 3. Los valores de la eficiencia culómbica en el primer ciclo y la eficiencia culómbica promedio presentados aquí son para los polvos diluidos de los polvos E1-E3 y CE1-CE5 y para los polvos puros de E4 y CE6, para comparar celdas que comprenden materiales de electrodos negativos que tengan una capacidad similar.

Tabla 3: Rendimiento de celdas tipo botón completas que contienen los polvos E1-E4 y CE1-CE6

Tabla 3

<i>Ejemplo #</i>	<i>Capacidad de la primera delitación de polvo puro (mAh/g)</i>	<i>Capacidad de la primera delitación de polvo diluido (mAh/g)</i>	<i>Eficiencia culómbica del primer ciclo (%)</i>	<i>Eficiencia culómbica promedio: ciclos 5-50 (%)</i>
E1	1342	846	90,30	99,75
E2	1343	847	90,73	99,79
E3	1341	845	90,81	99,80
CE1	1342	846	89,31	99,64
CE2	1343	847	89,67	99,68
CE3	1332	839	89,98	99,72
CE4	1336	842	89,79	99,70
CE5	1326	835	88,16	99,69
E4	845	/	90,72	99,78
CE6	846	/	89,65	99,67

Al comparar los resultados, está claro que las celdas que comprenden los polvos E1-E4 según la invención, como material de electrodo negativo, tienen una mayor eficiencia culómbica en el ciclo 1 y una mayor eficiencia culómbica promedio en los ciclos 5-50, en comparación con las celdas que comprenden los polvos CE1-CE6 no según la invención.

REIVINDICACIONES

1. Un polvo adecuado para su utilización en un electrodo negativo de una batería, en donde el polvo comprende partículas, en donde las partículas comprenden un material de matriz y subpartículas a base de silicio incrustadas en el material de matriz, en donde el material de matriz comprende un material carbonoso, en donde el polvo comprende además azufre, siendo el contenido de azufre en dicho polvo al menos el 0,1 % del contenido de material carbonoso en peso y como máximo el 1 % del contenido de material carbonoso en peso.
2. Un polvo según la reivindicación 1, en donde el material carbonoso comprende dominios grafiticos, teniendo dichos dominios grafiticos un tamaño medio inferior a 10 nm, según lo determinado por la ecuación de Scherrer aplicada al pico de difracción de rayos X del polvo asignado a C(002), que tiene una intensidad máxima de I_c a $2\theta_{Cu}$ entre 26° y 27° .
3. Un polvo según las reivindicaciones 1 o 2, que tiene un volumen específico total de porosidad inferior a $0,005 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ determinado mediante la medición de adsorción/desorción de nitrógeno.
4. Un polvo según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el material carbonoso es carbono blando.
5. Un polvo según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde al menos el 80 % en peso del azufre comprendido en el polvo está presente en el material de matriz.
6. Un polvo según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde las subpartículas a base de silicio tienen una distribución de tamaños basada en números que tiene un d_{NS50} , siendo el d_{NS50} superior o igual a 40 nm e inferior o igual a 150 nm, cuando se determina siguiendo el procedimiento descrito en la sección «Determinación de la distribución de tamaño de partícula basada en números» de la descripción, mediante el cual el 50 % del número de subpartículas a base de silicio tienen un tamaño inferior al d_{NS50} y el 50 % en número de subpartículas a base de silicio tienen un tamaño superior que el d_{NS50} .
7. Un polvo según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde las subpartículas a base de silicio tienen un contenido de silicio en peso de al menos el 80 % en peso.
8. Un polvo según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el polvo tiene un contenido de silicio A y un contenido de oxígeno C, ambos expresados en porcentaje en peso (% en peso), en donde $C \leq 0,3 \times A$.
9. Un polvo según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que tiene un área de superficie BET que es como máximo $10 \text{ m}^2/\text{g}$, cuando se determina siguiendo el procedimiento descrito en la sección «Determinación del área de superficie específica» de la descripción.
10. Un polvo según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende además partículas de grafito.
11. Un método para preparar un polvo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, que comprende las siguientes etapas:
 - Etapa A: proporcionar un polvo que comprende un precursor de carbono, proporcionar un polvo que comprende partículas a base de silicio y proporcionar un polvo que comprende azufre;
 - Etapa B: mezclar el polvo que comprende el precursor de carbono y el polvo que comprende azufre y calentar la mezcla a una temperatura por encima del punto de reblandecimiento del polvo que comprende el precursor de carbono, mientras se sigue mezclando;
 - Etapa C: añadir el polvo que comprende partículas a base de silicio a la mezcla obtenida en la etapa B y mezclar;
 - Etapa D: enfriar a temperatura ambiente y moler posteriormente la mezcla obtenida en la etapa C;
 - Etapa E: realizar un tratamiento térmico del polvo obtenido en la etapa D en una atmósfera libre de oxígeno, a una temperatura al menos igual a 1000°C .
12. Un método según la reivindicación 11, en donde el contenido de azufre en peso en la mezcla de la etapa B es al menos igual al 0,06 % en peso y como máximo igual al 0,65 % en peso.
13. Un método según las reivindicaciones 11 o 12, en donde el precursor de carbono se convierte en carbono blando tras el tratamiento térmico de la etapa E.
14. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 13, en donde el precursor de carbono es brea de petróleo.

15. Una batería que comprende un polvo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65