

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 027 419**

51 Int. Cl.:

H01M 4/04 (2006.01)

H01M 4/133 (2010.01)

H01M 4/134 (2010.01)

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/38 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.12.2019** **PCT/GB2019/053640**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.06.2020** **WO20128495**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.12.2019** **E 19831834 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.04.2025** **EP 3900078**

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

30 Prioridad:

19.12.2018 GB 201820695
12.02.2019 US 201916274187
09.09.2019 GB 201912991

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente:
13.06.2025

73 Titular/es:

NEXEON LIMITED (100.00%)
136 Eastern Avenue, Milton Park
Abingdon, Oxfordshire OX14 4SB, GB

72 Inventor/es:

MASON, CHARLES A.;
TAYLOR, RICHARD GREGORY y
FRIEND, CHRISTOPHER MICHAEL

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 3 027 419 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

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 anódicos en baterías recargables de iones metálicos. Los materiales electroactivos particulados de la invención tienen una utilidad particular en ánodos híbridos que comprenden dos o más materiales electroactivos diferentes.

Las baterías recargables de iones metálicos se utilizan ampliamente en dispositivos electrónicos portátiles, tales como teléfonos móviles y ordenadores portátiles, y cada vez tienen más aplicación en vehículos eléctricos o híbridos. Las baterías recargables de iones metálicos generalmente comprenden una capa de ánodo, una capa de cátodo, un electrolito para transportar iones metálicos entre las capas de ánodo y cátodo, y un separador poroso eléctricamente aislante dispuesto entre el ánodo y el cátodo. El cátodo normalmente comprende un colector de corriente metálico provisto de una capa de iones metálicos que contiene un material compuesto basado en óxido metálico, y el ánodo normalmente comprende un colector de corriente metálico provisto de una capa de un material electroactivo, definido en la presente memoria 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 la presente memoria en el sentido de que la batería se dispone a través de una carga, de manera que el cátodo es el electrodo positivo y el ánodo es el electrodo negativo. Cuando se carga una batería de iones metálicos, los iones metálicos se transportan desde la capa de cátodo que contiene iones metálicos a través del electrolito hasta el ánodo y se insertan en el material anódico. El término "batería" se usa en la presente memoria para referirse tanto a un dispositivo que contiene un solo ánodo y un solo cátodo como a dispositivos que contienen una pluralidad de ánodos y/o una pluralidad de cátodos.

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 supuesto 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 anódico. 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 donde x es mayor que 0 e inferior o igual a 1). En consecuencia, el grafito tiene una capacidad teórica máxima de 372 mAh/g en una batería de iones de litio, con una capacidad práctica algo menor (alrededor 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 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 con altas capacidades gravimétricas y volumétricas debido a su altísima capacidad para el litio (véase, por ejemplo, Insertion Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries, 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 (basada en $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$). Sin embargo, el uso de silicio como material anódico se complica por los grandes cambios volumétricos durante la carga y la descarga.

La intercalación del litio en silicio a granel conduce a un gran aumento en el volumen del material de silicio, hasta un 400 % de su volumen original cuando el silicio se litia hasta su máxima capacidad, y los ciclos repetidos de carga y descarga provocan una tensión mecánica significativa en el material de silicio, lo que resulta en la fractura y delaminación del material anódico de silicio. La contracción del volumen de las partículas de silicio tras la delitaci3n puede provocar una pérdida de contacto eléctrico entre el material anódico y el colector de corriente. Otra dificultad consiste en que la capa de interfase electrolítica sólida (SEI, por sus siglas en inglés) que se forma en la superficie del silicio no tiene suficiente tolerancia mecánica para adaptarse a la expansión y contracción del silicio. Como resultado, las superficies de silicio recién expuestas provocan una mayor descomposición de los electrolitos y un aumento del espesor de la capa de SEI y un consumo irreversible de litio. Estos mecanismos de fallo dan como resultado colectivamente una pérdida inaceptable de capacidad electroquímica durante los sucesivos ciclos 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 irreversible de capacidad de los ánodos que contienen silicio consiste en utilizar alguna forma de silicio finamente estructurado como material electroactivo. Se ha informado de que las estructuras finas de silicio por debajo de aproximadamente 150 nm de sección transversal, tales como las películas de silicio y las 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 éstos es adecuado para aplicaciones a escala comercial en su forma no modificada; las partículas a nanoescala son difíciles de preparar

y manipular y las películas de silicio no proporcionan suficiente capacidad volumétrica. Por ejemplo, las partículas a nanoescala tienden a formar aglomerados, lo que dificulta la obtención de una dispersión útil de las partículas dentro de una matriz de material anódico. Además, la formación de aglomerados de partículas a nanoescala da como resultado una pérdida de capacidad inaceptable en los ciclos repetidos de carga y descarga.

Ohara et al. (Journal of Power Sources 136 (2004) 303-306) han descrito la evaporación del silicio en un colector de corriente de lámina de níquel en forma de 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 la capacidad, las estructuras de película delgada no proporcionan cantidades útiles de capacidad por unidad de área, y cualquier mejora se elimina cuando se aumenta el grosor de la película.

El documento WO 2007/083155 divulga que se puede obtener una retención de capacidad mejorada mediante el uso de partículas de silicio que tengan 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 los materiales electroactivos tales como el silicio pueden depositarse dentro de los poros de un material de soporte poroso, tal como un material de carbón activado. Estos materiales compuestos proporcionan algunas de las propiedades beneficiosas de carga y descarga de las partículas de silicio a nanoescala, al tiempo que 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 manera que el silicio restante no está expuesto al electrolito en los ciclos de carga posteriores. Se ha demostrado que el material compuesto ha mejorado la retención de capacidad durante múltiples ciclos de carga, pero la capacidad inicial del material compuesto en mAh/g es significativamente menor que la de las nanopartículas de silicio.

El documento JP2003100284 describe un material activo que comprende un andamiaje a base de carbono con pequeños poros que se ramifican desde unos pocos poros más grandes. Un material electroactivo (por ejemplo, silicio) se localiza indiscriminadamente en las paredes de los poros grandes y pequeños y en la superficie externa del andamiaje a base de carbono.

Los documentos WO 2018/165610 A1 y US 2017/0170477 A1 divulgan materiales compuestos de silicio y diversos materiales de andamiaje porosos, tales como material de carbono que comprende microporos, mesoporos y/o macroporos, y métodos para fabricar los mismos.

A pesar de los esfuerzos realizados hasta la fecha, existe una necesidad continua de mejoras en la capacidad de almacenamiento electroquímico de las baterías de iones de litio. Si bien un objetivo a largo plazo consiste en desarrollar electrodos que contengan una alta proporción de silicio como material electroactivo, otro objetivo de los fabricantes de baterías consiste en identificar formas de utilizar pequeñas cantidades de silicio para complementar la capacidad de los ánodos de grafito. Por lo tanto, actualmente se centra en obtener mejoras graduales en la tecnología actual de baterías de iones metálicos mediante el uso de electrodos "híbridos" que comprenden una combinación de materiales electroactivos a base de grafito y Si, en lugar de una transición total de ánodos de grafito a ánodos de silicio.

El uso de electrodos híbridos presenta sus propios desafíos. Cualquier material electroactivo adicional debe proporcionarse en una forma que sea compatible con las formas de partículas de grafito utilizadas convencionalmente en baterías de iones metálicos. Por ejemplo, debe ser posible dispersar el material electroactivo adicional a lo largo de una matriz de partículas de grafito y las partículas del material electroactivo adicional deben tener una integridad estructural suficiente para resistir la combinación con partículas de grafito y la posterior formación de una capa de electrodos, por ejemplo mediante etapas como compresión, secado y calandrado.

Además, las diferencias en las propiedades de metalación del grafito y otros materiales electroactivos deben tenerse en cuenta al desarrollar ánodos híbridos. Por ejemplo, en la litación de un ánodo híbrido de silicio-grafito en el que el grafito constituye al menos el 50 % en peso del material electroactivo, es necesario litar el silicio hasta su máxima capacidad para obtener el beneficio de capacidad de todo el material electroactivo. Mientras que en un electrodo de silicio no híbrido, el material de silicio generalmente se limitaría a aproximadamente del 25 al 60 % de su capacidad gravimétrica máxima durante la carga y la descarga con el fin de evitar la imposición de tensiones mecánicas excesivas sobre el material de silicio y la consiguiente reducción de la capacidad volumétrica total de la celda, esta opción no está disponible en los electrodos híbridos. En consecuencia, el material de silicio debe ser capaz de soportar niveles muy altos de tensión mecánica a través de ciclos repetidos de carga y descarga.

Por lo tanto, en la técnica existe la necesidad de materiales electroactivos que contengan silicio que combinen una alta capacidad de litación con suficiente retención de capacidad y estabilidad estructural a lo largo de múltiples ciclos de carga y descarga. En particular, los materiales que se utilizan para complementar los materiales electroactivos convencionales, como el grafito, necesitarían mantener la capacidad y la estabilidad estructural cuando se litien repetidamente hasta su máxima capacidad. La presente invención aborda este problema proporcionando un material particulado que comprende un almacén de carbono poroso y una pluralidad de dominios de silicio elemental a nanoescala ubicados dentro de los poros del almacén de carbono poroso. La estructura de poros del almacén de carbono poroso y la relación entre silicio y el volumen de poros disponible del almacén de carbono poroso se controlan cuidadosamente para obtener un rendimiento óptimo, particularmente bajo los exigentes criterios requeridos para los electrodos híbridos.

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

- (a) un almacén de carbono poroso que comprende microporos y mesoporos, en donde
 - (i) los microporos y mesoporos tienen un volumen total de poros medido por adsorción de gas de $P_1 \text{ cm}^3/\text{g}$, en donde P_1 tiene un valor en el intervalo de 0,6 a 0,9;
 - (ii) la fracción de volumen de los microporos (ϕ_a) está en el intervalo de 0,5 a 0,8, en función del volumen total de microporos y mesoporos;
 - (iii) la fracción de volumen de los poros que tienen un diámetro de poro no superior a 5 nm (ϕ_5) es de al menos 0,75, basada en el volumen total de microporos y mesoporos; y
 - iv) el almacén de carbono poroso tiene un tamaño de partícula D_{50} inferior a 20 μm ;
- (b) una pluralidad de dominios a nanoescala de silicio elemental localizados dentro de los microporos y/o mesoporos del almacén de carbono poroso;

en donde la relación en peso entre el silicio y el almacén de carbono poroso en las partículas de material compuesto está en el intervalo de $[1 \times P_1 \text{ a } 2,2 \times P_1]$: 1.

Por lo tanto, la invención se refiere a un material particulado en el que el almacén de carbono poroso comprende tanto microporos como mesoporos con un volumen total mínimo de al menos $0,6 \text{ cm}^3/\text{g}$. El volumen total de microporos y mesoporos se representa aquí como $P_1 \text{ cm}^3/\text{g}$. El P_1 en sí mismo es una cantidad adimensional que tiene un valor de al menos 0,6 que también se usa para correlacionar el volumen de poros disponible con la relación en peso del silicio en el material particulado.

De acuerdo con la terminología convencional de la IUPAC, el término "microporo" se usa en la presente memoria para hacer referencia a poros de menos de 2 nm de diámetro, el término "mesoporo" se usa en la presente memoria para hacer referencia a poros de 2-50 nm de diámetro y el término "macroporo" se usa para hacer referencia a poros de más de 50 nm de diámetro.

El volumen de poros se distribuye entre microporos y mesoporos, de manera que la fracción de volumen de microporos está en el intervalo de 0,5 a 0,8, en función del volumen total de microporos y mesoporos. La fracción de volumen de los microporos (basada en el volumen total de microporos y mesoporos) se representa en la presente memoria con el símbolo ϕ_a y la fracción de volumen de los mesoporos (basada en el volumen total de microporos y mesoporos) se representa con el símbolo ϕ_b y, por lo tanto, se entenderá que $\phi_a + \phi_b = 1$.

El almacén de carbono poroso también se define por un volumen de poros que está sustancialmente sesgado hacia poros más pequeños, de manera que un mínimo del 75 % del volumen total de microporos y mesoporos esté en forma de poros que tengan un diámetro no superior a 5 nm. La fracción de volumen de los poros que tienen un diámetro no superior a 20 nm (basada en el volumen total de microporos y mesoporos) se representa aquí con el símbolo ϕ_{20} , utilizándose los símbolos ϕ_{10} y ϕ_5 para definir las fracciones de volumen correspondientes de los poros que tienen diámetros no superiores a 10 nm y no superiores a 5 nm, respectivamente.

El almacén de carbono poroso se define además por un tamaño de partícula D_{50} inferior a 20 μm . Para evitar dudas, P_1 , tal como se usa en la presente memoria, se refiere al volumen de poros del almacén de carbono poroso cuando se mide de forma aislada, es decir, en ausencia de silicio o cualquier otro material que ocupe los poros del almacén de carbono poroso. De manera similar, las referencias en la presente memoria 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 de forma aislada (es decir, en ausencia de silicio u otros materiales que

ocupen el volumen de poros).

La relación en peso entre el silicio y el almacén de carbono poroso en las partículas de material compuesto está en el intervalo de $[1 \times P_1 \text{ a } 2,2 \times P_1]$: 1. La relación en peso entre el silicio y el almacén de carbono poroso es, por lo tanto, proporcional al volumen de poros disponible en el almacén de carbono poroso, tal que una relación de peso de $[1 \times P_1]$: 1 corresponde a una ocupación de alrededor del 43 % v/v de los poros del almacén de carbono poroso por parte del silicio, teniendo en cuenta una densidad de silicio de alrededor de 2,3 g/cm³. El límite superior de la relación en $[2,2 \times P_1]$: 1 corresponde a una ocupación de aproximadamente el 95 % v/v de los poros del almacén de carbono poroso por parte del silicio. Normalmente, estas relaciones se calculan sobre la base de carbono puro y silicio puro.

El silicio elemental se localiza en los microporos y/o mesoporos en forma de una pluralidad de dominios de silicio a nanoescala. Tal como se usa en la presente memoria, la expresión "dominio de silicio a nanoescala" se refiere a un cuerpo de silicio a nanoescala que se encuentra dentro de los poros del almacén de carbono poroso. Las dimensiones máximas de los dominios de silicio a nanoescala están definidas por los diámetros de poro de los poros en los que se encuentra el silicio.

Por lo tanto, la invención se refiere en términos generales a un material particulado en el que los dominios de silicio a nanoescala ocupan una fracción sustancial del volumen de poros de un almacén de carbono poroso en el que el volumen de poros se distribuye entre pequeños mesoporos (de no más de 20 nm de diámetro) y microporos. Se ha descubierto que esta arquitectura de partículas proporciona un material electroactivo con una capacidad gravimétrica y volumétrica muy alta en la litación y una alta retención de capacidad reversible durante múltiples ciclos de carga y descarga.

Sin pretender imponer ninguna teoría, se cree que la localización de dominios de silicio a nanoescala dentro de pequeños mesoporos y/o microporos proporciona en primer lugar estructuras de silicio finas que pueden litarse y delitarse 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. Al garantizar que una proporción relativamente alta del volumen de poros esté ocupada por silicio, el material particulado de la invención tiene una alta capacidad. Además, al localizar dominios de silicio a nanoescala dentro de pequeños mesoporos y/o microporos como se ha descrito más arriba, sólo una pequeña área de la superficie del silicio es accesible para el electrolito y, por lo tanto, la formación de SEI es limitada.

Los presentes inventores han descubierto que el doble objetivo de obtener una alta capacidad y una alta retención de la capacidad reversible dependen de un control cuidadoso de la distribución de los tamaños de los poros. Aunque cabe esperar que las estructuras de silicio muy finas dentro de los microporos se litien de forma reversible del modo más eficaz, se ha descubierto que los armazones de carbono porosos con una fracción de microporos excesiva pueden albergar cantidades de silicio por debajo de las óptimas, de manera que la capacidad volumétrica del material sea baja. Sin pretender imponer ninguna teoría, se cree que el depósito de silicio en armazones de carbono muy microporosos da como resultado la formación de estructuras de silicio (tales como tapas o paredes) que bloquean el acceso al volumen de poros desocupado, limitando así la carga de silicio que se puede lograr.

Sin embargo, si el silicio se deposita en armazones de carbono que tienen un grado muy alto de mesoporosidad, entonces las nanoestructuras de silicio son indeseablemente grandes y el grosor de la pared de carbono aumenta. Como resultado, aunque se puede lograr una mayor capacidad volumétrica, tanto las nanoestructuras de silicio como el almacén de carbono poroso se someten a una tensión estructural excesiva durante la litación, particularmente cuando se litan a su máxima capacidad, como es el caso de los ánodos híbridos que también comprenden grafito como material electroactivo. Esta tensión estructural excesiva puede provocar la fractura de las nanoestructuras de silicio y el almacén de carbono poroso. La exposición adicional del silicio de las superficies de fractura al electrolito en ciclos de carga y descarga posteriores significa que la formación de SEI puede convertirse en un mecanismo de fallo importante que provoque una pérdida de capacidad. Al controlar las fracciones de volumen relativo de los microporos y mesoporos y al garantizar que el volumen de los mesoporos esté confinado en gran medida a los poros por debajo de 20 nm, el material particulado de la invención evita estos mecanismos de fallo y mantiene una alta capacidad reversible durante múltiples ciclos de carga y descarga, al tiempo que aloja una gran proporción relativa de silicio dentro del volumen de poros del almacén de carbono poroso. Esto contrasta claramente con la formación excesiva y sin restricciones de SEI que caracteriza al material divulgado por Guo, por ejemplo (véase más arriba).

Aunque la litación del silicio puede resultar en un grado de expansión externa de todo el material compuesto, el control cuidadoso de las fracciones de volumen de microporos y mesoporos y la distribución del tamaño de la fracción de volumen de mesoporos hacia diámetros de poro más pequeños aseguran que el material particulado pueda deformarse de forma reversible sin fracturarse durante múltiples ciclos de carga y descarga. Por lo tanto, la tensión sobre el almacén de carbono y el material de silicio se controla a un nivel que se tolera durante un gran número de ciclos de carga y descarga sin una pérdida sustancial de capacidad.

Como resultado de la arquitectura de partículas única del material compuesto de la invención, el silicio del material particulado de la invención tiene un rendimiento electroquímico comparable al de las nanopartículas finas de silicio, 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 contenido volumétrico relativamente alto de silicio del material particulado lo hace particularmente adecuado para su uso como componente de ánodos híbridos.

El almacén de carbono poroso comprende adecuadamente una red de poros abiertos interconectados tridimensionalmente que comprende una combinación de microporos y/o mesoporos y, opcionalmente, un volumen menor de macroporos. 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 total de poros en el intervalo de 0 a 50 nm) se designa en la presente memoria como P_1 cm³/g, en donde P_1 representa un número natural adimensional que tiene un valor de al menos 0,6. Como se ha expuesto más arriba, el valor de P_1 también se usa para correlacionar el volumen de poros disponible en el almacén de carbono poroso con la relación en peso del silicio con respecto al almacén de carbono poroso, tal como se ha establecido más arriba.

Preferiblemente, el valor de P_1 es de al menos 0,65, o al menos 0,7, o al menos 0,75, o al menos 0,8, o al menos 0,85. Más preferiblemente, el valor de P_1 es de al menos 0,7, o al menos 0,75, o al menos 0,8, o al menos 0,85.

El uso de un almacén de carbono de alta porosidad es ventajoso, ya que permite alojar una mayor cantidad de silicio dentro de la estructura de los poros, y se ha descubierto que los almacenes de carbono de alta porosidad en los que el volumen de los poros está predominantemente en forma de microporos y mesoporos más pequeños tienen la resistencia suficiente 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 en un valor en el que la creciente fragilidad del almacén de carbono poroso supere la ventaja de un mayor volumen de poros que aloje una mayor cantidad de silicio. El valor de P_1 no es superior a 0,9.

De acuerdo con la presente descripción, el valor de P_1 puede estar, por ejemplo, en el intervalo de 0,6 a 2 (es decir, un volumen total de microporos y mesoporos de 0,6 a 2 cm³/g). Por ejemplo, P_1 puede estar en el intervalo de 0,6 a 1,8, o en el intervalo de 0,65 a 1,8, o en el intervalo de 0,7 a 1,8, o en el intervalo de 0,75 a 1,8, o en el intervalo de 0,8 a 1,8, o en el intervalo de 0,85 a 1,8, o en el intervalo de 0,9 a 1,8, o en el intervalo de 0,65 a 1,7, o en el intervalo de 0,7 a 1,7, o en el intervalo de 0,75 a 1,7, o en el intervalo de 0,8 a 1,7, o en el intervalo de 0,85 a 1,7, o en el intervalo de 0,9 a 1,7, o en el intervalo de 0,95 a 1,7, o en el intervalo de 0,7 a 1,6, o en el intervalo de 0,75 a 1,6, o en el intervalo de 0,8 a 1,6, o en el intervalo de 0,85 a 1,6, o en el intervalo de 0,9 a 1,6, o en el intervalo de 0,95 a 1,6, o en el intervalo de 1 a 1,6, o en el intervalo de 0,75 a 1,5, o en el intervalo de 0,8 a 1,5, o en el intervalo de 0,85 a 1,5, o en el intervalo de 0,9 a 1,5, o en el intervalo de 0,95 a 1,5, o en el intervalo de 1 a 1,5, o en el intervalo de 0,8 a 1,4, o en el intervalo de 0,85 a 1,4, o en el intervalo de 0,9 a 1,4, o en el intervalo de 0,95 a 1,4, o en el intervalo de 1 a 1,4.

Preferiblemente, el valor de P_1 puede estar, por ejemplo, en el intervalo de 0,6 a 1,4, o en el intervalo de 0,65 a 1,4, o en el intervalo de 0,7 a 1,4, o en el intervalo de 0,75 a 1,4, o en el intervalo de 0,6 a 1,3, o en el intervalo de 0,65 a 1,3, o en el intervalo de 0,7 a 1,3, o en el intervalo de 0,75 a 1,3 o en el intervalo de 0,6 a 1,2, o en el intervalo de 0,65 a 1,2, o en el intervalo de 0,7 a 1,2, o en el intervalo de 0,75 a 1,2, o en el intervalo de 0,6 a 1, o en el intervalo de 0,65 a 1, o en el intervalo de 0,7 a 1, o en el intervalo de 0,75 a 1, o en el intervalo de 0,6 a 0,9, o en el intervalo de 0,65 a 0,9, o en el intervalo de 0,7 a 0,9, o en el intervalo de 0,75 a 0,9.

φ_a está en el intervalo de 0,5 a 0,8, más preferiblemente en el intervalo de 0,5 a 0,75, más preferiblemente en el intervalo de 0,5 a 0,7, para aprovechar particularmente la alta capacidad de retención de las nanoestructuras de silicio muy finas ubicadas dentro de microporos. Por ejemplo, φ_a puede estar en el intervalo de 0,55 a 0,8, o en el intervalo de 0,6 a 0,8, o en el intervalo de 0,6 a 0,75.

Como se ha analizado más arriba, el volumen de poros está sustancialmente sesgado hacia poros más pequeños, de manera que un mínimo del 75 % del volumen total de microporos y mesoporos esté en forma de poros que tengan un diámetro de no más de 5 nm. Más preferiblemente, φ_{20} es al menos 0,8, más preferiblemente al menos 0,85, más preferiblemente al menos 0,9.

Preferiblemente, φ_{10} es al menos 0,8, o al menos 0,85, basado en el volumen total de microporos y mesoporos. Más preferiblemente, φ_5 es al menos 0,8, o al menos 0,85, basado en el volumen total de microporos y mesoporos. Al menos el 75 % del volumen total de microporos y mesoporos del almacén de carbono poroso está en forma de poros que tienen un diámetro de no más de 5 nm.

Una fracción de poros que tengan diámetros en el intervalo de mesoporos más grande puede ser ventajosa para facilitar el acceso de los electrolitos a los dominios de silicio. Por lo tanto, los poros que tienen un diámetro en el intervalo de 10 a 50 nm (es decir, mesoporos más grandes) pueden constituir opcionalmente no más del 1 %, o no más del 2 %, o no más del 5 %, o no más del 10 % del volumen total de microporos y mesoporos del almacén de carbono poroso.

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

La distribución de los tamaños de poro del almacén de carbono poroso puede ser monomodal, bimodal o multimodal. Tal como se usa en la presente memoria, la expresión "distribución de los tamaños de poro" se refiere a la distribución de los tamaños de poro en relación con el volumen total acumulativo de los poros internos del almacén de carbono poroso. Puede preferirse una distribución bimodal o multimodal de los tamaños de poro, ya que la estrecha proximidad entre los poros más pequeños y los poros de mayor diámetro proporciona la ventaja de un transporte iónico eficaz a través de la red porosa hasta el silicio. Por consiguiente, el material particulado tiene una alta difusividad iónica y, por lo tanto, un rendimiento de velocidad mejorado.

De manera adecuada, una distribución bimodal o multimodal de los tamaños de poro incluye un tamaño de poro máximo en el intervalo de microporos y un tamaño de poro máximo en el intervalo de tamaño de mesoporo que difieren entre sí en un factor de 5 a 20, más preferiblemente en un factor de aproximadamente 10. Por ejemplo, el almacén de carbono poroso puede tener una distribución bimodal de los tamaños de poro, incluyendo un pico en un tamaño de poro de 1,5 nm y un pico en un tamaño de poro de 15 nm.

El volumen total de microporos y mesoporos y la distribución de los tamaños de poro de los microporos y mesoporos se determinan mediante adsorción de gas nitrógeno a 77 K hasta una presión relativa p/p_0 de 10^{-6} utilizando la teoría de funcionales de densidad para sólidos enfriados (QSDFT, por sus siglas en inglés) de acuerdo con la metodología estándar establecida en las normas ISO 15901-2 e ISO 15901-3. La adsorción de gas nitrógeno es una técnica que caracteriza la porosidad y las distribuciones de los diámetros de poro de un material permitiendo que un gas se condense en los poros de un sólido. A medida que aumenta la presión, el gas se condensa primero en los poros de menor diámetro y la presión se aumenta hasta que se alcanza un punto de saturación en el que todos los poros se llenan de líquido. La presión del gas nitrógeno se reduce entonces de forma incremental, para permitir que el líquido se evapore del sistema. El análisis de las isothermas de adsorción y desorción, y la histéresis entre ellas, permite determinar el volumen de poros y la distribución de los tamaños de poro. Los instrumentos adecuados para la medición del volumen de poros y las distribuciones de los tamaños de poro mediante la adsorción de gas nitrógeno incluyen los analizadores de porosidad TriStar II y TriStar II Plus, que están disponibles en Micromeritics Instrument Corporation, EE. UU., y los analizadores de porosidad Autosorb IQ, que están disponibles en Quantachrome Instruments.

La adsorción de gas nitrógeno es eficaz para la medición del volumen de poros y las distribuciones de los tamaños de poro para los poros que tienen un diámetro hasta 50 nm, pero es menos fiable para los poros de un diámetro mucho mayor. Para los fines de la presente invención, la adsorción de nitrógeno se usa, por lo tanto, para determinar los volúmenes de poros y las distribuciones de los tamaños de poro sólo para los poros que tengan un diámetro hasta 50 nm inclusive. Como se ha expuesto más arriba, el valor de P_1 se determina teniendo en cuenta solo los poros con un diámetro hasta 50 nm inclusive (es decir, solo microporos y mesoporos), y los valores de ϕ_a , ϕ_b , ϕ_{20} , ϕ_{10} y ϕ_5 se determinan igualmente en relación con el volumen total de microporos y mesoporos únicamente.

En vista de las limitaciones de las técnicas analíticas disponibles, no es posible medir los volúmenes de poros y las distribuciones de los tamaños de poro en toda la gama de microporos, mesoporos y macroporos utilizando una sola técnica. En 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 la presente memoria con el valor de P_2 cm³/g y se mide mediante porosimetría de mercurio. Como se ha expuesto más arriba, el valor de P_2 se refiere al volumen de poros del almacén de carbono poroso cuando se mide de forma 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 sólo tiene en cuenta los poros que tienen un diámetro mayor de 50 nm y hasta 100 nm inclusive, es decir, incluye solo el volumen de macroporos hasta 100 nm de diámetro. Para determinar el valor de P_2 no se tiene en cuenta ningún volumen de poros medido mediante porosimetría de mercurio con tamaños de poro de 50 nm o menos (como se ha expuesto más arriba, la adsorción de nitrógeno se utiliza para caracterizar los mesoporos y microporos). Para los fines de la invención, se supone que el volumen de poros medido 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 la porosidad y las distribuciones de los diámetros de poro de un material mediante la aplicación de diferentes niveles de presión a una muestra del material sumergida 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 informa en la presente memoria, se obtienen de acuerdo con la norma ASTM UOP578-11, considerándose que la tensión superficial γ es de 480 mN/m y considerándose que el ángulo de contacto ϕ es de 140° para el mercurio a temperatura ambiente. Se considera que la densidad del mercurio es de 13,5462 g/cm³ a temperatura ambiente. Existen varios instrumentos de porosimetría de mercurio de alta precisión disponibles comercialmente, tales como la serie AutoPore IV de porosímetros de mercurio automatizados disponibles en Micromeritics Instrument Corporation, EE. UU. Para un examen completo de la porosimetría de mercurio, véase P. A. Webb y C. Orr en "Analytical Methods in Fine Particle Technology", 1997, Micromeritics Instrument Corporation, ISBN 0-9656783-0.

El volumen de macroporos (y por lo tanto el valor de P_2) es preferiblemente pequeño en comparación con el volumen de microporos y mesoporos (y, por lo tanto, el valor de P_1). Si bien una pequeña fracción de macroporos puede ser útil para facilitar el acceso del electrolito a la red de poros, las ventajas de la invención se obtienen sustancialmente al alojar silicio en microporos y mesoporos más pequeños.

Por lo tanto, de acuerdo con la invención, el volumen total de macroporos en el almacén de carbono poroso es de P_2 cm³/g, medido por porosimetría de mercurio, en donde P_2 tiene preferiblemente un valor no superior a $0,2 \times P_1$, o no superior a $0,1 \times P_1$, o no superior a $0,05 \times P_1$, o no superior a $0,02 \times P_1$, o no superior a $0,01 \times P_1$, o no superior a $0,005 \times P_1$.

En realizaciones preferidas, P_2 tiene un valor no superior a 0,3, o no superior a 0,25, o no superior a 0,20, o no superior a 0,15, o no superior a 0,1, o no superior a 0,05. Como se ha descrito más arriba en relación con los mesoporos más grandes, una fracción de volumen de poros pequeña en el intervalo de macroporos puede ser ventajosa para facilitar el acceso del electrolito al silicio.

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 los poros, con poros más pequeños que se ramifican desde poros más grandes.

Se apreciará que las técnicas de introducción, tales como la adsorción de gas y la porosimetría de mercurio, son eficaces sólo para determinar el volumen de poros de los poros que son accesibles para el nitrógeno o el mercurio desde el exterior del almacén de carbono poroso. Se entenderá que los valores de porosidad (P_1 y P_2) especificados en la presente memoria se refieren al volumen de los poros abiertos, es decir, los poros que son accesibles para un fluido desde el exterior del almacén de carbono poroso. Los poros completamente cerrados que no puedan identificarse mediante adsorción de nitrógeno o porosimetría de mercurio no se tendrán en cuenta en la presente memoria al determinar los valores de porosidad. Del mismo modo, para determinar el valor de P_1 no se tiene en cuenta ningún volumen de poros ubicado en poros que sean tan pequeños que estén por debajo del límite de detección por adsorción de nitrógeno.

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 de carbono duro o de carbono blando y puede obtenerse adecuadamente mediante procedimientos conocidos que implican la pirólisis de polímeros o materia orgánica.

El almacén de carbono poroso tiene preferiblemente un área superficial BET de al menos 750 m²/g, o al menos 1000 m²/g, o al menos 1250 m²/g, o al menos 1500 m²/g. Debe entenderse que la expresión "área superficial BET", tal como se usa en la presente memoria, se refiere al área superficial por unidad de masa calculada a partir de una medición de la adsorción física de moléculas de gas en una superficie sólida, utilizando la teoría de Brunauer-Emmett-Teller, de acuerdo con la norma ISO 9277. Preferiblemente, el área superficial BET del almacén de partículas porosas no es superior a 4000 m²/g, o no superior a 3500 m²/g, o no superior a 3250 m²/g, o no superior a 3000 m²/g.

Tal como se usa en la presente memoria, la expresión "carbono duro" se refiere a una matriz de carbono desordenada en la que los átomos de carbono se encuentran predominantemente en el estado híbrido sp² (enlaces trigonales) en dominios poliaromáticos a nanoescala. Los dominios poliaromáticos se reticularon con un enlace químico, por ejemplo un enlace C-O-C. Debido a la reticulación química entre los dominios poliaromáticos, los carbonos duros no se pueden convertir en grafito a altas temperaturas. Los carbonos duros tienen un carácter similar al grafito, como lo demuestra la gran banda G (~1600 cm⁻¹) en el espectro Raman. Sin embargo, el carbono no es completamente gráfico, como lo demuestra la significativa banda D (~1350 cm⁻¹) en el espectro Raman.

Tal como se usa en la presente memoria, la expresión “carbono blando” también se refiere a una matriz de carbono desordenada en la que los átomos de carbono se encuentran predominantemente en el estado híbrido sp^2 (enlaces trigonales) en dominios poliaromáticos que tienen dimensiones en el intervalo de 5 a 200 nm. A diferencia de los carbonos duros, los dominios poliaromáticos de los carbonos blandos están asociados por fuerzas intermoleculares, pero no están reticulados con un enlace químico. Esto significa que se grafitarán a altas temperaturas. El almacén de carbono poroso comprende preferiblemente al menos un 50 % de carbono híbrido sp^2 , medido por XPS. Por ejemplo, el almacén de carbono poroso puede comprender adecuadamente del 50 % al 98 % de carbono híbrido sp^2 , del 55 % al 95 % de carbono híbrido sp^2 , del 60 % al 90 % de carbono híbrido sp^2 o del 70 % al 85 % de carbono híbrido sp^2 .

Para preparar armazones de carbono poroso adecuados se pueden usar diversos materiales diferentes. Los ejemplos de materiales orgánicos que pueden usarse incluyen biomasa vegetal, incluyendo materiales lignocelulósicos (tales como cáscaras de coco, cascarillas de arroz, madera, etc.) y fuentes de carbono fósil, tales como carbón. Los ejemplos de materiales poliméricos que forman armazones de carbono poroso en la pirólisis incluyen resinas fenólicas, resinas de novolaca, brea, melaminas, poliacrilatos, poliestirenos, alcohol polivinílico (PVA, por sus siglas en inglés), polivinilpirrolidona (PVP) y diversos copolímeros que comprenden unidades monoméricas de acrilatos, estirenos, α -olefinas, vinilpirrolidona y otros monómeros etilénicamente insaturados. En la técnica están disponibles diversos materiales de carbono duro diferentes dependiendo del material de partida y de las condiciones del proceso de pirólisis.

El almacén de carbono poroso puede someterse a 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 los siguientes: oxígeno, vapor, CO, CO_2 y KOH, a una temperatura en el intervalo de 600 a 1000 °C.

Los mesoporos también se pueden obtener mediante procesos conocidos de formación de moldes, utilizando formadores de poros extraíbles tales como MgO y otros moldes coloidales o poliméricos que se puedan eliminar por medios térmicos o químicos después de la pirólisis o activación.

El almacén de carbono poroso puede tener un diámetro de partícula D_{50} en el intervalo de 0,5 a 20 μm . Preferiblemente, el diámetro de partícula D_{50} es de al menos 1 μm , más preferiblemente de al menos 2 μm , por ejemplo al menos 3 μm , o al menos 4 μm , o al menos 5 μm . Preferiblemente, el diámetro de partícula D_{50} del material particulado no es superior a 18 μm , más preferiblemente no superior a 16 μm , más preferiblemente no superior a 14 μm , más preferiblemente no superior a 12 μm , más preferiblemente no superior 10 μm , por ejemplo no superior a 9 μm , o no superior a 8 μm . Más preferiblemente, el diámetro de partícula D_{50} no es superior a 10 μm , o no superior a 9 μm , o no superior a 8 μm , o no superior a 7 μm , o no superior a 6 μm , o no superior a 5 μm .

Por ejemplo, el almacén de carbono poroso puede tener un diámetro de partícula D_{50} en el intervalo de 1 a 12 μm , o de 1 a 10 μm , o de 2 a 10 μm , o de 2 a 8 μm , o de 2 a 6 μm , o de 3 a 10 μm , o de 3 a 8 μm , o de 3 a 7 μm , o de 3 a 6 μm , o de 3 a 5 μm .

La cantidad de silicio en el almacén de carbono poroso se correlaciona con el volumen de poros disponible mediante el requisito de que la relación en peso entre el silicio y el almacén de carbono poroso en las partículas de material compuesto esté en el intervalo de $[1 \times P_1 \text{ a } 2,2 \times P_1]$: 1. Esta relación tiene en cuenta la densidad del silicio y el volumen de poros del almacén de carbono poroso para definir una relación en peso del silicio en la que el volumen de poros del almacén de carbono poroso ($P_1 \text{ cm}^3/\text{g}$) está ocupado en un porcentaje de alrededor del 43 % al 95 % v/v por silicio (en el estado no cargado).

Preferiblemente, la relación en peso del silicio con respecto al almacén de carbono poroso es de al menos $1,1 \times P_1$, más preferiblemente al menos $1,15 \times P_1$, más preferiblemente al menos $1,2 \times P_1$, más preferiblemente al menos $1,25 \times P_1$, más preferiblemente al menos $1,3 \times P_1$, más preferiblemente al menos $1,35 \times P_1$, más preferiblemente al menos $1,4 \times P_1$.

Cuando el almacén de carbono poroso comprende una relación relativamente mayor de mesoporos con respecto a microporos (por ejemplo, cuando ϕ_a está en el intervalo de 0,2 a 0,5, o en el intervalo de 0,3 a 0,5), la relación en peso entre silicio y el almacén de carbono poroso puede ser aún mayor, por ejemplo al menos $1,45 \times P_1$, más preferiblemente al menos $1,5 \times P_1$, más preferiblemente al menos $1,55 \times P_1$, más preferiblemente al menos $1,6 \times P_1$, más preferiblemente al menos $1,65 \times P_1$, más preferiblemente al menos $1,7 \times P_1$.

La relación en peso mínima del silicio con respecto al almacén de carbono poroso se correlaciona tanto con la fracción de mesoporos (ϕ_b) como con el volumen total de poros mediante el requisito de que la relación en peso del silicio con respecto al almacén de carbono poroso en las partículas de material compuesto sea de al menos $1 \times P_1$. Más preferiblemente, la relación en peso del silicio con respecto al almacén de carbono poroso tiene al menos el valor dado por $[\phi_b + 0,75] \times P_1$, más preferiblemente al menos el valor dado por $[\phi_b + 0,8] \times P_1$, más preferiblemente al menos el valor dado por $[\phi_b + 0,9] \times P_1$, más preferiblemente al menos el valor dado

por $[\phi_b + 1] \times P_1$, más preferiblemente al menos el valor dado por $[\phi_b + 1,1] \times P_1$ (con la condición de que dicho valor sea al menos $1 \times P_1$). Por lo tanto, en caso de que la fracción de mesoporos (ϕ_b) tenga un valor más alto, la cantidad mínima de silicio en las partículas de material compuesto también es mayor. Esta correlación entre la fracción de mesoporos y la relación de peso mínima del silicio con respecto al armazón de carbono poroso asegura que los armazones de carbono poroso que tienen fracciones de mesoporos más altas estén ocupadas por silicio en mayor medida, optimizando así la capacidad volumétrica del material particulado. Garantizar que los armazones de carbono poroso que tienen fracciones de mesoporos más altas tengan una carga mínima de silicio sea más alta también reduce la posibilidad de que los microporos más grandes estén parcialmente ocupados por silicio, lo que reduce el área de superficie del silicio que está expuesta al electrolito limitando así la formación no deseable de SEI.

La relación en peso máxima del silicio con respecto al armazón de carbono poroso también se correlaciona tanto con la fracción de mesoporos (ϕ_b) como con el volumen total de poros mediante el requisito de que la relación en peso del silicio con respecto al armazón de carbono poroso en las partículas de material compuesto no sea superior al valor dado por $1,9 \times P_1$. Más preferiblemente, la relación en peso entre el silicio y el armazón de carbono poroso no es superior al valor dado por $[\phi_b + 1,6] \times P_1$, más preferiblemente no superior al valor dado por $[\phi_b + 1,5] \times P_1$ (con la condición de que dicho valor no sea superior a $1,9 \times P_1$). La correlación entre la fracción de mesoporos y la relación de peso máxima del armazón de carbono poroso asegura que los armazones de carbono poroso que tienen fracciones de microporos más altas no estén excesivamente llenos de silicio. Como se ha expuesto más arriba, puede ser más difícil lograr relaciones muy altas de silicio en caso de que el armazón de carbono poroso sea más microporoso debido a la posibilidad de que se formen paredes o tapas que encierren el volumen de poros ocupado. Además, en caso de que el armazón de carbono poroso sea más altamente microporoso, la difusión del litio a través de estructuras de silicio muy finas se limita a la velocidad, lo que reduce la capacidad de velocidad del material particulado. En consecuencia, el control del límite superior de la relación de silicio asegura un grado de acceso electrolítico al volumen de poros interno del armazón de carbono poroso, lo que facilita el transporte de iones de litio a los dominios de silicio.

Preferiblemente, la masa de silicio en las partículas de material compuesto se localiza sustancial o totalmente dentro de los poros del armazón de carbono poroso en forma de los dominios de silicio a nanoescala arriba descritos. Por ejemplo, es preferible que al menos el 90 % en peso, más preferiblemente al menos el 95 % en peso, más preferiblemente al menos el 98 %, más preferiblemente al menos el 99 % en peso de la masa de silicio en las partículas de material compuesto se localice dentro del volumen de poros interno del armazón de carbono poroso, de manera que no haya o haya muy poco silicio localizado en la superficie externa de las partículas de material compuesto.

Los materiales particulados de la invención se pueden caracterizar por su rendimiento bajo análisis termogravimétrico (TGA, por sus siglas en inglés) en el aire. Preferiblemente, el material particulado no contiene más del 10 % de silicio no oxidado a 800 °C, según lo determinado por TGA en el aire con una velocidad de aumento de temperatura de 10 °C/min. Más preferiblemente, el material particulado no contiene más del 5 % o no más del 2 % de silicio no oxidado a 800 °C, según lo determinado por TGA en el aire con una velocidad de aumento de temperatura de 10 °C/min.

La determinación de la cantidad de silicio no oxidado se deriva de la traza de TGA característica de estos materiales. Un aumento de masa a aproximadamente 300-500 °C corresponde a la oxidación inicial del silicio a SiO_2 , y va seguido de una pérdida de masa a aproximadamente 500-600 °C a medida que el carbono se oxida para dar gas CO_2 . Por encima de aproximadamente 600 °C se produce un aumento de masa adicional correspondiente a la conversión continua de silicio en SiO_2 , que aumenta hasta un valor asintótico superior a 1000 °C a medida que la oxidación del silicio se completa.

Para los fines 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 finalizar la oxidación es SiO_2 . Esto permite que el porcentaje de silicio no oxidado a 800 °C como una proporción de la cantidad total de silicio se determine según la siguiente fórmula:

$$Z = 1.875 \times [(M_f - M_{800}) / M_f] \times 100\%$$

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

Si pretender imponer ninguna teoría, se entiende que la temperatura a la que el silicio se oxida bajo TGA corresponde ampliamente a la escala de longitud del revestimiento de óxido sobre el silicio debido a la difusión de los 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 espesor del revestimiento de óxido. Por lo tanto, se entiende que el silicio depositado en microporos y mesoporos se oxidará a una temperatura más baja que los depósitos de silicio en la superficie de una partícula debido al revestimiento de óxido necesariamente más delgado que existe en estas estructuras. Por consiguiente, los materiales preferidos según

la invención muestran una oxidación sustancialmente completa del silicio a bajas temperaturas, coherente con la pequeña escala de longitud de las nanoestructuras de silicio que se encuentran en microporos y mesoporos más pequeños. Para los fines de la invención, se supone que la oxidación del silicio a 800 °C es silicio en las superficies externas del almacén de carbono poroso. Esto también se designa en la presente memoria como "silicio grueso".

El silicio es preferiblemente silicio amorfo. Se cree que el silicio amorfo tiene un mejor rendimiento como material electroactivo. La morfología del silicio se puede determinar mediante procedimientos conocidos usando difracción de rayos X (XRD, por sus siglas en inglés).

Preferiblemente, el volumen de microporos y mesoporos en las partículas de material compuesto (es decir, en presencia del silicio), medido por adsorción de gas nitrógeno, no es superior a $0,15 \times P_1$, o no superior a $0,10 \times P_1$, o no superior a $0,05 \times P_1$, o no superior a $0,02 \times P_1$.

La relación en peso del silicio con respecto al almacén de carbono poroso se puede determinar mediante análisis elemental. El análisis elemental se usa para determinar los porcentajes en peso tanto de silicio como de carbono en las partículas de material compuesto. Opcionalmente, las cantidades de hidrógeno, nitrógeno y oxígeno también pueden determinarse mediante análisis elemental. Preferiblemente, el análisis elemental también se usa para determinar el porcentaje en peso de carbono (y opcionalmente hidrógeno, nitrógeno y oxígeno) sólo en el almacén de carbono poroso. La determinación del porcentaje en peso de carbono en el almacén de carbono poroso por sí sola tiene en cuenta la posibilidad de que el almacén de carbono poroso contenga una cantidad menor 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.

El contenido de silicio se determina preferiblemente mediante ICP-OES (por sus siglas en inglés, espectrometría de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente). Existen varios instrumentos ICP-OES disponibles comercialmente, tales como la serie iCAP® 7000 de analizadores ICP-OES disponibles en ThermoFisher Scientific. El contenido de carbono de las partículas de material compuesto y del almacén de carbono poroso solos (así como el contenido de hidrógeno, nitrógeno y oxígeno si es necesario) 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 en Leco Corporation.

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

El silicio puede comprender opcionalmente una cantidad menor de uno o más dopantes. Los dopantes adecuados incluyen boro y fósforo, otros dopantes de tipo n o tipo p, nitrógeno o germanio. Preferiblemente, los dopantes están presentes en una cantidad total de no más del 2 % en peso con respecto a la cantidad total de silicio y el o los dopantes.

Para evitar dudas, la expresión "diámetro de partícula", tal como se usa en la presente memoria, se refiere al diámetro esférico equivalente (esd, por sus siglas en inglés), es decir, el diámetro de una esfera que tenga el mismo volumen que una partícula dada, entendiéndose que el volumen de partículas incluye el volumen de cualquier poro entre partículas. El término " D_{50} " y la expresión "diámetro de partícula D_{50} ", tal como se usan en la presente memoria, se refieren al diámetro medio 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. El término " D_{10} " y la expresión "diámetro de partícula D_{10} ", tal como se usan en la presente memoria, se refieren al diámetro medio de partícula basado en el volumen del 10º percentil, es decir, el diámetro por debajo del cual se encuentra el 10 % en volumen de la población de partículas. El término " D_{90} " y la expresión "diámetro de partícula D_{90} ", tal como se usan en la presente memoria, se refieren al diámetro medio de partícula basado en el volumen del 90º percentil, es decir, el diámetro por debajo del cual se encuentra el 90 % en volumen de la población de partículas.

Las distribuciones de los tamaños de partícula y los diámetros de partícula se pueden determinar mediante técnicas de difracción láser estándar de acuerdo con 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 según el tamaño de la partícula y un grupo de partículas producirá un patrón de luz dispersa definido por la intensidad y el ángulo que pueden correlacionarse con la distribución de los tamaños de partícula. Existen varios instrumentos de difracción láser disponibles comercialmente para la determinación rápida y fiable de las distribuciones de tamaños de partícula. A menos que se indique lo contrario, las mediciones de la distribución de tamaños de partícula especificadas o descritas en la presente memoria se miden con el analizador de tamaños de partícula Malvern Mastersizer™.

3000 convencional de Malvern Instruments. El analizador de tamaños de partícula Malvern Mastersizer™ 3000 funciona proyectando un rayo láser de gas helio-neón a través de una celda transparente que contiene las partículas de interés suspendidas en una solución acuosa. Los rayos de luz que inciden en las partículas se dispersan a través de ángulos que son inversamente proporcionales al tamaño de partícula y un conjunto ordenado de fotodetectores mide la intensidad de la luz en varios ángulos predeterminados, y las intensidades medidas en diferentes ángulos son procesadas por un ordenador utilizando principios teóricos estándar para determinar la distribución de tamaños de partícula. Los valores de difracción láser descritos en la presente memoria se obtienen usando una dispersión húmeda de las partículas en agua destilada. El índice de refracción de las partículas se considera que es de 3,50 y el índice de dispersante se considera que es de 1,330. Las distribuciones de tamaños de partícula se calculan utilizando el modelo de dispersión de Mie.

Las partículas de material compuesto pueden tener un diámetro de partícula D_{50} en el intervalo de 0,5 a 20 μm . Preferiblemente, el diámetro de partícula D_{50} es de al menos 1 μm , más preferiblemente de al menos 2 μm , por ejemplo al menos 3 μm , o al menos 4 μm , o al menos 5 μm . Preferiblemente, el diámetro de partícula D_{50} del material particulado no es superior a 18 μm , más preferiblemente no superior a 16 μm , más preferiblemente no superior a 14 μm , más preferiblemente no superior a 12 μm , más preferiblemente no superior a 10 μm , por ejemplo no superior a 9 μm , o no superior a 8 μm .

Por ejemplo, las partículas de material compuesto pueden tener un diámetro de partícula D_{50} en el intervalo de 1 a 12 μm , o de 1 a 10 μm , o de 2 a 10 μm , o de 3 a 10 μm , o de 3 a 8 μm . Las partículas dentro de estos intervalos de tamaño y que tienen porosidad y una distribución del diámetro de los poros tal como se establece en la presente memoria son idealmente adecuados para su uso en ánodos híbridos para baterías de iones metálicos, debido a su dispersabilidad en suspensiones, su robustez estructural, su capacidad de retención durante ciclos repetidos de carga y descarga y su capacidad para ocupar los espacios vacíos entre partículas de grafito convencionales utilizadas en el electrodo de baterías de iones metálicos.

El diámetro de partícula D_{10} de las partículas de material compuesto 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 D_{10} en 0,2 μm o más, se reduce el potencial de aglomeración no deseable de partículas de tamaño submicrométrico, lo que resulta en una mejor dispersabilidad del material particulado y una mejor retención de capacidad.

Preferiblemente, el diámetro de partícula D_{90} no es superior a 40 μm , o no superior a 30 μm , o no superior a 20 μm , o no superior a 15 μm , o no superior a 12 μm , o no superior a 10 μm . La presencia de partículas muy grandes da como resultado un empaquetamiento no uniforme de las partículas en las capas activas de los electrodos, interrumpiendo así la formación de capas de electrodos densas, particularmente capas de electrodos que tienen un grosor en el intervalo convencional de 20 a 50 μm . Por lo tanto, se prefiere que el diámetro de partícula D_{90} no sea superior a 20 μm y, más preferiblemente, aún más bajo.

Las partículas de material compuesto tienen preferiblemente un intervalo estrecho de distribución de tamaños. Por ejemplo, el intervalo de distribución de tamaños de partícula (definido como $(D_{90}-D_{10})/D_{50}$) es preferiblemente de 5 o menos, más preferiblemente de 4 o menos, más preferiblemente de 3 o menos, más preferiblemente de 2 o menos, y lo más preferiblemente de 1,5 o menos. Al mantener un intervalo estrecho de distribución de tamaños, se puede lograr más fácilmente el empaquetamiento eficaz de las partículas en capas de electrodos densas.

Las partículas de material compuesto pueden tener forma esferoidal. Las partículas esferoidales, tal como se definen en la presente memoria, pueden incluir partículas tanto esféricas como elipsoidales y la forma de las partículas de material compuesto de la invención puede definirse adecuadamente por referencia a la esfericidad y la relación de aspecto de las partículas de la invención. Se ha descubierto que las partículas esferoidales son particularmente adecuadas para la dispersión en suspensiones sin la formación de aglomerados. Además, se ha descubierto sorprendentemente que el uso de partículas esferoidales porosas proporciona una mejora adicional en la resistencia en comparación con las partículas porosas y los fragmentos de partículas porosas de morfología irregular.

La esfericidad de un objeto se define convencionalmente como la relación entre el área superficial de una esfera y la superficie del objeto, en donde el objeto y la esfera tienen un volumen idéntico. Sin embargo, en la práctica es difícil medir el área superficial y el volumen de las partículas individuales a escala micrométrica. Sin embargo, es posible obtener proyecciones bidimensionales de alta precisión de partículas a escala micrométrica mediante microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) o mediante análisis dinámico de imágenes, en el que se utiliza una cámara digital para registrar la sombra proyectada por una partícula. El término "esfericidad", tal como se usa en la presente memoria, se entenderá como la relación entre el área de la proyección de partículas y el área de un círculo, en donde la proyección de partículas y el círculo tienen una circunferencia idéntica. Por lo tanto, para una partícula individual, la esfericidad S puede definirse como:

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

donde A_m es el área medida de la proyección de partículas y C_m es la circunferencia medida de la proyección de partículas. La esfericidad media S_{av} de una población de partículas tal como se usa en la presente memoria se define como:

$$S_{av} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left[\frac{4 \cdot \pi \cdot A_{m_i}}{(C_{m_i})^2} \right]$$

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

Tal como se usa en la presente memoria, se entenderá que el término “esferoidal”, tal como se aplica a las partículas de material compuesto de la invención, se refiere a un material que tiene una esfericidad media de al menos 0,70. Preferiblemente, las partículas esferoidales porosas de la invención tienen una esfericidad media 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 esferoidales porosas tienen una esfericidad media 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 caso de cualquier partícula que no sea perfectamente esferoidal. Sin embargo, el efecto de la orientación de las partículas puede compensarse notificando la esfericidad y las relaciones de aspecto como valores medios obtenidos a partir de una pluralidad de partículas que tengan una orientación aleatoria. Existen varios instrumentos SEM y de análisis dinámico de imágenes disponibles en el mercado, que permiten determinar la esfericidad y la relación de aspecto de un material particulado de forma rápida y fiable. A menos que se indique lo contrario, los valores de esfericidad que se especifican o notifican en la presente memoria se miden con un analizador de partículas CamSizer XT de Retsch Technology GmbH. El CamSizer XT es un instrumento de análisis dinámico de imágenes que es capaz de obtener distribuciones muy precisas del tamaño y la forma de los materiales particulados en volúmenes de muestra de 100 mg a 100 g, lo que permite calcular directamente con el instrumento propiedades como la esfericidad media y las relaciones de aspecto.

Preferiblemente, las partículas de material compuesto tienen un área superficial no superior a 150 m²/g, o no superior a 100 m²/g, o no superior a 80 m²/g, o no superior a 60 m²/g, o no superior a 40 m²/g, o no superior a 30 m²/g, o no superior a 25 m²/g, o no superior a 20 m²/g, o no superior a 15 m²/g, o no superior a 10 m²/g. En general se prefiere un área superficial BET baja para minimizar la formación de capas de interfase electrolítica sólida (SEI) en la superficie de las partículas de material compuesto 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 sea excesivamente baja da como resultado una velocidad y una capacidad de carga inaceptablemente bajas debido a la inaccesibilidad de la mayor parte del material electroactivo a los iones metálicos del 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 1 m²/g a 25 m²/g, más preferiblemente en el intervalo de 2 a 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 de material compuesto de la invención se preparan adecuadamente mediante la infiltración química de vapor (CVI, por sus siglas en inglés) de un precursor que contiene silicio en la estructura de poros del armazón de carbono poroso. Como se usa en la presente memoria, la CVI se refiere a procesos en los que un precursor gaseoso que contiene silicio se descompone térmicamente en una superficie para formar silicio elemental en la superficie y un subproducto gaseoso.

Los precursores gaseosos que contienen silicio adecuados incluyen silano (SiH₄), derivados de silano (por ejemplo, disilano, trisilano y tetrasilano) y triclorosilano (SiHCl₃). Los precursores que contienen silicio se pueden usar en forma pura o, más habitualmente, como una mezcla diluida con un gas portador inerte, tal como nitrógeno o argón. Por ejemplo, el precursor que contiene silicio se puede usar en una cantidad en el intervalo del 0,5-20 % en volumen, o del 1-10 % en volumen, o del 1-5 % en volumen, basada en el volumen total del precursor que contiene silicio y el gas portador inerte. El proceso CVI se lleva a cabo adecuadamente a una presión parcial baja del precursor de silicio con una presión total de 101,3 kPa (es decir, 1 atm), la presión parcial restante se compensa hasta la presión atmosférica utilizando un gas de relleno inerte tal como hidrógeno, nitrógeno o argón. Se usan temperaturas de depósito que oscilan entre 400 y 700 °C, por ejemplo

entre 400 y 550 °C, o entre 400 y 500 °C, o entre 400 y 450 °C, o entre 450 y 500 °C. El proceso CVI puede realizarse adecuadamente en un reactor de lecho fijo, un reactor de lecho fluidizado (incluyendo un reactor de lecho con boquilla) o un horno rotatorio.

Una ventaja particular de esta invención consiste en que los armazones de carbono poroso tienen una relación muy alta entre el área de la superficie interna y el área de la superficie externa, debido al tamaño de poro muy bajo. Como resultado, se favorece cinéticamente el depósito de silicio sobre las superficies internas del armazón de carbono poroso. Por consiguiente, una proporción muy alta de silicio en las partículas de material compuesto de la invención está en forma de dominios de silicio elemental a nanoescala localizados dentro de los microporos y/o mesoporos del armazón de carbono poroso (por ejemplo, al menos el 90 % en peso, más preferiblemente al menos el 95 % en peso, más preferiblemente al menos el 98 % en peso, más preferiblemente al menos el 99 % en peso de la masa de silicio en las partículas de material compuesto como se ha expuesto más arriba).

Por el contrario, la formación de depósitos de silicio en las superficies externas del armazón de carbono poroso se produce a una velocidad significativamente menor, de manera que las partículas de material compuesto contienen normalmente cantidades muy bajas de silicio externo en las superficies externas del armazón de carbono poroso. Sin pretender imponer ninguna teoría, se cree que las mayores dimensiones del silicio en las superficies externas de los armazones de carbono poroso significan que el silicio externo (designado en la presente memoria como "silicio grueso") es menos capaz de ciclar de forma reversible y conduce a una cantidad proporcionalmente mayor de silicio oxidado y a la formación de SEI, de manera que las partículas de material compuesto con una gran cantidad de silicio externo tendrán una peor capacidad de retención durante múltiples ciclos de carga y descarga.

El material particulado de la invención puede incluir opcionalmente un revestimiento de carbono conductor. De manera adecuada, un revestimiento de carbono conductor se puede obtener mediante un método de depósito químico en fase de vapor (CVD, por sus siglas en inglés). El 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 revestimiento de carbono se puede formar depositando una solución de un compuesto que contiene carbono sobre la superficie del material particulado seguido de pirólisis. El revestimiento de carbono conductor es lo suficientemente permeable como para permitir que el litio acceda al interior de las partículas de material compuesto sin una resistencia excesiva, a fin de no reducir el rendimiento de velocidad de las partículas de material compuesto. Por ejemplo, el grosor del revestimiento de carbono puede estar adecuadamente en el intervalo de 2 a 30 nm. Opcionalmente, el revestimiento de carbono puede ser poroso y/o puede cubrir solo parcialmente la superficie de las partículas de material compuesto.

Un revestimiento de carbono tiene la ventaja de que reduce aún más el área superficial BET del material particulado al alisar cualquier defecto superficial y rellenar cualquier microporosidad superficial restante, reduciendo así aún más las pérdidas del primer ciclo. Además, un revestimiento de carbono mejora la conductividad de la superficie de las partículas de material compuesto, reduciendo la necesidad de aditivos conductores en la composición del electrodo, y también crea una superficie óptima para la formación de una capa SEI estable, lo que resulta en una mejor retención de la capacidad durante el ciclo.

De acuerdo con el primer aspecto de la invención, además se proporcionan materiales particulados de acuerdo con los siguientes aspectos 1-1 a 1-41.

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

- (i) P_1 está en el intervalo de 0,7 a 1,4;
- (ii) ϕ_a está en el intervalo de 0,5 a 0,8;
- (iii) ϕ_{20} es al menos 0,8;
- (iv) el tamaño de partícula D_{50} del armazón de carbono poroso está en el intervalo de 1 a 18 μm .

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

- (i) P_1 está en el intervalo de 0,7 a 1,4;
- (ii) ϕ_a está en el intervalo de 0,5 a 0,8;
- (iii) ϕ_{10} es al menos 0,8;

(iv) el tamaño de partícula D_{50} del almacén de carbono poroso está en el intervalo de 1 a 12 μm .

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

(i) P_1 está en el intervalo de 0,7 a 1,4;

(ii) φ_a está en el intervalo de 0,5 a 0,8;

(iii) φ_{10} es al menos 0,8;

(iv) el tamaño de partícula D_{50} del almacén de carbono poroso está en el intervalo de 2 a 8 μm .

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

(i) P_1 está en el intervalo de 0,7 a 1,4;

(ii) φ_a está en el intervalo de 0,5 a 0,8;

(iii) φ_5 es al menos 0,8;

(iv) el tamaño de partícula D_{50} del almacén de carbono poroso está en el intervalo de 2 a 8 μm .

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

(i) P_1 está en el intervalo de 0,7 a 1,4;

(ii) φ_a está en el intervalo de 0,5 a 0,8;

(iii) φ_5 es al menos 0,75;

(iv) el tamaño de partícula D_{50} del almacén de carbono poroso está en el intervalo de 2 a 8 μm .

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

(i) P_1 está en el intervalo de 0,8 a 1,2;

(ii) φ_a está en el intervalo de 0,6 a 0,8;

(iii) φ_{20} es al menos 0,8;

(iv) el tamaño de partícula D_{50} del almacén de carbono poroso está en el intervalo de 1 a 18 μm .

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

(i) P_1 está en el intervalo de 0,8 a 1,2;

(ii) φ_a está en el intervalo de 0,6 a 0,8;

(iii) φ_{10} es al menos 0,8;

(iv) el tamaño de partícula D_{50} del almacén de carbono poroso está en el intervalo de 1 a 12 μm .

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

(i) P_1 está en el intervalo de 0,8 a 1,2;

(ii) φ_a está en el intervalo de 0,6 a 0,8;

(iii) φ_{10} es al menos 0,8;

(iv) el tamaño de partícula D_{50} del almacén de carbono poroso está en el intervalo de 2 a 8 μm .

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

(i) P_1 está en el intervalo de 0,8 a 1,2;

- (ii) φ_a está en el intervalo de 0,6 a 0,8;
- (iii) φ_5 es al menos 0,8;
- (iv) el tamaño de partícula D_{50} del almacén de carbono poroso está en el intervalo de 2 a 8 μm .

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

- (i) P_1 está en el intervalo de 0,8 a 1,2;
- (ii) φ_a está en el intervalo de 0,6 a 0,8;
- (iii) φ_5 es al menos 0,75;
- (iv) el tamaño de partícula D_{50} del almacén de carbono poroso está en el intervalo de 2 a 8 μm .

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

- (i) P_1 está en el intervalo de 0,7 a 0,9;
- (ii) φ_a está en el intervalo de 0,6 a 0,8;
- (iii) φ_5 es al menos 0,75;
- (iv) el tamaño de partícula D_{50} del almacén de carbono poroso está en el intervalo de 3 a 6 μm .

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

- (i) P_1 está en el intervalo de 0,7 a 1,4;
- (ii) φ_a está en el intervalo de 0,5 a 0,8;
- (iii) φ_{20} es al menos 0,8;
- (iv) el tamaño de partícula D_{50} del almacén de carbono poroso está en el intervalo de 1 a 18 μm ;
- (v) la relación en peso del silicio con respecto al almacén de carbono poroso es al menos el valor dado por $[\varphi_b + 0,8] \times P_1$, y preferiblemente no mayor que el valor dado por $[\varphi_b + 1,6] \times P_1$.

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

- (i) P_1 está en el intervalo de 0,7 a 1,4;
- (ii) φ_a está en el intervalo de 0,5 a 0,8;
- (iii) φ_{10} es al menos 0,8;
- (iv) el tamaño de partícula D_{50} del almacén de carbono poroso está en el intervalo de 1 a 12 μm ;
- (v) la relación en peso del silicio con respecto al almacén de carbono poroso es al menos el valor dado por $[\varphi_b + 0,8] \times P_1$, y preferiblemente no mayor que el valor dado por $[\varphi_b + 1,6] \times P_1$.

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

- (i) P_1 está en el intervalo de 0,7 a 1,4;
- (ii) φ_a está en el intervalo de 0,5 a 0,8;
- (iii) φ_{10} es al menos 0,8;
- (iv) el tamaño de partícula D_{50} del almacén de carbono poroso está en el intervalo de 2 a 8 μm ;
- (v) la relación en peso del silicio con respecto al almacén de carbono poroso es al menos el valor dado por $[\varphi_b + 0,8] \times P_1$, y preferiblemente no mayor que el valor dado por $[\varphi_b + 1,6] \times P_1$.

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

- (i) P_1 está en el intervalo de 0,7 a 1,4;
- (ii) φ_a está en el intervalo de 0,5 a 0,8;
- (iii) φ_5 es al menos 0,8;
- (iv) el tamaño de partícula D_{50} del almacén de carbono poroso está en el intervalo de 2 a 8 μm ;
- (v) la relación en peso del silicio con respecto al almacén de carbono poroso es al menos el valor dado por $[\varphi_b + 0,8] \times P_1$, y preferiblemente no mayor que el valor dado por $[\varphi_b + 1,6] \times P_1$.

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

- (i) P_1 está en el intervalo de 0,7 a 1,4;
- (ii) φ_a está en el intervalo de 0,5 a 0,8;
- (iii) φ_5 es al menos 0,75;
- (iv) el tamaño de partícula D_{50} del almacén de carbono poroso está en el intervalo de 2 a 8 μm ;
- (v) la relación en peso del silicio con respecto al almacén de carbono poroso es al menos el valor dado por $[\varphi_b + 0,8] \times P_1$, y preferiblemente no mayor que el valor dado por $[\varphi_b + 1,6] \times P_1$.

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

- (i) P_1 está en el intervalo de 0,7 a 0,9;
- (ii) φ_a está en el intervalo de 0,6 a 0,8;
- (iii) φ_5 es al menos 0,75;
- (iv) el tamaño de partícula D_{50} del almacén de carbono poroso está en el intervalo de 3 a 6 μm ;
- (v) la relación en peso del silicio con respecto al almacén de carbono poroso es al menos el valor dado por $[\varphi_b + 0,8] \times P_1$, y preferiblemente no mayor que el valor dado por $[\varphi_b + 1,6] \times P_1$.

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

- (i) P_1 está en el intervalo de 0,8 a 1,2;
- (ii) φ_a está en el intervalo de 0,6 a 0,8;
- (iii) φ_{20} es al menos 0,8;
- (iv) el tamaño de partícula D_{50} del almacén de carbono poroso está en el intervalo de 1 a 18 μm ;
- (v) la relación en peso del silicio con respecto al almacén de carbono poroso es al menos el valor dado por $[\varphi_b + 0,9] \times P_1$, y preferiblemente no mayor que el valor dado por $[\varphi_b + 1,5] \times P_1$.

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

- (i) P_1 está en el intervalo de 0,8 a 1,2;
- (ii) φ_a está en el intervalo de 0,6 a 0,8;
- (iii) φ_{10} es al menos 0,8;
- (iv) el tamaño de partícula D_{50} del almacén de carbono poroso está en el intervalo de 1 a 12 μm ;
- (v) la relación en peso del silicio con respecto al almacén de carbono poroso es al menos el valor dado por $[\varphi_b + 0,9] \times P_1$, y preferiblemente no mayor que el valor dado por $[\varphi_b + 1,5] \times P_1$.

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

- (i) P_1 está en el intervalo de 0,8 a 1,2;
- (ii) φ_a está en el intervalo de 0,6 a 0,8;
- (iii) φ_{10} es al menos 0,8;
- (iv) el tamaño de partícula D_{50} del almacén de carbono poroso está en el intervalo de 2 a 8 μm ;
- (v) la relación en peso del silicio con respecto al almacén de carbono poroso es al menos el valor dado por $[\varphi_b + 0,9] \times P_1$, y preferiblemente no mayor que el valor dado por $[\varphi_b + 1,5] \times P_1$.

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

- (i) P_1 está en el intervalo de 0,8 a 1,2;
- (ii) φ_a está en el intervalo de 0,6 a 0,8;
- (iii) φ_5 es al menos 0,8;
- (iv) el tamaño de partícula D_{50} del almacén de carbono poroso está en el intervalo de 2 a 8 μm ;
- (v) la relación en peso del silicio con respecto al almacén de carbono poroso es al menos el valor dado por $[\varphi_b + 0,9] \times P_1$, y preferiblemente no mayor que el valor dado por $[\varphi_b + 1,5] \times P_1$.

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

- (i) P_1 está en el intervalo de 0,8 a 1,2;
- (ii) φ_a está en el intervalo de 0,6 a 0,8;
- (iii) φ_5 es al menos 0,75;
- (iv) el tamaño de partícula D_{50} del almacén de carbono poroso está en el intervalo de 2 a 8 μm ;
- (v) la relación en peso del silicio con respecto al almacén de carbono poroso es al menos el valor dado por $[\varphi_b + 0,9] \times P_1$, y preferiblemente no mayor que el valor dado por $[\varphi_b + 1,5] \times P_1$.

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

- (i) P_1 está en el intervalo de 0,7 a 0,9;
- (ii) φ_a está en el intervalo de 0,6 a 0,8;
- (iii) φ_5 es al menos 0,75;
- (iv) el tamaño de partícula D_{50} del almacén de carbono poroso está en el intervalo de 3 a 6 μm ;
- (v) la relación en peso del silicio con respecto al almacén de carbono poroso es al menos el valor dado por $[\varphi_b + 0,9] \times P_1$, y preferiblemente no mayor que el valor dado por $[\varphi_b + 1,5] \times P_1$.

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

- (i) P_1 está en el intervalo de 0,8 a 1,2;
- (ii) φ_a está en el intervalo de 0,6 a 0,8;
- (iii) φ_{20} es al menos 0,8;
- (iv) el tamaño de partícula D_{50} del almacén de carbono poroso está en el intervalo de 1 a 18 μm ;
- (v) la relación en peso del silicio con respecto al almacén de carbono poroso es al menos el valor dado por $[\varphi_b + 1] \times P_1$, y preferiblemente no mayor que el valor dado por $[\varphi_b + 1,5] \times P_1$.

Aspecto 1-25: Un material particulado según el primer aspecto de la invención, en donde:

- (i) P_1 está en el intervalo de 0,8 a 1,2;
- (ii) φ_a está en el intervalo de 0,6 a 0,8;
- (iii) φ_{10} es al menos 0,8;
- (iv) el tamaño de partícula D_{50} del almacén de carbono poroso está en el intervalo de 1 a 12 μm ;
- (v) la relación en peso del silicio con respecto al almacén de carbono poroso es al menos el valor dado por $[\varphi_b + 1] \times P_1$, y preferiblemente no mayor que el valor dado por $[\varphi_b + 1,5] \times P_1$.

Aspecto 1-26: Un material particulado según el primer aspecto de la invención, en donde:

- (i) P_1 está en el intervalo de 0,8 a 1,2;
- (ii) φ_a está en el intervalo de 0,6 a 0,8;
- (iii) φ_{10} es al menos 0,8;
- (iv) el tamaño de partícula D_{50} del almacén de carbono poroso está en el intervalo de 2 a 8 μm ;
- (v) la relación en peso del silicio con respecto al almacén de carbono poroso es al menos el valor dado por $[\varphi_b + 1] \times P_1$, y preferiblemente no mayor que el valor dado por $[\varphi_b + 1,5] \times P_1$.

Aspecto 1-27: Un material particulado según el primer aspecto de la invención, en donde:

- (i) P_1 está en el intervalo de 0,8 a 1,2;
- (ii) φ_a está en el intervalo de 0,6 a 0,8;
- (iii) φ_5 es al menos 0,8;
- (iv) el tamaño de partícula D_{50} del almacén de carbono poroso está en el intervalo de 2 a 8 μm ;
- (v) la relación en peso del silicio con respecto al almacén de carbono poroso es al menos el valor dado por $[\varphi_b + 1] \times P_1$, y preferiblemente no mayor que el valor dado por $[\varphi_b + 1,5] \times P_1$.

Aspecto 1-28: Un material particulado según el primer aspecto de la invención, en donde:

- (i) P_1 está en el intervalo de 0,8 a 1,2;
- (ii) φ_a está en el intervalo de 0,6 a 0,8;
- (iii) φ_5 es al menos 0,75;
- (iv) el tamaño de partícula D_{50} del almacén de carbono poroso está en el intervalo de 2 a 8 μm ;
- (v) la relación en peso del silicio con respecto al almacén de carbono poroso es al menos el valor dado por $[\varphi_b + 1] \times P_1$, y preferiblemente no mayor que el valor dado por $[\varphi_b + 1,5] \times P_1$.

Aspecto 1-29: Un material particulado según el primer aspecto de la invención, en donde:

- (i) P_1 está en el intervalo de 0,7 a 0,9;
- (ii) φ_a está en el intervalo de 0,6 a 0,8;
- (iii) φ_5 es al menos 0,75;
- (iv) el tamaño de partícula D_{50} del almacén de carbono poroso está en el intervalo de 3 a 6 μm ;
- (v) la relación en peso del silicio con respecto al almacén de carbono poroso es al menos el valor dado por $[\varphi_b + 1] \times P_1$, y preferiblemente no mayor que el valor dado por $[\varphi_b + 1,5] \times P_1$.

Aspecto 1-30: Un material particulado según el primer aspecto de la invención, en donde:

- (i) P_1 está en el intervalo de 0,7 a 1,4;
- (ii) ϕ_a está en el intervalo de 0,5 a 0,8;
- (iii) ϕ_{20} es al menos 0,8;
- (iv) el tamaño de partícula D_{50} del almacén de carbono poroso está en el intervalo de 1 a 18 μm ;
- (v) la relación en peso entre el silicio y el almacén de carbono poroso está en el intervalo de $[1,2 \times P_1$ a $1,8 \times P_1]$: 1.

Aspecto 1-31: Un material particulado según el primer aspecto de la invención, en donde:

- (i) P_1 está en el intervalo de 0,7 a 1,4;
- (ii) ϕ_a está en el intervalo de 0,5 a 0,8;
- (iii) ϕ_{10} es al menos 0,8;
- (iv) el tamaño de partícula D_{50} del almacén de carbono poroso está en el intervalo de 1 a 12 μm ;
- (v) la relación en peso entre el silicio y el almacén de carbono poroso está en el intervalo de $[1,2 \times P_1$ a $1,8 \times P_1]$: 1.

Aspecto 1-32: Un material particulado según el primer aspecto de la invención, en donde:

- (i) P_1 está en el intervalo de 0,7 a 1,4;
- (ii) ϕ_a está en el intervalo de 0,5 a 0,8;
- (iii) ϕ_{10} es al menos 0,8;
- (iv) el tamaño de partícula D_{50} del almacén de carbono poroso está en el intervalo de 2 a 8 μm ;
- (v) la relación en peso entre el silicio y el almacén de carbono poroso está en el intervalo de $[1,2 \times P_1$ a $1,8 \times P_1]$: 1.

Aspecto 1-33: Un material particulado según el primer aspecto de la invención, en donde:

- (i) P_1 está en el intervalo de 0,7 a 1,4;
- (ii) ϕ_a está en el intervalo de 0,5 a 0,8;
- (iii) ϕ_5 es al menos 0,8;
- (iv) el tamaño de partícula D_{50} del almacén de carbono poroso está en el intervalo de 2 a 8 μm ;
- (v) la relación en peso entre el silicio y el almacén de carbono poroso está en el intervalo de $[1,2 \times P_1$ a $1,8 \times P_1]$: 1.

Aspecto 1-34: Un material particulado según el primer aspecto de la invención, en donde:

- (i) P_1 está en el intervalo de 0,7 a 1,4;
- (ii) ϕ_a está en el intervalo de 0,5 a 0,8;
- (iii) ϕ_5 es al menos 0,75;
- (iv) el tamaño de partícula D_{50} del almacén de carbono poroso está en el intervalo de 2 a 8 μm ;
- (v) la relación en peso entre el silicio y el almacén de carbono poroso está en el intervalo de $[1,2 \times P_1$ a $1,8 \times P_1]$: 1.

Aspecto 1-35: Un material particulado según el primer aspecto de la invención, en donde:

- (i) P_1 está en el intervalo de 0,7 a 0,9;
- (ii) φ_a está en el intervalo de 0,6 a 0,8;
- (iii) φ_5 es al menos 0,75;
- (iv) el tamaño de partícula D_{50} del almacén de carbono poroso está en el intervalo de 3 a 6 μm ;
- (v) la relación en peso entre el silicio y el almacén de carbono poroso está en el intervalo de $[1,2 \times P_1$ a $1,8 \times P_1]$: 1.

Aspecto 1-36: Un material particulado según el primer aspecto de la invención, en donde:

- (i) P_1 está en el intervalo de 0,8 a 1,2;
- (ii) φ_a está en el intervalo de 0,6 a 0,8;
- (iii) φ_{20} es al menos 0,8;
- (iv) el tamaño de partícula D_{50} del almacén de carbono poroso está en el intervalo de 1 a 18 μm ;
- (v) la relación en peso entre el silicio y el almacén de carbono poroso está en el intervalo de $[1,2 \times P_1$ a $1,6 \times P_1]$: 1.

Aspecto 1-37: Un material particulado según el primer aspecto de la invención, en donde:

- (i) P_1 está en el intervalo de 0,8 a 1,2;
- (ii) φ_a está en el intervalo de 0,6 a 0,8;
- (iii) φ_{10} es al menos 0,8;
- (iv) el tamaño de partícula D_{50} del almacén de carbono poroso está en el intervalo de 1 a 12 μm ;
- (v) la relación en peso entre el silicio y el almacén de carbono poroso está en el intervalo de $[1,2 \times P_1$ a $1,6 \times P_1]$: 1.

Aspecto 1-38: Un material particulado según el primer aspecto de la invención, en donde:

- (i) P_1 está en el intervalo de 0,8 a 1,2;
- (ii) φ_a está en el intervalo de 0,6 a 0,8;
- (iii) φ_{10} es al menos 0,8;
- (iv) el tamaño de partícula D_{50} del almacén de carbono poroso está en el intervalo de 2 a 8 μm ;
- (v) la relación en peso entre el silicio y el almacén de carbono poroso está en el intervalo de $[1,2 \times P_1$ a $1,6 \times P_1]$: 1.

Aspecto 1-39: Un material particulado según el primer aspecto de la invención, en donde:

- (i) P_1 está en el intervalo de 0,8 a 1,2;
- (ii) φ_a está en el intervalo de 0,6 a 0,8;
- (iii) φ_5 es al menos 0,8;
- (iv) el tamaño de partícula D_{50} del almacén de carbono poroso está en el intervalo de 2 a 8 μm ;
- (v) la relación en peso entre el silicio y el almacén de carbono poroso está en el intervalo de $[1,2 \times P_1$ a $1,6 \times P_1]$: 1.

Aspecto 1-40: Un material particulado según el primer aspecto de la invención, en donde:

- (i) P_1 está en el intervalo de 0,8 a 1,2;
- (ii) φ_a está en el intervalo de 0,6 a 0,8;
- (iii) φ_5 es al menos 0,75;
- (iv) el tamaño de partícula D_{50} del almacén de carbono poroso está en el intervalo de 2 a 8 μm ;
- (v) la relación en peso entre el silicio y el almacén de carbono poroso está en el intervalo de $[1,2 \times P_1$ a $1,6 \times P_1]$: 1.

Aspecto 1-41: Un material particulado según el primer aspecto de la invención, en donde:

- (i) P_1 está en el intervalo de 0,7 a 0,9;
- (ii) φ_a está en el intervalo de 0,6 a 0,8;
- (iii) φ_5 es al menos 0,75;
- (iv) el tamaño de partícula D_{50} del almacén de carbono poroso está en el intervalo de 3 a 6 μm ;
- (v) la relación en peso entre el silicio y el almacén de carbono poroso está en el intervalo de $[1,2 \times P_1$ a $1,6 \times P_1]$: 1.

De acuerdo con la presente invención, debe entenderse que las características preferidas/opcionales divulgadas en la presente memoria en relación con el primer aspecto de la invención que entran dentro del alcance de los aspectos 1-1 a 1-41 arriba descritos también deben tomarse como características preferidas/opcionales de los aspectos 1-1 a 1-41. Del mismo modo, cualquier característica de las reivindicaciones dependientes que esté dentro del alcance de los aspectos 1-1 a 1-41 arriba descritos también debe interpretarse como si dichas reivindicaciones también dependieran de los aspectos 1-1 a 1-41.

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. Preferiblemente, las composiciones según el segundo aspecto de la invención pueden usarse para formar capas activas de electrodos. Dichas composiciones pueden designarse en la presente memoria como "composiciones de electrodos". 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 1-41.

Por lo tanto, se proporciona una composición que comprende un material particulado de acuerdo con el primer aspecto de la invención y al menos otro componente seleccionado entre: (i) un ligante; (ii) un aditivo conductor; y (iii) un material electroactivo particulado adicional.

La composición es preferiblemente una composición de electrodos híbridos que comprende un material particulado según el primer aspecto de la invención y al menos un material electroactivo particulado adicional.

El al menos un material electroactivo particulado adicional tiene preferiblemente una capacidad específica de litación en el intervalo de 100 a 600 mAh/g, o de 200 a 500 mAh/g. Los ejemplos de materiales electroactivos particulados adicionales incluyen grafito, carbono duro, silicio, estaño, germanio, aluminio y plomo. El al menos un material electroactivo particulado adicional se selecciona preferiblemente entre 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 10 a 50 μm , preferiblemente de 10 a 40 μm , más preferiblemente de 10 a 30 μm y lo más preferiblemente de 10 a 25 μm , por ejemplo, de 15 a 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 de al menos 6 μm , más preferiblemente de al menos 7 μm , más preferiblemente de al menos 8 μm , más preferiblemente de al menos 9 μm y aún más preferiblemente de al menos 10 μm .

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

En realizaciones preferidas, el al menos un material electroactivo particulado adicional se selecciona entre partículas de grafito y carbono duro que tienen un diámetro de partícula D_{50} en el intervalo de 10 a 50 μm . Aún más preferiblemente, el al menos un material electroactivo particulado adicional se selecciona entre partículas de grafito, en donde las partículas de grafito tienen un diámetro de partícula D_{50} en el intervalo de 10 a 50 μm .

El al menos un material electroactivo particulado adicional está preferiblemente en forma de partículas esféricas que tienen una esfericidad media de al menos 0,70, preferiblemente 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 y lo más preferiblemente al menos 0,95.

El al menos un material electroactivo particulado adicional tiene preferiblemente una relación de aspecto media de menos de 3:1, preferiblemente no más de 2,5:1, más preferiblemente no más de 2:1, más preferiblemente no más de 1,8:1, más preferiblemente no más de 1,6:1, más preferiblemente no más de 1,4:1 y lo más preferiblemente no más de 1,2:1.

El material particulado de la invención puede constituir del 0,5 al 80 % en peso del peso seco total de los materiales electroactivos de la composición. Por ejemplo, el material particulado de la invención puede constituir del 2 al 70 % en peso, o del 4 al 60 % en peso, o del 5 al 50 % en peso del peso seco total de los materiales electroactivos en la composición.

En caso de que la composición sea una composición de electrodos híbridos que comprenda al menos un material electroactivo particulado adicional como se ha descrito más arriba, la composición de electrodos comprende preferiblemente del 1 al 20 % en peso, o del 2 al 15 % en peso, o del 2 al 10 % en peso, o del 2 al 5 % en peso del material particulado de la invención, basado en el peso seco total de la composición.

Además, en caso de que la composición sea una composición de electrodos híbridos, la composición de electrodos comprende preferiblemente del 10 al 98 % en peso, o del 15 al 97 % en peso, o del 20 al 97 % en peso, o del 25 al 97 % en peso del al menos un material electroactivo particulado adicional, basado en el peso seco total de la composición.

La relación del al menos un material electroactivo particulado adicional con respecto al material particulado de la invención está adecuadamente en el intervalo de 50:50 a 99:1 en peso, más preferiblemente de 60:40 a 98:2 en peso, más preferiblemente de 70:30 a 97:3 en peso, más preferiblemente de 80:20 a 96:4 en peso, y lo más preferiblemente de 85:15 a 95:5 en peso.

El al menos un material electroactivo particulado adicional y el material particulado de la invención juntos constituyen preferiblemente al menos el 50 % en peso, más preferiblemente al menos el 60 % en peso, más preferiblemente al menos el 70 % en peso, y lo más preferiblemente al menos el 80 % en peso, por ejemplo al menos el 85 % en peso, al menos el 90 % en peso o al menos el 95 % en peso del peso total de la composición.

La composición puede comprender opcionalmente un ligante. Un ligante tiene la función de adherir la composición a un colector de corriente y mantener la integridad de la composición. Los ejemplos de ligantes que pueden usarse de acuerdo con la presente invención incluyen fluoruro de polivinilideno (PVDF, por sus siglas en inglés), ácido poliacrílico (PAA, por sus siglas en inglés) y sales de metales alcalinos del mismo, ácido poliacrílico modificado (mPAA, por sus siglas en inglés) y sales de metales alcalinos del mismo, carboximetilcelulosa (CMC), carboximetilcelulosa modificada (mCMC, por sus siglas en inglés), carboximetilcelulosa sódica (Na-CMC), alcohol polivinílico (PVA, por sus siglas en inglés), alginatos y sales de metales alcalinos de los mismos, caucho de estireno-butadieno (SBR, por sus siglas en inglés) y poliimida. La composición puede comprender una mezcla de ligantes. Preferiblemente, el ligante comprende polímeros seleccionados entre ácido poliacrílico (PAA) y sales de metales alcalinos del mismo, y ácido poliacrílico modificado (mPAA) y sales de metales alcalinos del mismo, SBR y CMC.

El ligante puede estar presente adecuadamente en una cantidad del 0,5 al 20 % en peso, preferiblemente del 1 al 15 % en peso, y lo más preferiblemente del 2 al 10 % en peso, basada en el peso seco total de la composición.

El ligante puede estar presente opcionalmente en combinación con uno o más aditivos que modifiquen las propiedades del ligante, tales como aceleradores de reticulación, agentes de acoplamiento y/o aceleradores de adhesivo.

La composición puede comprender opcionalmente uno o más aditivos conductores. Los aditivos conductores preferidos son materiales no electroactivos que se incluyen para mejorar la conductividad eléctrica entre los componentes electroactivos de la composición de electrodos y entre los componentes electroactivos de la composición de electrodos y un colector de corriente. Los aditivos conductores pueden seleccionarse adecuadamente entre negro de humo, 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 humo y nanotubos de carbono.

Los uno o más aditivos conductores pueden estar presentes adecuadamente en una cantidad total del 0,5 al 20 % en peso, preferiblemente del 1 al 15 % en peso, y lo más preferiblemente del 2 al 10 % en peso, basada en el peso seco total de la composición de electrodos.

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 1-41.

Tal como se usa en la presente memoria, la expresión colector de corriente se refiere a cualquier sustrato conductor que sea capaz de transportar una corriente hacia y desde las partículas electroactivas de la composición de electrodos. 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 tiene normalmente la forma de una lámina o malla que tiene un espesor entre 3 y 500 μm . Los materiales particulados de la invención se pueden aplicar a una o ambas superficies del colector de corriente hasta un espesor que está preferiblemente en el intervalo de 10 μm a 1 mm, por ejemplo, de 20 a 500 μm , o de 50 a 200 μm .

Preferiblemente, el electrodo comprende una composición de electrodos tal como se define con referencia al segundo aspecto de la invención en contacto eléctrico con un colector de corriente. La composición de electrodos 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 adecuadamente combinando el material particulado de la invención (opcionalmente en la forma de la composición de electrodos de la invención) con un disolvente y, opcionalmente, uno o más aditivos modificadores de la viscosidad para formar una suspensión. A continuación, la suspensión se vierte sobre la superficie de un colector de corriente y se elimina el disolvente, formando así una capa de electrodo en la superficie del colector de corriente. Se pueden llevar a cabo etapas adicionales, tales como un tratamiento térmico para curar cualquier ligante y/o un calandrado de la capa de electrodo, según sea apropiado. La capa de electrodo tiene adecuadamente un espesor en el intervalo de 20 μm a 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 .

Como alternativa, la suspensión se puede formar para obtener una película o estera autoestable que comprenda el material particulado de la invención, por ejemplo vertiendo la suspensión sobre un molde de fundición adecuado, retirando el disolvente y luego retirando el molde de fundición. La película o la estera resultantes tienen la forma de una masa cohesiva autoestable, que luego puede unirse a un colector de corriente mediante métodos conocidos.

El electrodo del tercer aspecto puede usarse como ánodo de una batería de iones metálicos. Por lo tanto, 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 ha descrito más arriba, un cátodo que comprende un material activo catódico 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 1-41.

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 catódico es capaz de liberar y aceptar iones de litio.

El material activo catódico es preferiblemente un material compuesto a base de óxido metálico. Los ejemplos de materiales activos catódicos 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 del cátodo tiene generalmente un espesor entre 3 y 500 μm . Los ejemplos de materiales que pueden usarse como colector de corriente del cátodo incluyen aluminio, acero inoxidable, níquel, titanio y carbono sinterizado.

El electrolito es adecuadamente un electrolito no acuoso que contiene una sal metálica, por ejemplo una sal de litio, y puede incluir, sin limitación, soluciones electrolíticas no acuosas, electrolitos sólidos y electrolitos sólidos inorgánicos. Los ejemplos de soluciones electrolíticas no acuosas que se pueden usar incluyen disolventes orgánicos no próticos tales como carbonato de propileno, carbonato de etileno, carbonatos de butileno, carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, gamma butirrolactona, 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, metilsulfolano y 1,3-dimetil-2-imidazolidinona.

Los ejemplos de electrolitos sólidos orgánicos incluyen derivados de polietileno, derivados de óxido de polietileno, derivados de óxido de polipropileno, polímeros de éster de ácido fosfórico, sulfuro de poliéster, alcoholes polivinílicos, fluoruro de polivinilidina 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 adecuadamente soluble en el disolvente o mezcla de disolventes elegidos. 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 solución orgánica no acuosa, la batería de iones metálicos está provista 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 a los iones y una alta resistencia mecánica. El separador normalmente tiene un diámetro de poro entre 0,01 y 100 μm y un espesor entre 5 y 300 μm . Los ejemplos de separadores de electrodos adecuados incluyen una película de polietileno microporoso.

El separador puede sustituirse por un material electrolítico polimérico y, en tales casos, el material electrolítico polimérico está presente tanto en la capa anódica de material compuesto como en la capa catódica de material compuesto. El material electrolítico 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 electrodos tal como se define con referencia al segundo aspecto de la invención, y lo más preferiblemente la composición de electrodos comprende uno o más materiales electroactivos particulados adicionales tal como se ha definido más arriba. El material particulado usado de acuerdo con 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 1-41.

Ejemplos

Los armazones de carbono poroso C1 a C3 usados en los siguientes ejemplos tienen las características expuestas en la Tabla 1.

Tabla 1

					Distribución volumétrica del tamaño de los poros basada en P_1				
Carbono	BET, m^2/g	P_1	φ_a	D_{50} (μm)	PD_{10} (nm)	PD_{30} (nm)	PD_{50} (nm)	PD_{75} (nm)	PD_{90} (nm)
C1	1568	0,69	0,69	5,1	0,59	0,77	0,99	2,17	6,09
C2	1860	0,88	0,54	3,1	0,6	0,87	1,41	2,79	5,12
C3	2493	1,3	0,50	4,8	0,8	1,12	1,86	3,28	4,77

Ejemplo 1 - Preparación de partículas de material compuesto en un reactor de lecho fijo

Las partículas de material compuesto de silicio-carbono se prepararon colocando 1,8 g de un armazón poroso particulado con las propiedades enumeradas en la Tabla 1 sobre una placa de acero inoxidable con un espesor constante de 1 mm a lo largo de su longitud. La placa se colocó luego dentro 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, después la temperatura de la muestra se aumentó a 450-500 °C. La velocidad de flujo del 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. A continuación, el suministro de gas se cambia de nitrógeno a una mezcla de monosilano en nitrógeno a una concentración del 1,25 % en volumen. La dosificación del monosilano se realiza durante un período de 5 horas con una presión del reactor mantenida a 101,3 kPa (1 atm). Una vez finalizada la dosificación, el caudal de gas se mantiene constante mientras el silano se purga del horno utilizando nitrógeno. El horno se purga durante 30 minutos en atmósfera de nitrógeno antes de enfriarse a temperatura ambiente durante varias horas. Luego, la atmósfera pasa a ser aire gradualmente durante un período de dos horas cambiando el flujo de gas de nitrógeno a aire desde un suministro de aire comprimido.

Los materiales compuestos preparados de acuerdo con el Ejemplo 1 tienen las características que se exponen en la Tabla 2 más abajo.

Ejemplo 2 - Preparación de partículas de material compuesto en un reactor de lecho fluidizado

Las partículas de material compuesto de silicio-carbono se prepararon en un reactor vertical de lecho fluidizado con burbujas que comprendía un recipiente cilíndrico de acero inoxidable de 83 mm de diámetro interno. En el reactor se dispone una cantidad de 250 g de un polvo de partículas de armazón de carbono con las propiedades enumeradas en la Tabla 1. En el reactor se inyecta un gas inerte (nitrógeno) a un caudal bajo para eliminar el oxígeno. A continuación, el reactor se calienta a una temperatura de reacción entre 400 y 500 °C y se suministra un 4 % v/v de gas monosilano diluido en nitrógeno al fondo del reactor en un caudal suficiente para fluidizar las partículas de armazón de carbono, durante un período de tiempo suficiente para depositar la masa objetivo de silicio. El reactor se purga durante 30 minutos en atmósfera de nitrógeno antes de enfriarse a temperatura ambiente durante varias horas. Luego, la atmósfera pasa a ser aire gradualmente durante un período de dos horas cambiando el flujo de gas de nitrógeno a aire desde un suministro de aire comprimido.

Los materiales compuestos preparados de acuerdo con el Ejemplo 2 tienen las características que se exponen en la Tabla 2 más abajo.

Ejemplo 3 - Preparación de partículas de material compuesto en un reactor de horno de tubo rotatorio

Las partículas de material compuesto de silicio-carbono se prepararon disponiendo 5 g de un armazón poroso particulado con las propiedades enumeradas en la Tabla 1 en un tubo de cuarzo con una sección de bulbo (11,4 cm de largo). El tubo de cuarzo se coloca entonces dentro de un horno tubular de reactor rotativo con una zona de calentamiento de aproximadamente 15 x 20 cm (L x D) con líneas de entrada y salida de gas ubicadas aproximadamente a 29 cm de la zona caliente del horno. El tubo de cuarzo dentro del horno gira aproximadamente 315° en el sentido de las agujas del reloj y luego en sentido contrario a las agujas del reloj, moviendo/rotando continuamente el carbono poroso. El tubo del horno se purgó con gas nitrógeno durante 30 minutos a temperatura ambiente, después la temperatura de la muestra se aumentó a 450-500 °C. El caudal de gas nitrógeno se ajusta para garantizar un tiempo de residencia del gas de al menos 90 segundos en el tubo del horno y dicho caudal se mantiene durante 30 minutos. A continuación, el suministro de gas se cambia de nitrógeno a una mezcla de monosilano en nitrógeno en una concentración del 1,25 % en volumen. La dosificación del monosilano se realiza durante un período de 5 horas con una presión del reactor mantenida a 101,3 kPa (1 atm). Una vez finalizada la dosificación, el caudal de gas se mantiene constante mientras el silano se purga del horno utilizando nitrógeno. El horno se purga durante 30 minutos en atmósfera de nitrógeno antes de enfriarse a temperatura ambiente durante varias horas. Luego, la atmósfera se cambia a aire gradualmente durante un período de dos horas cambiando el flujo de gas de nitrógeno a aire desde un suministro de aire comprimido.

Los materiales compuestos preparados de acuerdo con el Ejemplo 3 tienen las características que se exponen en la Tabla 2 más abajo.

Tabla 2

									Distribución del tamaño de partículas, μm				
Número de muestra	Reactor *	Almacén	BE T m^2/g	% en peso de Si	% en peso de C	% en peso de O	Si: C	Si: C / P ₁	D ₁₀	D ₅₀	D ₉₀	D ₉₈	Si grueso*
S1	F	C2	27	54,0	37,1	7,6	1,5	1,7	1,2	3,2	7,2	10,7	5,2
S2	F	C2	13	56,6	40,0	3,1	1,4	1,6	1,8	4,1	9,1	14,8	9,4
S3	F	C1	46	51,3	40,8	7,0	1,3	1,8	3,0	6,6	12,4	16,8	4,8
S4	R	C1	78	51,6	40,3	7,9	1,3	1,9	3,7	8,4	18,3	29,3	10,1
S5	FBR	C2	245	51,0	45,9	4,7	1,1	1,3	0,1	3,2	7,1	10,7	3,6
S6	FBR	C2	196	49,1	46,0	3,9	1,1	1,2	1,4	3,4	7,2	10,4	5,5
S7	F	C3	178	58,0	32,5	9,2	1,8	1,4	1,6	4,8	8,7	11,0	7,5
S8	F	C3	93	61,0	30,6	7,4	2,0	1,5	1,7	4,8	8,6	11,1	7,8

* F = lecho fijo, R = horno de tubo rotativo, FBR = lecho fluidizado; ** Si grueso = % en peso de silicio oxidado a 800 °C mediante el método TGA arriba descrito

Ejemplo 4 - Preparación de electrodos

Los revestimientos de electrodos negativos (ánodos) se prepararon a partir de los materiales de la muestra y la muestra comparativa que figuran en la Tabla 1 usando el siguiente método.

Las celdas de prueba de tipo botón se fabricaron con electrodos negativos que comprendían el material compuesto a base de silicio preparado como se ha descrito más arriba. Una dispersión de negro de carbono SuperP® (carbono conductor) en un aglutinante de CMC se mezcló en un mezclador Thinky™. El material compuesto de Si-C se añadió a la mezcla y se mezcló durante 30 minutos en el mezclador Thinky™. A continuación se añadió aglutinante SBR para obtener una CMC: Relación de SBR de 1:1, que produce una suspensión con una relación en peso de material compuesto de Si-C: CMC/SBR: negro de carbón del 70 %:16 %:14 %. La suspensión se mezcló adicionalmente durante 30 minutos en la mezcladora Thinky™, luego se revistió sobre un sustrato de cobre de 10 μm de espesor (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 así un electrodo negativo.

Ejemplo 5 - Fabricación de celdas completas

Las celdas de tipo botón completas se fabricaron usando electrodos negativos circulares de 0,8 cm de radio cortados de los electrodos del ejemplo 4 con un separador de polietileno poroso y un electrodo positivo de níquel, manganeso y cobalto (NMC532). Los electrodos positivos y negativos se diseñaron para formar un par equilibrado, de manera que la relación de capacidad de los electrodos positivos con respecto a los negativos era de 0,9. A continuación se añadió a la celda un electrolito que comprendía LiPF₆ 1 M en una solución 7:3 de EMC/FEC (carbonato de metileno/ carbonato de fluoroetileno) que contenía un 3 % en peso de carbonato de vinileno antes del sellado.

Las celdas de tipo botón completas se ciclaron de la siguiente manera: Se aplicó una corriente constante a una velocidad de C/25 para litiar el ánodo, con una tensión de corte de 4,3 V. Cuando se alcanzó el corte, se aplicó una tensión constante de 4,3 V hasta alcanzar una corriente de corte de C/100. Después, la celda se dejó reposar durante 10 minutos en estado litiado. A continuación, el ánodo se delitía a una corriente constante de C/25 con una tensión de corte de 2,75 V. Después, la celda se dejó reposar durante 10 minutos. Tras este ciclo inicial se aplicó una corriente constante de C/2 para litiar el ánodo con una tensión de corte de 4,3 V, seguida de una tensión constante de 4,3 V con una corriente de corte de C/40 con un tiempo de reposo de 5 minutos. A continuación, el ánodo se deslitió a una corriente constante de C/2 con un corte de 2,75 V. Esto se repitió luego durante el número deseado de ciclos. La capacidad de carga y descarga se siguió durante hasta 1000 ciclos y se determinó la retención de capacidad a 100 y 300 ciclos (CR100 y CR300) para cada muestra. En el

ES 3 027 419 T3

caso de S1, S2 y S3, también se determinaron CR500 y CR1000. Estos datos se proporcionan en la Tabla 3 junto con la primera capacidad de litación, la primera capacidad de delitación y la pérdida del primer ciclo (FCL, por sus siglas en inglés) para cada una de las muestras. La retención de capacidad durante varios ciclos también se representa gráficamente en la Figura 1.

Las capacidades de carga (litación) y descarga (delitación) para cada ciclo se calculan por unidad de masa del material compuesto de silicio-carbono y el valor de retención de capacidad se calcula para cada capacidad de descarga como un porcentaje de la capacidad de descarga en el segundo ciclo. La pérdida del primer ciclo (FCL) es $(1 - (1^{\text{a}} \text{ capacidad delitación} / 1^{\text{a}} \text{ capacidad de litación})) \times 100 \%$. Los valores de la Tabla 3 se promedian en 3 celdas de tipo botón para cada muestra.

Tabla 3

Número de muestra	1ª lit. mAh/g	1ª delit. mAh/g	FCL %	CR100 %	CR300 %	CR500 %	CR1000 %
S1	2149	1773	17,5	90	76	64	46
S2	2276	1851	18,7	87	67	54	33
S3	2052	1582	22,9	89	76	59	42
S4	2079	1631	21,5	78	59	42	-
S5	2009	1398	30,4	91	-	-	-
S6	2127	1618	23,9	87	74	-	-
S7	2344	1718	26,7	77	-	-	-
S8	2412	1779	26,3	80	-	-	-

REIVINDICACIONES

1. Un material particulado que comprende una pluralidad de partículas de material compuesto, en donde las partículas de material compuesto comprenden:
 - (a) un almacén de carbono poroso que comprende microporos y mesoporos, en donde
 - (i) los microporos y mesoporos tienen un volumen total de poros, medido por adsorción de gas tal como se define en la descripción, de $P_1 \text{ cm}^3/\text{g}$, en donde P_1 representa un número natural que tiene un valor en el intervalo de 0,6 a 0,9, en donde los microporos son poros de menos de 2 nm de diámetro y los mesoporos son poros de 2-50 nm de diámetro;
 - (ii) la fracción de volumen de microporos (ϕ_a) está en el intervalo de 0,5 a 0,8, basada en el volumen total de microporos y mesoporos;
 - (iii) la fracción de volumen de los poros que tienen un diámetro de poro no superior a 5 nm (ϕ_5) es de al menos 0,75, basada en el volumen total de microporos y mesoporos, y
 - (iv) el almacén de carbono poroso tiene un tamaño de partícula D_{50} , medido mediante el método definido en la descripción, de menos de 20 μm ;
 - (b) una pluralidad de dominios a nanoescala de silicio elemental localizados dentro de los microporos y/o mesoporos del almacén de carbono poroso;

en donde la relación en peso entre el silicio y el almacén de carbono poroso en las partículas de material compuesto está en el intervalo de $[1 \times P_1 \text{ a } 2,2 \times P_1]$: 1.
2. Un material particulado según la reivindicación 1, en donde P_1 tiene un valor en el intervalo de 0,65 a 0,9, o en el intervalo de 0,7 a 0,9, o en el intervalo de 0,75 a 0,9.
3. Un material particulado según cualquier reivindicación anterior, en donde la fracción de volumen de microporos (ϕ_a) está en el intervalo de 0,55 a 0,8, o en el intervalo de 0,6 a 0,8, o en el intervalo de 0,6 a 0,75, basada en el volumen total de microporos y mesoporos.
4. Un material particulado según cualquier reivindicación anterior, en donde la relación en peso entre el silicio y el almacén de carbono poroso en las partículas de material compuesto es al menos el valor dado por $[\phi_b + 0,75] \times P_1$, o al menos el valor dado por $[\phi_b + 0,8] \times P_1$, o al menos el valor dado por $[\phi_b + 0,9] \times P_1$, o al menos el valor dado por $[\phi_b + 1] \times P_1$, o al menos el valor dado por $[\phi_b + 1,1] \times P_1$, en donde ϕ_b representa la fracción de volumen de los mesoporos, basada en el volumen total de microporos y mesoporos;

y/o en donde la relación en peso entre el silicio y el almacén de carbono poroso en las partículas de material compuesto no es mayor que el valor dado por $[\phi_b + 1,6] \times P_1$, o no mayor que el valor dado por $[\phi_b + 1,5] \times P_1$, en donde ϕ_b representa la fracción de volumen de los mesoporos, basada en el volumen total de microporos y mesoporos.

5. Un material particulado según cualquier reivindicación anterior, en donde la relación en peso entre el silicio y el almacén de carbono poroso en las partículas de material compuesto es de al menos $1,1 \times P_1$, o al menos $1,15 \times P_1$, o al menos $1,2 \times P_1$, o al menos $1,25 \times P_1$, o al menos $1,3 \times P_1$, o al menos $1,35 \times P_1$, o al menos $1,4 \times P_1$.
6. Un material particulado según cualquier reivindicación anterior, en donde la fracción de volumen de los poros que tienen un diámetro de poro no superior a 20 nm (ϕ_{20}) es de al menos 0,8, o al menos 0,85, o al menos 0,9, basada en el volumen total de microporos y mesoporos;

y/o en donde la fracción de volumen de los poros que tienen un diámetro de poro no superior a 10 nm (ϕ_{10}) es de al menos 0,8, o al menos 0,85, basada en el volumen total de microporos y mesoporos;

y/o en donde la fracción de volumen de los poros que tienen un diámetro de poro no superior a 5 nm (ϕ_5) es de al menos 0,8, o al menos 0,85, basada en el volumen total de microporos y mesoporos.

7. Un material particulado según cualquier reivindicación anterior, en donde el almacén de carbono poroso tiene un diámetro de partícula D_{50} en el intervalo de 1 a 12 μm , o de 1 a 10 μm , o de 2 a 10 μm , o de 2 a 8 μm , o de 2 a 6 μm , o de 3 a 10 μm , o de 3 a 8 μm , o de 3 a 6 μm , o de 3 a 5 μm .

8. Un material particulado según cualquier reivindicación anterior, en donde las partículas de material compuesto tienen un diámetro de partícula D_{50} en el intervalo de 1 a 12 μm , o de 1 a 10 μm , o de 2 a 10 μm , o de 3 a 10 μm , o de 3 a 8 μm .
9. Un material particulado según cualquier reivindicación anterior, en donde las partículas de material compuesto tienen un diámetro de partícula D_{10} 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 ;

y/o en donde las partículas de material compuesto tienen un diámetro de partícula D_{90} no superior a 40 μm , o no superior a 30 μm , o no superior a 20 μm , o no superior a 15 μm , o no superior a 12 μm , o no superior a 10 μm ;

y/o en donde las partículas de material compuesto tienen un intervalo de distribución de tamaños de partícula de 5 o menos, o 4 o menos, o 3 o menos, o 2 o menos, o 1,5 o menos.
10. Un material particulado según cualquier reivindicación anterior, en donde las partículas de material compuesto tienen un área superficial BET no superior a 150 m^2/g , o no superior a 100 m^2/g , o no superior a 80 m^2/g , o no superior a 60 m^2/g , o no superior a 40 m^2/g , o no superior a 30 m^2/g , o no superior a 25 m^2/g , o no superior a 20 m^2/g , o no superior a 15 m^2/g .
11. Un material particulado según cualquier reivindicación anterior, en donde al menos el 90 % en peso, preferiblemente al menos el 95 % en peso, preferiblemente al menos el 98 %, más preferiblemente al menos el 99 % en peso de la masa de silicio en las partículas de material compuesto se localiza dentro del volumen de poros interno del armazón de carbono poroso.
12. Un material particulado según cualquier reivindicación anterior, en donde no más del 10 %, preferiblemente no más del 5 %, más preferiblemente no más del 2 % del contenido de silicio del material particulado no se oxida a 800 °C cuando el material particulado se analiza mediante TGA en aire con una velocidad de aumento de temperatura de 10 °C/min.
13. Un material particulado según cualquier reivindicación anterior, en donde el material particulado comprende un revestimiento de carbono conductor.
14. Una composición que comprende un material particulado tal como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13 y al menos otro componente.
15. Una composición según la reivindicación 14, que comprende un material particulado tal como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, y al menos otro componente seleccionado entre: (i) un ligante; (ii) un aditivo conductor; y (iii) un material electroactivo particulado adicional.
16. Un electrodo que comprende un material particulado tal como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13 en contacto eléctrico con un colector de corriente.
17. Una batería recargable de iones metálicos que comprende:

(i) un ánodo, en donde el ánodo comprende un electrodo tal como se describe en la reivindicación 16;

(ii) un cátodo que comprende un material activo catódico capaz de liberar y reabsorber iones metálicos;
y

(iii) un electrolito entre el ánodo y el cátodo.

DIBUJOS

FIGURA 1

