

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 015 859**

51 Int. Cl.:

**H01M 4/62** (2006.01)  
**H01M 4/36** (2006.01)  
**H01M 4/1395** (2010.01)  
**H01M 4/38** (2006.01)  
**H01M 10/052** (2010.01)  
**H01M 4/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.10.2022 PCT/GB2022/052693**  
 87 Fecha y número de publicación internacional: **27.04.2023 WO23067359**  
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.10.2022 E 22797459 (9)**  
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.02.2025 EP 4342011**

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

30 Prioridad:

**21.10.2021 GB 202115162**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**08.05.2025**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**WHITTAM, JOSHUA;  
FRIEND, CHRISTOPHER;  
MASON, CHARLES;  
CHIAACCHIA, MAURO y  
MEOTO, SILO**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

**ES 3 015 859 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 de metal

Esta invención se refiere en general a materiales electroactivos que son adecuados para su uso en electrodos para baterías recargables de iones de metal, y más específicamente a materiales particulados que tienen altas capacidades electroquímicas que son adecuados para su uso como materiales activos para el ánodo en baterías recargables de iones de metal.

Las baterías recargables de iones de metal se utilizan ampliamente en dispositivos electrónicos portátiles, como teléfonos móviles y ordenadores portátiles, y cada vez se utilizan más en vehículos eléctricos o híbridos. Las baterías recargables de iones de metal comprenden generalmente un ánodo en forma de un colector de corriente de metal provisto de una capa de un material electroactivo, definido en el presente documento como un material que es capaz de insertar y liberar iones de metal durante la carga y descarga de una batería. Los términos "cátodo" y "ánodo" se utilizan en el presente documento en el sentido de que la batería se coloca sobre una carga, de modo que el ánodo es el electrodo negativo. Cuando se carga una batería de iones de metal, los iones de metal se transportan desde la capa del cátodo que contiene iones de metal a través del electrolito hasta el ánodo y se insertan en el material del ánodo. El término "batería" se utiliza en el presente documento para referirse tanto a un dispositivo que contiene un único ánodo y un único cátodo como a dispositivos que contienen una pluralidad de ánodos y/o una pluralidad de cátodos.

Existe interés en mejorar las capacidades gravimétricas y/o volumétricas de las baterías recargables de iones de metal. Hasta la fecha, las baterías de iones de litio comerciales se han limitado en gran medida al uso de grafito como material activo del ánodo. Cuando se carga un ánodo de grafito, el litio se intercala entre las capas de grafito para formar un material con la fórmula empírica  $\text{Li}_x\text{C}_6$  (en donde  $x$  es mayor que 0 y menor o igual que 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 que es algo menor (aproximadamente de 340 a 360 mAh/g). Otros materiales, 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 ha sido identificado como una alternativa prometedora al grafito para la fabricación de baterías recargables de iones de metal que tengan altas capacidades gravimétricas y volumétricas debido a su altísima capacidad por el litio (véase, por ejemplo, Insertion Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries, Winter, M. et al. en Adv. Mater. 1998, 10, No. 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, la intercalación de litio en la masa de silicio conduce a un gran aumento en el volumen del material de silicio de hasta el 400% de su volumen original cuando el silicio se carga con litio hasta su capacidad máxima. Los ciclos repetidos de carga-descarga causan una tensión mecánica significativa en el material de silicio, lo que resulta en la fractura y deslaminación del material anódico de silicio. La contracción del volumen de las partículas de silicio tras la pérdida de litio puede dar como resultado una pérdida de contacto eléctrico entre el material del ánodo y el colector de corriente. Otra dificultad es que la capa interfase de electrolito sólido (SEI) 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 del electrolito y un mayor espesor de la capa SEI y un consumo irreversible de litio. Estos mecanismos de falla dan como resultado colectivamente una pérdida inaceptable de capacidad electroquímica a lo largo de 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. Se ha informado que las estructuras finas de silicio por debajo de 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 rango de tamaño micrométrico. Sin embargo, ninguna de estas es adecuada para aplicaciones a escala comercial en su forma no modificada; las partículas a escala nanométrica son difíciles de preparar y manipular y las películas de silicio no proporcionan suficiente capacidad de volumen.

El documento WO 2007/083155 divulga que se puede obtener una mejor retención de la capacidad con 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. La pequeña sección transversal de dichas partículas reduce la tensión estructural sobre el material debido a los cambios volumétricos durante la carga y la descarga. Sin embargo, dichas partículas pueden ser difíciles y costosas de fabricar y pueden ser frágiles. Además, una gran área específica puede dar como resultado una formación excesiva de SEI, lo que da como resultado una pérdida excesiva de capacidad en el primer ciclo de carga y descarga.

También se sabe en términos generales que los materiales electroactivos como el silicio pueden depositarse dentro de los poros de un material portador poroso, tal como un material tipo carbón activado. Estos materiales compuestos proporcionan algunas de las propiedades beneficiosas de carga y descarga de las partículas de silicio a escala nanométrica, al tiempo que evitan las dificultades de manipulación de las nanopartículas. Guo et al. (Journal of

Materials Chemistry A, 2013, págs. 14075-14079) divulgan un material compuesto de silicio y carbono en el cual un sustrato de carbono poroso proporciona una estructura conductora de electricidad con nanopartículas de silicio depositadas dentro de la estructura porosa del sustrato con una distribución uniforme. Se demuestra que el material compuesto tiene una mejor retención de la capacidad a lo largo de múltiples ciclos de carga, sin embargo, la capacidad inicial del material compuesto en mAh/g es significativamente menor que para las nanopartículas de silicio.

Los presentes inventores han informado previamente del desarrollo de una clase de materiales electroactivos que tienen una estructura compuesta en la cual los materiales electroactivos a escala nanométrica, tales como el silicio, se depositan en la red de poros de un material particulado conductor altamente poroso, por ejemplo, un material de carbono poroso. Por ejemplo, los documentos WO 2020/095067 y WO 2020/128495 informan que el mejor rendimiento electroquímico de estos materiales se puede atribuir a la forma en que los materiales electroactivos se ubican en el material poroso en forma de pequeños dominios con dimensiones del orden de unos pocos nanómetros o menos. Se piensa que estas estructuras electroactivas finas tienen una menor resistencia a la deformación elástica y una mayor resistencia a la fractura que las estructuras electroactivas más grandes y, por lo tanto, pueden cargarse con litio y descargarse de litio sin una tensión estructural excesiva. Como resultado, los materiales electroactivos exhiben una buena retención de la capacidad reversible a lo largo de múltiples ciclos de carga y descarga. En segundo lugar, al controlar la carga de silicio dentro de la estructura de carbono poroso de manera que solo una parte del volumen de poros esté ocupada por silicio en el estado no cargado, el volumen de poros no ocupado de la estructura de carbono poroso es capaz de acomodar una cantidad sustancial de expansión de silicio internamente. Además, al ubicar dominios de material electroactivo a escala nanométrica dentro de pequeños mesoporos y/o microporos como se describió anteriormente, solo una pequeña área de la superficie del material electroactivo es accesible al electrolito y, por lo tanto, la formación de SEI es limitada. La exposición adicional en ciclos de carga-descarga posteriores se evita sustancialmente de manera que el papel de la formación de SEI como un mecanismo de falla que conduce a la pérdida de capacidad se reduce significativamente. Esto contrasta claramente con la formación excesiva de SEI que caracteriza al material descrito por Guo, por ejemplo (véase anteriormente).

Los materiales descritos en los documentos WO 2020/095067 y WO 2020/128495 se han sintetizado mediante infiltración química de vapor (CVI) en diferentes sistemas de reactores (estáticos, rotatorios y FBR). Las partículas conductoras porosas se ponen en contacto con un flujo de un precursor que contiene silicio (CVI), típicamente gas silano, a presión atmosférica y a temperaturas entre 400 y 700 °C hasta que se deposita la cantidad requerida de silicio en microporos y mesoporos pequeños. La deposición de silicio se lleva a cabo en una sola etapa (deposición en una sola etapa). Aunque realizar la deposición de silicio en una única etapa es conveniente, esto proporciona poco control sobre la escala de longitud del silicio que se deposita. Se cree que la deposición de dominios de silicio más gruesos da como resultado una menor retención de la capacidad reversible debido a una tensión estructural excesiva y a la formación incontrolada de SEI en ciclos de carga-descarga posteriores.

El documento US 10508335 B1 divulga un procedimiento para preparar materiales particulados que son adecuados para su uso como materiales activos de ánodo en baterías de iones de metal recargables. El procedimiento comprende depositar un material electroactivo en los microporos y/o mesoporos de estructuras de carbono porosas utilizando un procedimiento de infiltración química de vapor en un reactor de lecho fluidizado, para proporcionar partículas intermedias; y triturar las partículas intermedias.

El documento US 2020/020935 A1 divulga materiales compuestos de silicio y diversos materiales de andamiaje porosos, tales como un material de carbono que comprenda micro, meso y/o macroporos, y métodos para fabricarlos que comprenden someter un material de carbono poroso a una temperatura elevada en presencia de un precursor que contenga silicio y un material tipo hidrocarburo para descomponer el precursor que contiene silicio y el material tipo hidrocarburo.

Por lo tanto, existe una necesidad en la técnica de partículas de materiales compuestos que contengan material electroactivo que superen los inconvenientes de las partículas de materiales compuestos obtenidas a partir de procedimientos de deposición de una sola etapa y de múltiples etapas anteriores.

La invención proporciona un procedimiento para preparar partículas de materiales compuestos, procedimiento que comprende las etapas de:

- (a) Proporcionar una pluralidad de partículas porosas que comprenden microporos y/o mesoporos, en donde el volumen total de poros de microporos y mesoporos medido por adsorción de gas según el método proporcionado a continuación está en el rango de 0,4 a 2,2 cm<sup>3</sup>/g, en donde las partículas porosas tienen un diámetro de poro PD<sub>90</sub> en el rango de 2,5 a 20 nm;
- (b) Poner en contacto las partículas porosas con un precursor de un material electroactivo a una temperatura eficaz para provocar la deposición de una pluralidad de dominios de material electroactivo en los poros de las partículas porosas;
- (c) Formar una pluralidad de dominios de material modificador en los poros de las partículas porosas y adyacentes a los dominios de material electroactivo depositados en la etapa (b).

- (d) Poner en contacto las partículas de la etapa (c) con un precursor de un material electroactivo a una temperatura eficaz para provocar la deposición de más dominios de material electroactivo en los poros de las partículas porosas y adyacentes a los dominios de material modificador formados en la etapa (c).

5 Por lo tanto, la invención se refiere en términos generales a un procedimiento para preparar un material particulado compuesto que comprende una pluralidad de dominios de material electroactivo (por ejemplo, silicio) dentro de la red de poros de las partículas porosas. Por lo tanto, las partículas porosas forman una estructura para los dominios de material electroactivo. Tal como se utiliza en el presente documento, la expresión "dominio de material electroactivo" se refiere a un cuerpo de material electroactivo, por ejemplo, silicio elemental, que tiene dimensiones máximas que están determinadas por las dimensiones de los microporos y/o mesoporos de las partículas porosas en las que se encuentran. Por lo tanto, los dominios electroactivos pueden describirse como dominios electroactivos a escala nanométrica, en donde la expresión "escala nanométrica" se entiende que se refiere en general a dimensiones inferiores a 100 nm. Aunque, debido a las dimensiones de los microporos y mesoporos, los dominios de material electroactivo normalmente tienen dimensiones máximas en cualquier dirección inferiores a 50 nm, y habitualmente significativamente inferiores a 50 nm. Un dominio puede, por ejemplo, adoptar la forma de una partícula regular o irregular o una capa o región de revestimiento delimitada. Los dominios de material electroactivo están presentes en combinación con dominios de material modificador, en donde al menos una parte de los dominios de material modificador se encuentran entre dominios de material electroactivo adyacentes. La pluralidad de dominios de material electroactivo pueden ser dominios de material electroactivo discretos. Los dominios de material electroactivo pueden comprender (o consistir en) material electroactivo amorfo o material electroactivo cristalino.

20 El procedimiento de la invención es, por tanto, un procedimiento de múltiples etapas que comprende, en secuencia, una primera etapa de deposición de un material electroactivo, una etapa de formación de un material modificador adyacente al material electroactivo y una etapa adicional de deposición de un material electroactivo adyacente al material modificador. El resultado de esta secuencia de etapas es que al menos una parte de los dominios del material modificador en el producto de la etapa (d) se encuentran situados entre los dominios del material electroactivo depositados en la etapa (b) y los dominios del material electroactivo depositados en la etapa (d). En consecuencia, el producto del procedimiento de la invención es un material particulado como se describe con más detalle a continuación.

30 Las partículas porosas utilizadas en la etapa (a) forman la estructura de partículas porosas en las partículas de materiales compuestos. La expresión "estructura de partículas porosas" se utiliza en el contexto del producto de partículas de materiales compuestos, mientras que la expresión "partículas porosas" se utiliza para describir el material de partida que finalmente forma la estructura de partículas porosas. Por consiguiente, las partículas porosas utilizadas en la etapa (a) del procedimiento de la invención pueden tener cualquiera de las características descritas en el presente documento en la estructura de partículas porosas en el contexto del producto de material particulado del procedimiento. Las características de la estructura de partículas porosas se pueden combinar opcionalmente con cualquiera de las características adicionales de las partículas porosas que se exponen a continuación.

35 Varios factores diferentes contribuyen al mejor rendimiento de estos materiales en comparación con materiales que comprenden estructuras de partículas porosas similares, pero en donde el material modificador está ausente. El material modificador es capaz de actuar como una barrera que evita de manera eficaz que los dominios discretos de material electroactivo aumenten de tamaño a medida que se deposita más material electroactivo dentro de las partículas porosas, por ejemplo, en etapas de deposición adicionales. Por lo tanto, el material modificador limita la escala de longitud del material electroactivo depositado, lo que permite que más deposiciones de material electroactivo formen dominios discretos de material electroactivo.

40 Por lo tanto, se obtienen partículas de materiales compuestos que tienen tanto la carga de material electroactivo deseada como la escala de longitud deseada de los dominios de material electroactivo. Además, el material modificador es capaz de reducir el área de superficie expuesta de los dominios de material electroactivo y, por lo tanto, minimizar la formación de SEI y la oxidación de la superficie del material electroactivo. Además, el material modificador evita de manera efectiva la exposición del material electroactivo al electrolito y, por lo tanto, se reduce la formación de SEI. Durante el ciclado a largo plazo de los materiales compuestos, la estructura de las partículas de materiales compuestos puede alterarse, abriendo huecos y canales que conducen a la exposición de superficies electroactivas ubicadas previamente dentro de espacios de poros cerrados. Este problema se agrava si los materiales compuestos se ciclan a temperaturas más altas, cuando se mejoran las energías de reacción, a partir de cambios de volumen repetidos e interacciones químicas con solventes de electrolitos y otros componentes de la celda. Agregar un material modificador protege la superficie de los dominios de material electroactivo, por lo tanto, reduce la cantidad de degradación que puede ocurrir en tales escenarios. El material modificador también puede actuar como un componente conductor; por ejemplo, se puede utilizar una capa de carbono conductora (tal como una capa de pasivación de hidrocarburos o una capa de pasivación de nitruro) como material modificador, que actúa como un potenciador de la conductividad ubicado en todo el volumen interno de las partículas de materiales compuestos. Se cree que esto mejora aún más la eficiencia de los ciclos y mejora la tasa de rendimiento del compuesto.

50 En general, las partículas porosas pueden tener un diámetro de partícula  $D_{50}$  en el intervalo de 0,5 a 200  $\mu\text{m}$ . Opcionalmente, el diámetro de partícula  $D_{50}$  de las partículas porosas puede ser al menos 1  $\mu\text{m}$ , o al menos 1,5  $\mu\text{m}$ , o al menos 2  $\mu\text{m}$ , o al menos 2,5  $\mu\text{m}$ , o al menos 3  $\mu\text{m}$ , o al menos 4  $\mu\text{m}$ , o al menos 5  $\mu\text{m}$ . Opcionalmente, el diámetro de partícula  $D_{50}$  de las partículas porosas puede ser no más de 150  $\mu\text{m}$ , o no más de 100  $\mu\text{m}$ , o no más de 70  $\mu\text{m}$ , o

no más de 50  $\mu\text{m}$ , o no más de 40  $\mu\text{m}$ , o no más de 30  $\mu\text{m}$ , o no más de 25  $\mu\text{m}$ , o no más de 20  $\mu\text{m}$ , o no más de 18  $\mu\text{m}$ , o no más de 15  $\mu\text{m}$ , o no más de 12  $\mu\text{m}$ , o no más de 10  $\mu\text{m}$ , o no más de 8  $\mu\text{m}$ .

Por ejemplo, las partículas porosas pueden tener un diámetro de partícula  $D_{50}$  en el intervalo de 0,5 a 150  $\mu\text{m}$ , o de 0,5 a 100  $\mu\text{m}$ , o de 0,5 a 50  $\mu\text{m}$ , o de 0,5 a 30  $\mu\text{m}$ , o de 1 a 25  $\mu\text{m}$ , o de 1 a 20  $\mu\text{m}$ , o de 2 a 25  $\mu\text{m}$ , o de 2 a 20  $\mu\text{m}$ , o de 2 a 18  $\mu\text{m}$ , o de 2 a 15  $\mu\text{m}$ , o de 2 a 12  $\mu\text{m}$ , o de 2,5 a 15  $\mu\text{m}$ , o de 2,5 a 12  $\mu\text{m}$ , o de 2 a 10  $\mu\text{m}$ , o de 3 a 20  $\mu\text{m}$ , o de 3 a 18  $\mu\text{m}$ , o de 3 a 15  $\mu\text{m}$ , o de 4 a 18  $\mu\text{m}$ , o de 4 a 15  $\mu\text{m}$ , o de 4 a 12  $\mu\text{m}$ , o de 5 a 15  $\mu\text{m}$ , o de 5 a 12  $\mu\text{m}$  o de 5 a 10  $\mu\text{m}$ , o de 5 a 8  $\mu\text{m}$ . Las partículas dentro de estos rangos de tamaño y que tienen una porosidad y una distribución de diámetros de poro como las que se establecen en este documento son ideales para la preparación de partículas de materiales compuestos para su uso en ánodos para baterías de iones de metal mediante un procedimiento CVI.

El diámetro de partícula  $D_{10}$  de las partículas porosas es preferiblemente de al menos 0,2  $\mu\text{m}$ , o al menos 0,5  $\mu\text{m}$ , o al menos 0,8  $\mu\text{m}$ , o al menos 1  $\mu\text{m}$ , o al menos 1,5  $\mu\text{m}$ , o al menos 2  $\mu\text{m}$ . Al mantener el diámetro de partícula  $D_{10}$  en 0,2  $\mu\text{m}$  o más, se reduce el potencial de aglomeración indeseable de las partículas de tamaño submicrónico y se mejora la dispersabilidad de las partículas de materiales compuestos formadas.

El diámetro de partícula  $D_{90}$  de las partículas porosas es preferiblemente no más de 300  $\mu\text{m}$ , o no más de 250  $\mu\text{m}$ , o no más de 200  $\mu\text{m}$ , o no más de 150  $\mu\text{m}$ , o no más de 100  $\mu\text{m}$ , o no más de 80  $\mu\text{m}$ , o no más de 60  $\mu\text{m}$ , o no más de 40  $\mu\text{m}$ , o no más de 30  $\mu\text{m}$ , o no más de 25  $\mu\text{m}$ , o no más de 20  $\mu\text{m}$ .

Las partículas porosas tienen preferiblemente una extensión estrecha de distribución de tamaños. Por ejemplo, la extensión de distribución de tamaños de partícula (definida como  $(D_{90}-D_{10})/D_{50}$ ) es preferiblemente 5 o menos, más preferiblemente 4 o menos, más preferiblemente 3 o menos, más preferiblemente 2 o menos y lo más preferiblemente 1,5 o menos. Al mantener una extensión estrecha de distribución de tamaños, se logra más fácilmente un empaquetamiento eficiente de las partículas en lechos de polvo densos.

Para evitar dudas, la expresión "diámetro de partícula" como se utiliza en el presente documento se refiere al diámetro esférico equivalente (esd), es decir, el diámetro de una esfera que tiene el mismo volumen que una partícula dada, en donde el volumen de la partícula se entiende que incluye el volumen de cualquier poro intrapartícula. El término " $D_{50}$ " y la expresión "diámetro de partícula  $D_{50}$ " como se utilizan en el presente documento se refieren al diámetro de partícula mediano 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  $D_{10}$ " como se utilizan en el presente documento se refieren al diámetro de partícula mediano basado en el volumen del percentil 10, es decir, el diámetro por debajo del cual se encuentra el 10% en volumen de la población de partículas. El término " $D_{90}$ " y la expresión "diámetro de partícula  $D_{90}$ " como se utilizan en el presente documento se refieren al diámetro de partícula mediano basado en el volumen del percentil 90, es decir, el diámetro por debajo del cual se encuentra el 90% en volumen de la población de partículas.

Los diámetros de partículas y las distribuciones de tamaños de partículas se pueden determinar mediante técnicas estándar de difracción láser según la norma ISO 13320:2009. La difracción láser se basa en el principio de que una partícula dispersará la luz en un ángulo que varía dependiendo del tamaño de la partícula y un conjunto de partículas producirá un patrón de luz dispersa definido por la intensidad y el ángulo que se puede correlacionar con una distribución de tamaños de partícula. Hay varios instrumentos de difracción láser disponibles comercialmente para la determinación rápida y confiable de distribuciones de tamaños de partículas. A menos que se especifique lo contrario, las mediciones de la distribución de tamaños de partículas según se especifican o informan en este documento se miden con el analizador de tamaño de partículas Malvern Mastersizer™ 3000 convencional de Malvern Instruments™. El analizador de tamaños de partícula Malvern Mastersizer™ 3000 funciona proyectando un haz láser de gas helio-neón a través de una celda transparente que contiene las partículas de interés suspendidas en una solución acuosa. Los rayos de luz que inciden sobre las partículas son dispersados a través de ángulos que son inversamente proporcionales al tamaño de la partícula y un conjunto de fotodetectores mide la intensidad de la luz en varios ángulos predeterminados y las intensidades medidas en diferentes ángulos son procesadas por una computadora utilizando principios teóricos estándar para determinar la distribución de tamaños de partícula. Los valores de difracción láser que se informan en este documento se obtienen utilizando una dispersión vía húmeda de las partículas en 2-propanol con una adición de 5% en volumen del tensioactivo SPAN™ -40 (monopalmitato de sorbitán). El índice de refracción de la partícula se toma como 2,68 para partículas porosas y 3,50 para partículas de materiales compuestos y el índice de dispersante se toma como 1,378. Las distribuciones de tamaños de partícula se calculan utilizando el modelo de dispersión de Mie.

Las partículas porosas tienen preferiblemente un área superficial BET de al menos 100  $\text{m}^2/\text{g}$ , o al menos 500  $\text{m}^2/\text{g}$ , o al menos 750  $\text{m}^2/\text{g}$ , o al menos 1.000  $\text{m}^2/\text{g}$ . La expresión "área específica BET" tal como se utiliza en el presente documento debe interpretarse como una referencia al área superficial por unidad de masa calculada a partir de una medición de la adsorción física de moléculas de gas sobre una superficie sólida, utilizando la teoría de Brunauer - Emmett-Teller, según la norma ISO 9277. Preferiblemente, el área específica BET de las partículas porosas no es mayor que 4.000  $\text{m}^2/\text{g}$ , o no mayor que 3.500  $\text{m}^2/\text{g}$ , o no mayor que 3.250  $\text{m}^2/\text{g}$ , o no mayor que 3.000  $\text{m}^2/\text{g}$  o no mayor que 2.500  $\text{m}^2/\text{g}$ , o no mayor que 2.000  $\text{m}^2/\text{g}$ . Por ejemplo, las partículas porosas pueden tener un área específica BET en el rango de 100  $\text{m}^2/\text{g}$  a 4.000  $\text{m}^2/\text{g}$ , o de 500  $\text{m}^2/\text{g}$  a 4.000  $\text{m}^2/\text{g}$ , o de 750  $\text{m}^2/\text{g}$  a 3.500  $\text{m}^2/\text{g}$ , o de 1.000  $\text{m}^2/\text{g}$  a

## ES 3 015 859 T3

3.250 m<sup>2</sup>/g, de 1.000 m<sup>2</sup>/g a 3.000 m<sup>2</sup>/g o de 1.000 m<sup>2</sup>/g a 2.500 m<sup>2</sup>/g, o de 1.000 m<sup>2</sup>/g a 2.000 m<sup>2</sup>/g.

Las partículas porosas pueden tener una esfericidad media (tal como se define a continuación) de más de 0,5. Preferiblemente, tienen una esfericidad media de al menos 0,55, o al menos 0,6, o al menos 0,65, o al menos 0,7, o al menos 0,75, o al menos 0,8, o al menos 0,85. Preferiblemente, las partículas porosas tienen una esfericidad media de al menos 0,90, o al menos 0,92, o al menos 0,93, o al menos 0,94, o al menos 0,95.

- 5
- Preferiblemente las partículas porosas tienen:
- (i) Un volumen total de poros de microporos y mesoporos medido por adsorción de gas nitrógeno en el rango de 0,6 a 1,8 cm<sup>3</sup>/g;
  - (ii) Un diámetro de poro PD<sub>50</sub> de no más de 10 nm, un diámetro de poro PD<sub>90</sub> de no más de 20 nm, preferiblemente un diámetro de poro PD<sub>30</sub> de no más de 8 nm; y
  - (iii) Un diámetro de partícula D<sub>50</sub> en el rango de 1 a 25 µm; y opcionalmente
  - (iv) Una extensión de la distribución de tamaños de partícula (D<sub>90</sub> - D<sub>10</sub>)/D<sub>50</sub> de 5 o menos.
- Más preferiblemente, las partículas porosas tienen:
- 15
- (i) Un volumen total de poros de microporos y mesoporos medido por adsorción de gas nitrógeno en el rango de 0,7 a 1,6 cm<sup>3</sup>/g;
  - (ii) Un diámetro de poro PD<sub>50</sub> de no más de 10 nm, un diámetro de poro PD<sub>90</sub> de no más de 20 nm, preferiblemente un diámetro de poro PD<sub>30</sub> de no más de 8 nm; y
  - (iii) Un diámetro de partícula D<sub>50</sub> en el rango de 1 a 20 µm; y opcionalmente
  - (iv) Una extensión de la distribución de tamaños de partícula (D<sub>90</sub> - D<sub>10</sub>)/D<sub>50</sub> de 5 o menos.
- 20
- Más preferiblemente, las partículas porosas tienen:
- (i) Un volumen total de poros de microporos y mesoporos medido por adsorción de gas nitrógeno en el rango de 0,7 a 1,5 cm<sup>3</sup>/g;
  - (ii) Un diámetro de poro PD<sub>50</sub> de no más de 5 nm, preferiblemente un diámetro de poro PD<sub>90</sub> de no más de 10 nm, preferiblemente un diámetro de poro PD<sub>30</sub> de no más de 3 nm; y
  - (iii) Un diámetro de partícula D<sub>50</sub> en el rango de 2 a 20 µm; y opcionalmente
  - (iv) Una extensión de la distribución de tamaños de partícula (D<sub>90</sub>-D<sub>10</sub>)/D<sub>50</sub> de 5 o menos.
- Más preferiblemente, las partículas porosas tienen:
- 25
- (i) Un volumen total de poros de microporos y mesoporos medido por adsorción de gas nitrógeno en el rango de 0,7 a 1,4 cm<sup>3</sup>/g;
  - (ii) Un diámetro de poro PD<sub>50</sub> de no más de 5 nm, preferiblemente un diámetro de poro PD<sub>90</sub> de no más de 10 nm, preferiblemente un diámetro de poro PD<sub>30</sub> de no más de 3 nm; y
  - (iii) Un diámetro de partícula D<sub>50</sub> en el rango de 2 a 20 µm; y opcionalmente
  - (iv) Una extensión de la distribución de tamaños de partícula (D<sub>90</sub>-D<sub>10</sub>)/D<sub>50</sub> de 5 o menos.
- Más preferiblemente, las partículas porosas tienen:
- 30
- (i) Un volumen total de poros de microporos y mesoporos medido por adsorción de gas nitrógeno en el rango de 0,7 a 1,4 cm<sup>3</sup>/g;
  - (ii) Un diámetro de poro PD<sub>50</sub> de no más de 5 nm, preferiblemente un diámetro de poro PD<sub>90</sub> de no más de 10 nm, preferiblemente un diámetro de poro PD<sub>30</sub> de no más de 3 nm; y
  - (iii) Un diámetro de partícula D<sub>50</sub> en el rango de 2 a 20 µm; y opcionalmente
  - (iv) Una extensión de la distribución de tamaños de partícula (D<sub>90</sub>-D<sub>10</sub>)/D<sub>50</sub> de 5 o menos.
- Más preferiblemente, las partículas porosas tienen:
- 35
- (i) Un volumen total de poros de microporos y mesoporos medido por adsorción de gas nitrógeno en el rango de 0,7 a 1,4 cm<sup>3</sup>/g;
  - (ii) Un diámetro de poro PD<sub>50</sub> de no más de 5 nm, preferiblemente un diámetro de poro PD<sub>90</sub> de no más de 10 nm, preferiblemente un diámetro de poro PD<sub>30</sub> de no más de 3 nm; y
  - (iii) Un diámetro de partícula D<sub>50</sub> en el rango de 2 a 18 µm; y opcionalmente
  - (iv) Una extensión de la distribución de tamaños de partícula (D<sub>90</sub>-D<sub>10</sub>)/D<sub>50</sub> de 5 o menos.
- Más preferiblemente, las partículas porosas tienen:
- 40
- (i) Un volumen total de poros de microporos y mesoporos medido por adsorción de gas nitrógeno en el rango de 0,7 a 1,4 cm<sup>3</sup>/g;

## ES 3 015 859 T3

(ii) Un diámetro de poro PD<sub>50</sub> de no más de 2 nm, preferiblemente un diámetro de poro PD<sub>90</sub> de no más de 5 nm, preferiblemente un diámetro de poro PD<sub>30</sub> de no más de 1 nm; y

(iii) Un diámetro de partícula D<sub>50</sub> en el rango de 2 a 15 µm; y opcionalmente

(iv) Una extensión de la distribución de tamaños de partícula (D<sub>90</sub>-D<sub>10</sub>)/D<sub>50</sub> de 5 o menos.

5 Las partículas porosas comprenden una red de poros abiertos interconectados tridimensionalmente que comprende microporos y/o mesoporos y, opcionalmente, un volumen menor de macroporos. Según la terminología convencional de la IUPAC, el término "microporo" se utiliza en el presente documento para referirse a poros de menos de 2 nm de diámetro, el término "mesoporo" se utiliza en el presente documento para referirse a poros de 2 a 50 nm de diámetro y el término "macroporo" se utiliza para referirse a poros de más de 50 nm de diámetro.

10 Las referencias que se hacen en este documento al volumen de microporos, mesoporos y macroporos en las partículas porosas, y también cualquier referencia a la distribución del volumen de poros dentro de las partículas porosas, se entenderán relacionadas con el volumen de poros internos de las partículas porosas tomadas de forma aislada (es decir, en forma de partículas porosas antes de la deposición del material electroactivo y el material modificador). Las referencias que se hacen en este documento al área específica BET de las partículas porosas también se entenderán  
15 relacionadas con el área específica BET de las partículas porosas tomadas de forma aislada.

Las partículas porosas se caracterizan por un volumen total de microporos y mesoporos (es decir, el volumen total de poros en el rango de 0 a 50 nm) en el rango de 0,4 a 2,2 cm<sup>3</sup>/g. Normalmente, las partículas porosas incluyen tanto microporos como mesoporos. Sin embargo, no se excluye que se puedan utilizar partículas porosas que incluyan microporos y ningún mesoporo, o mesoporos y ningún microporo.

20 Más preferiblemente, el volumen total de microporos y mesoporos en las partículas porosas es al menos 0,45 cm<sup>3</sup>/g, o al menos 0,5 cm<sup>3</sup>/g, al menos 0,55 cm<sup>3</sup>/g, o al menos 0,6 cm<sup>3</sup>/g, o al menos 0,65 cm<sup>3</sup>/g, o al menos 0,7 cm<sup>3</sup>/g, o al menos 0,75 cm<sup>3</sup>/g, o al menos 0,8 cm<sup>3</sup>/g, al menos 0,85 cm<sup>3</sup>/g, o al menos 0,9 cm<sup>3</sup>/g, o al menos 0,95 cm<sup>3</sup>/g, o al menos 1 cm<sup>3</sup>/g. El uso de estructuras de alta porosidad puede ser ventajoso ya que permite alojar una mayor cantidad de silicio dentro de la estructura de poros.

25 El volumen de poros internos de las partículas porosas se limita adecuadamente a un valor en donde la fragilidad creciente de las partículas porosas supera la ventaja de un mayor volumen de poros que permite alojar una mayor cantidad de silicio. Preferiblemente, el volumen total de microporos y mesoporos en las partículas porosas no es más de 2 cm<sup>3</sup>/g, o no más de 1,8 cm<sup>3</sup>/g, o no más de 1,6 cm<sup>3</sup>/g, o no más de 1,5 cm<sup>3</sup>/g, o no más de 1,45 cm<sup>3</sup>/g, o no más de 1,4 cm<sup>3</sup>/g, o no más de 1,35 cm<sup>3</sup>/g, o no más de 1,3 cm<sup>3</sup>/g, o no más de 1,25 cm<sup>3</sup>/g, o no más de 1,2 cm<sup>3</sup>/g, o no más de 1,1, o no más de 1, o no más de 0,95.  
30

Preferiblemente, el volumen total de microporos y mesoporos en las partículas porosas está en el rango de 0,45 a 2,2 cm<sup>3</sup>/g, o de 0,5 a 2 cm<sup>3</sup>/g, o de 0,55 a 2 cm<sup>3</sup>/g, o de 0,6 a 1,8 cm<sup>3</sup>/g, o de 0,65 a 1,8 cm<sup>3</sup>/g, o de 0,7 a 1,6 cm<sup>3</sup>/g, o de 0,7 a 1,5 cm<sup>3</sup>/g, o de 0,7 a 1,4 cm<sup>3</sup>/g.

35 El volumen total de microporos y mesoporos en las partículas porosas también puede estar en el rango de 0,55 a 1,4 cm<sup>3</sup>/g, o de 0,6 a 1,4 cm<sup>3</sup>/g, o de 0,6 a 1,3 cm<sup>3</sup>/g, o de 0,65 a 1,3 cm<sup>3</sup>/g, o de 0,65 a 1,2 cm<sup>3</sup>/g, o de 0,7 a 1,2 cm<sup>3</sup>/g, o de 0,7 a 1,1 cm<sup>3</sup>/g, o de 0,7 a 1 cm<sup>3</sup>/g, o de 0,75 a 0,95 cm<sup>3</sup>/g.

El volumen total de microporos y mesoporos en las partículas porosas también puede estar en el rango de 0,4 a 0,75 cm<sup>3</sup>/g, o de 0,4 a 0,7 cm<sup>3</sup>/g, o de 0,4 a 0,65 cm<sup>3</sup>/g, de 0,45 a 0,75 cm<sup>3</sup>/g, o de 0,45 a 0,7 cm<sup>3</sup>/g, o de 0,45 a 0,65 cm<sup>3</sup>/g, o de 0,45 a 0,6 cm<sup>3</sup>/g.

40 El volumen total de microporos y mesoporos en las partículas porosas también puede estar en el rango de 0,6 a 2 cm<sup>3</sup>/g, o de 0,6 a 1,8 cm<sup>3</sup>/g, o de 0,7 a 1,8 cm<sup>3</sup>/g, o de 0,7 a 1,6 cm<sup>3</sup>/g, o de 0,8 a 1,6 cm<sup>3</sup>/g, o de 0,8 a 1,5 cm<sup>3</sup>/g, o de 0,8 a 1,4 cm<sup>3</sup>/g, o de 0,9 a 1,5 cm<sup>3</sup>/g, o de 0,9 a 1,4 cm<sup>3</sup>/g, o de 1 a 1,4 cm<sup>3</sup>/g.

La expresión general "diámetro de poro PD<sub>n</sub>" se refiere en este documento al diámetro de poro del percentil n basado en el volumen, basado en el volumen total de microporos y mesoporos. Por ejemplo, la expresión "diámetro de poro PD<sub>50</sub>" tal como se utiliza en este documento se refiere al diámetro de poro por debajo del cual se encuentra el 50% del volumen total de microporos y mesoporos.  
45

El diámetro de poro PD<sub>50</sub> de las partículas porosas puede ser de no más de 15 nm, o no más de 12 nm, o no más de 10 nm, o no más de 8 nm, o no más de 6 nm, o no más de 5 nm, o no más de 4 nm, o no más de 3 nm, o no más de 2,5 nm, o no más de 2 nm, o no más de 1,5 nm. La expresión "diámetro de poro PD<sub>50</sub>" como se utiliza en el presente documento se refiere al diámetro de poro mediano basado en el volumen, basado en el volumen total de microporos y mesoporos. Por lo tanto, al menos el 50% del volumen total de microporos y mesoporos está preferiblemente en forma de poros que tienen un diámetro de menos de 30 nm.  
50

El diámetro de poro PD<sub>30</sub> de las partículas porosas no puede ser mayor de 15 nm, o no mayor de 12 nm, o no mayor de 10 nm, o no mayor de 8 nm, o no mayor de 6 nm, o no mayor de 5 nm, o no mayor de 4 nm, o no mayor de 3 nm, o no mayor de 2,5 nm, o no mayor de 2 nm, o no mayor de 1 nm.

5 El diámetro de poro PD<sub>90</sub> de las partículas porosas puede ser de no más de 15 nm, o no más de 12 nm, o no más de 10 nm, o no más de 8 nm, o no más de 6 nm, o no más de 5 nm, o no más de 4 nm, o no más de 3 nm, o no más de 2,5 nm, o no más de 2 nm. Preferiblemente, el diámetro de poro PD<sub>90</sub> de las partículas porosas es de al menos 2,5 nm, o al menos 3 nm, o al menos 3,5 nm, o al menos 4 nm. Por ejemplo, el diámetro de poro PD<sub>90</sub> de las partículas porosas está preferiblemente en el rango de 3 a 15 nm, o de 3,5 a 10 nm, o de 4 a 8 nm.

10 El diámetro de poro PD<sub>10</sub> de las partículas porosas puede ser no mayor de 10 nm, o no mayor de 9 nm, o no mayor de 8 nm, o no mayor de 7 nm, o no mayor de 6 nm, o no mayor de 5 nm, o no mayor de 4 nm, o no mayor de 3 nm, o no mayor de 2,5 nm, o no mayor de 2 nm, o no mayor de 1,5 nm, o no mayor de 1 nm. Preferiblemente, el diámetro de poro de PD<sub>10</sub> de las partículas porosas es de al menos 0,3 nm, o al menos 0,4 nm, o al menos 0,5 nm. Por ejemplo, el diámetro de poro PD<sub>10</sub> de las partículas porosas está preferiblemente en el rango de 0,3 a 10 nm, o de 0,3 a 5 nm, o de 0,3 a 1 nm, o de 0,4 a 1 nm, o de 0,5 a 1 nm.

15 Para evitar dudas, a la hora de determinar los valores de PD<sub>n</sub> no se tiene en cuenta ningún volumen de microporos (diámetro de poro mayor de 50 nm).

20 Preferiblemente, el volumen de microporos en las partículas porosas es de al menos 0,25 cm<sup>3</sup>/g, o al menos 0,3 cm<sup>3</sup>/g, al menos 0,4 cm<sup>3</sup>/g, o al menos 0,5 cm<sup>3</sup>/g. Preferiblemente, el volumen de microporos en las partículas porosas no es más de 1,7 cm<sup>3</sup>/g, o no más de 1,5 cm<sup>3</sup>/g, o no más de 1,2 cm<sup>3</sup>/g. El volumen de microporos en las partículas porosas puede estar en el rango de 0,3 a 1,7 cm<sup>3</sup>/g, o de 0,3 a 1,5 cm<sup>3</sup>/g, o de 0,3 a 1,2 cm<sup>3</sup>/g. El volumen de microporos en las partículas porosas puede estar en el rango de 0,4 a 1,7 cm<sup>3</sup>/g, o de 0,5 a 1,7 cm<sup>3</sup>/g. El volumen de microporos en las partículas porosas puede estar en el rango de 0,4 a 1,5 cm<sup>3</sup>/g, o de 0,5 a 1,2 cm<sup>3</sup>/g. Tener una cierta cantidad de huecos del tamaño de microporos en las partículas porosas ayuda a lograr la deposición de dominios de material electroactivo de tamaño pequeño dentro de los poros mientras que, si el volumen de microporos es demasiado alto, la infiltración de las partículas porosas por los precursores de los dominios electroactivos y modificadores puede verse excesivamente restringida.

La relación volumétrica de microporos a mesoporos en las partículas porosas puede oscilar en principio de 100:0 a 0:100. Preferiblemente, la relación volumétrica de microporos a mesoporos es de 90:10 a 30:70, o de 85:15 a 40:60, o de 80:20 a 50:50, o de 70:30 a 55:45.

30 El volumen total de microporos y mesoporos y la distribución de tamaños de poros de microporos y mesoporos se determinan utilizando la adsorción de gas nitrógeno a 77 K hasta una presión relativa p/p<sub>0</sub> de 10<sup>-6</sup> utilizando la teoría funcional de la densidad de sólidos en reposo (QSDFT, siglas del inglés "quenched solid density functional theory") según 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 diámetros de poro de un material al permitir que un gas se condense en los poros de un sólido. A medida que aumenta la presión, el gas se condensa primero en los poros de diámetro más pequeño y la presión aumenta hasta que se alcanza un punto de saturación en el cual todos los poros están llenos de líquido. Luego, la presión del gas nitrógeno se reduce gradualmente, para permitir que el líquido se evapore del sistema. El análisis de las isotermas de adsorción y desorción, y la histéresis entre ellas, permite determinar el volumen de poros y la distribución de tamaños de poros. Los instrumentos adecuados para la medición del volumen de poros y de las distribuciones de tamaños de poros mediante adsorción de gas nitrógeno incluyen los analizadores de porosidad TriStar II y TriStar II Plus, disponibles en Micromeritics Instrument Corporation, EE. UU., y los analizadores de porosidad Autosorb IQ, disponibles en Quantachrome Instruments.

35 La adsorción de gas nitrógeno es eficaz para la medición del volumen de poros y de la distribución de tamaños de poros para poros que tengan un diámetro de hasta 50 nm, pero es menos fiable para poros de diámetro mucho mayor. Por lo tanto, para los fines de la presente invención, la adsorción de nitrógeno se utiliza para determinar los volúmenes de poros y la distribución de tamaños de poros solo para poros que tienen un diámetro de hasta 50 nm inclusive (es decir, solo para microporos y mesoporos). Los valores de PD<sub>50</sub> se determinan asimismo en relación con el volumen total de microporos y mesoporos únicamente.

40 A la vista de las limitaciones de las técnicas analíticas disponibles, no es posible medir los volúmenes de poro y las distribuciones de tamaños de poros en todo el rango de microporos, mesoporos y macroporos utilizando una única técnica. En el caso de que las partículas porosas o las partículas porosas comprendan macroporos, el volumen de poros que tienen un diámetro en el rango de más de 50 nm y hasta 100 nm se puede medir por porosimetría de mercurio y es preferiblemente no más de 0,3 cm<sup>3</sup>/g, o no más de 0,2 cm<sup>3</sup>/g, o no más de 0,1 cm<sup>3</sup>/g, o no más de 0,05 cm<sup>3</sup>/g. Una pequeña fracción de macroporos puede ser útil para facilitar el acceso del electrolito a la red de poros, pero las ventajas de la invención se obtienen sustancialmente al acomodar silicio en microporos y mesoporos más pequeños.

Cualquier volumen de poro medido por porosimetría de mercurio con tamaños de poro de 50 nm o inferiores (como se indicó anteriormente, la adsorción de nitrógeno se utiliza para caracterizar los mesoporos y microporos). Para los fines de la invención se supone que un volumen de poro medido por porosimetría de mercurio, por encima de 100 nm es porosidad entre partículas y también se descarta.

5 La porosimetría de mercurio es una técnica que caracteriza la porosidad y las distribuciones de diámetros de poros de un material mediante la aplicación de distintos niveles de presión a una muestra del material sumergida en mercurio. La presión necesaria para introducir mercurio en los poros de la muestra es inversamente proporcional al tamaño de los poros. Los valores obtenidos mediante porosimetría de mercurio según se informa en este documento se obtienen según la norma ASTM UOP578-11, con una tensión superficial y de 480 mN/m y un ángulo de contacto  $\phi$  de 140°  
10 para el mercurio a temperatura ambiente. La densidad del mercurio se toma como 13,5462 g/cm<sup>3</sup> a temperatura ambiente. Hay disponibles en el mercado varios instrumentos de porosimetría de mercurio de alta precisión, tales como la serie AutoPore IV de porosímetros de mercurio automatizados disponibles en Micromeritics Instrument Corporation, EE. UU. Para una revisión completa de la porosimetría de mercurio, se puede consultar a PA Webb y C. Orr en "Analytical Methods in Fine Particle Technology", 1997, Micromeritics Instrument Corporation, ISBN 0-9656783-0.  
15 0.

Se apreciará que las técnicas de intrusión, como la adsorción de gas y la porosimetría de mercurio, son eficaces únicamente para determinar el volumen de poros que son accesibles al nitrógeno o al mercurio desde el exterior de las partículas porosas. Los valores de poros especificados en este documento se entenderán como referencia al volumen de poros abiertos, es decir, poros que son accesibles a un fluido desde el exterior de las partículas porosas.  
20 En este documento, los poros completamente cerrados que no se pueden identificar mediante adsorción de nitrógeno o porosimetría de mercurio no se tendrán en cuenta cuando se determinan los valores de porosidad. Asimismo, no se tendrá en cuenta ningún volumen de poro ubicado en poros que sean tan pequeños como para estar por debajo del límite de detección por adsorción de nitrógeno.

La distribución de tamaños de poros de las partículas porosas puede ser monomodal, bimodal o multimodal. Tal como se utiliza en el presente documento, la expresión "distribución de tamaños de poros" se refiere a la distribución de tamaños de poros en relación con el volumen interno total acumulado de poro de las partículas porosas. Puede ser preferible una distribución de tamaños de poros bimodal o multimodal, ya que la proximidad cercana entre los microporos y los poros de mayor diámetro proporciona la ventaja de un transporte iónico eficiente hasta el silicio a través de la red porosa.  
25

Las partículas porosas tienen preferiblemente un área específica BET de al menos 100 m<sup>2</sup>/g, o al menos 500 m<sup>2</sup>/g, o al menos 750 m<sup>2</sup>/g, o al menos 1.000 m<sup>2</sup>/g, o al menos 1.250 m<sup>2</sup>/g, o al menos 1.500 m<sup>2</sup>/g. La expresión "área específica BET" como se utiliza en este documento debe tomarse como referencia al área superficial por unidad de masa calculada a partir de una medición de la adsorción física de moléculas de gas sobre una superficie sólida, utilizando la teoría de Brunauer-Emmett-Teller, según la norma ISO 9277. Preferiblemente, el área específica BET de las partículas porosas no es más que 4.000 m<sup>2</sup>/g, o no mayor que 3.500 m<sup>2</sup>/g, o no mayor que 3.250 m<sup>2</sup>/g, o no mayor que 3.000 m<sup>2</sup>/g o no mayor que 2.500 m<sup>2</sup>/g, o no mayor que 2.000 m<sup>2</sup>/g. Por ejemplo, las partículas porosas pueden tener un área específica BET en el rango de 100 m<sup>2</sup>/g a 4.000 m<sup>2</sup>/g, o de 500 m<sup>2</sup>/g a 4.000 m<sup>2</sup>/g, o de 750 m<sup>2</sup>/g a 3.500 m<sup>2</sup>/g, o de 1.000 m<sup>2</sup>/g a 3.250 m<sup>2</sup>/g, de 1.000 m<sup>2</sup>/g a 3.000 m<sup>2</sup>/g, o de 1.000 m<sup>2</sup>/g a 2.500 m<sup>2</sup>/g, o de 1.000 m<sup>2</sup>/g a 2.000 m<sup>2</sup>/g.  
30  
35

Las partículas porosas son preferiblemente conductoras. Una partícula porosa conductora comprende o consiste en un material de carbono conductor. Una estructura de partículas de carbono porosas conductoras comprende preferiblemente al menos un 80% en peso de carbono, más preferiblemente al menos un 90% en peso de carbono, más preferiblemente al menos un 95% en peso de carbono y, opcionalmente, al menos un 98% en peso o al menos un 99% en peso de carbono. El carbono puede ser carbono cristalino o amorfo, o una mezcla de carbono amorfo y cristalino. El carbono puede ser carbono o carbono blando.  
40  
45

Tal como se utiliza en el presente documento, la expresión "carbono duro" se refiere a una matriz de carbono desordenada en donde los átomos de carbono se encuentran predominantemente en el estado híbrido sp<sup>2</sup> (enlaces trigonales) en dominios poliaromáticos a escala nanométrica. Los dominios poliaromáticos están reticulados con un enlace químico, por ejemplo, un enlace C-O-C. Debido a la reticulación química entre los dominios poliaromáticos, los carbonos duros no 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<sup>-1</sup>) en el espectro Raman. Sin embargo, el carbono no es completamente gráfico, como lo demuestra la importante banda D (1350 cm<sup>-1</sup>) en el espectro Raman.  
50

Tal como se utiliza en el presente documento, la expresión "carbono blando" también se refiere a una matriz de carbono desordenada en la cual los átomos de carbono se encuentran predominantemente en el estado híbrido sp<sup>2</sup> (enlaces trigonales) en dominios poliaromáticos que tienen dimensiones en el rango de 5 a 200 nm. A diferencia de los carbonos duros, los dominios poliaromáticos en los carbonos blandos están asociados por fuerzas intermoleculares pero no están reticulados con un enlace químico. Esto significa que se grafitarán a alta temperatura. La estructura de carbono porosa comprende preferiblemente al menos un 50% de carbono híbrido sp<sup>2</sup> medido por XPS. Por ejemplo, la estructura de carbono poroso puede comprender adecuadamente de 50% a 98% de carbono híbrido sp<sup>2</sup>, del 55% al 95% de carbono híbrido sp<sup>2</sup>, de 60% a 90% de carbono híbrido sp<sup>2</sup>, o de 70% a 85% de carbono  
55  
60

hibridado  $sp^2$ .

Se puede utilizar una variedad de materiales diferentes para preparar partículas porosas que sean adecuadas para formar las partículas porosas mediante métodos de pirólisis. Los ejemplos de materiales orgánicos que se pueden utilizar incluyen biomasa vegetal que incluye materiales lignocelulósicos (tales como cáscaras de coco, cáscaras de arroz, madera, etc.) y fuentes de carbono fósil tales como carbón. Los ejemplos de resinas y materiales poliméricos que forman partículas de carbono porosas mediante pirólisis incluyen resinas fenólicas, resinas novolac, brea, melaminas, poliacrilatos, poliestirenos, poli(alcohol vinílico) (PVA), polivinilpirrolidona (PVP) y varios copolímeros que comprenden unidades monoméricas de acrilatos, estirenos,  $\alpha$ -olefinas, vinilpirrolidona y otros monómeros etilénicamente insaturados. En la técnica se encuentran disponibles una variedad de materiales de carbono diferentes dependiendo del material de partida y las condiciones del proceso de pirólisis. Se encuentran disponibles partículas de carbono porosas de varias especificaciones diferentes de proveedores comerciales.

Las partículas de carbono poroso pueden 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 el carbón pirolizado con uno o más de oxígeno, vapor de agua, CO,  $CO_2$  y KOH a una temperatura en el rango de 600 a 1000 °C.

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

Las alternativas a las estructuras de partículas basadas en carbono incluyen partículas porosas que comprenden nitruro de titanio (TiN), carburo de titanio (TiC), carburo de silicio (SiC), óxido de níquel ( $NiO_x$ ), nitruro de titanio y silicio (TiSiN), nitruro de níquel ( $Ni_3N$ ), nitruro de molibdeno (MoN), oxinitruro de titanio ( $TiO_xNi_{1-x}$ ), oxicarburo de silicio (SiOC), nitruro de boro (BN) o nitruro de vanadio (VN). Preferiblemente, las partículas porosas comprenden nitruro de titanio (TiN), oxicarburo de silicio (SiOC) o nitruro de boro (BN). Otras alternativas a las estructuras de partículas basadas en carbono incluyen partículas porosas que comprenden óxidos metálicos, tales como óxidos de titanio que tienen la fórmula  $TiO_x$  donde x tiene un valor mayor que 1 y menor que 2.

Las partículas porosas pueden tener forma irregular o esferoidal.

La pluralidad de dominios de material electroactivo puede comprender cada uno el mismo material electroactivo o diferentes dominios de material electroactivo pueden comprender diferentes materiales electroactivos. Preferiblemente, los dominios de material electroactivo comprenden un material electroactivo seleccionado entre silicio elemental, estaño elemental, germanio elemental, aluminio elemental y mezclas y aleaciones de los mismos. Por ejemplo, algunos dominios de material electroactivo pueden comprender (o consistir en) silicio elemental, mientras que otros dominios de material electroactivo pueden comprender (o consistir en) germanio elemental. Un material electroactivo preferido es el silicio. Preferiblemente, al menos una parte de los dominios de material electroactivo comprenden o consisten en silicio elemental. Más preferiblemente, todos los dominios de material electroactivo comprenden o consisten en silicio elemental.

Tal como se utiliza en el presente documento, "dominio de material modificador" se refiere a un dominio de material que tiene una composición química distinta de los dominios de material electroactivo. Al menos una parte de los dominios de material modificador se encuentran entre dominios de material electroactivo adyacentes. El requisito de que "al menos una parte de los dominios de material modificador se encuentran entre dominios de material electroactivo adyacentes" se interpretará en el sentido de que los espacios porosos de las partículas porosas están ocupados secuencialmente por dominios de material electroactivo, luego por dominios de material modificador y luego por otros dominios de material electroactivo. Por lo tanto, el material electroactivo no forma una red extendida en todo el espacio poroso, sino que está interrumpido por los dominios de material modificador. Por lo tanto, dentro de un único espacio poroso hay un conjunto de dominios de material que sigue la secuencia:

[dominio(s) de material electroactivo]



[dominio(s) de material modificador]



[dominio(s) de material electroactivo]

Esta secuencia de materiales se obtiene generalmente depositando secuencialmente materiales electroactivos y materiales modificadores en los poros de las partículas porosas, como se trata con más detalle a continuación. Esta secuencia se puede ampliar con dominios de materiales electroactivos adicionales y/o con dominios de materiales modificadores adicionales, según corresponda.

- Los dominios de material modificador ubicados entre dominios de material electroactivo adyacentes pueden actuar como barreras que separan los dominios de material electroactivo, limitando la escala de longitud de los dominios de material electroactivo continuos dentro de las partículas de material compuesto. Los dominios de material modificador ubicados entre dominios de material electroactivo adyacentes pueden actuar como barreras que separan los dominios de material electroactivo. Los dominios de material modificador ubicados entre dominios de material electroactivo adyacentes pueden funcionar para limitar la escala de longitud de los dominios de material electroactivo continuos dentro de las partículas de material compuesto.
- Los dominios de material electroactivo y los dominios de material modificador pueden ser dominios discretos, con un límite nítido entre los dos, o pueden ser un gradiente de composición entre los dominios de material electroactivo y los dominios de material modificador. Los dominios de material modificador pueden ser revestimientos (tales como películas) sobre las superficies de al menos algunos o todos los dominios de material electroactivo. Los dominios de material modificador pueden estar enlazados químicamente (por ejemplo, enlazados covalente, iónica o metálicamente) a los dominios de material electroactivo. Por ejemplo, los dominios de material modificador pueden comprender una capa de pasivación en la superficie de los dominios de material electroactivo, o una aleación del material electroactivo en la superficie de los dominios de material electroactivo, o un material electroactivo dopado en la superficie de los dominios de material electroactivo. Alternativamente, los dominios de material modificador pueden no estar enlazados químicamente a los dominios de material electroactivo. Por ejemplo, los materiales modificadores pueden comprender o consistir en un electrolito en estado sólido o una carga inerte.
- Los materiales electroactivos depositados en las etapas (b) y (d) pueden ser iguales o diferentes, y pueden seleccionarse opcionalmente de forma independiente entre silicio, estaño, germanio, aluminio y mezclas y aleaciones de los mismos. Un material electroactivo preferido es el silicio. Preferiblemente, el material electroactivo depositado en al menos una de las etapas (b) y (d) es silicio. Más preferiblemente, ambos materiales electroactivos depositados en cada una de las etapas (b) y (d) es silicio).
- Los precursores adecuados de silicio incluyen silano ( $\text{SiH}_4$ ), disilano ( $\text{Si}_2\text{H}_6$ ), trisilano ( $\text{Si}_3\text{H}_8$ ), tetrasilano ( $\text{Si}_4\text{H}_{10}$ ), metilsilano ( $\text{CH}_3\text{SiH}_3$ ), dimetilsilano ( $(\text{CH}_3)_2\text{SiH}_2$ ), o clorosilanos tales como triclorosilano ( $\text{HSiCl}_3$ ) o metilclorosilanos tales como metiltriclorosilano ( $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$ ) o dimetildiclorosilano ( $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ ). Un precursor preferido de silicio es el silano.
- Los precursores adecuados de estaño incluyen bis[bis(trimetilsilil)amino]estaño(II) ( $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{N}_2\text{Sn}$ ), tetraalilestaño ( $(\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2)_4\text{Sn}$ ), tetrakis(dietilamido)estaño(IV) ( $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}]_4\text{Sn}$ ), tetrakis(dimetilamido)estaño(IV) ( $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_4\text{Sn}$ ), tetrametilestaño ( $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$ ), tetravinilestaño ( $\text{Sn}(\text{CH}=\text{CH}_2)_4$ ), acetilacetonato de estaño (II)  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Sn}$ , trimetil(feniletinil)estaño ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CSn}(\text{CH}_3)_3$ ) y trimetil(fenil)estaño ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$ ). Un precursor preferido del estaño es el tetrametilestaño.
- Los precursores adecuados de aluminio incluyen tris(2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodionato) de aluminio ( $\text{Al}(\text{OCC}(\text{CH}_3)_3\text{CHCOC}(\text{CH}_3)_3)_3$ ), trimetilaluminio ( $(\text{CH}_3)_3\text{Al}$ ) y tris(dimetilamido)aluminio (III) ( $\text{Al}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_3$ ). Un precursor preferido de aluminio es el trimetilaluminio.
- Los precursores adecuados de germanio incluyen germano ( $\text{GeH}_4$ ), hexametildigermanio ( $(\text{CH}_3)_3\text{GeGe}(\text{CH}_3)_3$ ), tetrametilgermanio ( $(\text{CH}_3)_4\text{Ge}$ ), hidruro de tributilgermanio ( $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3]_3\text{GeH}$ ), hidruro de trietilgermanio ( $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{GeH}$ ), e hidruro de trifenilgermanio ( $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{GeH}$ ). Un precursor preferido de germanio es el germano.
- En el caso de que el precursor sea un compuesto clorado, tal como un clorosilano, el precursor se utiliza mezclado con gas hidrógeno, preferiblemente en una relación atómica de al menos 1:1 de hidrógeno a cloro.
- Opcionalmente, el precursor está libre de cloro. Libre de cloro significa que el precursor contiene menos del 1% en peso, preferiblemente menos del 0,1% en peso, preferiblemente menos del 0,01% en peso de compuestos que contienen cloro.
- Los precursores de las etapas (b) y (d) pueden utilizarse en forma pura (o en forma sustancialmente pura) o como una mezcla diluida con un gas portador inerte, como nitrógeno o argón. Cuando se encuentra en una mezcla diluida con un gas portador inerte, el precursor puede utilizarse en una cantidad en el rango de 1 a 95% en volumen, o de 1 a 85% en volumen, o de 1 a 70% en volumen, o de 1 a 50% en volumen, o de 2 a 40% en volumen, o de 5 a 30% en volumen, o de 5 a 25% en volumen, basado en el volumen gaseoso total del precursor y un gas portador inerte. La presencia de oxígeno debe minimizarse para evitar la oxidación no deseada del material electroactivo depositado, según los procedimientos convencionales para trabajar en una atmósfera inerte. Preferiblemente, el contenido de oxígeno es inferior a 0,01% en volumen, más preferiblemente inferior a 0,001% en volumen, basado en el volumen total de gas utilizado en las etapas (b) y (d).
- La temperatura en las etapas (b) y (d) es cualquier temperatura que sea eficaz para descomponer el precursor para formar el material electroactivo. Preferiblemente, la temperatura en las etapas (b) y (d) está independientemente en el rango de 300 a 800 °C, o de 350 a 800 °C, o de 380 a 700 °C, o de 380 a 650 °C, o de 380 a 600 °C, o de 380 a 550 °C, o de 380 a 500 °C, o de 400 a 450 °C, o de 450 a 500 °C. Más preferiblemente, la temperatura en cada una de las etapas (b) y (d) está independientemente en el rango de 380-500 °C, preferiblemente de 420-480 °C. Opcionalmente, la temperatura es sustancialmente la misma en las etapas (b) y (d).

La presión de funcionamiento en las etapas (b) y (d) puede ser inferior, superior o igual a la presión atmosférica. Opcionalmente, la presión en al menos una de las etapas (b) y (d) se mantiene a menos de 200 kPa, o por debajo de 150 kPa, o por debajo de 120 kPa, o por debajo de 110 kPa, o por debajo de 100 kPa, o por debajo de 90 kPa, o por debajo de 80 kPa, o por debajo de 70 kPa, o por debajo de 60 kPa, o por debajo de 50 kPa.

- 5 Por ejemplo, la presión en al menos la etapa (b) se mantiene a menos de 200 kPa, o por debajo de 150 kPa, o por debajo de 120 kPa, o por debajo de 110 kPa, o por debajo de 100 kPa, o por debajo de 90 kPa, o por debajo de 80 kPa, o por debajo de 70 kPa, o por debajo de 60 kPa, o por debajo de 50 kPa.

Opcionalmente, la presión en ambas etapas (b) y (d) puede mantenerse a menos de 200 kPa, o por debajo de 150 kPa, o por debajo de 120 kPa, o por debajo de 110 kPa, o por debajo de 100 kPa, o por debajo de 90 kPa, o por debajo de 80 kPa, o por debajo de 70 kPa, o por debajo de 60 kPa, o por debajo de 50 kPa.

10 Las referencias a la presión en cualquier etapa del procedimiento reivindicado se refieren a la presión absoluta en la zona de reacción, que puede comprender una forma adecuada de recipiente de reactor.

La deposición de materiales electroactivos por CVI da como resultado la eliminación de subproductos, en particular subproductos gaseosos tal como el hidrógeno. La etapa (b) y/o la etapa (d) comprenden además preferiblemente la separación de subproductos. La separación de subproductos de las partículas formadas en la etapa (b) y/o la etapa (d) puede efectuarse lavando el reactor con un gas inerte y/o evacuando el reactor reduciendo la presión. Por ejemplo, la separación de subproductos de las partículas intermedias formadas en la etapa (b) puede efectuarse evacuando el reactor a una presión de menos de 100 kPa, o menos de 80 kPa, o menos de 60 kPa, o menos de 40 kPa, o menos de 20 kPa, o menos de 10 kPa, o menos de 5 kPa, o menos de 2 kPa, o menos de 1 kPa. La evacuación del reactor a baja presión puede ser eficaz no sólo para eliminar subproductos en la fase gaseosa, sino también para desorber cualquier subproducto que pueda adsorberse en las superficies del material electroactivo depositado.

El material modificador formado en la etapa (c) puede ser opcionalmente una capa de pasivación formada sobre la superficie del material electroactivo depositado en la etapa (b). Por consiguiente, la etapa (c) puede comprender además poner en contacto las partículas intermedias de la etapa (b) con un agente pasivante. Como se ha indicado anteriormente, un agente pasivante es un compuesto o una mezcla de compuestos que sea capaz de reaccionar con la superficie del material electroactivo depositado en la etapa (b) para formar una superficie modificada.

El contacto del material electroactivo con el agente pasivante en la etapa (c) puede llevarse a cabo a una temperatura en el rango de 25 a 800 °C, preferiblemente a una temperatura en el rango de 50 a 500 °C, más preferiblemente de 100 a 300 °C.

30 La formación de una capa de óxido nativo es exotérmica y, por lo tanto, requiere un control cuidadoso del proceso para evitar el sobrecalentamiento o incluso la combustión del material particulado. En el caso de que el material modificador formado en la etapa (c) sea una capa de óxido nativo, la etapa (c) puede comprender enfriar el material formado en la etapa (b) a una temperatura inferior a 300 °C, preferiblemente inferior a 200 °C, opcionalmente inferior a 100 °C, antes de poner en contacto la superficie de los dominios de material electroactivo con el gas que contiene oxígeno. En el caso de que los dominios de material electroactivo comprendan silicio, los dominios de material modificador pueden comprender un óxido de silicio de fórmula  $\text{SiO}_x$ , en donde  $0 < x \leq 2$ . El óxido de silicio es preferiblemente óxido de silicio amorfo.

El material modificador formado en la etapa (c) puede ser un nitruro de los dominios de material electroactivo. La etapa (c) puede comprender poner en contacto la superficie de los dominios de material electroactivo con amoníaco. Se puede formar una capa de nitruro poniendo en contacto la superficie de los dominios de material electroactivo con amoníaco a una temperatura en el rango de 200-700 °C, preferiblemente de 400-700 °C, más preferiblemente de 400-600 °C. La temperatura se puede aumentar luego, si es necesario, en el rango de 500 a 1000 °C para formar una superficie de nitruro (por ejemplo, una superficie de nitruro de silicio de la fórmula  $\text{SiN}_x$ , en donde  $x \leq 4/3$ ). Por ejemplo, cuando se utiliza amoníaco, la etapa (c) se puede llevar a cabo a la misma temperatura o a una temperatura similar a la que se utiliza para depositar los dominios de material electroactivo en la etapa (b). Como el nitruro de silicio subestequiométrico es conductor, esta etapa también dará como resultado la formación de una red conductora que permitirá una carga y descarga más rápidas del material electroactivo.

En el caso de que los dominios de material electroactivo comprendan silicio, los dominios de material modificador pueden comprender un nitruro de silicio de fórmula  $\text{SiN}_x$ , en donde  $0 < x \leq 4/3$ . El nitruro de silicio es preferiblemente nitruro de silicio amorfo. Los materiales modificadores de nitruro se prefieren a los materiales modificadores de óxido. Como los nitruros subestequiométricos (como  $\text{SiN}_x$ , en donde  $0 < x \leq 4/3$ ) son conductores, los dominios modificadores de nitruro funcionan como una red conductora que permite una carga y descarga más rápidas del material electroactivo. También se cree que los dominios de material modificador de nitruro mejoran la retención de la capacidad. La fosfina también se puede utilizar como agente pasivante, como un análogo de fósforo del amoníaco.

55 Otro tipo de material modificador es una capa de oxinitruro. La etapa (c) puede comprender la exposición de la superficie de los dominios de material electroactivo a amoníaco (u otra molécula que contenga nitrógeno) y gas oxígeno. En el caso de que los dominios de material electroactivo comprendan silicio, los dominios de material modificador pueden comprender un oxinitruro de silicio de fórmula  $\text{SiO}_x\text{N}_y$ , en donde  $0 < x < 2$ ,  $0 < y < 4/3$  y  $0 < (2x+3y)$

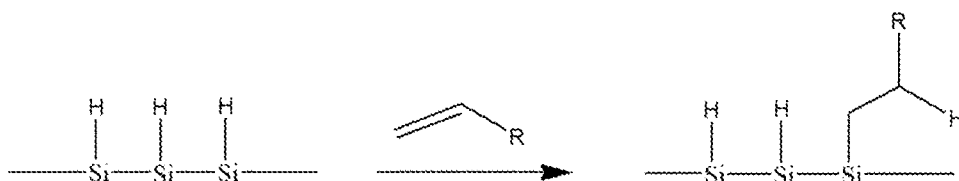
≤4. El nitruro de silicio es preferiblemente oxinitruro de silicio amorfo.

Como opción adicional, se puede formar una capa de carburo amorfo o nanocristalino. La etapa (c) puede comprender poner en contacto la superficie de los dominios de material electroactivo con precursores que contienen carbono, por ejemplo metano o etileno, a una temperatura en el rango de 250 a 700 °C. A temperaturas más bajas, se forman enlaces covalentes entre la superficie del material electroactivo y los precursores que contienen carbono, que se convierten en una monocapa de carburo de silicio cristalino a medida que aumenta la temperatura. En el caso de que los dominios de material electroactivo comprendan silicio, los dominios de material modificador pueden comprender un carburo de silicio de la fórmula  $\text{SiC}_x$ , en donde  $0 < x \leq 1$ . El carburo de silicio es preferiblemente carburo de silicio amorfo.

- 5 Otro tipo de material modificador es una capa de pasivación que comprende un resto orgánico enlazado covalentemente a la superficie de al menos una parte de los dominios de material electroactivo. Por ejemplo, los dominios de material modificador pueden comprender un resto orgánico que contiene carbono enlazado covalentemente a la superficie de los dominios de material electroactivo. Por ejemplo, los dominios de material modificador pueden comprender un hidrocarbilo enlazado covalentemente a la superficie de los dominios de material electroactivo.

Los agentes pasivantes adecuados para formar una capa de pasivación que comprende un resto orgánico incluyen compuestos que comprenden un grupo funcional alqueno, alquino o carbonilo, más preferiblemente un grupo alqueno terminal, alquino terminal, aldehído o cetona.

- 20 Un dominio de material modificador orgánico enlazado covalentemente se puede formar mediante la inserción de compuestos orgánicos en un grupo MH en la superficie del material electroactivo (donde M representa un átomo del material electroactivo) para formar una superficie pasivada covalentemente que es resistente a la oxidación por aire. Cuando el silicio es el material electroactivo, la reacción de pasivación entre la superficie de silicio y el agente pasivante se puede entender como una forma de hidrosililación, como se muestra esquemáticamente a continuación.



- 25 La sustitución de las terminaciones de hidruro en la superficie de los dominios de material electroactivo por dominios de material modificador orgánico enlazados covalentemente, tales como un resto orgánico que contiene carbono, es ventajosa porque las terminaciones de hidruro pueden descomponerse para producir gas hidrógeno, que puede ser perjudicial para la topografía de los electrodos. Además, se cree que el enlace Si-C mejora la conductividad.

- 30 Los compuestos orgánicos adecuados que pueden utilizarse para formar los dominios de material modificador mediante la pasivación de la superficie de los dominios de material electroactivo incluyen compuestos que comprenden un grupo funcional alqueno, alquino o carbonilo, más preferiblemente un grupo alqueno terminal, alquino terminal o aldehído. Por ejemplo, los dominios de material modificador pueden formarse mediante la pasivación de la superficie de los dominios de material electroactivo con uno o más compuestos de las fórmulas:

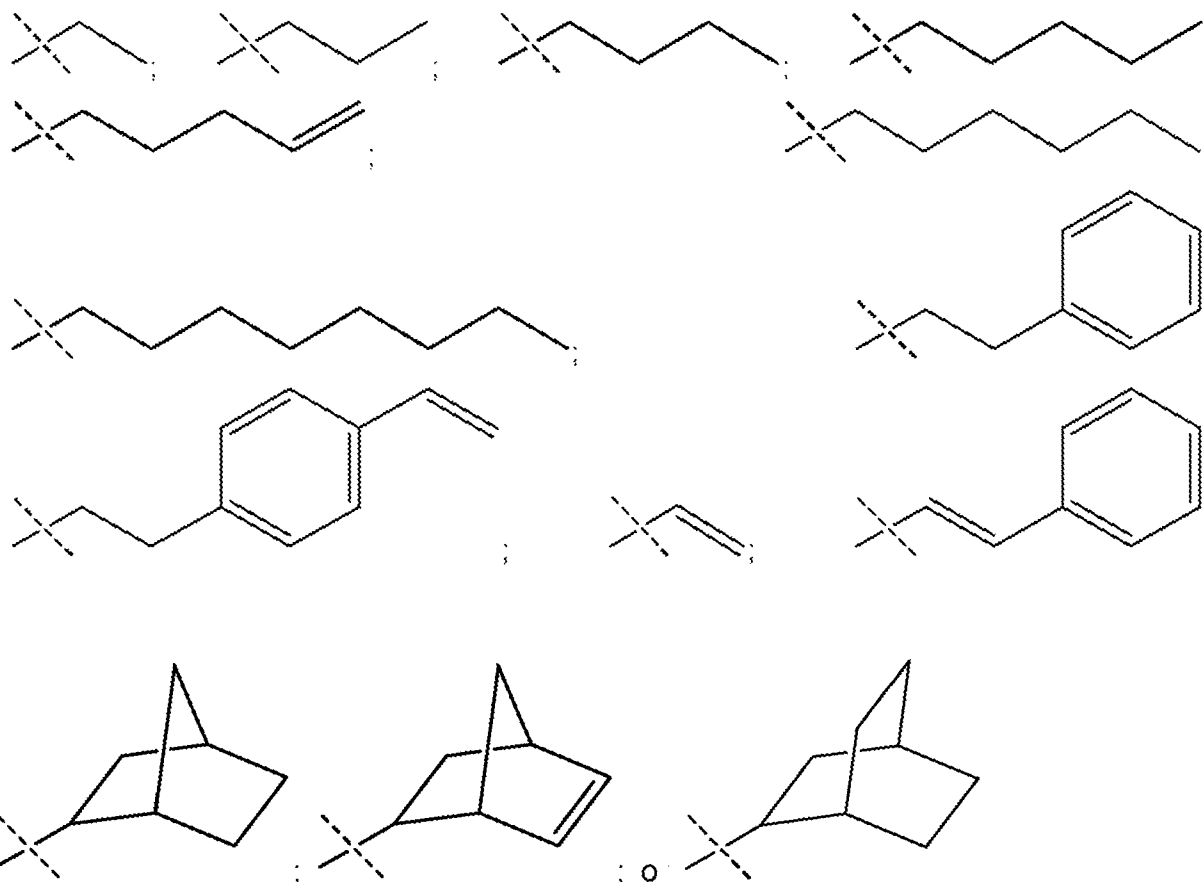
Los agentes pasivantes preferidos incluyen uno o más compuestos de las fórmulas:

- 35 (i)  $\text{R}^1\text{-CH=CH-R}^1$ ;  
 (ii)  $\text{R}^1\text{-C}\equiv\text{C-R}^1$ ; y  
 (iii)  $\text{O=CR}^1\text{R}^1$ ;

- 40 en donde cada  $\text{R}^1$  representa independientemente H o un grupo hidrocarbilo alifático o aromático no sustituido o sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, o en donde dos grupos  $\text{R}^1$  forman una estructura de anillo no sustituido o sustituido que comprende de 3 a 8 átomos de carbono en el anillo.

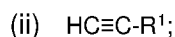
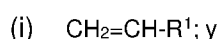
- 45 El material modificador puede ser un hidrocarbilo enlazado covalentemente a la superficie de al menos una parte de los dominios de material electroactivo. El material modificador puede ser un hidrocarbilo  $\text{C}_{2-22}$  enlazado covalentemente a la superficie de al menos una parte de los dominios de material electroactivo. El material modificador puede ser un hidrocarbilo  $\text{C}_{2-22}$  saturado o insaturado enlazado covalentemente a la superficie de al menos una parte de los dominios de material electroactivo. El material modificador puede ser un hidrocarbilo  $\text{C}_{2-22}$  lineal o ramificado enlazado covalentemente a la superficie de al menos una parte de los dominios de material electroactivo. El material modificador puede ser un hidrocarbilo  $\text{C}_{2-22}$  monocíclico o policíclico enlazado covalentemente a la superficie de al menos una parte de los dominios de material electroactivo. El material modificador puede ser un alquilo  $\text{C}_{2-22}$ , un alquenilo  $\text{C}_{2-22}$ , un alquinilo  $\text{C}_{2-22}$ , un cicloalquilo  $\text{C}_{3-22}$ , un cicloalquenilo  $\text{C}_{3-22}$ , un cicloalquinilo  $\text{C}_{3-22}$  o un aralquilo  $\text{C}_6$ -

22 enlazados covalentemente a la superficie de al menos una parte de los dominios del material electroactivo. El material modificador puede seleccionarse del grupo que consiste en:



5 enlazado covalentemente a la superficie de al menos una parte de los dominios de material electroactivo. Se entenderá que el enlace que se muestra marcado con una línea discontinua es a un átomo en la superficie del dominio de material electroactivo. Por ejemplo, cuando el material electroactivo es silicio, el enlace que se muestra marcado con una línea discontinua es a Si.

10 Los agentes pasivantes particularmente preferidos incluyen uno o más compuestos de las fórmulas:

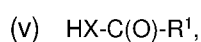
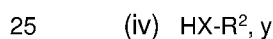


en donde  $\text{R}^1$  es como se definió anteriormente. Preferiblemente,  $\text{R}^1$  no está sustituido.

15 Entre los ejemplos particulares de compuestos orgánicos adecuados que pueden utilizarse para formar los dominios de material modificador mediante la pasivación de la superficie de los dominios de material electroactivo se incluyen etileno, propileno, 1-buteno, butadieno, 1-penteno, 1,4-pentadieno, 1-hexeno, 1-octeno, estireno, divinilbenceno, acetileno, fenilacetileno, norborneno, norbornadieno y biciclo[2.2.2]oct-2-eno. También pueden utilizarse mezclas de diferentes agentes pasivantes.

20 Otros agentes pasivantes adecuados incluyen compuestos que incluyen un átomo de hidrógeno activo enlazado a oxígeno, nitrógeno, azufre o fósforo. Por ejemplo, el agente pasivante puede ser un alcohol, una amina, un tiol o una fosfina. Se entiende que la reacción del grupo  $-\text{XH}$  con grupos hidruro en la superficie del material electroactivo da como resultado la eliminación de  $\text{H}_2$  y la formación de un enlace directo entre X y la superficie del material electroactivo. Los agentes pasivantes adecuados de estos tipos se describen anteriormente.

Los agentes pasivantes adecuados en esta categoría incluyen compuestos de las fórmulas



en donde X representa O, S, NR<sup>1</sup> o PR<sup>1</sup>; cada R<sup>1</sup> es independientemente como se definió anteriormente; y R<sup>2</sup> representa un grupo hidrocarbilo alifático o aromático no sustituido o sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, o R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> juntos forman una estructura de anillo no sustituido o sustituido que comprende de 3 a 8 átomos de carbono en el anillo.

5 Preferiblemente, X representa O o NH. De forma especialmente preferible, X representa NH.

Preferiblemente, R<sup>2</sup> representa un grupo alifático o aromático opcionalmente sustituido que tiene de 2 a 10 átomos de carbono. Los grupos amina también pueden incorporarse en una estructura de anillo alifático o aromático de 4 a 10 miembros, como en el caso de la pirrolidina, el pirrol, el imidazol, la piperazina, el indol o la purina.

10 El material modificador formado en la etapa (c) puede comprender opcionalmente un material de carbono pirolítico depositado sobre la superficie del material electroactivo mediante descomposición térmica de un precursor que contiene carbono, es decir, mediante un método de infiltración química de vapor (CVI). La deposición de un material de carbono pirolítico en la etapa (c) puede ser ventajosa ya que forma una red conductora entre dominios de material electroactivo que puede facilitar el transporte de electrones dentro de las partículas de material compuesto. Por lo tanto, la etapa (c) puede comprender poner en contacto las partículas intermedias de la etapa (b) con un precursor  
15 que contiene carbono, preferiblemente un hidrocarburo, a una temperatura eficaz para provocar la deposición de un material de carbono pirolítico en los poros de las partículas intermedias.

Los hidrocarburos adecuados incluyen hidrocarburos policíclicos que comprenden de 10 a 25 átomos de carbono y opcionalmente de 1 a 3 heteroátomos, opcionalmente en donde el hidrocarburo poliaromático se selecciona de naftaleno, naftalenos sustituidos tales como di-hidroxinaftaleno, antraceno, tetraceno, pentaceno, fluoreno, fluoreno, acenafteno, fenantreno, fluorantreno, pireno, criseno, perileno, coroneno, fluorenona, antraquinona, antrona y sus derivados sustituidos con alquilo. Los precursores de carbono pirolítico adecuados también incluyen monoterpenoides bicíclicos, opcionalmente en donde el monoterpenoide bicíclico se selecciona de alcanfor, borneol, eucaliptol, canfeno, carena, sabineno, tuyenol y pineno. Otros precursores de carbono pirolítico adecuados incluyen hidrocarburos C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>,  
20 opcionalmente en donde los hidrocarburos se seleccionan de alcanos, alquenos, alquinos, cicloalcanos, cicloalquenos y arenos, por ejemplo, metano, etileno, propileno, limoneno, estireno, ciclohexano, ciclohexeno,  $\alpha$ -terpineno y acetileno. Otros precursores de carbono pirolítico adecuados incluyen ftalocianina, sacarosa, almidones, óxido de grafeno, óxido de grafeno reducido, pirenos, perhidropireno, trifenileno, tetraceno, benzopireno, perileno, coroneno y criseno. Un precursor de carbono preferido es el acetileno.

La temperatura adecuada para la deposición de un material de carbono pirolítico en la etapa (c) está en el rango de 300 a 800 °C, o de 400 a 800 °C. Por ejemplo, la temperatura puede ser no más de 750 °C, o no más de 700 °C, o no más de 680 °C o no más de 660 °C, o no más de 640 °C o no más de 620 °C, o no más de 600 °C, o no más de 580 °C, o no más de 560 °C, o no más de 540 °C, o no más de 520 °C, o no más de 500 °C. La temperatura mínima dependerá del tipo de precursor de carbono que se utilice. Preferiblemente, la temperatura es de al menos 300 °C, o al menos 350 °C, o al menos 400 °C, o al menos 450 °C, o al menos 500 °C.  
30

Los precursores que contienen carbono utilizados en la etapa (c) pueden utilizarse en forma pura o en una mezcla diluida con un gas portador inerte, tal como nitrógeno o argón. Por ejemplo, el precursor que contiene carbono puede utilizarse en una cantidad en el rango de 0,1 a 100% en volumen, o de 0,5 a 20% en volumen, o de 1 a 10% en volumen, o de 1 a 5% en volumen en función del volumen total del precursor y el gas portador inerte. La presencia de oxígeno debe minimizarse para evitar la oxidación no deseada del material electroactivo depositado. Preferiblemente, el contenido de oxígeno es inferior a 0,01% en volumen, más preferiblemente inferior a 0,001% en volumen en función del volumen total de gas.  
35 40

En el caso de que se deposite un material de carbono pirolítico en la etapa (c), el mismo compuesto puede funcionar tanto como agente pasivante como precursor de carbono pirolítico. Por ejemplo, si se selecciona estireno como precursor de carbono pirolítico, entonces también funcionará como agente pasivante si las partículas intermedias de la etapa (b) no se exponen al oxígeno antes del contacto con el estireno. En este caso, la pasivación y la deposición del material de carbono conductor en etapas se pueden llevar a cabo simultáneamente, por ejemplo a una temperatura en el rango de 300 a 700 °C. Alternativamente, la pasivación y la deposición del material de carbono conductor se pueden llevar a cabo secuencialmente, con el mismo material como agente pasivante y precursor de carbono pirolítico, pero en donde la deposición del precursor de carbono pirolítico se lleva a cabo a una temperatura más alta que la de pasivación. Por ejemplo, la pasivación puede llevarse a cabo a una temperatura en el rango de 25 °C a menos de 300 °C, y la deposición de carbono pirolítico puede llevarse a cabo a una temperatura en el rango de 300-700 °C. Estas dos etapas pueden llevarse a cabo adecuadamente de forma secuencial aumentando la temperatura mientras se mantiene el contacto con el compuesto que funciona tanto como agente pasivante como precursor de carbono pirolítico. A temperaturas más bajas (por ejemplo, en el rango de 25 °C a < 300 °C), la pasivación será el proceso principal. A medida que aumenta la temperatura (por ejemplo, a 300-700 °C), se producirá la deposición de carbono pirolítico.  
45 50 55

Como opción adicional, la etapa (c) puede comprender depositar una capa de un metal o una aleación de metal conductor como material modificador sobre la superficie de los dominios de material electroactivo. Una capa de metal o una aleación de metal conductor se puede obtener mediante un método de infiltración química de vapor (CVI). Entre

los ejemplos de metales conductores adecuados se incluyen plata, oro, cobre y titanio.

La formación de un material modificador de metal o aleación de metal conductor en la etapa (c) puede llevarse a cabo opcionalmente después de la pasivación de la superficie de los dominios de material electroactivo mediante uno de los procedimientos descritos anteriormente. En consecuencia, el material modificador formado en la etapa (c) puede comprender tanto una capa de pasivación sobre la superficie de los dominios de material electroactivo como una capa de metal o aleación de metal conductor.

Como alternativa adicional, la etapa (c) puede comprender la formación de dominios de material modificador que comprenden un material electroactivo que comprende un dopante seleccionado del grupo que consiste en boro, aluminio, galio, indio, fósforo, arsénico, antimonio y bismuto. El dopante es preferiblemente boro o fósforo. El material electroactivo puede ser el mismo material electroactivo en los dominios de material electroactivo o puede ser diferente. El material electroactivo puede seleccionarse del grupo que consiste en silicio elemental, estaño elemental, germanio elemental, aluminio elemental y mezclas y aleaciones de los mismos. Un material electroactivo preferido es el silicio.

El material electroactivo dopado puede formarse mediante un método CVI en el cual las partículas porosas se ponen en contacto simultáneamente tanto con un precursor de material electroactivo como con un dopante. Alternativamente, el material electroactivo dopado puede formarse poniendo en contacto el material electroactivo depositado con un dopante.

Como alternativa adicional, la etapa (c) puede comprender la formación de un electrolito en estado sólido como material modificador. El electrolito en estado sólido puede ser un electrolito sólido orgánico o un electrolito sólido inorgánico.

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

Los ejemplos de electrolitos sólidos inorgánicos incluyen nitruros, haluros y sulfuros de sales de litio tales como  $\text{Li}_5\text{NI}_2$ ,  $\text{Li}_3\text{N}$ ,  $\text{LiI}$ ,  $\text{LiSiO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{SiS}_3$ ,  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ ,  $\text{LiOH}$  y  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ .

Como alternativa adicional, la etapa (c) puede comprender la formación de una carga inerte como material modificador.

Se prefiere que el material modificador no comprenda oxígeno. Se cree que el uso de un material modificador que no comprenda oxígeno contribuye a proporcionar partículas de materiales compuestos con un bajo contenido total de oxígeno, lo que se cree que reduce la pérdida del primer ciclo, mejora la conductividad electrónica, mejora la vida útil del ciclo y mantiene la capacidad. Los ejemplos de materiales modificadores que no comprenden oxígeno incluyen una capa de pasivación de nitruro, una capa de pasivación de carburo, un hidrocarbilo enlazado covalentemente a la superficie de los dominios del material electroactivo, un material de carbono pirolítico, un metal o aleación de metal conductor, un material electroactivo que comprende un dopante, un electrolito en estado sólido y una carga inerte.

En una realización preferida, el material modificador es un hidrocarbilo (tal como un hidrocarbilo  $\text{C}_{2-22}$ ) enlazado covalentemente a la superficie de al menos una parte de los dominios de material electroactivo, o una capa de pasivación de nitruro como se describe en este documento. Se cree que estos materiales modificadores proporcionan un contenido total de oxígeno más bajo, una mejor conductividad y reducen la reactividad química de los dominios de material electroactivo.

Dependiendo de la cantidad de material electroactivo depositado en cada etapa, el procedimiento de la invención puede funcionar como un procedimiento de múltiples etapas en el cual las etapas (c) y (d) se repiten tantas veces como sea necesario para depositar la cantidad objetivo de material electroactivo. Por ejemplo, las etapas (c) y (d) pueden llevarse a cabo de 2 a 15 veces, lo que da un total de 3 a 16 etapas de deposición de material electroactivo, que incluyen la etapa (b) y las repeticiones de la etapa (d).

Cuando se repiten las etapas (c) y (d), cada caso de la etapa (c) y (d) es independientemente como se describió anteriormente. Por ejemplo, cada repetición de la etapa (c) puede comprender la formación del mismo material modificador o de uno diferente. Asimismo, los materiales electroactivos depositados en cada repetición de la etapa (d) pueden ser iguales o diferentes, y pueden ser iguales o diferentes otra vez a partir del material electroactivo depositado en la etapa (b). Preferiblemente, el material electroactivo depositado en al menos una de las etapas (b) y las etapas repetidas (d) es silicio. Más preferiblemente, el material electroactivo depositado en cada una de las etapas (b) y las etapas repetidas (d) es silicio.

Cuando se repiten las etapas (c) y (d), las partículas utilizadas en la repetición de la etapa (c) son partículas intermedias obtenidas en la etapa (d) anterior. Por consiguiente, cualquier referencia en el presente documento a "partículas de la etapa (b)" en la descripción de la etapa (c) se interpretará "como partículas de la etapa (d) anterior" en el caso de cualquier repetición de la etapa (c).

El procedimiento de la invención comprende además opcionalmente la etapa:

(e) Formar una pluralidad de dominios de material modificador en los poros y/o en la superficie exterior de las partículas de material compuesto de la etapa (d).

5 La etapa (e) se lleva a cabo inmediatamente después de la etapa final de deposición de material electroactivo (es decir, la etapa (d), o la repetición final de la etapa (d) en el caso de que se repitan las etapas (c) y (d)). La formación de dominios de material modificador en la etapa (e) es un procedimiento análogo a la etapa (c) como se describió anteriormente, excepto que la etapa (e) se realiza después de la etapa final de deposición de material electroactivo (la etapa final (d)), mientras que la etapa (c) se realiza entre etapas consecutivas de deposición de material electroactivo. Cualquiera de los materiales modificadores y las condiciones de deposición como se establecieron anteriormente en relación con la etapa (c) también se aplican a la etapa (e).

10 Los dominios de material modificador formados en la etapa (e) pueden comprender los mismos o diferentes materiales modificadores de los dominios de material modificador formados en la etapa (c).

15 Opcionalmente, la etapa (e) comprende poner en contacto las partículas de material compuesto de la etapa (d) con un agente pasivante. Los agentes pasivantes y las condiciones de pasivación preferidos que se describieron anteriormente en relación con la etapa (c) también se aplican a la pasivación en la etapa (e).

Los dominios de material modificador formados en la etapa (e) pueden ser óxidos nativos del material electroactivo. En este caso, se prefiere que los dominios de material modificador formados en la etapa (c) (y cualquier repetición de la etapa (c)) no sean óxidos nativos del material electroactivo.

20 Opcionalmente, la etapa (e) comprende depositar un material permeable a los iones de litio en los poros y/o sobre la superficie exterior de las partículas de material compuesto de la etapa (d). Esto proporciona una mejora adicional en el rendimiento de las partículas de material compuesto cuando se utilizan como material electroactivo para baterías de iones de litio, al reducir el área superficial de las partículas de material compuesto y al sellar los dominios del material electroactivo para que no puedan acceder al electrolito.

25 Un material permeable a iones de litio se puede depositar inmediatamente después de la etapa final de deposición de material electroactivo (es decir, la etapa (d), o después de la etapa final (d) en el caso de que las etapas (c) y (d) se repitan una o más veces). Alternativamente, un material permeable a iones de litio se puede depositar después de llevar a cabo primero una etapa de pasivación en la etapa (e) como se explicó anteriormente.

30 Un material adecuado permeable a los iones de litio es un material de carbono pirolítico. Un material de carbono pirolítico puede obtenerse mediante un método de infiltración química de vapor (CVI), es decir, mediante la descomposición térmica de un gas volátil que contiene carbono (por ejemplo, etileno) sobre la superficie de las partículas de material compuesto que contienen silicio.

35 Un procedimiento adecuado para depositar un material de carbono pirolítico comprende combinar las partículas de material compuesto de la etapa (d) con un precursor de carbono pirolítico; y calentar el precursor de carbono pirolítico a una temperatura efectiva para provocar la deposición de un material de carbono conductor pirolítico en los poros y/o sobre la superficie exterior de las partículas de material compuesto.

Los precursores de carbono pirolítico preferidos y las condiciones de pirólisis establecidas anteriormente en relación con la etapa (c) también se aplican a la formación de un material de carbono pirolítico en las etapas (e).

40 En el caso de que el material permeable a iones de litio sea un material de carbono pirolítico, el mismo compuesto puede funcionar como agente pasivante y precursor de carbono pirolítico en la etapa (e). Las condiciones adecuadas para pasivar y formar un material de carbono pirolítico utilizando el mismo compuesto como agente pasivante y precursor de carbono pirolítico en la etapa (e) son las mismas que las descritas anteriormente en relación con la etapa (c).

45 Como alternativa, se pueden utilizar diferentes compuestos como agente pasivante y como precursor de carbono pirolítico. Por ejemplo, el agente pasivante podría ser estireno y el precursor de carbono pirolítico podría ser un compuesto tal como ciclohexano, que es capaz de formar un material de carbono pirolítico pero no es capaz de pasivar la superficie del material electroactivo.

50 En una realización preferida, el material electroactivo depositado en las etapas (b) y (d) es silicio elemental y los dominios de material modificador formados en la etapa (c) son capas de pasivación que comprenden un resto orgánico enlazado covalentemente a la superficie de al menos una parte de los dominios de silicio elemental formados en la etapa (b). Opcionalmente, el procedimiento comprende la etapa (e) y los dominios de material modificador formados en la etapa (e) son dominios de óxido de silicio formados por pasivación utilizando un gas que contiene oxígeno.

En una realización preferida adicional, el material electroactivo depositado en las etapas (b) y (d) es silicio elemental y los dominios de material modificador formados en la etapa (c) son dominios de carbono pirolítico. Opcionalmente, el procedimiento comprende la etapa (e) y los dominios de material modificador formados en la etapa (e) son dominios

de óxido de silicio formados por pasivación utilizando un gas que contiene oxígeno.

5 En una realización preferida adicional, el material electroactivo depositado en las etapas (b) y (d) es silicio elemental y los dominios de material modificador formados en la etapa (c) son dominios de metal o aleación de metal. Opcionalmente, el procedimiento comprende la etapa (e) y los dominios de material modificador formados en la etapa (e) son dominios de óxido de silicio formados por pasivación utilizando un gas que contiene oxígeno.

En una realización preferida adicional, el material electroactivo depositado en las etapas (b) y (d) es silicio elemental y los dominios de material modificador formados en la etapa (c) son dominios de óxido de silicio formados por pasivación utilizando un gas que contiene oxígeno.

10 El procedimiento de la invención puede llevarse a cabo en cualquier reactor que sea capaz de poner en contacto sólidos y gases a temperaturas elevadas. Las partículas porosas y las partículas de material compuesto que las forman pueden estar presentes en el reactor en forma de un lecho estático de partículas, o en forma de un lecho móvil o agitado de partículas.

El producto obtenido mediante el procedimiento de la invención es un material particulado que consiste en una pluralidad de partículas de material compuesto, en donde las partículas de material compuesto comprenden:

- 15 (a) Una estructura de partículas porosas que comprende microporos y/o mesoporos, en donde el volumen total de poros de microporos y mesoporos medido por adsorción de gas está en el rango de 0,4 a 2,2 cm<sup>3</sup>/g;
- (b) Una pluralidad de dominios de material electroactivo y una pluralidad de dominios de material modificador dispuestos dentro del volumen de poros internos de la estructura de partículas porosas, en donde al menos una parte de los dominios de material modificador están ubicados entre dominios de material electroactivo
- 20 adyacentes.

Las partículas de material compuesto pueden comprender opcionalmente además dominios externos de material modificador ubicados entre los dominios de material electroactivo más externos y el exterior de las partículas de material compuesto. Estos dominios de material modificador forman una barrera entre el material electroactivo y el exterior de las partículas de material compuesto, inhibiendo así el contacto del electrolito con los dominios de material electroactivo más externos que de otro modo serían propensos a la formación de SEI. Los dominios externos de material modificador pueden formarse a partir de cualquiera de los materiales modificadores descritos en este documento. Un material modificador preferido para los dominios externos de material modificador es un material de carbono pirolítico. Otro material modificador preferido para los dominios externos de material modificador es un óxido nativo del material electroactivo.

25

30 En una realización preferida, el material particulado comprende una pluralidad de dominios de silicio elemental (como dominios electroactivos) y una pluralidad de dominios de material modificador dispuestos dentro del volumen de poros internos de la estructura de partículas porosas, en donde dichos dominios de material modificador comprenden una capa de pasivación que comprende un resto orgánico ubicado entre dominios de silicio elemental adyacentes y enlazado covalentemente a la superficie de al menos una parte de los dominios de silicio elemental. Las partículas de material compuesto pueden comprender además dominios externos de material modificador que son dominios de óxido de silicio.

35

En una realización preferida adicional, el material particulado comprende una pluralidad de dominios de silicio elemental (como dominios electroactivos) y una pluralidad de dominios de carbono pirolítico dispuestos dentro del volumen de poros internos de la estructura de partículas porosas, en donde al menos una parte de dichos dominios de carbono pirolítico se ubican entre dominios de silicio elemental adyacentes. Las partículas de material compuesto pueden comprender además dominios externos de material modificador que son dominios de óxido de silicio.

40

En una realización preferida adicional, el material particulado comprende una pluralidad de dominios de silicio elemental (como dominios electroactivos) y una pluralidad de dominios de metal o aleación de metal dispuestos dentro del volumen de poros internos de la estructura de partículas porosas, en donde al menos una parte de dichos dominios de metal o aleación de metal se ubican entre dominios de silicio elemental adyacentes. Las partículas de material compuesto pueden comprender además dominios externos de material modificador que son dominios de óxido de silicio.

45

Se puede utilizar una gama de diferentes cargas de material electroactivo en las partículas de material compuesto. Por ejemplo, la cantidad de material electroactivo en las partículas de material compuesto puede estar en el rango de 5 a 85% en peso basada en la masa total de las partículas de material compuesto. Preferiblemente, la cantidad de material electroactivo en las partículas de material compuesto es de 10 a 85% en peso, o de 15 a 85% en peso, o de 20 a 80% en peso, o de 25 a 80% en peso, o de 30 a 75% en peso, o de 35 a 75% en peso, o de 40 a 70% en peso, o de 45 a 65% en peso basada en la masa total de las partículas de material compuesto.

50

Las partículas de material compuesto pueden comprender de 40 a 70% en peso, o de 45 a 70% en peso, o de 48 a 70% en peso, o de 50 a 70% en peso, o de 40 a 65% en peso, o de 45 a 65% en peso, o de 48 a 65% en peso, o de 50 a 65% en peso, o de 40 a 60% en peso, o de 45 a 60% en peso, o de 48 a 60% en peso, o de 50 a 60% en peso

55

del material electroactivo basado en la masa total de las partículas de material compuesto.

Preferiblemente, las partículas de material compuesto comprenden de 10 a 85% en peso, o de 15 a 85% en peso, o de 20 a 80% en peso, o de 25 a 80% en peso, o de 30 a 75% en peso, o de 35 a 75% en peso, o de 40 a 70% en peso, o de 45 a 65% en peso de silicio basado en la masa total de las partículas de material compuesto.

5 Las partículas de material compuesto pueden comprender de 40 a 70% en peso, o de 45 a 70% en peso, o de 48 a 70% en peso, o de 50 a 70% en peso, o de 40 a 65% en peso, o de 45 a 65% en peso, o de 48 a 65% en peso, o de 50 a 65% en peso, o de 40 a 60% en peso, o de 45 a 60% en peso, o de 48 a 60% en peso, o de 50 a 60% en peso de silicio basado en la masa total de las partículas de material compuesto.

10 La cantidad de material electroactivo (por ejemplo, silicio) en las partículas de material compuesto se puede seleccionar de manera que al menos el 25% y hasta el 90% o más del volumen de poros internos de la estructura de partículas porosas esté ocupado por material electroactivo. Por ejemplo, el material electroactivo (por ejemplo, silicio) puede ocupar del 25% al 80%, o del 25% al 60%, o del 25% al 55%, o del 30% al 50%, o del 53% al 55%, o del 40% al 60%, o del 25% al 45%, o del 25% al 40% del volumen de poros internos de la estructura de partículas porosas. Dentro de estos rangos preferidos, el volumen de poros de la estructura de partículas porosas es eficaz para acomodar la expansión del material electroactivo (por ejemplo, silicio) durante la carga y descarga, pero evita el exceso de volumen de poros que no contribuye a la capacidad volumétrica de las partículas particuladas. Sin embargo, la cantidad de material electroactivo tampoco es tan alta como para impedir una carga de litio efectiva debido a tasas de difusión de iones de metal inadecuadas o debido a un volumen de expansión inadecuado que dé lugar a mecánica a la carga con litio.

20 En el caso de que el material electroactivo sea silicio, la cantidad de silicio en las partículas de material compuesto se puede relacionar con el volumen de poros disponible mediante el requisito de que la relación en masa de silicio a la estructura de partículas porosas esté en el rango de  $[0,5 \times P^1 \text{ a } 1,9 \times P^1]$ : 1, en donde  $P^1$  es una cantidad adimensional que tiene la magnitud del volumen de poros total de microporos y mesoporos de la estructura de partículas porosas, expresado en  $\text{cm}^3/\text{g}$  (por ejemplo, si las partículas porosas o la estructura de partículas porosas tienen un volumen total de microporos y mesoporos de  $1,2 \text{ cm}^3/\text{g}$ , entonces  $P^1 = 1,2$ ). Esta relación tiene en cuenta la densidad del silicio y el volumen de poros de la estructura de partículas porosas para definir una relación en peso de silicio a la cual el volumen de poros está ocupado en torno al 20% al 82%.

30 La cantidad de material electroactivo (por ejemplo, silicio) en las partículas de material compuesto se puede determinar mediante análisis elemental. El análisis elemental se puede utilizar para determinar la composición de las partículas porosas que forman la estructura de partículas porosas sola y la composición de las partículas de material compuesto que contienen material electroactivo. Por ejemplo, la determinación del porcentaje en peso de carbono en partículas de carbono porosas solas tiene en cuenta la posibilidad de que las partículas de carbono porosas contengan una cantidad menor de heteroátomos. Ambas mediciones tomadas en conjunto permiten determinar de forma fiable el porcentaje en peso de material electroactivo (por ejemplo, silicio) en relación con las partículas de carbono porosas.

35 El contenido de silicio se determina preferiblemente mediante espectrometría de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES). Hay varios instrumentos ICP-OES disponibles comercialmente, tal como la serie iCAP® 7000 de analizadores ICP-OES disponibles en ThermoFisher Scientific. El contenido de carbono de las partículas de material compuesto y de las partículas de carbono porosas por sí solas (así como el contenido de hidrógeno, nitrógeno y oxígeno si es necesario) se determinan preferiblemente mediante absorción IR. Un instrumento adecuado para determinar el contenido de carbono, hidrógeno, nitrógeno y oxígeno es el analizador microelemental TruSpec® disponible en Leco Corporation.

45 Al menos el 85% en peso de la masa de material electroactivo en las partículas de material compuesto puede estar ubicada dentro del volumen de poros internos de la estructura de partículas porosas. Preferiblemente, al menos el 90% en peso, más preferiblemente al menos el 95% en peso, incluso más preferiblemente al menos el 98% en peso de la masa de material electroactivo (por ejemplo, silicio) en las partículas de material compuesto está ubicada dentro del volumen de poros internos de la estructura de partículas porosas de modo que no haya, o haya muy poco, material electroactivo (por ejemplo, silicio) ubicado en las superficies externas de las partículas de material compuesto. La cinética de reacción del procedimiento CVI asegura que la deposición preferencial de material electroactivo (por ejemplo, silicio) ocurra en las superficies internas de las partículas porosas.

50 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 de la estructura de partículas porosas o como una capa de óxido sobre cualquier superficie de silicio expuesta. Preferiblemente, el contenido de oxígeno total 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 4% en peso, o inferior al 3% en peso, o inferior al 2% en peso, o inferior al 1% en peso, o inferior al 0,5% en peso, basado en la masa total de las partículas de material compuesto. Preferiblemente, el contenido de oxígeno total de las partículas de material compuesto es inferior al 5% en peso, o inferior al 4% en peso, o inferior al 3% en peso, o inferior al 2% en peso, o inferior al 1% en peso, o inferior al 0,5% en peso, basado en la masa total de las partículas de material compuesto.

## ES 3 015 859 T3

Las partículas de material compuesto pueden comprender una relación de contenido total de oxígeno a contenido de silicio basada en la masa total de las partículas de material compuesto de 0,1:1 o menos.

- 5 Las partículas de material compuesto tienen preferiblemente un contenido de cloro total bajo. El cloro puede estar presente en las partículas de material compuesto, por ejemplo, como parte de un subproducto de la deposición de material electroactivo. Preferiblemente, el contenido de cloro total de las partículas de material compuesto es inferior a 100 ppm, o inferior a 90 ppm, o inferior a 80 ppm, o inferior a 70 ppm, basado en la masa total de las partículas de material compuesto. Sin limitarse a la teoría, se cree que el cloro es una impureza en las partículas de material compuesto que es perjudicial para el rendimiento de la celda.
- 10 Las partículas de material compuesto tienen preferiblemente un contenido total bajo de metales de transición y/o metales alcalinos. Por ejemplo, el contenido total de metales de transición y metales alcalinos en las partículas de material compuesto puede ser inferior al 0,5% en peso con respecto al peso total de las partículas de material compuesto.
- Opcionalmente, las partículas de material compuesto comprenden de 0,0001 a 0,5% en peso, por ejemplo de 0,001 a 0,1% en peso, de circonio basado en la masa total de las partículas de material compuesto.
- 15 Las partículas de material compuesto tienen preferiblemente un diámetro de partícula  $D_{50}$  en el rango de 0,5 a 30  $\mu\text{m}$ . Cuando el diámetro de partícula  $D_{50}$  de las partículas de material compuesto al final del procedimiento CVI es superior a 30  $\mu\text{m}$ , las partículas de material compuesto se reducen preferiblemente en tamaño, por ejemplo, mediante molienda, antes de su uso en la fabricación de electrodos a un diámetro de partícula  $D_{50}$  de no más de 30  $\mu\text{m}$ . Las partículas de material compuesto con un diámetro de partícula  $D_{50}$  que no es más de 30  $\mu\text{m}$  tienen buena dispersabilidad en suspensiones, robustez estructural, alta capacidad de retención a lo largo de ciclos repetidos de carga-descarga y son adecuadas para formar capas de electrodos densas de espesor uniforme en el rango de espesores convencionales de 20 a 50  $\mu\text{m}$ .
- 20 Opcionalmente, el diámetro de partícula  $D_{50}$  de las partículas de material compuesto puede ser al menos 1  $\mu\text{m}$ , o al menos 2  $\mu\text{m}$ , o al menos 3  $\mu\text{m}$ , o al menos 4  $\mu\text{m}$ , o al menos 5  $\mu\text{m}$ . Opcionalmente, el diámetro de partícula  $D_{50}$  puede ser no más de 20  $\mu\text{m}$ , o no más de 18  $\mu\text{m}$ , o no más de 16  $\mu\text{m}$ , o no más de 14  $\mu\text{m}$ , o no más de 12  $\mu\text{m}$ , o no más de 10  $\mu\text{m}$ , o no más de 8  $\mu\text{m}$ .
- Por ejemplo, las partículas de material compuesto pueden tener un diámetro de partícula  $D_{50}$  en el rango de 1 a 25  $\mu\text{m}$ , o de 1 a 20  $\mu\text{m}$ , o de 1 a 18  $\mu\text{m}$ , o de 1 a 16  $\mu\text{m}$ , o de 2 a 16  $\mu\text{m}$ , o de 2 a 14  $\mu\text{m}$ , o de 2 a 12  $\mu\text{m}$ , o de 2 a 10  $\mu\text{m}$ , o de 2 a 8  $\mu\text{m}$ .
- 30 El diámetro de partícula  $D_{10}$  de las partículas de material compuesto es preferiblemente de al menos 0,5  $\mu\text{m}$ , o al menos 0,8  $\mu\text{m}$ , o al menos 1  $\mu\text{m}$ . Al mantener el diámetro de partícula  $D_{10}$  en 0,5  $\mu\text{m}$  o más, se reduce el potencial de aglomeración indeseable de partículas de tamaño submicrónico, lo que da como resultado una mejor dispersabilidad del material particulado y una mejor retención de la capacidad.
- 35 El diámetro de partícula  $D_{90}$  de las partículas de material compuesto es preferiblemente no mayor de 50  $\mu\text{m}$ , o no mayor de 40  $\mu\text{m}$ , o no mayor de 30  $\mu\text{m}$ , o no mayor de 25  $\mu\text{m}$ , o no mayor de 20  $\mu\text{m}$ , o no mayor de 15  $\mu\text{m}$ . La presencia de partículas muy grandes da como resultado un empaquetamiento de formación no uniforme de las partículas en las capas activas de los electrodos, lo que altera la formación de capas de electrodos, en particular capas de electrodos que tienen un espesor en el rango de 20 a 50  $\mu\text{m}$ . Por lo tanto, se prefiere que el diámetro de partícula  $D_{90}$  es de hasta 40  $\mu\text{m}$ , y más preferiblemente aún menor.
- 40 Las partículas de material compuesto tienen preferiblemente un extensión estrecha de la distribución de tamaños. Por ejemplo, la extensión de la distribución de tamaños de partícula (definido como  $(D_{90} - D_{10})/D_{50}$ ) es preferiblemente 5 o menos, más preferiblemente 4 o menos, más preferiblemente 3 o menos, más preferiblemente 2 o menos y lo más preferiblemente 1,5 o menos. Al mantener una extensión estrecha de la distribución de tamaños se logra más fácilmente un empaquetamiento eficiente de las partículas en capas de electrodos densas.
- 45 Las partículas de material compuesto tienen preferiblemente un volumen total de microporos y/o mesoporos, medido por adsorción de gas nitrógeno como se describe en este documento, que no es mayor de 0,35  $\text{cm}^3/\text{g}$ , o no mayor de 0,25  $\text{cm}^3/\text{g}$ , o no mayor de 0,15  $\text{cm}^3/\text{g}$ , o no mayor de 0,1  $\text{cm}^3/\text{g}$ , o no mayor de 0,05  $\text{cm}^3/\text{g}$ , o no mayor de 0,03  $\text{cm}^3/\text{g}$ , o no mayor de 0,02  $\text{cm}^3/\text{g}$ . Preferiblemente, el volumen total de microporos y/o mesoporos de las partículas de material compuesto no es mayor de 20% en volumen del volumen total de microporos y/o mesoporos de la estructura de partículas porosas, más preferiblemente no mayor de 15% en volumen, o no mayor de 10% en volumen, o no mayor de 5% en volumen. Un menor volumen total de microporos y/o mesoporos en las partículas de material compuesto reduce la infiltración de las partículas de material compuesto mediante disolventes electrolíticos que causan la formación de SEI internamente y reduce el área específica en general, lo que proporciona un mejor control para evitar reacciones superficiales indeseables durante el uso.
- 50
- 55 Las partículas de material compuesto tienen preferiblemente un área específica BET no superior a 300  $\text{m}^2/\text{g}$ , no superior a 250  $\text{m}^2/\text{g}$ , no superior a 200  $\text{m}^2/\text{g}$ , no superior a 150  $\text{m}^2/\text{g}$ . Más preferiblemente, no superior a 100  $\text{m}^2/\text{g}$ , no superior a 80  $\text{m}^2/\text{g}$ , no superior a 60  $\text{m}^2/\text{g}$ , no superior a 50  $\text{m}^2/\text{g}$ , no superior a 40  $\text{m}^2/\text{g}$ , no superior a 30  $\text{m}^2/\text{g}$ , no

superior a 25 m<sup>2</sup>/g, no superior a 20 m<sup>2</sup>/g, no superior a 15 m<sup>2</sup>/g, no superior a 10 m<sup>2</sup>/g, no superior a 5 m<sup>2</sup>/g. Preferiblemente, las partículas de material compuesto tienen un área específica BET de no más de 30 m<sup>2</sup>/g, o no más de 25 m<sup>2</sup>/g, o no más de 20 m<sup>2</sup>/g, o no más de 15 m<sup>2</sup>/g, o no más de 10 m<sup>2</sup>/g, o no más de 5 m<sup>2</sup>/g. En general, se prefiere un área específica BET baja para minimizar la formación de capas de una interfase electrolítica sólida (SEI) en la superficie de las partículas de material compuesto durante el primer ciclo de carga-descarga de un ánodo. Sin embargo, un área específica BET que sea excesivamente baja da como resultado una capacidad y una velocidad de carga inaceptablemente bajas debido a la inaccesibilidad de la mayor parte del material electroactivo a los iones metálicos en el electrolito circundante. Por ejemplo, el área específica BET puede estar en el rango de 0,1 a 100 m<sup>2</sup>/g, o de 0,1 a 80 m<sup>2</sup>/g, o de 0,5 a 60 m<sup>2</sup>/g, o de 0,5 a 40 m<sup>2</sup>/g, o de 1 a 30 m<sup>2</sup>/g, o de 1 a 25 m<sup>2</sup>/g, o de 2 a 20 m<sup>2</sup>/g.

Las partículas de material compuesto pueden tener forma irregular o esferoidal. Las partículas esferoidales, tal como se definen en el presente documento, pueden incluir partículas tanto esféricas como elipsoidales, y la forma de las partículas de material compuesto puede definirse adecuadamente por referencia a la esfericidad y la relación de aspecto de las partículas. Se ha descubierto que las partículas esferoidales son particularmente bien 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 de 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 de la superficie de una esfera y el área de 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 de la superficie y el volumen de 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) y mediante análisis de imágenes dinámicas, en las cuales se utiliza una cámara digital para registrar la sombra proyectada por una partícula. El término "esfericidad" tal como se utiliza en el presente documento se entenderá como la relación entre el área de la proyección de la partícula y el área de un círculo, en donde la proyección de la partícula y el círculo tienen una circunferencia idéntica. Por lo tanto, para una partícula individual, la esfericidad S puede definirse como:

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

en donde A<sub>m</sub> es el área medida de la proyección de la partícula y C<sub>m</sub> es la circunferencia medida de la proyección de la partícula. La esfericidad promedio S<sub>av</sub> de una población de partículas como se utiliza en este documento se define como:

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

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

Tal como se utiliza en el presente documento, el término "esferoidal" aplicado a las partículas de material compuesto se entenderá que se refiere a un material que tenga una esfericidad media de al menos 0,70. Preferiblemente, las partículas de material compuesto 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 de material compuesto pueden tener 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 bidimensional de una partícula dependerán de la orientación de la partícula en el caso de cualquier partícula que no sea perfectamente esferoidal. Sin embargo, el efecto de la orientación de la partícula puede compensarse informando la esfericidad y las relaciones de aspecto como valores promedio obtenidos a partir de una pluralidad de partículas que tienen una orientación aleatoria. Hay disponibles comercialmente varios instrumentos de análisis de imágenes dinámicas y SEM que permiten determinar de forma rápida y fiable la esfericidad y la relación de aspecto de un material particulado. A menos que se indique lo contrario, los valores de esfericidad que se especifican o informan en el presente documento se miden con un analizador de partículas CamSizer XT de Retsch Technology GmbH. El CamSizer XT es un instrumento de análisis de imágenes dinámicas que es capaz de obtener distribuciones muy precisas del tamaño y la forma de materiales particulados en volúmenes de muestra de entre 100 mg y 100 g, lo que permite que el instrumento calcule directamente propiedades tales como la esfericidad y las relaciones de aspecto promedio.

Las partículas de material compuesto se pueden caracterizar aún más por su comportamiento en el análisis termogravimétrico (TGA) en aire. Este método de análisis se basa en el principio de que se observa un aumento de peso cuando los materiales electroactivos se oxidan en el aire y a temperaturas elevadas.

Como se define en el presente documento, el "silicio superficial" se calcula a partir del aumento de masa inicial en la traza de TGA desde un mínimo entre 150 °C y 500 °C hasta la masa máxima medida en el rango de temperatura entre 550 °C y 650 °C, en donde el TGA se lleva a cabo en aire con una velocidad de rampa de temperatura de 10 °C/min. Se supone que este aumento de masa resulta de la oxidación del silicio superficial y, por lo tanto, permite determinar el porcentaje de silicio superficial como proporción de la cantidad total de silicio según la siguiente fórmula:

$$Y = 1,875 \times [(M_{\max} - M_{\min})/M_f] \times 100\%$$

En donde Y es el porcentaje de silicio superficial como proporción del silicio total en la muestra,  $M_{\max}$  es la masa máxima de la muestra medida en el rango de temperatura entre 550 °C y 650 °C,  $M_{\min}$  es la masa mínima de la muestra por encima de 150 °C y por debajo de 500 °C, y  $M_f$  es la masa de la muestra al completarse la oxidación a 1400 °C. Para completar, se entenderá que 1,875 es la relación en masa molar de  $\text{SiO}_2$  a  $\text{O}_2$  (es decir, la relación en masa de  $\text{SiO}_2$  formado con el aumento de masa debido a la adición de oxígeno). Normalmente, el análisis TGA se lleva a cabo utilizando un tamaño de muestra de 10 mg  $\pm$  2 mg.

Se ha descubierto que la retención de la capacidad reversible a lo largo de múltiples ciclos de carga/descarga mejora considerablemente cuando el silicio superficial, determinado mediante el método TGA descrito anteriormente, es al menos el 20% en peso de la cantidad total de silicio en el material. Preferiblemente, al menos el 22% en peso, o al menos el 25% en peso, al menos el 30% en peso del silicio, o al menos el 35% en peso del silicio, o al menos el 40% en peso del silicio, o al menos el 45% en peso del silicio es silicio superficial, determinado mediante análisis termogravimétrico (TGA).

Además de un alto contenido de silicio superficial, el material particulado tiene preferiblemente un bajo contenido de silicio grueso en la masa, determinado mediante TGA. El silicio grueso en la masa se define en este documento como silicio que sufre una oxidación por encima de los 800 °C, determinado mediante TGA, en donde la TGA se lleva a cabo en aire con una velocidad de rampa de temperatura de 10 °C/min. Por lo tanto, el contenido de silicio grueso en la masa se determina 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,  $M_{800}$  es la masa de la muestra a 800 °C y  $M_f$  es la masa de cenizas al completarse la oxidación a 1400 °C. Para los fines de este análisis, se supone que cualquier aumento de masa por encima de 800 °C corresponde a la oxidación de silicio a  $\text{SiO}_2$  y que la masa total al completarse la oxidación es  $\text{SiO}_2$ . Normalmente, el análisis TGA se lleva a cabo utilizando un tamaño de muestra de 10 mg  $\pm$  2 mg.

El silicio que sufre oxidación a temperaturas superiores a 800 °C es menos deseable. Preferiblemente, no más del 10% en peso, o no más del 8% en peso, o no más del 6% en peso, o no más del 5% en peso, o no más del 4% en peso, o no más del 3% en peso, o no más del 2% en peso, o no más del 1,5% en peso del silicio es silicio grueso en la masa, según se determina mediante TGA.

Preferiblemente, al menos el 20% en peso del silicio es silicio superficial y no más del 10% en peso del silicio es silicio grueso en la masa, en donde ambos se determinan por TGA. Más preferiblemente, al menos el 30% en peso del silicio es silicio superficial y no más del 10% en peso del silicio es silicio grueso en la masa, en donde ambos se determinan por TGA. Más preferiblemente, al menos el 35% en peso del silicio es silicio superficial y no más del 8% en peso del silicio es silicio grueso en la masa, en donde ambos se determinan por TGA. Más preferiblemente, al menos el 40% en peso del silicio es silicio superficial y no más del 5% en peso del silicio es silicio grueso en la masa, en donde ambos se determinan por TGA. Más preferiblemente, al menos el 45% en peso del silicio es silicio superficial y no más del 2% en peso del silicio es silicio grueso en la masa, en donde ambos se determinan por TGA.

Las partículas de material compuesto tienen preferiblemente una capacidad de carga específica en la primera carga de litio de 1200 a 2340 mAh/g. Preferiblemente, las partículas de material compuesto tienen una capacidad de carga específica en la primera carga de litio de al menos 1400 mAh/g.

Las partículas de material compuesto pueden incluir un revestimiento de un material permeable a los iones de litio, tal como un revestimiento de carbono. Un revestimiento de material permeable a los iones de litio tiene las ventajas de que reduce aún más el área específica BET de las partículas de material compuesto al suavizar cualquier defecto de la superficie y rellenar cualquier microporosidad superficial restante, reduciendo así aún más la pérdida del primer ciclo. Además, un revestimiento de material permeable a los iones de litio 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 da como resultado una mejor retención de la capacidad en el ciclo.

Una reducción en el área específica de las partículas de material compuesto también tiene el efecto de reducir la cantidad de aglutinante que se necesita para formar una capa activa de electrodo que comprende las partículas de material compuesto. Se sabe que el exceso de aglutinante contribuye a una reducción en la tasa de rendimiento. Una ventaja adicional es que la carga contribuye a mejorar la resistencia a la compresión de las partículas de material compuesto al proporcionar un refuerzo estructural a la estructura de partículas porosas.

## ES 3 015 859 T3

Cuando está presente un revestimiento de carbono, las partículas de material compuesto tienen preferiblemente un área específica BET de no más de 150 m<sup>2</sup>/g, o no más de 100 m<sup>2</sup>/g, o no más de 80 m<sup>2</sup>/g, o no más de 60 m<sup>2</sup>/g, o no más de 40 m<sup>2</sup>/g, o no más de 30 m<sup>2</sup>/g, o no más de 25 m<sup>2</sup>/g, o no más de 20 m<sup>2</sup>/g, o no más de 15 m<sup>2</sup>/g, o no más de 10 m<sup>2</sup>/g, o no más de 5 m<sup>2</sup>/g, o no más de 3 m<sup>2</sup>/g.

5 Las partículas de material compuesto pueden tener:

- (i) Un diámetro de partícula D<sub>10</sub> de al menos 0,5 µm;
- (ii) Un diámetro de partícula D<sub>90</sub> no superior a 50 µm; y
- (iii) Un volumen total de microporos y mesoporos no superior a 0,35 cm<sup>3</sup>/g; y opcionalmente
- (iv) Una extensión de la distribución de tamaños de partícula (D<sub>90</sub> – D<sub>10</sub>)/D<sub>50</sub> de 5 o menos.

10 Las partículas de material compuesto pueden tener:

- (i) Un diámetro de partícula D<sub>10</sub> de al menos 0,8 µm;
- (ii) Un diámetro de partícula D<sub>90</sub> no superior a 40 µm; y
- (iii) Un volumen total de microporos y mesoporos no superior a 0,35 cm<sup>3</sup>/g; y opcionalmente
- (iv) Una extensión de la distribución de tamaños de partícula (D<sub>90</sub> – D<sub>10</sub>)/D<sub>50</sub> de 5 o menos.

15 Las partículas de material compuesto pueden tener:

- (i) Un diámetro de partícula D<sub>10</sub> de al menos 0,8 µm;
- (ii) Un diámetro de partícula D<sub>90</sub> no superior a 30 µm; y
- (iii) Un volumen total de microporos y mesoporos no superior a 0,35 cm<sup>3</sup>/g; y opcionalmente
- (iv) Una extensión de la distribución de tamaños de partícula (D<sub>90</sub> – D<sub>10</sub>)/D<sub>50</sub> de 5 o menos.

20 Las partículas de material compuesto pueden tener:

- (i) Un diámetro de partícula D<sub>10</sub> de al menos 1 µm;
- (ii) Un diámetro de partícula de D<sub>90</sub> no superior a 25 µm; y
- (iii) Un volumen total de microporos y mesoporos no superior a 0,25 cm<sup>3</sup>/g; y opcionalmente
- (iv) Una extensión de la distribución de tamaños de partícula (D<sub>90</sub> – D<sub>10</sub>)/D<sub>50</sub> de 5 o menos.

25 Las partículas de material compuesto pueden tener:

- (i) Un contenido total de oxígeno inferior al 5% en peso basado en la masa total de las partículas de material compuesto;
- (ii) De 40 a 70% en peso de silicio basado en la masa total de las partículas de material compuesto; y
- (iii) Una superficie específica BET no superior a 30 m<sup>2</sup>/g; y opcionalmente

30 (iv) Una extensión de la distribución de tamaños de partícula (D<sub>90</sub> – D<sub>10</sub>)/D<sub>50</sub> de 5 o menos.

Las partículas de material compuesto pueden tener:

- (i) Un contenido total de oxígeno inferior al 5% en peso basado en la masa total de las partículas de material compuesto;
- (ii) De 40 a 60% en peso de silicio basado en la masa total de las partículas de material compuesto; y

35 (iii) Una superficie específica BET no superior a 20 m<sup>2</sup>/g; y opcionalmente

- (iv) Una extensión de la distribución de tamaños de partícula (D<sub>90</sub> – D<sub>10</sub>)/D<sub>50</sub> de 5 o menos.

## ES 3 015 859 T3

Las partículas de material compuesto pueden tener:

- (i) Un contenido total de oxígeno inferior al 5% en peso basado en la masa total de las partículas de material compuesto;
- (ii) De 40 a 60% en peso de silicio basado en la masa total de las partículas de material compuesto; y
- 5 (iii) Un área específica BET no superior a 15 m<sup>2</sup>/g; y opcionalmente
- (iv) Una extensión de la distribución de tamaños de partícula ( $D_{90} - D_{10}$ )/ $D_{50}$  de 5 o menos.

Se cree que las partículas de material compuesto que tienen estos contenido total de oxígeno, contenido de silicio y área específica BET preferidos tienen una mejor vida útil y una mayor capacidad energética.

Las partículas de material compuesto pueden tener:

- 10 (i) Un diámetro de partícula  $D_{10}$  de al menos 0,5 µm;
- (ii) Un diámetro de partícula  $D_{90}$  no superior a 50 µm;
- (iii) Un volumen total de microporos y mesoporos de no más de 0,35 cm<sup>3</sup>/g.
- (iv) Un contenido total de oxígeno inferior al 5% en peso basado en la masa total de las partículas de material compuesto;
- 15 (v) De 40 a 70% en peso de silicio basado en la masa total de las partículas de material compuesto; y
- (vi) Un área específica BET no superior a 30 m<sup>2</sup>/g; y opcionalmente
- (vii) Una extensión de la distribución de tamaños de partícula ( $D_{90} - D_{10}$ )/ $D_{50}$  de 5 o menos.

Las partículas de material compuesto pueden tener:

- (i) Un diámetro de partícula  $D_{10}$  de al menos 0,8 µm;
- 20 (ii) Un diámetro de partícula  $D_{90}$  no superior a 40 µm;
- (iii) Un volumen total de microporos y mesoporos de no más de 0,35 cm<sup>3</sup>/g.
- (iv) Un contenido total de oxígeno inferior al 5% en peso basado en la masa total de las partículas de material compuesto;
- (v) De 40 a 60% en peso de silicio basado en la masa total de las partículas de material compuesto; y
- 25 (vi) Un área específica BET no superior a 20 m<sup>2</sup>/g; y opcionalmente
- (vii) Una extensión de la distribución de tamaños de partícula ( $D_{90} - D_{10}$ )/ $D_{50}$  de 5 o menos.

Las partículas de material compuesto pueden tener:

- (i) Un diámetro de partícula  $D_{10}$  de al menos 0,8 µm;
- (ii) Un diámetro de partícula  $D_{90}$  no superior a 30 µm;
- 30 (iii) Un volumen total de microporos y mesoporos de no más de 0,35 cm<sup>3</sup>/g.
- (iv) Un contenido total de oxígeno inferior al 5% en peso basado en la masa total de las partículas de material compuesto;
- (v) De 40 a 60% en peso de silicio basado en la masa total de las partículas de material compuesto; y
- (vi) Un área específica BET no superior a 15 m<sup>2</sup>/g; y opcionalmente
- 35 (vii) Una extensión de la distribución de tamaños de partícula ( $D_{90} - D_{10}$ )/ $D_{50}$  de 5 o menos.

Las partículas de material compuesto pueden tener:

- (i) Un diámetro de partícula  $D_{10}$  de al menos  $1 \mu\text{m}$ ;
  - (ii) Un diámetro de partícula  $D_{90}$  no superior a  $25 \mu\text{m}$ ; y
  - (iii) Un volumen total de microporos y mesoporos de no más de  $0,25 \text{ cm}^3/\text{g}$ .
- 5
- (iv) Un contenido total de oxígeno inferior al 5% en peso basado en la masa total de las partículas de material compuesto;
  - (v) De 40 a 60% en peso de silicio basado en la masa total de las partículas de material compuesto; y
  - (vi) Un área específica BET no superior a  $15 \text{ m}^2/\text{g}$ ; y opcionalmente
  - (vii) Una extensión de la distribución de tamaños de partícula  $(D_{90} - D_{10})/D_{50}$  de 5 o menos.

10

## REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para preparar partículas de material compuesto, procedimiento que comprende las etapas de:
- 5 (a) Proporcionar una pluralidad de partículas porosas que comprenden microporos y/o mesoporos, en donde el volumen total de poros de microporos y mesoporos, medido por adsorción de gas nitrógeno según el método proporcionado en la descripción, está en el rango de 0,4 a 2,2 cm<sup>3</sup>/g, en donde las partículas porosas tienen un diámetro de poro PD<sub>90</sub> en el rango de 2,5 a 20 nm;
  - (b) Poner en contacto las partículas porosas con un precursor de un material electroactivo a una temperatura eficaz para provocar la deposición de una pluralidad de dominios de material electroactivo en los poros de las partículas porosas;
  - 10 (c) Formar una pluralidad de dominios de material modificador en los poros de las partículas porosas y adyacentes a los dominios de material electroactivo depositados en la etapa (b);
  - (d) Poner en contacto las partículas de la etapa (c) con un precursor de un material electroactivo a una temperatura eficaz para provocar la deposición de más dominios de material electroactivo en los poros de las partículas porosas y adyacentes a los dominios de material modificador formados en la etapa (c).
- 15 2. Un procedimiento según la reivindicación 1, en donde las partículas porosas tienen un volumen total de poros de microporos y mesoporos en el rango de 0,45 a 2,2 cm<sup>3</sup>/g, o de 0,5 a 2 cm<sup>3</sup>/g, o de 0,55 a 2 cm<sup>3</sup>/g, o de 0,6 a 1,8 cm<sup>3</sup>/g, o de 0,65 a 1,8 cm<sup>3</sup>/g, o de 0,7 a 1,6 cm<sup>3</sup>/g, o de 0,7 a 1,5 cm<sup>3</sup>/g, o de 0,7 a 1,4 cm<sup>3</sup>/g.
3. Un procedimiento según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en donde el diámetro de poro PD<sub>50</sub> de las partículas porosas, medido mediante adsorción de gas nitrógeno según el método proporcionado en la descripción, no es más de 15 nm, o no más de 12 nm, o no más de 10 nm, o no más de 8 nm, o no más de 6 nm, o no más de 5 nm, o no más de 4 nm, o no más de 3 nm, o no más de 2,5 nm, o no más de 2 nm, o no más de 1,5 nm.
- 20 4. Un procedimiento según cualquier reivindicación precedente, en donde las partículas porosas tienen un área específica BET en el rango de 100 m<sup>2</sup>/g a 4.000 m<sup>2</sup>/g, o de 500 m<sup>2</sup>/g a 4.000 m<sup>2</sup>/g, o de 750 m<sup>2</sup>/g a 3.500 m<sup>2</sup>/g, o de 1.000 m<sup>2</sup>/g a 3.250 m<sup>2</sup>/g, o de 1.000 m<sup>2</sup>/g a 3.000 m<sup>2</sup>/g, o de 1.000 m<sup>2</sup>/g a 2.500 m<sup>2</sup>/g, o de 1.000 m<sup>2</sup>/g a 2.000 m<sup>2</sup>/g.
- 25 5. Un procedimiento según cualquier reivindicación precedente, en donde las partículas porosas son partículas porosas conductoras, preferiblemente en donde las partículas porosas conductoras son partículas de carbono porosas conductoras, más preferiblemente en donde las partículas de carbono porosas conductoras comprenden al menos 80% en peso de carbono, o al menos 85% en peso de carbono, o al menos 90% en peso de carbono, o al menos 95% en peso de carbono.
- 30 6. Un procedimiento según cualquier reivindicación precedente, en donde las partículas porosas tienen una relación volumétrica de microporos a mesoporos de 90:10 a 30:70, o de 85:15 a 40:60, o de 80:20 a 50:50, o de 70:30 a 55:45.
- 35 7. Un procedimiento según cualquier reivindicación precedente, en donde el diámetro de poro PD<sub>10</sub> de las partículas porosas, medido por adsorción de gas nitrógeno según el método proporcionado en la descripción, no es más de 10 nm, o no más de 9 nm, o no más de 8 nm, o no más de 7 nm, o no más de 6 nm, o no más de 5 nm, o no más de 4 nm, o no más de 3 nm, o no más de 2,5 nm, o no más de 2 nm, o no más de 1,5 nm, o no más de 1 nm, y/o en donde el diámetro de poro PD<sub>90</sub> de las partículas porosas, medido por adsorción de gas nitrógeno según el método proporcionado en la descripción, no es más de 15 nm, o no más de 12 nm, o no más de 10 nm, o no más de 8 nm, o no más de 6 nm, o no más de 5 nm, o no más de 4 nm, o no más de 3 nm, o no más de 2,5 nm, o no más de 2 nm.
- 40 8. Un procedimiento según cualquier reivindicación precedente, en donde las partículas porosas tienen un diámetro de partícula D<sub>50</sub> en el rango de 0,5 a 30 μm, o de 1 a 25 μm, o de 1 a 20 μm, o de 2 a 25 μm, o de 2 a 20 μm, o de 2 a 18 μm, o de 2 a 15 μm, o de 2 a 12 μm, o de 2,5 a 15 μm, o de 2,5 a 12 μm, o de 2 a 10 μm.
- 45 9. Un procedimiento según cualquier reivindicación precedente, en donde el material electroactivo depositado en las etapas (b) y (d) se selecciona independientemente entre silicio, estaño, germanio, aluminio y mezclas y aleaciones de los mismos, preferiblemente en donde el material electroactivo depositado en al menos una de las etapas (b) y (d) es silicio.
- 50 10. Un procedimiento según cualquier reivindicación precedente, en donde el material electroactivo depositado en cada una de las etapas (b) y (d) es el mismo material electroactivo, preferiblemente en donde el material electroactivo depositado en cada una de las etapas (b) y (d) es silicio.
11. Un procedimiento según cualquier reivindicación precedente, en donde el precursor de un material electroactivo en cada una de las etapas (b) y (d) se selecciona independientemente entre silano (SiH<sub>4</sub>), disilano (Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>), trisilano (Si<sub>3</sub>H<sub>8</sub>), tetrasilano (Si<sub>4</sub>H<sub>10</sub>), metilsilano, dimetilsilano y clorosilanos.

12. Un procedimiento según cualquier reivindicación precedente, en donde las etapas (b) y (d) se llevan a cabo independientemente a una temperatura en el rango de 300 a 800 °C, o de 350 a 800 °C, o de 380 a 700 °C, o de 380 a 650 °C, o de 380 a 600 °C, o de 380 a 550 °C, o de 380 a 500 °C, o de 400 a 450 °C, o de 450 a 500 °C.
- 5 13. Un procedimiento según cualquier reivindicación precedente, en donde la etapa (b) y/o la etapa (d) comprenden además separar subproductos de las partículas.
- 10 14. Un procedimiento según cualquier reivindicación precedente, en donde la etapa (c) comprende poner en contacto las partículas intermedias de la etapa (b) con un agente pasivante, opcionalmente en donde el agente pasivante se selecciona entre (i) un gas que contiene oxígeno; (ii) amoníaco; (iii) un gas que comprende amoníaco y oxígeno; (iv) fosfina, (v)  $R^1\text{-CH=CH-R}^1$ ; (vi)  $R^1\text{-C}\equiv\text{C-R}^1$ ; (vii)  $\text{O=CR}^1\text{R}^1$ ; (viii)  $\text{HX-R}^2$  y (ix)  $\text{HX-C(O)-R}^1$ , donde X representa O, S,  $\text{NR}^1$  o  $\text{PR}^1$ ; y en donde cada  $R^1$  representa independientemente H o un grupo hidrocarbilo alifático o aromático no sustituido o sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, o en donde dos grupos  $R^1$  forman una estructura de anillo no sustituido o sustituido que comprende de 3 a 8 átomos de carbono en el anillo; en donde  $R^2$  representa un grupo hidrocarbilo alifático o aromático no sustituido o sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, o en donde  $R^1$  y  $R^2$  juntos forman una estructura de anillo no sustituido o sustituido que comprende de 3 a 8 átomos de carbono en el anillo.
- 15 15. Un procedimiento según la reivindicación 14, en donde el agente pasivante se selecciona del grupo que consiste en etileno, propileno, 1-buteno, butadieno, 1-penteno, 1,4-pentadieno, 1-hexeno, 1-octeno, estireno, divinilbenceno, acetileno, fenilacetileno, norborneno, norbornadieno y biciclo[2.2.2]oct-2-eno.
- 20 16. Un procedimiento según cualquier reivindicación precedente, en donde la etapa (c) comprende poner en contacto las partículas intermedias de la etapa (b) con un precursor que contiene carbono a una temperatura eficaz para provocar la deposición de un material de carbono pirolítico en los poros de las partículas intermedias.
17. Un procedimiento según cualquier reivindicación precedente, en donde las etapas (c) y (d) se repiten una o más veces.
18. Un procedimiento según cualquier reivindicación precedente, que además comprende la etapa de:
- 25 (e) Formar una pluralidad de dominios de material modificador en los poros y/o en la superficie exterior de las partículas de material compuesto de la etapa (d), preferiblemente en donde la etapa (e) comprende poner en contacto la superficie de las partículas de material compuesto de la etapa final (d) con un agente pasivante, opcionalmente en donde el agente pasivante es como se define en la reivindicación 14 o la reivindicación 15, y/o
- 30 en donde la etapa (e) comprende combinar las partículas de material compuesto de la etapa (d) con un precursor de carbono pirolítico; y calentar el precursor de carbono pirolítico a una temperatura efectiva para provocar la deposición de un material pirolítico conductor de carbono en los poros y/o sobre la superficie exterior de las partículas de material compuesto.
- 35 19. Un procedimiento según cualquier reivindicación precedente, en donde las partículas porosas tienen una extensión de la distribución de tamaños de partícula ( $D_{90} - D_{10}$ )/ $D_{50}$ ) de 5 o menos, o 4 o menos, o 3 o menos, o 2 o menos, o 1,5 o menos.
- 40 20. Un procedimiento según la reivindicación 9, en donde el material electroactivo es silicio; y no más del 10% en peso, o no más del 8% en peso, o no más del 6% en peso, o no más del 5% en peso, o no más del 4% en peso, o no más del 3% en peso, o no más del 2% en peso, o no más del 1,5% en peso del silicio depositado es silicio grueso en la masa, según se determina mediante análisis termogravimétrico; y/o al menos el 20% en peso, o al menos el 22% en peso, o al menos el 25% en peso, o al menos el 30% en peso, o al menos el 35% en peso, o al menos el 40% en peso, o al menos el 45% en peso del silicio depositado es silicio superficial según se determina mediante análisis termogravimétrico.