

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 025 155**

51 Int. Cl.:

C01B 33/00 (2006.01)
H01M 4/1393 (2010.01)
H01M 4/1395 (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01)
H01M 4/38 (2006.01)
H01M 4/62 (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/GB2022/052696**
87 Fecha y número de publicación internacional: **27.04.2023** **WO23067361**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.10.2022** **E 22797461 (5)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.03.2025** **EP 4341213**

54 Título: **Proceso para preparar materiales electroactivos para baterías de iones metálicos**

30 Prioridad:

21.10.2021 GB 202115161

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
06.06.2025

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 3 025 155 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

Proceso para preparar materiales electroactivos para baterías de iones metálicos

5 Esta invención se refiere en general a un proceso para preparar materiales electroactivos que son adecuados para su uso en electrodos para baterías recargables de iones metálicos y, más específicamente, a materiales particulados que tienen altas capacidades electroquímicas que son adecuados para su uso como materiales activos anódicos en baterías recargables de iones metálicos.

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

25 Existe interés en mejorar las capacidades gravimétricas y/o volumétricas de las baterías recargables de iones metálicos. Hasta la fecha, las baterías comerciales de iones de litio se han limitado en gran medida al uso de grafito como material activo anódico. Cuando se carga un ánodo de grafito, el litio se intercala entre las capas de grafito para formar un material con la fórmula empírica Li_xC_6 (en donde x es mayor de 0 e inferior o igual a 1). En consecuencia, el grafito tiene una capacidad teórica máxima de 372 mAh/g en una batería de iones de litio, con una capacidad práctica algo menor (alrededor de 340 a 360 mAh/g). Otros materiales, tales como el silicio, el estaño y el germanio, son capaces de intercalar litio con una capacidad significativamente mayor que el grafito, pero aún no han encontrado un uso comercial generalizado debido a las dificultades para mantener una capacidad suficiente durante numerosos ciclos de carga/descarga.

35 El silicio, en particular, se ha identificado como una alternativa prometedora al grafito para la fabricación de baterías recargables de iones metálicos con altas capacidades gravimétricas y volumétricas debido a su altísima capacidad para el litio (véase, por ejemplo, Insertion Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries, Winter, M. et al. en Adv. Mater. 1998, 10, nro. 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 silicio masivo conduce a un gran aumento del volumen del material de silicio de hasta un 400 % de su volumen original cuando el silicio se litia hasta su máxima capacidad. Los ciclos repetidos de carga y descarga provocan un esfuerzo mecánico significativo en el material de silicio, lo que tiene como resultado la fractura y delaminación del material del ánodo de silicio. La contracción del volumen de las partículas de silicio tras la delitación puede provocar una pérdida de contacto eléctrico entre el material del ánodo y el colector de corriente. Otra dificultad es que la capa de interfase electrolítica sólida (SEI, por sus siglas en inglés) que se forma en la superficie del silicio no tiene suficiente tolerancia mecánica para adaptarse a la expansión y contracción del silicio. Como resultado, las superficies de silicio recién expuestas provocan una mayor descomposición de los electrolitos y un aumento del espesor de la capa de SEI y un consumo irreversible de litio. Estos mecanismos de fallo dan como resultado colectivamente una pérdida inaceptable de capacidad electroquímica durante los sucesivos ciclos de carga y descarga.

50 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 de que las estructuras finas de silicio por debajo de aproximadamente 150 nm de sección transversal, tales como las películas de silicio y las nanopartículas de silicio, son más tolerantes a los cambios de volumen durante la carga y descarga en comparación con las partículas de silicio en el intervalo de tamaño micrométrico. Sin embargo, ninguna de estas es adecuada para aplicaciones a escala comercial en su forma no modificada; las partículas a nanoescala son difíciles de preparar y manipular y las películas de silicio no proporcionan suficiente capacidad volumétrica.

60 El documento WO 2007/083155 divulga que se puede obtener una retención de capacidad mejorada con partículas de silicio que tengan una alta relación entre dimensiones, es decir, la relación entre la dimensión más grande y la dimensión más pequeña de la partícula. La pequeña sección transversal de tales partículas reduce la tensión estructural sobre el material debida a los cambios volumétricos durante la carga y la descarga. Sin embargo, tales partículas pueden ser difíciles y costosas de fabricar y pueden ser frágiles. Además, una gran área superficial puede provocar una formación excesiva de SEI, lo que tiene como resultado una pérdida excesiva de capacidad en el primer ciclo de carga y descarga.

65

También se sabe en términos generales que los materiales electroactivos tales como el silicio pueden depositarse dentro de los poros de un material portador poroso, tal como un material de carbón activado. Estos materiales compuestos proporcionan algunas de las propiedades beneficiosas de carga y descarga de las partículas de silicio a nanoescala, al tiempo que evitan las dificultades de manipulación de las nanopartículas. Guo et al. (Journal of Materials Chemistry A, 2013, págs. 14075-14079) divulgan un material compuesto de silicio-carbono en el que un sustrato de carbono poroso proporciona una armazón eléctricamente conductora con nanopartículas de silicio depositadas dentro de la estructura de poros del sustrato con una distribución uniforme. Se ha demostrado que el material compuesto ha mejorado la retención de capacidad durante múltiples ciclos de carga, pero la capacidad inicial del material compuesto en mAh/g es significativamente menor que la de las nanopartículas de silicio.

Los presentes inventores han informado previamente del desarrollo de una clase de materiales electroactivos que tienen una estructura compuesta en la que unos materiales electroactivos a nanoescala, tales como el silicio, se depositan en la red de poros de un material particulado altamente poroso, por ejemplo, un material de carbono poroso.

Por ejemplo, los documentos WO 2020/095067 y WO 2020/128495 informan que la mejora del rendimiento electroquímico de estos materiales puede atribuirse a la forma en que los materiales electroactivos se encuentran en el material poroso en forma de pequeños dominios con dimensiones del orden de unos pocos nanómetros o menos. Se cree 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 litiarse y delitarse sin una tensión estructural excesiva. Como resultado, los materiales electroactivos muestran una buena retención de capacidad reversible durante múltiples ciclos de carga y descarga. En segundo lugar, controlando la carga de silicio dentro de la armazón de carbono poroso de manera que sólo una parte del volumen de poro esté ocupada por silicio en el estado no cargado, el volumen de poro desocupado de la armazón de carbono poroso es capaz de acomodar una cantidad sustancial de expansión del silicio internamente. Además, al localizar dominios de silicio a nanoescala dentro de pequeños mesoporos y/o microporos como se describió anteriormente, sólo una pequeña área de la superficie del silicio es accesible para el electrolito y, por lo tanto, la formación de SEI es limitada. Se evita sustancialmente la exposición adicional del silicio en los ciclos de carga y descarga posteriores de modo que la formación de SEI no sea un mecanismo de fallo significativo que conduzca a la pérdida de capacidad. Esto contrasta claramente con la excesiva formación de SEI que caracteriza al material divulgado por Guo, por ejemplo (véase lo expuesto anteriormente).

Los materiales descritos en los documentos WO 2020/095067 y WO 2020/128495 se han sintetizado mediante infiltración de vapor químico (CVI, por sus siglas en inglés) en diferentes sistemas de reactores (estáticos, rotativos y FBR). Las partículas porosas se ponen en contacto con un flujo de un precursor que contiene silicio (CVI), normalmente gas silano, a presión atmosférica y a temperaturas entre 400 y 700 °C.

El documento US 10 508 335 B1 divulga un proceso para preparar materiales particulados que son adecuados para su uso como materiales activos anódicos en baterías recargables de iones metálicos.

El documento US 2020/020935 A1 divulga materiales compuestos de silicio y diversos materiales de armazón porosos, tales como material de carbono que comprende micro-, meso- y/o macroporos, y métodos para fabricar los mismos.

Sigue existiendo en la técnica la necesidad de procesos mejorados para la producción de materiales electroactivos con un rendimiento mejorado.

En un primer aspecto, la invención proporciona un proceso para preparar partículas de material compuesto, comprendiendo el proceso las etapas de:

(a) proporcionar una pluralidad de partículas porosas que comprenden microporos y/o mesoporos, en donde el volumen total de poros de los microporos y mesoporos, medido por adsorción de gas nitrógeno, de acuerdo con el método proporcionado posteriormente, está en el intervalo de 0.4 a 2.2 cm³/g, en donde los microporos son poros de menos de 2 nm de diámetro y los mesoporos son poros de 2-50 nm de diámetro;

(b) poner en contacto las partículas porosas con un precursor de un material electroactivo a una temperatura eficaz para provocar el depósito del material electroactivo en los poros de las partículas porosas para formar partículas intermedias;

(c) interrumpir el depósito del material electroactivo y, opcionalmente, separar subproductos de las partículas intermedias;

(d) poner en contacto las partículas intermedias de la etapa (c) con un precursor de un material electroactivo, a una temperatura eficaz para provocar un depósito adicional del material electroactivo en los poros de las partículas intermedias para formar las partículas de material compuesto;

5 en donde la presión del reactor en al menos una de las etapas (b) y (d) se mantiene a menos de 200 kPa.

10 Por lo tanto, la invención se refiere en términos generales a un proceso para preparar un material particulado compuesto en el que un material electroactivo se deposita en los poros de un material particulado poroso en al menos dos etapas separadas. En la etapa (b) tiene lugar un depósito inicial de material electroactivo y en la etapa (d) tiene lugar un depósito adicional de material electroactivo. Opcionalmente, las etapas (c) y (d) pueden repetirse múltiples veces de manera que el proceso de la invención comprenda depositar el material electroactivo en tres o más etapas.

15 Las etapas (b) y (d) utilizan la infiltración de vapor químico (CVI) de un precursor de un material electroactivo para depositar la primera y la segunda capas de material electroactivo sobre las superficies de los poros de las partículas porosas. La infiltración de vapor químico (CVI) es un proceso de infiltración de un material poroso con una fase adicional, normalmente poniendo en contacto un precursor gaseoso reactivo con el material poroso a alta temperatura. La descomposición/reacción del precursor gaseoso reactivo en las superficies de los poros da como resultado el depósito de una fase sólida dentro de los poros.

20 Al depositar el material electroactivo en múltiples etapas, el depósito del material electroactivo se interrumpe en una o más etapas (etapa (c)) en las que se suspende el depósito del material electroactivo. La interrupción del depósito de material electroactivo en una etapa intermedia del depósito total permite una serie de mejoras en comparación con un proceso en el que todo el material electroactivo se deposite en una sola etapa.

25 En primer lugar, el depósito del material electroactivo en al menos dos etapas separadas permite usar diferentes condiciones de depósito en cada etapa. Esto permite un mayor control sobre el proceso de CVI en diferentes etapas del depósito total. El depósito de material electroactivo en un proceso de CVI se produce en las superficies de las partículas porosas. En vista del área superficial interna muy grande de las partículas porosas, la cinética de reacción favorece el depósito del material electroactivo casi por completo dentro de los poros de las partículas porosas.

35 Sin embargo, un factor importante para controlar el depósito del material electroactivo es la transferencia de masa del precursor desde el exterior de las partículas al lugar donde tiene lugar el depósito. Cuando la transferencia de masa se convierte en un factor limitante en el proceso de CVI, el material electroactivo puede depositarse en poros más grandes o en las superficies exteriores del material electroactivo. Además, el material electroactivo depositado puede bloquear entonces el acceso a espacios de poros más pequeños donde deseablemente se depositaría el material electroactivo. La realización de al menos una de las etapas (b) y (d) a una presión inferior a 200 kPa da como resultado una mayor difusividad del precursor del material electroactivo, lo que le permite acceder a los microporos y/o a los mesoporos más pequeños antes de la descomposición térmica. Por consiguiente, el control de la presión de al menos una de las etapas (b) y (d) tal como se expone en la presente memoria permite un mejor control del depósito del material electroactivo.

45 En segundo lugar, la interrupción del depósito de material electroactivo en una etapa intermedia permite llevar a cabo etapas de proceso adicionales entre depósitos sucesivos de material electroactivo. Una etapa ventajosa del proceso comprende separar de las partículas intermedias formadas en la etapa (b) los subproductos de las partículas intermedias formadas en la etapa (b). Cuando el depósito de material electroactivo se lleva a cabo en una sola etapa, es necesario que los subproductos se difundan afuera del volumen de poro de las partículas porosas al mismo tiempo que se requiere que el precursor del material electroactivo se difunda en el volumen de poro. Como consecuencia, la eliminación de subproductos es ineficaz y los subproductos pueden incorporarse al material electroactivo depositado, lo que tiene como resultado un deterioro del rendimiento electroquímico. La interrupción del depósito del material electroactivo brinda la oportunidad de que los subproductos se difundan afuera de las partículas porosas y se eliminen antes de que continúe el depósito. Como resultado, se mejora la calidad del material depositado, lo que tiene como resultado un rendimiento electroquímico mejorado cuando las partículas de material compuesto se incorporan en un electrodo.

60 La interrupción del depósito de material electroactivo en una etapa intermedia también permite que se formen otros materiales en las superficies del material electroactivo depositado en la etapa (b). Estos materiales se denominan en la presente memoria generalmente "materiales modificadores". Un material modificador adecuado puede comprender un material formado por una modificación química de la superficie del material electroactivo depositado en la etapa (b). Otro material modificador adecuado puede comprender otro material depositado, siendo el material depositado no electroactivo. Los materiales modificadores pueden crear una barrera al menos parcial entre los materiales electroactivos depositados en las etapas (b) y (d). Como resultado, la escala de longitud de cualquier dominio continuo de material electroactivo puede estar limitada por un dominio intermedio de material modificador. Se ha descubierto que los dominios más grandes de material electroactivo dan como resultado un rendimiento electroquímico deficiente. Por consiguiente, el uso de

materiales modificadores para interrumpir los dominios de material electroactivo permite controlar la escala de longitud de los dominios individuales de material electroactivo, al tiempo que permite aún un alto contenido total de material electroactivo en las partículas de material compuesto.

- 5 Las partículas porosas hacen las veces de una armazón para el material electroactivo, que normalmente se deposita en forma de una pluralidad de dominios de material electroactivo. La expresión “dominio de material electroactivo” se refiere a un cuerpo de material electroactivo, por ejemplo, silicio elemental, que tiene unas dimensiones máximas que están determinadas por las dimensiones de los microporos y/o mesoporos de las
- 10 partículas porosas en los que se encuentra. Por lo tanto, los dominios electroactivos pueden describirse como dominios electroactivos a nanoescala. entendiéndose que el término “nanoescala” se refiere en general a dimensiones inferiores a 100 nm. Sin embargo, 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, por lo general, significativamente inferiores a 50 nm. Un dominio puede adoptar, por ejemplo, la forma de una partícula regular o irregular o una capa o zona de revestimiento limitada.
- 15 Las partículas porosas comprenden preferiblemente un material conductor. El uso de partículas porosas conductoras es ventajoso, ya que las partículas porosas forman una armazón conductora dentro de las partículas de material compuesto que facilita el flujo de electrones entre los átomos/iones de litio insertados en el material electroactivo y un colector de corriente.
- 20 Un tipo preferido de partículas porosas conductoras son las partículas que comprenden o consisten en un material de carbono conductor, denominadas en la presente memoria partículas de carbono poroso conductoras.
- 25 Las partículas de carbono poroso conductoras comprenden 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 carbono amorfo, o una mezcla de carbono amorfo y cristalino. Las partículas de carbono poroso pueden ser, bien partículas de carbono duro, bien partículas de carbono blando.
- 30 Tal como se usa en la presente memoria, la expresión “carbono duro” se refiere a una matriz de carbono desordenada en la que los átomos de carbono se encuentran predominantemente en el estado hibridado sp^2 (enlaces trigonales) en dominios poliaromáticos a nanoescala. Los dominios poliaromáticos se reticular 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 ($\sim 1600\text{ cm}^{-1}$) en el espectro Raman. Sin embargo, el carbono no es completamente gráfítico, como lo demuestra la significativa banda D ($\sim 1350\text{ cm}^{-1}$) en el espectro Raman.
- 35 Tal como se usa en la presente memoria, la expresión “carbono blando” también se refiere a una matriz de carbono desordenada en la que los átomos de carbono se encuentran predominantemente en el estado hibridado sp^2 (enlaces trigonales) en dominios poliaromáticos que tienen dimensiones en el intervalo de 5 a 200 nm. A diferencia de los carbonos duros, los dominios poliaromáticos de los carbonos blandos están asociados por fuerzas intermoleculares, pero no están reticulados con un enlace químico. Esto significa que se grafitizarán a altas temperaturas. Las partículas de carbono poroso comprenden preferiblemente al menos un 50 % de carbono hibridado sp^2 , medido por XPS. Por ejemplo, las partículas de carbono poroso pueden comprender adecuadamente del 50 % al 98 % de carbono hibridado sp^2 , del 55 % al 95 % de carbono hibridado sp^2 , del 60 % al 90 % de carbono hibridado sp^2 o del 70 % al 85 % de carbono hibridado sp^2 .
- 40 Se pueden usar diversos materiales diferentes para preparar partículas de carbono poroso adecuadas mediante pirólisis. Los ejemplos de materiales orgánicos que pueden usarse incluyen biomasa vegetal, incluidos los materiales lignocelulósicos (tales como cáscaras de coco, cascarillas de arroz, madera, etc.) y las fuentes de carbono fósil, tales como el carbón. Los ejemplos de resinas y materiales poliméricos que forman partículas de carbono poroso en la pirólisis incluyen resinas fenólicas, resinas de novolaca, brea, melaminas,
- 45 poliacrilatos, poliestirenos, alcohol polivinílico (PVA, por sus siglas en inglés), polivinilpirrolidona (PVP) y diversos copolímeros que comprenden unidades monoméricas de acrilatos, estirenos, α -olefinas, vinilpirrolidona y otros monómeros etilénicamente insaturados. En la técnica están disponibles diversos materiales de carbono diferentes dependiendo del material de partida y de las condiciones del proceso de pirólisis. Las partículas de carbono poroso de diversas especificaciones diferentes están disponibles en
- 50 proveedores comerciales.
- 55 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 carbono pirolizado con uno o más de los siguientes: oxígeno, vapor, CO, CO₂ y KOH, a una
- 60 temperatura en el intervalo de 600 a 1000 °C.
- 65

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

- 5 Las alternativas a las partículas conductoras a base de carbono incluyen partículas porosas que comprenden nitruro de titanio (TiN), carburo de titanio (TiC), carburo de silicio (SiC), óxido de níquel (NiOx), nitruro de titanio y silicio (TiSiN), nitruro de níquel (Ni₃N), nitruro de molibdeno (MoN), oxinitruro de titanio (TiO_xN_{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).
- 10 Las partículas porosas comprenden una red de poros abiertos interconectada tridimensionalmente que comprende microporos y/o mesoporos y, opcionalmente, un volumen menor de macroporos. De acuerdo con la terminología convencional de la IUPAC, el término "microporo" se usa en la presente memoria para referirse a poros de menos de 2 nm de diámetro, el término "mesoporo" se usa en la presente memoria para referirse a
- 15 poros de 2-50 nm de diámetro y el término "macroporo" se usa para referirse a poros de más de 50 nm de diámetro.
- 20 Las referencias en la presente memoria al volumen de microporos, mesoporos y macroporos en las partículas porosas, y también cualquier referencia a la distribución de los volúmenes de poro dentro de las partículas porosas, se refieren al volumen de poros interno de las partículas porosas usadas como material de partida en la etapa (a) del proceso reivindicado, es decir, antes del depósito de material electroactivo en el volumen de poros en la etapa (b).
- 25 Las partículas porosas se caracterizan por un volumen total de microporos y mesoporos (es decir, el volumen total de poros en el intervalo de diámetro de poro de 0 a 50 nm) en el intervalo de 0.4 a 2.2 cm³/g. Típicamente, las partículas porosas incluyen tanto microporos como mesoporos. Sin embargo, no se excluye que puedan usarse partículas porosas que incluyan microporos y no mesoporos, o mesoporos y no microporos.
- 30 Más preferiblemente, el volumen total de microporos y mesoporos en las partículas porosas es de al menos 0.45 cm³/g, o al menos 0.5 cm³/g, al menos 0.55 cm³/g, o al menos 0.6 cm³/g, o al menos 0.65 cm³/g, o al menos 0.7 cm³/g, o al menos 0.75 cm³/g, o al menos 0.8 cm³/g, al menos 0.85 cm³/g, o al menos 0.9 cm³/g, o al menos 0.95 cm³/g, o al menos 1 cm³/g. El uso de partículas de alta porosidad puede ser ventajoso, ya que permite alojar una mayor cantidad de material electroactivo dentro del volumen de poros.
- 35 El volumen de poros interno de las partículas porosas se limita adecuadamente en un valor en el que la creciente fragilidad de la estructura de partículas supere la ventaja de un mayor volumen de poros que aloje una mayor cantidad de material electroactivo. Preferiblemente, el volumen total de microporos y mesoporos en las partículas porosas es de no más de 2 cm³/g, o no más de 1.8 cm³/g, o no más de 1.6 cm³/g, o no más de 1.5 cm³/g, o no más de 1.45 cm³/g, o no más de 1.4 cm³/g, o no más de 1.35 cm³/g, o no más de 1.3 cm³/g, o
- 40 no más de 1.25 cm³/g, o no más de 1.2 cm³/g, o no más de 1.1, o no más de 1, o no más de 0.95.
- 45 Preferiblemente, el volumen total de microporos y mesoporos en las partículas porosas está en el intervalo de 0.45 a 2.2 cm³/g, o de 0.5 a 2 cm³/g, o de 0.55 a 2 cm³/g, o de 0.6 a 1.8 cm³/g, o de 0.65 a 1.8 cm³/g, o de 0.7 a 1.6 cm³/g, o de 0.7 a 1.5 cm³/g, o de 0.7 a 1.4 cm³/g.
- El volumen total de microporos y mesoporos en las partículas porosas también puede estar en el intervalo de 0.55 a 1.4 cm³/g, o de 0.6 a 1.4 cm³/g, o de 0.6 a 1.3 cm³/g, o de 0.65 a 1.3 cm³/g, o de 0.65 a 1.2 cm³/g, o de 0.7 a 1.2 cm³/g, o de 0.7 a 1.1 cm³/g, o de 0.7 a 1 cm³/g, o de 0.75 a 0.95 cm³/g.
- 50 El volumen total de microporos y mesoporos en las partículas porosas también puede estar en el intervalo de 0.4 a 0.75 cm³/g, o de 0.4 a 0.7 cm³/g, o de 0.4 a 0.65 cm³/g, 0.45 a 0.75 cm³/g, o de 0.45 a 0.7 cm³/g, o de 0.45 a 0.65 cm³/g, o de 0.45 a 0.6 cm³/g.
- 55 El volumen total de microporos y mesoporos en las partículas porosas también puede estar en el intervalo de 0.6 a 2 cm³/g, o de 0.6 a 1.8 cm³/g, o de 0.7 a 1.8 cm³/g, o de 0.7 a 1.6 cm³/g, o de 0.8 a 1.6 cm³/g, o de 0.8 a 1.5 cm³/g, o de 0.8 a 1.4 cm³/g, o de 0.9 a 1.5 cm³/g, o de 0.9 a 1.4 cm³/g, o de 1 a 1.4 cm³/g.
- 60 La expresión general "diámetro de poros PD_n" se refiere en la presente memoria al diámetro de poros del enésimo percentil basado en el volumen, basado en el volumen total de microporos y mesoporos. Por ejemplo, la expresión "diámetro de poros PD₅₀", tal como se usa en la presente memoria, se refiere al diámetro de poros por debajo del cual se encuentra el 50 % del volumen total de microporos y mesoporos.
- 65 El diámetro de poros PD₅₀ de las partículas porosas es preferiblemente de no más de 30 nm, y opcionalmente no más de 25 nm, o no más de 20 nm, o no más de 15 nm, o no más de 12 nm. Más preferiblemente, el diámetro de poros PD₅₀ de las partículas porosas es de 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 poros PD₅₀”, tal como se usa en la presente memoria, se refiere al diámetro de poros medio basado en el volumen, basado en el volumen total de microporos y mesoporos. Por lo tanto, de acuerdo con la invención, al menos el 50 % del volumen total de microporos y mesoporos está preferiblemente en forma de poros que tienen un diámetro inferior a 30 nm.

5

El diámetro de poro PD₃₀ de las partículas porosas puede ser de no más de 25 nm, o no más de 20 nm, o no más de 15 nm, o no más de 12 nm, o no más de 10 nm, o no más de 8 nm, o no más de 6 nm, o no más de 5 nm, o no más de 4 nm, o no más de 3 nm, o no más de 2.5 nm, o no más de 2 nm, o no más de 1 nm.

10

El diámetro de poro PD₉₀ de las partículas porosas puede ser de no más de 35 nm, o no más de 30 nm, o no más de 25 nm, o no más de 20 nm, o no más de 15 nm, o no más de 12 nm, o no más de 10 nm, o no más de 8 nm, o no más de 6 nm, o no más de 5 nm, o no más de 4 nm, o no más de 3 nm, o no más de 2.5 nm, o no más de 2 nm. Preferiblemente, el diámetro de poro PD₉₀ 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 PD₉₀ de las partículas porosas está preferiblemente en el intervalo de 2.5 a 20 nm, o de 3 a 15 nm, o de 3.5 a 10 nm, o de 4 a 8 nm.

15

20

El diámetro de poro PD₁₀ de las partículas porosas puede ser de no 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. Preferiblemente, el diámetro de poro PD₁₀ 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 PD₁₀ de las partículas porosas está preferiblemente en el intervalo 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.

25

Para evitar cualquier duda, no se tiene en cuenta ningún volumen de macroporos (diámetro de poro superior a 50 nm) para determinar los valores PD_n.

30

La relación volumétrica de microporos a mesoporos en las partículas porosas puede variar, en principio, de 100:0 a 0:100. Preferiblemente, la relación volumétrica de microporos a mesoporos es de 90:10 a 55:45, o de 90:10 a 60:40, o de 85:15 a 65:35.

35

La distribución de los tamaños de poro de las partículas porosas puede ser monomodal, bimodal o multimodal. Tal como se usa en la presente memoria, la expresión “distribución de los tamaños de poro” se refiere a la distribución de los tamaños de poro en relación con el volumen total acumulativo de los poros internos de las partículas porosas. Puede preferirse una distribución bimodal o multimodal de los tamaños de poro, ya que la estrecha proximidad entre los microporos y los poros de mayor diámetro proporciona la ventaja de un transporte iónico eficaz a través de la red porosa hasta el material electroactivo.

40

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

50

55

La adsorción de gas nitrógeno es eficaz para la medición del volumen de poros y las distribuciones de los tamaños de poro para los poros que tienen un diámetro de hasta 50 nm, pero es menos fiable para los poros de un diámetro mucho mayor. Para los fines de la presente invención, la adsorción de nitrógeno se usa, por lo tanto, para determinar los volúmenes de poros y las distribuciones de los tamaños de poro sólo para los poros que tengan un diámetro de hasta 50 nm inclusive (es decir, sólo para microporos y mesoporos). Los valores PD₅₀ también se determinan en relación con el volumen total de microporos y mesoporos únicamente.

60

En vista de las limitaciones de las técnicas analíticas disponibles, no es posible medir los volúmenes de poros y las distribuciones de los tamaños de poro en toda la gama de microporos, mesoporos y macroporos utilizando una sola técnica. En el caso de que las partículas porosas comprendan macroporos, el volumen de los poros que tienen un diámetro en el intervalo de más de 50 nm y hasta 100 nm se puede medir mediante porosimetría de mercurio y es preferiblemente de no más de 0.3 cm³/g, o no más de 0.2 cm³/g, o no más de 0.1 cm³/g, o no más de 0.05 cm³/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 alojar material electroactivo

65

en microporos y mesoporos más pequeños.

No se tiene en cuenta ningún volumen de poros medido mediante porosimetría de mercurio con tamaños de poro de 50 nm o menos (como se expuso anteriormente, la adsorción de nitrógeno se utiliza para caracterizar los mesoporos y microporos). Para los fines de la invención, se supone que el volumen de poros medido mediante porosimetría de mercurio por encima de 100 nm es la porosidad entre partículas y tampoco se tiene en cuenta.

La porosimetría de mercurio es una técnica que caracteriza las distribuciones de los diámetros de poro y la porosidad de un material mediante la aplicación de diferentes niveles de presión a una muestra del material sumergida en mercurio. La presión requerida para introducir mercurio en los poros de la muestra es inversamente proporcional al tamaño de los poros. Los valores obtenidos mediante porosimetría de mercurio, tal como se informa en la presente memoria, se obtienen de acuerdo con la norma ASTM UOP578-11, considerándose que la tensión superficial γ es de 480 mN/m y considerándose que el ángulo de contacto ϕ es de 140° para el mercurio a temperatura ambiente. Se considera que la densidad del mercurio es de 13.5462 g/cm³ a temperatura ambiente. Hay varios instrumentos de porosimetría de mercurio de alta precisión disponibles comercialmente, tales como la serie AutoPore IV de porosímetros de mercurio automatizados disponibles en Micromeritics Instrument Corporation, EE. UU. Para un examen completo de la porosimetría de mercurio, véase P.A. Webb y C. Orr en "Analytical Methods in Fine Particle Technology", 1997, Micromeritics Instrument Corporation, ISBN 0-9656783-0.

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

La expresión "diámetro de partícula", tal como se usa en la presente memoria, se refiere al diámetro esférico equivalente (esd, por sus siglas en inglés), es decir, el diámetro de una esfera que tenga el mismo volumen que una partícula dada, entendiéndose que el volumen de partículas incluye el volumen de cualquier poro entre partículas. El término "D₅₀" y la expresión "diámetro de partícula D₅₀", tal como se usan en la presente memoria, se refieren al diámetro medio de partícula basado en el volumen, es decir, el diámetro por debajo del cual se encuentra el 50 % en volumen de la población de partículas. El término "D₁₀" y la expresión "diámetro de partícula D₁₀", tal como se usan en la presente memoria, se refieren al diámetro medio de partícula basado en el volumen del 10.º percentil, es decir, el diámetro por debajo del cual se encuentra el 10 % en volumen de la población de partículas. El término "D₉₀" y la expresión "diámetro de partícula D₉₀", tal como se usan en la presente memoria, se refieren al diámetro medio de partícula basado en el volumen del 90.º percentil, es decir, el diámetro por debajo del cual se encuentra el 90 % en volumen de la población de partículas.

Las distribuciones de los tamaños de partícula y los diámetros de partícula se pueden determinar mediante técnicas de difracción láser estándar de acuerdo con la norma ISO 13320:2009. La difracción láser se basa en el principio de que una partícula dispersará la luz en un ángulo que varía según el tamaño de la partícula y un grupo de partículas producirá un patrón de luz dispersa definido por la intensidad y el ángulo que puede correlacionarse con la distribución de los tamaños de partícula. Hay varios instrumentos de difracción láser disponibles comercialmente para la determinación rápida y fiable de las distribuciones de tamaños de partícula. A menos que se indique lo contrario, las mediciones de la distribución de tamaños de partícula especificadas o descritas en la presente memoria se miden con el analizador de tamaños de partícula Malvern Mastersizer™ 3000 convencional de Malvern Instruments™. El analizador de tamaños de partícula Malvern Mastersizer™ 3000 funciona proyectando un rayo láser de gas helio-neón a través de una celda transparente que contiene las partículas de interés suspendidas en una solución acuosa. Los rayos de luz que inciden en las partículas se dispersan a través de ángulos que son inversamente proporcionales al tamaño de partícula y un conjunto ordenado de fotodetectores mide la intensidad de la luz en varios ángulos predeterminados y las intensidades medidas en diferentes ángulos son procesadas por un ordenador utilizando principios teóricos estándar para determinar la distribución de tamaños de partícula. Los valores de difracción láser descritos en la presente memoria se obtienen usando una dispersión húmeda de las partículas en 2-propanol con una adición del 5 % en volumen del tensioactivo SPAN™-40 (monopalmitato de sorbitán). El índice de refracción de las partículas se considera que es de 2.68 para las partículas porosas y de 3.50 para las partículas de material compuesto y el índice de dispersante se considera que es de 1.378. Las distribuciones de tamaños de partícula se calculan utilizando el modelo de dispersión de Mie.

En general, las partículas porosas tienen un diámetro de partícula D_{50} en el intervalo de 0.5 a 200 μm . Opcionalmente, el diámetro de partícula D_{50} de las partículas porosas puede ser de al menos 1 μm , o al menos 1.5 μm , o al menos 2 μm , o al menos 2.5 μm , o al menos 3 μm , o al menos 4 μm , o al menos 5 μm . Opcionalmente, el diámetro de partícula D_{50} de las partículas porosas puede ser de no más de 150 μm , o no más de 100 μm , o no más de 70 μm , o no más de 50 μm , o no más de 40 μm , o no más de 30 μm , o no más de 25 μm , o no más de 20 μm , o no más de 18 μm , o no más de 15 μm , o no más de 12 μm , o no más de 10 μm , o no más de 8 μm .

Por ejemplo, las partículas porosas pueden tener un diámetro de partícula D_{50} en el intervalo de 0.5 a 150 μm , o de 0.5 a 100 μm , o de 0.5 a 50 μm , o 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 , o de 3 a 20 μm , o de 3 a 18 μm , o de 3 a 15 μm , o de 4 a 18 μm , o de 4 a 15 μm , o de 4 a 12 μm , o de 5 a 15 μm , o de 5 a 12 μm , o de 5 a 10 μm , o de 5 a 8 μm . Las partículas dentro de estos intervalos de tamaño y que tienen porosidad y una distribución de diámetros de poro tal como se expone en la presente memoria son ideales para la preparación de partículas de material compuesto para su uso en ánodos para baterías de iones metálicos mediante un proceso de CVI.

El diámetro de partícula D_{10} de las partículas porosas es preferiblemente de al menos 0.2 μm , o al menos 0.5 μm , o al menos 0.8 μm , o al menos 1 μm , o al menos 1.5 μm , o al menos 2 μm . Al mantener el diámetro de partícula D_{10} en 0.2 μm o más, se reduce el potencial de aglomeración indeseable de partículas de tamaño submicrométrico y se mejora la dispersabilidad de las partículas de material compuesto formadas.

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

Las partículas porosas tienen preferiblemente un intervalo de distribución de tamaños estrecho. Por ejemplo, el intervalo de distribución de tamaños de partícula (definido como $(D_{90}-D_{10})/D_{50}$) es preferiblemente de 5 o menos, más preferiblemente de 4 o menos, más preferiblemente de 3 o menos, más preferiblemente de 2 o menos, y lo más preferiblemente de 1.5 o menos. Al mantener un intervalo de distribución de tamaños estrecho, se puede lograr más fácilmente el empaquetamiento eficaz de las partículas en lechos de polvo densos.

Las partículas porosas pueden tener una esfericidad promedio (como se define en la presente memoria) de más de 0.5. Preferiblemente, tienen una esfericidad promedio 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 promedio de al menos 0.90, o al menos 0.90, o al menos 0.92, o al menos 0.93, o al menos 0.94, o al menos 0.95. Se cree que las partículas esféricas ayudan a la uniformidad del depósito y facilitan un empaquetamiento más denso tanto en el reactor a presión de alimentación discontinua como del producto final cuando se incorporan a los electrodos.

Es posible obtener proyecciones bidimensionales de partículas a escala micrométrica de alta precisión mediante microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) o mediante análisis dinámico de imágenes, en el que se utiliza una cámara digital para registrar la sombra proyectada por una partícula. El término "esfericidad", tal como se usa en la presente memoria, se entenderá como la relación entre el área de la proyección de partículas (obtenida de tales técnicas de obtención de imágenes) y el área de un círculo, teniendo la proyección de la partícula y el círculo una circunferencia idéntica. Por lo tanto, para una partícula individual, la esfericidad S puede definirse como:

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

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

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

donde n representa el número de partículas en la población. La esfericidad promedio para una población de partículas se calcula preferiblemente a partir de las proyecciones bidimensionales de al menos 50 partículas.

Las partículas porosas tienen preferiblemente un área superficial BET de al menos 100 m^2/g , o al menos 500 m^2/g , o al menos 750 m^2/g , o al menos 1000 m^2/g , o al menos 1250 m^2/g , o al menos 1500 m^2/g . La expresión "área superficial BET", tal como se usa en la presente memoria, debe entenderse que se refiere al área superficial por unidad de masa calculada a partir de una medición de la adsorción física de moléculas de gas

en una superficie sólida, utilizando la teoría de Brunauer-Emmett-Teller, de acuerdo con la norma ISO 9277. Preferiblemente, el área superficial BET de las partículas porosas es de no más de 4000 m²/g, o no más de 3500 m²/g, o no más de 3250 m²/g, o no más de 3000 m²/g, o no más de 2500 m²/g, o no más de 2000 m²/g. Por ejemplo, las partículas porosas pueden tener un área superficial BET en el intervalo de 100 m²/g a 4000 m²/g, o de 500 m²/g a 4000 m²/g, o de 750 m²/g a 3500 m²/g, o de 1000 m²/g a 3250 m²/g, o de 1000 m²/g a 3000 m²/g, o de 1000 m²/g a 2500 m²/g, o de 1000 m²/g a 2000 m²/g.

Las partículas porosas tienen preferiblemente una densidad de partícula de al menos 0.35 y preferiblemente menos de 3 g/cm³, más preferiblemente menos de 2 g/cm³, más preferiblemente menos de 1.5 g/cm³, lo más preferiblemente de 0.35 a 1.2 g/cm³. Tal como se usa en la presente memoria, la expresión "densidad de partícula" se refiere a la "densidad de partícula aparente" medida por porosimetría de mercurio (es decir, la masa de una partícula dividida por el volumen de partícula, en donde el volumen de partícula se considera que es la suma del volumen del material sólido y cualesquiera poros cerrados o ciegos (un "poro ciego" es un poro que es demasiado pequeño para medirse mediante porosimetría de mercurio)). Preferiblemente, las partículas porosas tienen una densidad de partícula de al menos 0.4 g/cm³, o al menos 0.45 g/cm³, o al menos 0.5 g/cm³, o al menos 0.55 g/cm³, o al menos 0.6 g/cm³, o al menos 0.65 g/cm³, o al menos 0.7 g/cm³. Preferiblemente, las partículas porosas tienen una densidad de partícula de no más de 1.15 g/cm³, o no más de 1.1 g/cm³, o no más de 1.05 g/cm³, o no más de 1 g/cm³, o no más de 0.95 g/cm³, o no más de 0.9 g/cm³.

Preferiblemente, las partículas porosas tienen:

(i) un volumen total de poros de los microporos y mesoporos, medido por adsorción de gas nitrógeno, en el intervalo de 0.4 a 2.2 cm³/g;

(ii) un diámetro de poro PD₅₀ de no más de 20 nm, preferiblemente un diámetro de poro PD₉₀ de no más de 30 nm, preferiblemente un diámetro de poro PD₃₀ de no más de 15 nm; y

(iii) un diámetro de partícula D₅₀ en el intervalo de 0.5 a 30 µm.

Más preferiblemente, las partículas porosas tienen:

(i) un volumen total de poros de los microporos y mesoporos, medido por adsorción de gas nitrógeno, en el intervalo de 0.6 a 1.8 cm³/g;

(ii) un diámetro de poro PD₅₀ de no más de 10 nm, preferiblemente un diámetro de poro PD₉₀ de no más de 20 nm, preferiblemente un diámetro de poro PD₃₀ de no más de 8 nm; y

(iii) un diámetro de partícula D₅₀ en el intervalo de 1 a 25 µm.

Más preferiblemente, las partículas porosas tienen:

(i) un volumen total de poros de los microporos y mesoporos, medido por adsorción de gas nitrógeno, en el intervalo de 0.7 a 1.6 cm³/g;

(ii) un diámetro de poro PD₅₀ de no más de 10 nm, preferiblemente un diámetro de poro PD₉₀ de no más de 20 nm, preferiblemente un diámetro de poro PD₃₀ de no más de 8 nm; y

(iii) un diámetro de partícula D₅₀ en el intervalo de 1 a 20 µm.

Más preferiblemente, las partículas porosas tienen:

(i) un volumen total de poros de los microporos y mesoporos, medido por adsorción de gas nitrógeno, en el intervalo de 0.7 a 1.5 cm³/g;

(ii) un diámetro de poro PD₅₀ de no más de 5 nm, preferiblemente un diámetro de poro PD₉₀ de no más de 10 nm, preferiblemente un diámetro de poro PD₃₀ de no más de 3 nm; y

(iii) un diámetro de partícula D₅₀ en el intervalo de 2 a 20 µm.

Más preferiblemente, las partículas porosas tienen:

(i) un volumen total de poros de los microporos y mesoporos, medido por adsorción de gas nitrógeno, en el intervalo de 0.7 a 1.4 cm³/g;

(ii) un diámetro de poro PD₅₀ de no más de 5 nm, preferiblemente un diámetro de poro PD₉₀ de no más de 10 nm, preferiblemente un diámetro de poro PD₃₀ de no más de 3 nm; y

(iii) un diámetro de partícula D₅₀ en el intervalo de 2 a 20 µm.

Más preferiblemente, las partículas porosas tienen:

(i) un volumen total de poros de los microporos y mesoporos, medido por adsorción de gas nitrógeno, en el intervalo de 0.7 a 1.4 cm³/g;

(ii) un diámetro de poro PD₅₀ de no más de 5 nm, preferiblemente un diámetro de poro PD₉₀ de no más de 10 nm, preferiblemente un diámetro de poro PD₃₀ de no más de 3 nm; y

(iii) un diámetro de partícula D₅₀ en el intervalo de 2 a 18 µm.

Más preferiblemente, las partículas porosas tienen:

(i) un volumen total de poros de los microporos y mesoporos, medido por adsorción de gas nitrógeno, en el intervalo de 0.7 a 1.4 cm³/g;

(ii) un diámetro de poro PD₅₀ de no más de 2 nm, preferiblemente un diámetro de poro PD₉₀ de no más de 5 nm, preferiblemente un diámetro de poro PD₃₀ de no más de 1 nm; y

(iii) un diámetro de partícula D₅₀ en el intervalo de 2 a 15 µm.

Los materiales electroactivos depositados en las etapas (b) y (d) pueden ser iguales o diferentes y, opcionalmente, pueden seleccionarse independientemente 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, el material electroactivo depositado en cada una de las etapas (b) y (d) es silicio.

Los precursores adecuados del silicio incluyen silano (SiH₄), disilano (Si₂H₆), trisilano (Si₃H₈), tetrasilano (Si₄H₁₀), metilsilano (CH₃SiH₃), dimetilsilano ((CH₃)₂SiH₂), o clorosilanos tales como triclorosilano (HSiCl₃) o metilclorosilanos tales como metiltriclorosilano (CH₃SiCl₃) o dimetildiclorosilano ((CH₃)₂SiCl₂). Un precursor preferido del silicio es el silano.

Los precursores adecuados del estaño incluyen bis[bis(trimetilsilil)amino]estaño(II) ([[(CH₃)₃Si]₂N]₂Sn), tetraalilestaño ((H₂C=CHCH₂)₄Sn), tetrakis(dietilamido)estaño(IV) ([[(C₂H₅)₂N]₄Sn), tetrakis(dimetilamido)estaño(IV) ([[(CH₃)₂N]₄Sn), tetrametilestaño (Sn(CH₃)₄), tetravinilestaño (Sn(CH=CH₂)₄), estaño(II) acetilacetonato (C₁₀H₁₄O₄Sn), trimetil(feniletinil)estaño (C₆H₅C≡CSn(CH₃)₃), y trimetil(fenil)estaño (C₆H₅Sn(CH₃)₃). Un precursor preferido del estaño es el tetrametilestaño.

Los precursores del aluminio adecuados incluyen tris(2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodionato) de aluminio (Al(OCC(CH₃)₃CHCOC(CH₃)₃)₃), trimetilaluminio ((CH₃)₃Al), y tris(dimetilamido)aluminio(III) (Al(N(CH₃)₂)₃). Un precursor preferido del aluminio es el trimetilaluminio.

Los precursores adecuados del germanio incluyen hidruro de germanio (GeH₄), hexametildigeranio ((CH₃)₃GeGe(CH₃)₃), tetrametilgeranio ((CH₃)₄Ge), hidruro de tributilgeranio ([CH₃(CH₂)₃]₃GeH), hidruro de trietilgeranio ((C₂H₅)₃GeH), e hidruro de trifetilgeranio ((C₆H₅)₃GeH). Un precursor preferido del germanio es el hidruro de germanio.

En el caso de que el precursor sea un compuesto clorado, tal como un clorosilano, el precursor se usa en incorporación por mezcla con gas hidrógeno, preferiblemente en una relación atómica de hidrógeno a cloro de al menos 1:1.

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 usarse, bien en forma pura (o forma sustancialmente pura), bien como una mezcla diluida con un gas portador inerte, tal como nitrógeno o argón. Cuando está en una mezcla diluida con un gas portador inerte, el precursor se usa preferiblemente en una cantidad en el intervalo del 1 al 95 % en volumen, o del 1 al 85 % en volumen, o del 1 al 70 % en volumen, o del 1 al 50 % en volumen, o del 2 al 40 % en volumen, o del 5 al 30 % en volumen, o del 5 al 25 % en volumen, basada en el volumen gaseoso total del precursor y un gas portador inerte. La presencia de oxígeno debería minimizarse para evitar una oxidación no deseada del material electroactivo depositado, de acuerdo con los procedimientos

convencionales para trabajar en una atmósfera inerte. Preferiblemente, el contenido de oxígeno es inferior al 0.01 % en volumen, más preferiblemente inferior al 0.001 % en volumen, basado en el volumen total de gas usado en las etapas (b) y (d).

5 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 intervalo 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, o de 350 a 500 °C, o de 350 a 450 °C, o de 380 a 450 °C. Más preferiblemente, la temperatura en cada una de las etapas
10 (b) y (d) está independientemente en el intervalo de 380-500 °C, preferiblemente 380-450 °C.

La presión en al menos una de las etapas (b) y (d) se mantiene a menos de 200 kPa. Preferiblemente, la presión en al menos una de las etapas (b) y (d) se mantiene en o por debajo de 150 kPa, o en o por debajo de 120 kPa, o en o por debajo de 110 kPa, o en o por debajo de 100 kPa, o en o por debajo de 90 kPa, o en o por debajo de 80 kPa, o en o por debajo de 70 kPa, o en o por debajo de 60 kPa, o en o por debajo de 50 kPa.
15

Preferiblemente, la presión en al menos la etapa (b) se mantiene a menos de 200 kPa. Preferiblemente, la presión en al menos la etapa (b) se mantiene en o por debajo de 150 kPa, o en o por debajo de 120 kPa, o en o por debajo de 110 kPa, o en o por debajo de 100 kPa, o en o por debajo de 90 kPa, o en o por debajo de 80 kPa, o en o por debajo de 70 kPa, o en o por debajo de 60 kPa, o en o por debajo de 50 kPa.
20

Opcionalmente, la presión en ambas etapas (b) y (d) puede mantenerse a menos de 200 kPa. Preferiblemente, la presión en ambas etapas (b) y (d) puede mantenerse en o por debajo de 150 kPa, o en o por debajo de 120 kPa, o en o por debajo de 110 kPa, o en o por debajo de 100 kPa, o en o por debajo de 90 kPa, o en o por debajo de 80 kPa, o en o por debajo de 70 kPa, o en o por debajo de 60 kPa, o en o por debajo de 50 kPa.
25

La presión en la etapa (b) puede ser inferior a la presión en la etapa (d). Por ejemplo, la presión en la etapa (b) puede mantenerse a menos de 200 kPa mientras la presión en la etapa (d) está por encima de 200 kPa, o la presión en la etapa (b) puede mantenerse a menos de 150 kPa mientras la presión en la etapa (d) está por encima de 150 kPa, o la presión en la etapa (b) puede mantenerse a menos de 120 kPa mientras la presión en la etapa (d) está por encima de 120 kPa, o la presión en la etapa (b) puede mantenerse a menos de 110 kPa mientras la presión en la etapa (d) está por encima de 110 kPa, o la presión en la etapa (b) puede mantenerse a menos de 100 kPa mientras la presión en la etapa (d) está por encima de 100 kPa.
30

La presión reducida en la etapa (b) en comparación con la etapa (d) puede ser ventajosa en circunstancias en las que se requiera un control adicional sobre el depósito en una etapa temprana del depósito, particularmente cuando se infiltran partículas altamente microporosas. Como se expuso anteriormente, llevar a cabo la etapa (b) a baja presión da como resultado una mayor difusividad del precursor del material electroactivo, lo que le permite acceder a los microporos y/o a los mesoporos más pequeños antes de la descomposición térmica.
35
40

Como alternativa, la presión en la etapa (d) puede ser inferior a la presión en la etapa (b). Por ejemplo, la presión en la etapa (b) puede estar por encima de 200 kPa mientras la presión en la etapa (d) se mantiene a menos de 200 kPa, o la presión en la etapa (b) puede estar por encima de 150 kPa mientras la presión en la etapa (d) se mantiene a menos de 150 kPa, o la presión en la etapa (b) puede estar por encima de 120 kPa mientras la presión en la etapa (d) se mantiene a menos de 120 kPa, o la presión en la etapa (b) puede estar por encima de 110 kPa mientras la presión en la etapa (d) se mantiene a menos de 110 kPa, o la presión en la etapa (b) puede estar por encima de 100 kPa mientras la presión en la etapa (d) se mantiene a menos de 100 kPa.
45

La presión reducida en la etapa (d) en comparación con la etapa (b) puede ser ventajosa en circunstancias en las que se requiera un control adicional sobre el depósito en una etapa tardía del depósito. Por ejemplo, en el caso de que el material electroactivo ocupe una proporción alta del volumen de poros de las partículas porosas, puede ser necesario un control adicional en una etapa tardía para garantizar que el gas precursor se infiltre en el volumen de poros residual, asegurando por lo tanto que el material electroactivo se deposite preferentemente dentro del volumen de poros interno y no sobre las superficies exteriores de las partículas porosas.
50
55

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

60 El depósito de materiales electroactivos mediante CVI da como resultado la eliminación de subproductos, en particular subproductos gaseosos, tales como el hidrógeno. La etapa (c) comprende preferiblemente al menos la separación de subproductos de las partículas intermedias formadas en la etapa (b). La separación de subproductos de las partículas intermedias formadas en la etapa (b) puede efectuarse impregnando 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
65 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 cualesquiera subproductos que puedan adsorberse sobre las superficies del material electroactivo depositado.

- 5 Como se ha expuesto anteriormente, la etapa (c) puede comprender opcionalmente una etapa de formación de un material modificador sobre la superficie del material electroactivo depositado en la etapa (b).

10 El material modificador formado en la etapa (c) puede ser opcionalmente una capa de pasivación formada en 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. Tal como se define en la presente memoria, un agente pasivante es un compuesto o una mezcla de compuestos que es capaz de reaccionar con la superficie del material electroactivo depositado en la etapa (b) para formar una superficie modificada.

15 La capa de pasivación puede ser una capa de óxido nativo. Se puede formar una capa de óxido nativo, por ejemplo, exponiendo la superficie del material electroactivo a un agente pasivante seleccionado entre aire u otro gas que contenga oxígeno. En el caso de que el primer material electroactivo sea silicio, la capa de pasivación puede comprender un óxido de silicio de la fórmula SiO_x , en donde $0 < x \leq 2$. El óxido de silicio es preferiblemente óxido de silicio amorfo. 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.

25 La capa de pasivación puede ser una capa de nitruro formada, por ejemplo, exponiendo la superficie del material electroactivo a un agente pasivante seleccionado entre amoníaco u otra molécula que contenga nitrógeno antes del depósito de la segunda capa de material electroactivo. En el caso de que el material electroactivo sea silicio, la capa de pasivación puede comprender un nitruro de silicio de la fórmula SiN_x , en donde $0 < x \leq 4/3$. El nitruro de silicio es preferiblemente nitruro de silicio amorfo. 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 intervalo de 200-700 °C, preferiblemente de 400-700 °C, más preferiblemente de 400-600 °C. La temperatura puede entonces aumentarse si es necesario al intervalo de 500 a 1000 °C para formar una superficie de nitruro (por ejemplo, una superficie de nitruro de silicio de la fórmula SiN_x , en donde $x \leq 4/3$). Por ejemplo, cuando se usa amoníaco, la etapa (c) se puede llevar a cabo a la misma temperatura o a una temperatura similar a la que se usa para depositar los dominios de material electroactivo en la etapa (b). La pasivación con nitruro puede preferirse a la pasivación con óxido. Dado que los nitruros subestequiométricos (tales como SiN_x , en donde $0 < x \leq 4/3$) son conductores, las capas intermedias de nitruro hacen las veces de 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 usar como agente pasivante, como un análogo de fósforo del amoníaco.

45 La capa de pasivación puede ser una capa de oxinitruro formada, por ejemplo, exponiendo la superficie de la primera capa de material electroactivo a un agente pasivante que comprenda amoníaco (u otra molécula que contenga nitrógeno) y oxígeno gaseoso antes del depósito de la segunda capa de material electroactivo. En el caso de que la primera capa de material electroactivo sea silicio, el primer material de capa intermedia puede comprender un oxinitruro de silicio de la fórmula SiO_xN_y , en donde $0 < x < 2$, $0 < y < 4/3$, y $0 < (2x+3y) \leq 4$. El nitruro de silicio es preferiblemente oxinitruro de silicio amorfo.

50 La capa de pasivación puede ser una capa de carburo. En el caso de que la primera capa de material electroactivo sea silicio, la primera capa intermedia puede comprender un carburo de silicio de la fórmula SiC_x , en donde $0 < x \leq 1$. El carburo de silicio es preferiblemente carburo de silicio amorfo. Se puede formar una capa de carburo poniendo en contacto la superficie del primer material electroactivo con un agente pasivante seleccionado entre precursores que contengan carbono, por ejemplo, metano o etileno, a temperaturas elevadas, por ejemplo, en el intervalo 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 luego se convierten en una monocapa de carburo de silicio cristalino a medida que se 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 SiC_x , en donde $0 < x \leq 1$.

60 La capa de pasivación puede comprender un resto orgánico enlazado de forma covalente a al menos una parte de la superficie del material electroactivo. Por ejemplo, los dominios de material modificador pueden comprender un resto orgánico que contenga carbono enlazado de forma covalente a al menos una parte de la superficie de los dominios de material electroactivo. Por ejemplo, los dominios de material modificador pueden comprender un grupo hidrocarbilo enlazado de forma covalente a la superficie de los dominios de material electroactivo.

Los agentes pasivantes adecuados para formar una capa de pasivación que comprenda un resto orgánico enlazado de forma covalente a al menos una parte de la superficie del material electroactivo incluyen compuestos que comprenden un grupo funcional alqueno, alquino o carbonilo, más preferiblemente un grupo alqueno terminal, alquino terminal, aldehído o cetona.

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



y



en donde cada R^1 representa independientemente H o un grupo hidrocarbilo alifático o aromático insustituido o sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, o en donde dos grupos R^1 forman una estructura anular insustituida o sustituida que comprende de 3 a 8 átomos de carbono en el anillo.

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



y



en donde R^1 es como se ha definido anteriormente. Preferiblemente, R^1 está insustituido.

Los ejemplos de agentes pasivantes adecuados 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. Opcionalmente, también se pueden usar mezclas de diferentes agentes pasivantes.

Se cree que los agentes pasivantes que comprenden un grupo alqueno, alquino o carbonilo experimentan una reacción de inserción con grupos M-H en la superficie del material electroactivo (donde M representa un átomo del material electroactivo) para formar una superficie pasivada de forma covalente que es resistente a la oxidación por el aire. Cuando el silicio es el material electroactivo, la reacción de pasivación entre la superficie del silicio y el agente pasivante puede entenderse como una forma de hidrosililación, como se muestra esquemáticamente a continuación.



El reemplazo de las terminaciones de hidruro en la superficie de los dominios de material electroactivo por dominios de material modificador orgánico enlazados de forma covalente, tal como un resto orgánico que contenga carbono, es ventajoso porque las terminaciones de hidruro pueden descomponerse para producir gas hidrógeno, lo que puede ser perjudicial para la topografía de los electrodos. Además, se cree que el enlace Si-C mejora la conductividad.

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 -XH con grupos hidruro en la superficie del material electroactivo da como resultado la eliminación del H_2 y la formación de un enlace directo entre X y la superficie del material electroactivo.

Los agentes pasivantes adecuados en esta categoría incluyen compuestos de la fórmula



y



- 5 en donde X representa O, S, NR¹ o PR¹; cada R¹ es independientemente como se ha definido anteriormente; y R² representa un grupo hidrocarbilo alifático o aromático insustituido o sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, o R¹ y R² juntos forman una estructura anular insustituida o sustituida que comprende de 3 a 8 átomos de carbono en el anillo.
- 10 Preferiblemente, X representa O o NH.
- 15 Preferiblemente, R² representa un grupo alifático o aromático opcionalmente sustituido que tiene de 2 a 10 átomos de carbono. Los grupos amina también pueden incorporarse a una estructura anular alifática o aromática de 4-10 miembros, como en la pirrolidina, el pirrol, el imidazol, la piperazina, el indol o la purina.
- 20 La puesta en contacto del material electroactivo con el agente pasivante en la etapa (c) se puede llevar a cabo a una temperatura en el intervalo de 25 a 700 °C, preferiblemente a una temperatura en el intervalo de 50 a 500 °C, más preferiblemente de 100 a 300 °C.
- 25 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 contenga carbono, es decir, mediante un método de infiltración de vapor químico (CVI). El depósito de un material de carbono pirolítico en la etapa (c) puede ser ventajoso, ya que forma una red conductora entre los 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 que contenga carbono, preferiblemente un hidrocarburo, a una temperatura eficaz para provocar el depósito de un material de carbono pirolítico en los poros de las partículas intermedias.
- 30 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 entre naftaleno, naftalenos sustituidos tales como dihidroxinaftaleno, antraceno, tetraceno, pentaceno, fluoreno, acenapteno, fenantreno, fluorantreno, pireno, criseno, perileno, coroneno, fluorenona, antraquinona, antrona y derivados alquil-sustituidos de los mismos. Los precursores de carbono pirolítico adecuados también incluyen monoterpénoides bicíclicos, opcionalmente en donde el monoterpénicoide bicíclico se selecciona entre alcanfor, borneol, eucaliptol, canfeno, careno, sabineno, tuyen y pineno. Otros precursores de carbono pirolítico adecuados incluyen hidrocarburos C₂-C₁₀, opcionalmente en donde los hidrocarburos se seleccionan entre alcanos, alquenos, alquinos, cicloalcanos, cicloalquenos y arenos, por ejemplo, metano, etileno, propileno, limoneno, estireno, ciclohexano, ciclohexeno, α-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, perilenos, coroneno y criseno. Un precursor de carbono preferido es el acetileno.
- 35 Una temperatura adecuada para el depósito de un material de carbono pirolítico en la etapa (c) está en el intervalo de 300 a 800 °C, o de 400 a 700 °C. Por ejemplo, la temperatura puede ser de 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.
- 40 Los precursores que contienen carbono usados en la etapa (c) se pueden usar en forma pura o en mezcla diluida con un gas portador inerte, tal como nitrógeno o argón. Por ejemplo, el precursor que contiene carbono se puede usar en una cantidad en el intervalo del 0.1 al 100 % en volumen, o del 0.5 al 20 % en volumen, o del 1 al 10 % en volumen, o del 1 al 5 % en volumen, basada en el volumen total del precursor y el gas portador inerte. La presencia de oxígeno debería minimizarse para evitar la oxidación no deseada del material electroactivo depositado. Preferiblemente, el contenido de oxígeno es inferior al 0.01 % en volumen, más preferiblemente inferior al 0.001 % en volumen, basado en el volumen total de gas.
- 45 En el caso de que se deposite un material de carbono pirolítico en la etapa (c), el mismo compuesto puede hacer tanto de agente pasivante como de precursor de carbono pirolítico. Por ejemplo, si se selecciona estireno como precursor de carbono pirolítico, también hará de agente pasivante si las partículas intermedias de la etapa (b) no se exponen a oxígeno antes de entrar en contacto con estireno. En este caso, la pasivación y el depósito del material de carbono conductor en etapas pueden llevarse a cabo simultáneamente, por ejemplo, a una temperatura en el intervalo de 300-700 °C. Como alternativa, la pasivación y el depósito del material de carbono conductor pueden llevarse a cabo secuencialmente, con el mismo material como agente pasivante y precursor de carbono pirolítico, pero llevándose a cabo el depósito del precursor de carbono pirolítico a una temperatura más alta que la pasivación. Por ejemplo, la pasivación se puede llevar a cabo a una temperatura en el intervalo

de 25 °C a menos de 300 °C y el depósito de carbono pirolítico se puede llevar a cabo a una temperatura en el intervalo 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 hace tanto de agente pasivante como de precursor de carbono pirolítico. A temperaturas más bajas (por ejemplo, en el intervalo de 25 °C a < 300 °C), la pasivación será el proceso principal. A medida que se aumenta la temperatura (por ejemplo, a 300-700 °C), seguirá el depósito de carbono pirolítico.

Dependiendo de la cantidad de material electroactivo depositado en cada etapa, el proceso de la invención puede hacerse funcionar como un proceso en varias pasadas en el que 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, dando un total de 3 a 16 etapas de depósito de material electroactivo incluidas la etapa (b) y las repeticiones de la etapa (d).

Cuando se repitan las etapas (c) y (d), el requisito de que la presión en al menos una de las etapas (b) y (d) se mantenga a menos de 200 kPa se interpretará en el sentido de que se refiere a la etapa (b) o a cualquiera de las etapas (d). Preferiblemente, la presión en al menos la etapa (b) se mantiene a menos de 200 kPa.

Opcionalmente, la presión en más de una de la etapa (b) y las etapas (d) repetidas puede mantenerse a menos de 200 kPa. Por ejemplo, la presión en al menos la etapa (b) y en al menos una de las etapas (d) puede mantenerse a menos de 200 kPa. Opcionalmente, la presión en la totalidad de las etapas (b) y las etapas (d) repetidas puede mantenerse a menos de 200 kPa.

Cuando se repiten las etapas (c) y (d), cada instancia de las etapas (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, o puede no formarse opcionalmente ningún material modificador en una o más etapas. Del mismo modo, los materiales electroactivos depositados en cada repetición de la etapa (d) pueden ser iguales o diferentes, y pueden ser iguales a o diferentes nuevamente del material electroactivo depositado en la etapa (b). Preferiblemente, el material electroactivo depositado en al menos una de las etapas (b) y las etapas (d) repetidas es silicio. Más preferiblemente, el material electroactivo depositado en cada una de las etapas (b) y las etapas (d) repetidas es silicio.

Cuando se repiten las etapas (c) y (d), las partículas usadas en la repetición de la etapa (c) son partículas intermedias obtenidas de la etapa (d) anterior. Por consiguiente, cualquier referencia en la presente memoria 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).

Se puede obtener una gama de diferentes cargas de material electroactivo en las partículas de material compuesto usando el proceso de la invención. Por ejemplo, la cantidad de material electroactivo (por ejemplo, silicio) en las partículas de material compuesto puede estar en el intervalo del 5 al 85 % en peso, basado en la masa total de las partículas de material compuesto. Preferiblemente, la cantidad de material electroactivo en las partículas de material compuesto es del 10 al 85 % en peso, o del 15 al 85 % en peso, o del 20 al 80 % en peso, o del 25 al 80 % en peso, o del 30 al 75 % en peso, o del 35 al 75 % en peso, o del 40 al 70 % en peso, o del 45 al 65 % en peso, basada en la masa total de las partículas de material compuesto. La carga total de material electroactivo en las partículas de material compuesto es la suma del material electroactivo depositado en las etapas (b) y (d) (incluidas las repeticiones de la etapa (d)).

La cantidad de material electroactivo (por ejemplo, silicio) en las partículas de material compuesto se selecciona preferiblemente de manera que al menos el 20 % y hasta el 90 % del volumen de poros interno de las partículas porosas esté ocupado por el material electroactivo después de la etapa (c). Por ejemplo, el material electroactivo puede ocupar del 20 % al 80 %, o del 25 % al 75 %, o del 30 % al 70 %, o del 35 al 65 %, o del 40 al 60 %, o del 45 % al 55 % del volumen de poros internos de las partículas porosas. Dentro de estos intervalos preferidos, el volumen de poros restante de las partículas porosas es eficaz para adaptarse a la expansión del material electroactivo durante la carga y la descarga, sin un gran exceso de volumen de poros que no contribuya a la capacidad volumétrica de las partículas particuladas. Sin embargo, la cantidad de material electroactivo tampoco es tan alta como para impedir una litación eficaz debido a velocidades de difusión de iones metálicos inadecuadas o debido a un volumen de expansión inadecuado que dé como resultado una resistencia mecánica a la litación.

En el caso de que el material electroactivo sea silicio, la cantidad de silicio en las partículas de material compuesto puede estar relacionada con el volumen de poros disponible en las partículas porosas mediante el requisito de que la relación de masa de silicio con respecto a las partículas porosas esté en el intervalo 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 total de poros de los microporos y mesoporos en las partículas porosas, expresado en cm^3/g (por ejemplo, si las 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 las partículas porosas para definir una relación en peso del silicio en la que el volumen de poros está ocupado en un porcentaje de alrededor del 20

al 82 %.

La cantidad de materiales electroactivos en las partículas de material compuesto se puede determinar mediante análisis elemental. Preferiblemente, el análisis elemental se usa para determinar la composición elemental de las partículas porosas solas y la composición de las partículas de material compuesto.

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

Preferiblemente, al menos el 90 % en peso, más preferiblemente al menos el 95 % en peso, incluso más preferiblemente al menos el 98 % en peso del material electroactivo en las partículas de material compuesto se encuentra dentro del volumen de poros interno de las partículas porosas, de manera que no haya o haya muy poco material electroactivo localizado en las superficies externas de las partículas de material compuesto. Como se expuso anteriormente, el depósito de material electroactivo en un proceso de CVI se produce en las superficies de las partículas porosas. En vista del área superficial interna muy grande de las partículas porosas, la cinética de reacción del proceso de CVI garantiza que el depósito del material electroactivo se produzca casi por completo dentro de los poros de las partículas porosas. El depósito interno del material electroactivo se mejora aun más mediante el requisito de que la presión en al menos una de las etapas (b) y (d) se mantenga a menos de 200 kPa, o dentro de los intervalos de presión preferidos expuestos anteriormente.

El proceso 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).

La etapa (e) se lleva a cabo inmediatamente después de la etapa final de depósito 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 análoga a la etapa (c) descrita anteriormente, excepto que la etapa (e) se realiza después de la etapa final de depósito de material electroactivo (la etapa (d) final), mientras que la etapa (c) se realiza entre etapas de depósito de material electroactivo consecutivas. Cualquiera de los materiales modificadores y condiciones de depósito divulgados en la presente memoria en relación con la etapa (c) también se aplican a la etapa (e).

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

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, tal como se expusieron anteriormente en relación con la etapa (c), también se aplican a la pasivación en la etapa (e).

Opcionalmente, la etapa (e) comprende depositar un material permeable a los iones de litio en los poros y/o en 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 usan 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 de material electroactivo en cuanto al acceso de electrolito.

Un material permeable a los iones de litio puede depositarse inmediatamente después de la etapa final de depósito de material electroactivo (es decir, la etapa (d), o después de la etapa (d) final en el caso de que las etapas (c) y (d) se repitan una o más veces). Como alternativa, se puede depositar un material permeable a los iones de litio después de llevar a cabo primero una etapa de pasivación en la etapa (e) tal como se ha expuesto anteriormente.

Un material permeable a los iones de litio adecuado es un material de carbono pirolítico. Un material de carbono pirolítico se puede obtener mediante un método de infiltración de vapor químico (CVI), es decir, mediante la descomposición térmica de un gas volátil que contenga carbono (por ejemplo, etileno) sobre la superficie de las partículas de material compuesto.

Un proceso 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 eficaz para provocar el depósito de un material de carbono conductor pirolítico en

los poros y/o en la superficie exterior de las partículas de material compuesto.

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

En el caso de que el material permeable a los iones de litio sea un material de carbono pirolítico, el mismo compuesto puede hacer tanto de agente pasivante como de precursor de carbono pirolítico en la etapa (e). Las condiciones adecuadas para pasivar y formar un material de carbono pirolítico usando 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).

Como alternativa, se pueden usar diferentes compuestos como agente pasivante y como precursor de carbono pirolítico en la etapa (e). Por ejemplo, el agente pasivante podría ser estireno y el precursor de carbono pirolítico podría ser un compuesto, tal como el ciclohexano, que sea capaz de formar un material de carbono pirolítico, pero no sea capaz de pasivar la superficie del material electroactivo.

Las partículas de material compuesto obtenidas mediante el proceso de la invención se pueden caracterizar por su rendimiento bajo análisis termogravimétrico (TGA, por sus siglas en inglés) en el 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 temperatura elevada.

Como se define en la presente memoria, 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 intervalo de temperaturas entre 550 °C y 650 °C, en donde el TGA se lleva a cabo en aire con una velocidad de aumento de temperatura de 10 °C/min. Se supone que este aumento de masa es el resultado 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:

$$Y = 1.875 \times [(M_{\text{máx}} - M_{\text{mín}}) / M_i] \times 100 \%$$

En donde Y es el porcentaje de silicio superficial como proporción del silicio total en la muestra, $M_{\text{máx}}$ es la masa máxima de la muestra medida en el intervalo de temperaturas entre 550 °C y 650 °C, $M_{\text{mín}}$ es la masa mínima de la muestra por encima de 150 °C y por debajo de 500 °C, y M_i es la masa de la muestra al finalizar la oxidación a 1400 °C. Para completar, se entenderá que 1.875 es la relación de masa molar de SiO_2 a O_2 (es decir, la relación de masa de SiO_2 formada con respecto al 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.

Una ventaja del proceso de la invención es que la etapa de CVI a baja presión da como resultado partículas de material compuesto que tienen un alto contenido, según lo determinado por el método de TGA descrito anteriormente. Como resultado, se mejora considerablemente la retención de capacidad reversible durante múltiples ciclos de carga/descarga. En las partículas de material compuesto preparadas según el proceso de la invención, el contenido de silicio superficial es generalmente al menos el 20 % en peso de la cantidad total de silicio en las partículas de material compuesto y puede ser 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 de la cantidad total de silicio en las partículas de material compuesto.

Además del contenido de silicio superficial, las partículas de material compuesto que contienen silicio obtenidas mediante el proceso de la invención tienen un bajo contenido de silicio grueso masivo según lo determinado por TGA. El silicio grueso masivo se define en la presente memoria como silicio que experimenta una oxidación por encima de 800 °C, según lo determinado por TGA, en donde el TGA se lleva a cabo en aire con una velocidad de aumento de temperatura de 10 °C/min. Por lo tanto, el contenido de silicio grueso masivo se determina de acuerdo con la siguiente fórmula:

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

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 ceniza al finalizar 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 del silicio a SiO_2 y que la masa total al finalizar la oxidación es SiO_2 .

El silicio que experimenta una oxidación por encima de 800 °C es menos deseable. En las partículas de material compuesto preparadas según el proceso de la invención, el contenido de silicio grueso masivo generalmente es no más del 10 % en peso de la cantidad total de silicio en las partículas de material compuesto, y puede ser 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 de la cantidad total de silicio

en las partículas de material compuesto.

Preferiblemente, al menos el 30 % en peso del silicio es silicio superficial y no más del 10 % en peso del silicio es silicio grueso masivo, determinándose ambos mediante 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 masivo, determinándose ambos mediante 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 masivo, determinándose ambos mediante 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 masivo, determinándose ambos mediante TGA.

Las partículas de material compuesto obtenidas según el proceso de la invención tienen preferiblemente un área superficial BET de no más de 300 m²/g, o no más de 250 m²/g, o no más de 200 m²/g, o no más de 150 m²/g. Más preferiblemente, no más de 100 m²/g, o no más de 80 m²/g, o no más de 60 m²/g, o no más de 40 m²/g, o no más de 30 m²/g, o no más de 25 m²/g, o no más de 20 m²/g, o no más de 15 m²/g, o no más de 10 m²/g, o no más de 5 m²/g. En general, se prefiere un área superficial BET baja para minimizar la formación de capas de interfase electrolítica sólida (SEI) en la superficie de las partículas de material compuesto durante el primer ciclo de carga-descarga de un ánodo. Sin embargo, un área superficial BET que sea excesivamente baja da como resultado una velocidad y una capacidad de carga inaceptablemente bajas debido a la inaccesibilidad de la mayor parte del material electroactivo a los iones metálicos del electrolito circundante. El área superficial BET es preferiblemente de al menos 0.1 m²/g, o al menos 1 m²/g, o al menos 2 m²/g, o al menos 5 m²/g. Por ejemplo, el área superficial BET de las partículas de material compuesto puede estar en el intervalo de 0.1 a 100 m²/g, o de 0.1 a 80 m²/g, o de 0.5 a 60 m²/g, o de 0.5 a 40 m²/g, o de 1 a 30 m²/g, o de 1 a 25 m²/g, o de 2 a 20 m²/g.

El proceso de la reacción se puede llevar a cabo usando cualquier reactor que sea capaz de poner en contacto sólidos y gases a temperatura elevada. Las partículas porosas y las partículas de material compuesto en formación pueden estar presentes en el reactor en forma de un lecho estático de partículas, o en forma de un lecho de partículas en movimiento o agitado.

Las partículas de material compuesto obtenidas mediante el proceso de la invención pueden usarse en forma de una composición que comprenda las partículas de material compuesto y al menos otro componente. La composición puede comprender las partículas de material compuesto y al menos otro componente seleccionado entre: (i) un ligante; (ii) un aditivo conductor; y (iii) un material electroactivo particulado adicional. La composición divulgada en la presente memoria es útil como composición de electrodos y, por lo tanto, puede usarse para formar la capa activa de un electrodo.

La composición puede ser una composición de electrodos híbridos que comprenda las partículas de material compuesto y al menos un material electroactivo particulado adicional. Los ejemplos de materiales electroactivos particulados adicionales incluyen grafito, carbono duro, silicio, estaño, germanio, aluminio y plomo. El al menos un material electroactivo particulado adicional se selecciona preferiblemente entre grafito y carbono duro, y lo más preferiblemente el al menos un material electroactivo particulado adicional es grafito.

En el caso de una composición de electrodos híbridos, la composición comprende preferiblemente del 3 al 60 % en peso, o del 3 al 50 % en peso, o del 5 al 50 % en peso, o del 10 al 50 % en peso, o del 15 al 50 % en peso, de las partículas de material compuesto, basado en el peso seco total de la composición.

El al menos un material electroactivo particulado adicional está presente adecuadamente en una cantidad del 20 al 95 % en peso, o del 25 al 90 % en peso, o del 30 al 75 % en peso del al menos un material electroactivo particulado adicional.

El al menos un material electroactivo particulado adicional tiene preferiblemente un diámetro de partícula D₅₀ en el intervalo de 10 a 50 µm, preferiblemente de 10 a 40 µm, más preferiblemente de 10 a 30 µm y lo más preferiblemente de 10 a 25 µm, por ejemplo, de 15 a 25 µm.

El diámetro de partícula D₁₀ del al menos un material electroactivo particulado adicional es preferiblemente de al menos 5 µm, más preferiblemente de al menos 6 µm, más preferiblemente de al menos 7 µm, más preferiblemente de al menos 8 µm, más preferiblemente de al menos 9 µm y aun más preferiblemente de al menos 10 µm.

El diámetro de partícula D₉₀ del al menos un material electroactivo particulado adicional es preferiblemente de hasta 100 µm, más preferiblemente de hasta 80 µm, más preferiblemente de hasta 60 µm, más preferiblemente de hasta 50 µm y lo más preferiblemente de hasta 40 µm.

El al menos un material electroactivo particulado adicional se selecciona preferiblemente entre partículas que comprenden carbono, partículas de grafito y/o partículas de carbono duro, teniendo las partículas de grafito y carbono duro un diámetro de partícula D₅₀ en el intervalo de 10 a 50 µm. Aun más preferiblemente, el al menos

un material electroactivo particulado adicional se selecciona entre partículas de grafito, teniendo las partículas de grafito un diámetro de partícula D_{50} en el intervalo de 10 a 50 μm .

La composición también puede ser una composición de electrodos no híbridos (o de "alta carga") que esté sustancialmente libre de materiales electroactivos particulados adicionales. En este contexto, la expresión "sustancialmente libre de materiales electroactivos particulados adicionales" debe interpretarse en el sentido de que la composición comprende menos del 15 % en peso, preferiblemente menos del 10 % en peso, preferiblemente menos del 5 % en peso, preferiblemente menos del 2 % en peso, más preferiblemente menos del 1 % en peso, más preferiblemente menos del 0.5 % en peso de cualquier material electroactivo adicional (es decir, materiales adicionales que sean capaces de insertar y liberar iones metálicos durante la carga y descarga de un batería), basado en el peso seco total de la composición.

Una composición de electrodos de "alta carga" de este tipo comprende preferiblemente al menos el 50 % en peso, o al menos el 60 % en peso, o al menos el 70 % en peso, o al menos el 80 % en peso, o al menos el 90 % en peso de las partículas de material compuesto divulgadas en la presente memoria, basado en el peso seco total de la composición.

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

El ligante puede estar presente adecuadamente en una cantidad del 0.5 al 20 % en peso, preferiblemente del 1 al 15 % en peso, preferiblemente del 2 al 10 % en peso y lo más preferiblemente del 5 al 10 % en peso, basada en el peso seco total de la composición.

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

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

Los uno o más aditivos conductores pueden estar presentes adecuadamente en una cantidad total del 0.5 al 20 % en peso, preferiblemente del 1 al 15 % en peso, preferiblemente del 2 al 10 % en peso y lo más preferiblemente del 5 al 10 % en peso, basada en el peso seco total de la composición.

Las partículas de material compuesto que se pueden obtener mediante el proceso de la invención pueden usarse en forma de un electrodo que comprende las partículas de material compuesto en contacto eléctrico con un colector de corriente.

El material particulado usado para preparar el electrodo puede estar en forma de una composición como la descrita anteriormente que comprende las partículas de material compuesto y al menos otro componente.

Tal como se usa en la presente memoria, la expresión colector de corriente se refiere a cualquier sustrato conductor que sea capaz de transportar una corriente hacia y desde las partículas electroactivas de la composición. Los ejemplos de materiales que pueden usarse como colector de corriente incluyen cobre, aluminio, acero inoxidable, níquel, titanio y carbono sinterizado. El cobre es un material preferido. El colector de corriente tiene normalmente la forma de una hoja delgada o malla que tiene un espesor de entre 3 y 500 μm . Los materiales particulados que se pueden obtener mediante el proceso de la invención se pueden aplicar a una o ambas superficies del colector de corriente hasta un espesor que está preferiblemente en el intervalo de 10 μm a 1 mm, por ejemplo, de 20 a 500 μm , o de 50 a 200 μm .

- El electrodo se puede fabricar combinando el material particulado con un disolvente y, opcionalmente, uno o más aditivos modificadores de la viscosidad para formar una suspensión. A continuación, la suspensión se vierte sobre la superficie de un colector de corriente y se elimina el disolvente, formando así una capa de electrodo en la superficie del colector de corriente. Se pueden llevar a cabo etapas adicionales, tales como un
- 5 tratamiento térmico para curar cualquier ligante y/o un calandrado de la capa de electrodo, según sea apropiado. La capa de electrodo tiene adecuadamente un espesor en el intervalo de 20 μm a 2 mm, preferiblemente de 20 μm a 1 mm, preferiblemente de 20 μm a 500 μm , preferiblemente de 20 μm a 200 μm , preferiblemente de 20 μm a 100 μm , preferiblemente de 20 μm a 50 μm .
- 10 Como alternativa, la suspensión se puede conformar para obtener una película o estera autoestable que comprenda el material particulado, por ejemplo, vaciando la suspensión sobre un molde de fundición adecuado, retirando el disolvente y luego retirando el molde de fundición. La película o la estera resultantes tienen la forma de una masa cohesiva autoestable, que luego puede unirse a un colector de corriente mediante métodos conocidos.
- 15 El electrodo puede usarse como ánodo de una batería de iones metálicos. Una batería recargable de iones metálicos puede comprender un ánodo, comprendiendo el ánodo un electrodo como se describió anteriormente, un cátodo que comprende un material activo catódico capaz de liberar y reabsorber iones metálicos; y un electrolito entre el ánodo y el cátodo.
- 20 Los iones metálicos son preferiblemente iones de litio. Más preferiblemente, la batería recargable de iones metálicos es una batería de iones de litio y el material activo catódico es capaz de liberar y aceptar iones de litio.
- 25 El material activo catódico es preferiblemente un material compuesto a base de óxido metálico. Los ejemplos de materiales activos catódicos adecuados incluyen LiCoO_2 , $\text{LiCo}_{0.99}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$, LiNiO_2 , LiMnO_2 , $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{0.82}\text{Ni}_{0.18}\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ y $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.34}\text{O}_2$. El colector de corriente del cátodo tiene generalmente un espesor de entre 3 y 500 μm . Los ejemplos de materiales que pueden usarse como colector de corriente del cátodo incluyen aluminio, acero inoxidable, níquel, titanio y carbono sinterizado.
- 30 El electrolito es adecuadamente un electrolito no acuoso que contiene una sal metálica, por ejemplo, una sal de litio, y puede incluir, sin limitación, soluciones electrolíticas no acuosas, electrolitos sólidos y electrolitos sólidos inorgánicos. Los ejemplos de soluciones electrolíticas no acuosas que se pueden usar incluyen disolventes orgánicos no próticos tales como carbonato de propileno, carbonato de etileno, carbonatos de butileno, carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, gamma butirrolactona, 1,2-dimetoxietano, 2-metiltetrahidrofurano, dimetilsulfóxido, 1,3-dioxolano, formamida, dimetilformamida, acetonitrilo, nitrometano, formiato de metilo, acetato de metilo, triésteres de ácido fosfórico, trimetoximetano, sulfolano, metilsulfolano y 1,3-dimetil-2-imidazolidinona.
- 35 Los ejemplos de electrolitos sólidos orgánicos incluyen derivados de polietileno, derivados de óxido de polietileno, derivados de óxido de polipropileno, polímeros de éster de ácido fosfórico, sulfuro de poliéster, alcoholes polivinílicos, fluoruro de polivinilidina y polímeros que contienen grupos de disociación iónica.
- 40 Los ejemplos de electrolitos sólidos inorgánicos incluyen nitruros, haluros y sulfuros de sales de litio tales como Li_2Ni_2 , Li_3N , LiI , LiSiO_4 , Li_2SiS_3 , Li_4SiO_4 , LiOH y Li_3PO_4 .
- 45 La sal de litio es adecuadamente soluble en el disolvente o mezcla de disolventes elegidos. Los ejemplos de sales de litio adecuadas incluyen LiCl , LiBr , LiI , LiClO_4 , LiBF_4 , LiBCl_4O_8 , LiPF_6 , LiCF_3SO_3 , LiAsF_6 , LiSbF_6 , LiAlCl_4 , $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ y $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$.
- 50 Cuando el electrolito es una solución orgánica no acuosa, la batería de iones metálicos está provista preferiblemente de un separador interpuesto entre el ánodo y el cátodo. El separador está formado normalmente por un material aislante que tiene una alta permeabilidad a los iones y una alta resistencia mecánica. El separador normalmente tiene un diámetro de poro de entre 0.01 y 100 μm y un espesor de entre 5 y 300 μm . Los ejemplos de separadores de electrodos adecuados incluyen una película de polietileno microporoso.
- 55 El separador puede sustituirse por un material electrolítico polimérico y, en tales casos, el material electrolítico polimérico está presente tanto en la capa anódica de material compuesto como en la capa catódica de material compuesto. El material electrolítico polimérico puede ser un electrolito polimérico sólido o un electrolito polimérico de tipo gel.
- 60

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para preparar partículas de material compuesto, comprendiendo el proceso las etapas de:
 - (a) proporcionar una pluralidad de partículas porosas que comprenden microporos y/o mesoporos, en donde el volumen total de poros de los microporos y mesoporos, medido por adsorción de gas nitrógeno, de acuerdo con el método proporcionado en la descripción, está en el intervalo de 0.4 a 2.2 cm³/g, en donde los microporos son poros de menos de 2 nm de diámetro y los mesoporos son poros de 2-50 nm de diámetro;
 - (b) poner en contacto las partículas porosas con un precursor de un material electroactivo a una temperatura eficaz para provocar el depósito del material electroactivo en los poros de las partículas porosas para formar partículas intermedias;
 - (c) interrumpir el depósito del material electroactivo y separar subproductos de las partículas intermedias;
 - (d) poner en contacto las partículas intermedias de la etapa (c) con un precursor de un material electroactivo, a una temperatura eficaz para provocar un depósito adicional del material electroactivo en los poros de las partículas intermedias;

en donde la presión en al menos una de las etapas (b) y (d) se mantiene a menos de 200 kPa.
2. Un proceso según la reivindicación 1, en donde las partículas porosas comprenden un material conductor, preferiblemente en donde las partículas porosas comprenden un material de carbono conductor.
3. Un proceso según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en donde las partículas porosas tienen un volumen total de microporos y mesoporos, medido por adsorción de gas nitrógeno de acuerdo con el método proporcionado en la descripción, en el intervalo de 0.45 a 2.2 cm³/g, o de 0.5 a 2 cm³/g, o de 0.55 a 2 cm³/g, o de 0.6 a 1.8 cm³/g, o de 0.65 a 1.8 cm³/g, o de 0.7 a 1.6 cm³/g, o de 0.7 a 1.5 cm³/g, o de 0.7 a 1.4 cm³/g.
4. Un proceso según cualquier reivindicación precedente, en donde el diámetro de poro PD₅₀ de las partículas porosas, medido por adsorción de gas nitrógeno de acuerdo con el método proporcionado en la descripción, es de no más de 30 nm, o no más de 25 nm, o no más de 20 nm, o no más de 15 nm, o no más de 12 nm, o no más de 10 nm, o no más de 8 nm, o no más de 6 nm, o no más de 5 nm, o no más de 4 nm, o no más de 3 nm, o no más de 2.5 nm, o no más de 2 nm, o no más de 1.5 nm, y/o en donde el diámetro de poro PD₃₀ de la armazón de partículas porosas, medido por adsorción de gas nitrógeno de acuerdo con el método proporcionado en la descripción, es de no más de 25 nm, o no más de 20 nm, o no más de 15 nm, o no más de 12 nm, o no más de 10 nm, o no más de 8 nm, o no más de 6 nm, o no más de 5 nm, o no más de 4 nm, o no más de 3 nm, o no más de 2.5 nm, o no más de 2 nm, o no más de 1 nm.
5. Un proceso según cualquier reivindicación precedente, en donde las partículas porosas tienen un diámetro de partícula D₅₀, medido por adsorción de gas nitrógeno de acuerdo con el método proporcionado en la descripción, en el intervalo 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.
6. Un proceso según cualquier reivindicación precedente, en donde la relación volumétrica de microporos a mesoporos en las partículas porosas, medida por adsorción de gas nitrógeno de acuerdo con el método proporcionado en la descripción, es de 90:10 a 55:45, o de 90:10 a 60:40, o de 85:15 a 65:35.
7. Un proceso según cualquier reivindicación precedente, en donde las partículas porosas tienen un área superficial BET en el intervalo de 100 m²/g a 4000 m²/g, o de 500 m²/g a 4000 m²/g, o de 750 m²/g a 3500 m²/g, o de 1000 m²/g a 3250 m²/g, o de 1000 m²/g a 3000 m²/g, o de 1000 m²/g a 2500 m²/g, o de 1000 m²/g a 2000 m²/g.
8. Un proceso 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.

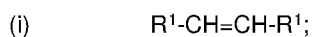
9. Un proceso según cualquier reivindicación precedente, en donde el material electroactivo depositado en cada una de las etapas (b) y (d) es el mismo material electroactivo, preferiblemente en donde el material electroactivo depositado en cada una de las etapas (b) y (d) es silicio.
- 5 10. Un proceso según la reivindicación 8 o la reivindicación 9, en donde el precursor que contiene silicio se selecciona entre silano (SiH_4), disilano (Si_2H_6), trisilano (Si_3H_8), tetrasilano (Si_4H_{10}), metilsilano, dimetilsilano y clorosilanos.
- 10 11. Un proceso según cualquier reivindicación precedente, en donde la temperatura en las etapas (b) y (d) está independientemente en el intervalo de 300 a 800 °C, o de 350 a 800 °C, o 400 a 700 °C, o de 400 a 650 °C, o de 400 a 600 °C, o de 400 a 550 °C, o de 400 a 500 °C, o de 400 a 450 °C, o de 450 a 500 °C, o de 350 a 500 °C, o de 350 a 450 °C, o de 380 a 450 °C.
- 15 12. Un proceso según cualquier reivindicación precedente, en donde la presión en al menos una de las etapas (b) y (d) se mantiene en o por debajo de 150 kPa, o en o por debajo de 120 kPa, o en o por debajo de 110 kPa, o en o por debajo de 100 kPa, o en o por debajo de 90 kPa, o en o por debajo de 80 kPa, o en o por debajo de 70 kPa, o en o por debajo de 60 kPa, o en o por debajo de 50 kPa, preferiblemente
- 20 en donde la presión en al menos la etapa (b) se mantiene en o por debajo de 150 kPa, o en o por debajo de 120 kPa, o en o por debajo de 110 kPa, o en o por debajo de 100 kPa, o en o por debajo de 90 kPa, o en o por debajo de 80 kPa, o en o por debajo de 70 kPa, o en o por debajo de 60 kPa, o en o por debajo de 50 kPa.
- 25 13. Un proceso según cualquier reivindicación precedente, en donde la etapa (c) comprende además formar un material modificador sobre la superficie del material electroactivo depositado en la etapa (b).
- 30 14. Un proceso según la reivindicación 13, en donde la etapa (c) comprende poner en contacto las partículas intermedias de la etapa (b) con un agente pasivante, opcionalmente
- 35 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) $\text{R}^1\text{-CH=CH-R}^1$; (vi) $\text{R}^1\text{-C}\equiv\text{C-R}^1$; (vii) $\text{O=CR}^1\text{R}^1$; (viii) HX-R^2 ; y (ix) HX-C(O)-R^1 ,
en donde X representa O, S, NR^1 o PR^1 ; y
- 40 en donde cada R^1 representa independientemente H o un grupo hidrocarbilo alifático o aromático insustituido o sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, o en donde dos grupos R^1 forman una estructura anular insustituida o sustituida que comprende de 3 a 8 átomos de carbono en el anillo;
- 45 en donde R^2 representa un grupo hidrocarbilo alifático o aromático insustituido o sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, o en donde R^1 y R^2 juntos forman una estructura anular insustituida o sustituida que comprende de 3 a 8 átomos de carbono en el anillo.
- 50 15. Un proceso según la reivindicación 14, en donde la etapa (c) se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 50 a 500 °C.
- 55 16. Un proceso según la reivindicación 13 o la reivindicación 14, en donde la etapa (c) comprende poner en contacto las partículas intermedias de la etapa (b) con un precursor que contenga carbono a una temperatura eficaz para provocar el depósito de un material de carbono pirolítico en los poros de las partículas intermedias.
- 60 17. Un proceso según cualquier reivindicación precedente, en donde las etapas (c) y (d) se repiten una o más veces.
18. Un proceso según cualquier reivindicación precedente, que comprende además la etapa de:
(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 (d) final con un agente pasivante, opcionalmente en donde el agente pasivante es como se define en la reivindicación 14, y/o

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 eficaz para provocar el depósito de un material de carbono conductor pirolítico en los poros y/o en la superficie exterior de las partículas de material compuesto.

5

19. Un proceso según la reivindicación 18, en donde la etapa (e) comprende poner en contacto la superficie de las partículas de material compuesto de la etapa (d) final con un agente pasivante seleccionado entre:

10



y

15



20

en donde cada R^1 representa independientemente H o un grupo hidrocarbilo alifático o aromático insustituido o sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, o en donde dos grupos R^1 forman una estructura anular insustituida o sustituida que comprende de 3 a 8 átomos de carbono en el anillo, opcionalmente en donde el agente pasivante se selecciona entre 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.