

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 991 382**

51 Int. Cl.:

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

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.11.2019 PCT/GB2019/053175**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **14.05.2020 WO20095066**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.11.2019 E 19804800 (1)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.09.2024 EP 3878032**

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

30 Prioridad:

**08.11.2018 GB 201818235**  
**19.12.2018 GB 201820742**  
**12.02.2019 US 201916274185**  
**09.09.2019 GB 201912992**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**03.12.2024**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**MASON, CHARLES A.;**  
**TAYLOR, RICHARD GREGORY;**  
**FARRELL, JAMES;**  
**MACKLIN, WILLIAM JAMES y**  
**FRIEND, CHRISTOPHER MICHAEL**

74 Agente/Representante:

**LINAGE GONZÁLEZ, Rafael**

ES 2 991 382 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

## Materiales electroactivos para baterías de iones metálicos

- 5 Esta invención se refiere en general a materiales electroactivos que son adecuados para su uso en electrodos para baterías recargables de iones metálicos, y más específicamente a materiales particulados que tienen alta resistencia mecánica junto con altas capacidades electroquímicas que son adecuados para su uso como materiales activos de ánodo en baterías recargables de iones metálicos.
- 10 Las baterías recargables de iones metálicos se usan ampliamente en dispositivos electrónicos portátiles tales como teléfonos móviles y ordenadores portátiles y están encontrando más aplicación en vehículos eléctricos o híbridos. Las baterías recargables de iones metálicos generalmente comprenden una capa de ánodo, una capa de cátodo, un electrolito para transportar iones metálicos entre las capas de ánodo y cátodo, y un separador poroso eléctricamente aislante dispuesto entre el ánodo y el cátodo. El cátodo normalmente comprende un colector de corriente metálico dotado de una capa de material compuesto a base de óxido metálico que contiene 15 iones metálicos, y el ánodo normalmente comprende un colector de corriente metálico dotado de una capa de un material electroactivo, definido en el presente documento como un material que es capaz de insertar y liberar iones metálicos durante la carga y descarga de una batería. Para evitar dudas, los términos "cátodo" y "ánodo" se usan en el presente documento en el sentido de que la batería se coloca a través de una carga, de modo que 20 el cátodo es el electrodo positivo y el ánodo es el electrodo negativo. Cuando se carga una batería de iones metálicos, se transportan iones metálicos desde la capa de cátodo que contiene iones metálicos a través del electrolito al ánodo y se insertan en el material de ánodo. El término "batería" se usa en el presente documento para referirse tanto a un dispositivo que contiene un único ánodo y un único cátodo como a dispositivos que contienen una pluralidad de ánodos y/o una pluralidad de cátodos.
- 25 Existe interés en mejorar las capacidades gravimétricas y/o volumétricas de baterías recargables de iones metálicos. El uso de baterías de iones de litio ha proporcionado ya una mejora sustancial cuando se compara con otras tecnologías de baterías, pero aún queda margen para un desarrollo adicional. Hasta la fecha, las baterías de iones de litio comerciales se han limitado en gran medida al uso de grafito como material activo de 30 ánodo. Cuando se carga un ánodo de grafito, el litio se intercala entre las capas de grafito para formar un material con la fórmula empírica  $\text{Li}_x\text{C}_6$  (en la que  $x$  es mayor de 0 y menor de o igual a 1). Por consiguiente, el grafito tiene una capacidad teórica máxima de 372 mAh/g en una batería de iones de litio, con una capacidad práctica que es algo menor (aprox. de 340 a 360 mAh/g). Otros materiales, tales como silicio, estaño y 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 en mantener una capacidad suficiente a lo largo de numerosos ciclos de carga/descarga.
- 40 En particular se ha identificado el silicio como una alternativa prometedora al grafito para la fabricación de baterías recargables de iones metálicos que tienen altas capacidades gravimétricas y volumétricas debido a su capacidad muy alta para el litio (véase, por ejemplo, Insertion Electrode Materials for Rechargeable Lithium Battery, Winter, M. *et al.* en *Adv. Mater* 1998, 10, n.º 10). A temperatura ambiente, el silicio tiene una capacidad específica máxima teórica en una batería de iones de litio de aproximadamente 3.600 mAh/g (basado en  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ ). Sin embargo, el uso de silicio como material de ánodo se complica por los grandes cambios volumétricos durante la carga y descarga.
- 45 La intercalación de litio en silicio a granel conduce a un gran aumento del volumen del material de silicio, hasta el 400 % de su volumen original cuando el silicio se litia hasta su capacidad máxima, y los ciclos repetidos de carga-descarga provocan una tensión mecánica significativa en el material de silicio, dando como resultado fractura y deslaminación del material de ánodo de silicio. La contracción de volumen de las partículas de silicio tras la deslitiación puede provocar una pérdida de contacto eléctrico entre el material de ánodo y el colector de corriente. Una dificultad adicional es que la capa de interfase sólido-electrolito (SEI) que se forma sobre la superficie del silicio no tiene suficiente tolerancia mecánica como para adaptarse a la expansión y contracción del silicio. Como resultado, las superficies de silicio recién expuestas conducen a una mayor descomposición del electrolito y un grosor aumentado de la capa de SEI y un consumo irreversible de litio. Estos mecanismos de fallo 50 en conjunto dan como resultado una pérdida inaceptable de capacidad electroquímica a lo largo de ciclos sucesivos de carga y descarga.
- 60 Se han propuesto varios enfoques para superar los problemas asociados con el cambio de volumen observado al cargar ánodos que contienen silicio. El enfoque más extendido para abordar la pérdida de capacidad irreversible de los ánodos que contienen silicio es usar alguna forma de silicio finamente estructurado como material electroactivo. Se ha notificado que las estructuras finas de silicio con una sección transversal por debajo de aproximadamente 150 nm, tales como películas de silicio y nanopartículas de silicio, son más tolerantes a los cambios de volumen durante la carga y descarga en comparación con las partículas de silicio en el intervalo de tamaño micrométrico. Sin embargo, ninguno de estos es particularmente adecuado para aplicaciones a escala comercial en su forma no modificada; las partículas de escala nanométrica son difíciles de preparar y manipular y las películas de silicio no proporcionan suficiente capacidad a granel. Por ejemplo, las partículas de escala 65

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

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

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

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

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

35 El documento US 2014/0272592 se refiere a materiales compuestos de carbono, a métodos para fabricar los mismos y a dispositivos que contienen los mismos.

El documento US 2011/0200874 se refiere a un material anódico de carbono para una batería secundaria de litio, a un ánodo de batería secundaria de litio, a una batería secundaria de litio, y a un método para fabricar el material anódico de carbono para la batería secundaria de litio.

40 El documento US 2015/0303458 se refiere a un material compuesto de azufre-carbono, su aplicación en una batería de litio-azufre y a un método para preparar dicho material compuesto.

45 A pesar de los esfuerzos realizados hasta la fecha, existe la necesidad continua de mejoras en la capacidad de almacenamiento electroquímico de baterías de iones de litio. En particular, los materiales compuestos que se basan en materiales portadores porosos con materiales electroactivos depositados en la estructura de poros a menudo tienen una resistencia estructural inadecuada para su uso comercial. Los procedimientos de fabricación de electrodos convencionales se basan normalmente en el calandrado de materiales de electrodo sobre colectores de corriente para densificar las capas de electrodo y optimizar la utilización del espacio dentro de un diseño de batería. Los materiales altamente porosos son vulnerables a la fracturar durante la fabricación de electrodos, dando como resultado un rendimiento electroquímico alterado.

50 La presente invención se basa en la observación de que el rendimiento mecánico de las partículas compuestas que comprenden un almacén de carbono poroso y un material electroactivo ubicado dentro del almacén de carbono poroso puede optimizarse usando armazones de carbono poroso con estructuras de poros específicas y simultáneamente una distribución de tamaño de poro cuidadosamente controlada.

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

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

en el que los microporos y mesoporos tienen un volumen de poros total tal como se mide mediante adsorción de gas de  $P^1$  cm<sup>3</sup>/g, en el que  $P^1$  tiene un valor de al menos 0,6,

65 en el que el diámetro de poro PD<sub>50</sub> tal como se mide mediante adsorción de gas es de no más de 2 nm, en el que el término diámetro de poro PD<sub>50</sub> se refiere a la mediana del diámetro de poro basado en volumen, basado en el

volumen total de microporos y mesoporos; y

(b) un material electroactivo seleccionado de silicio, estaño, germanio y aluminio y mezclas de los mismos ubicado dentro de los microporos y/o mesoporos del armazón de carbono poroso;

en el que las partículas compuestas tienen un diámetro de partícula  $D_{90}$  de no más de  $10\ \mu\text{m}$  y un diámetro de partícula  $D_{50}$  de al menos  $1,5$  a  $7\ \mu\text{m}$ , en el que  $D_{90}$  se refiere al diámetro de partícula del percentil 90 basado en volumen y  $D_{50}$  se refiere a la mediana del diámetro de partícula basado en volumen, ambos tal como se miden mediante difracción láser según la norma ISO 13320:2009.

Por tanto, la invención se refiere a un material particulado en el que el armazón de carbono poroso tiene un volumen total relativamente alto de microporos y mesoporos, teniendo los poros un diámetro de no más de  $2\ \text{nm}$  que constituyen al menos el  $50\ \%$  del volumen de poros total, junto con una distribución de tamaño de partícula que se inclina fuertemente hacia las partículas con diámetros de no más de  $10\ \mu\text{m}$ . Para evitar dudas, las referencias en el presente documento al volumen de poros del armazón de carbono poroso se refieren (en ausencia de cualquier indicación en sentido contrario) al volumen de poros del armazón de carbono poroso en solitario, es decir, tal como se mide en ausencia de cualquier material electroactivo (o cualquier otro material) que ocupe los poros del armazón de carbono poroso.

Se ha hallado que la combinación de tamaño de partículas pequeño junto con un volumen de poros altamente dividido proporciona un material electroactivo con alta resistencia a la degradación mecánica durante la fabricación de electrodos. La estructura de poros muy fina del armazón de carbono poroso da como resultado paredes de poros muy finas, y sin querer limitarse a la teoría, se cree que estas paredes de poros muy finas son capaces de deformarse elásticamente con una tasa reducida de fractura de modo que la resistencia a la fractura del armazón bajo esfuerzo de compresión es muy alta. La distribución de tamaño de poro controlada contribuye adicionalmente a la resistencia de las partículas además de permitir un empaquetamiento estrecho de las partículas compuestas en capas activas de electrodo, reduciendo de ese modo la necesidad de una presión de calandrado excesiva.

Un beneficio adicional del material particulado de la invención es que el armazón de carbono altamente microporoso tiene alta resistencia a la fractura por tracción y, por tanto, puede admitir al menos parte de la expansión del material electroactivo dentro del volumen de poros sin fracturarse. Aunque la litación completa del material electroactivo puede dar como resultado alguna expansión externa de toda la partícula compuesta, la cantidad de expansión externa está limitada debido a la expansión admitida internamente. En la medida en que el material se expande hacia fuera, el armazón de carbono altamente microporoso puede deformarse sin fracturarse. La alta porosidad total del armazón de carbono poroso no sólo proporciona cargas volumétricas altas de material electroactivo, sino que también asegura que el armazón de carbono poroso sea suficientemente elástico para resistir cambios de volumen repetidos en múltiples números de ciclos de carga-descarga.

El armazón de carbono altamente microporoso proporciona el beneficio adicional de que los materiales electroactivos están ubicados dentro de la red de microporos en forma de pequeños dominios con dimensiones del orden de unos pocos nanómetros o menos. Estas estructuras electroactivas finas tienen una resistencia menor a la deformación elástica y una mayor resistencia a la fractura que estructuras electroactivas más grandes y, por tanto, son capaces de litar y deslitar sin una tensión estructural excesiva. La alta microporosidad del armazón de carbono poroso, por tanto, no sólo proporciona una resistencia mecánica mejorada de las partículas, sino que también asegura que el material electroactivo sea suficientemente elástico para soportar cambios de volumen repetidos a lo largo de múltiples ciclos de carga-descarga sin pérdida significativa de capacidad.

Aún otro factor en el rendimiento excepcional del material particulado de la invención es que se minimiza la formación de SEI. Al ubicar el material electroactivo dentro de mesoporos y/o microporos pequeños tal como se describió anteriormente, sólo un área pequeña de la superficie del material electroactivo es accesible para el electrolito y así se limita la formación de SEI. La exposición adicional del material electroactivo en ciclos de carga-descarga posteriores se impide sustancialmente de modo que la formación de SEI no es un mecanismo de fallo significativo que podría conducir a pérdida de capacidad. Esto contrasta claramente con la formación de SEI excesiva y no restringida que caracteriza el material dado a conocer por Guo, por ejemplo (véase anteriormente).

El armazón de carbono poroso comprende de manera adecuada una red de poros abiertos interconectados tridimensionalmente que comprende una combinación de microporos y/o mesoporos y opcionalmente un volumen menor de macroporos. Según la terminología convencional de la IUPAC, el término "microporo" se usa en el presente documento para referirse a poros de menos de  $2\ \text{nm}$  de diámetro, el término "mesoporo" se usa en el presente documento para referirse a poros de  $2$  a  $50\ \text{nm}$  de diámetro, y el término "macroporo" se usa para referirse a poros de más de  $50\ \text{nm}$  de diámetro.

Las referencias en el presente documento al volumen de los microporos, mesoporos y macroporos en el armazón de carbono poroso, y cualquier referencia a la distribución de volumen de poros dentro del armazón de carbono poroso, se refieren al volumen de poros interno del armazón de carbono poroso tomado en solitario (es

decir, en ausencia de cualquier material electroactivo u otros materiales que ocupan una parte o la totalidad del volumen de poros).

El almacén de carbono poroso se caracteriza por un alto volumen de poros en forma de microporos y/o mesoporos. El volumen total de microporos y mesoporos (es decir, el volumen de poros total en el intervalo de 0 a 50 nm) se denomina en el presente documento  $P^1$  cm<sup>3</sup>/g, en el que  $P^1$  representa un número natural adimensional que tiene un valor de al menos 0,6. Más preferiblemente, el valor de  $P^1$  es de al menos 0,65, o al menos 0,7, o al menos 0,75, o al menos 0,8, o al menos 0,85. Opcionalmente, el valor de  $P^1$  puede ser de al menos 0,9, o al menos 0,95, o al menos 1, o al menos 1,05, o al menos 1,1, o al menos 1,15, o al menos 1,2.

El uso de un almacén de carbono con alta porosidad es ventajoso puesto que permite admitir una mayor cantidad de material electroactivo dentro de la estructura de poros, mientras que la división del volumen de poros en mesoporos y microporos finos asegura que las partículas compuestas tienen suficiente resistencia al esfuerzo de compresión que va a usarse en procedimientos de fabricación de electrodos convencionales.

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

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

Preferiblemente, el valor de  $P^1$  puede estar, por ejemplo, en el intervalo de desde 0,6 hasta 1,4, o en el intervalo de desde 0,65 hasta 1,4, o en el intervalo de desde 0,7 hasta 1,4, o en el intervalo de desde 0,75 hasta 1,4, o en el intervalo de desde 0,7 hasta 1,3, o en el intervalo de desde 0,75 hasta 1,3, o en el intervalo de desde 0,7 hasta 1,2, o en el intervalo de desde 0,75 hasta 1,2, o en el intervalo de desde 0,7 hasta 1, o en el intervalo de desde 0,75 hasta 1, o en el intervalo de desde 0,7 hasta 0,9, o en el intervalo de desde 0,75 hasta 0,9.

El diámetro de poro  $PD_{50}$  del almacén de carbono poroso es de no más de 2 nm. El término "diámetro de poro  $PD_{50}$ " tal como se usa en el presente documento se refiere a la mediana del diámetro de poro basado en volumen, basado en el volumen total de microporos y mesoporos (es decir, el diámetro de poro por debajo del cual se encuentra el 50 % del volumen total de microporos y mesoporos, representado por  $P^1$ ). Por tanto, según la invención, al menos el 50 % del volumen total de microporos y mesoporos está en forma de poros que tienen un diámetro de no más de 2 nm.

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

Para evitar dudas, cualquier volumen de macroporos (diámetro de poro mayor de 50 nm) no se tiene en cuenta para el propósito de determinar los valores  $PD_n$ .

Según la invención, el diámetro de poro  $PD_{50}$  del almacén de carbono poroso es preferiblemente de no más de 1,8 nm, o no más de 1,6 nm, o no más de 1,4 nm, o no más de 1,2 nm, o no más de 1 nm. Preferiblemente, el diámetro de poro  $PD_{80}$  del almacén de carbono poroso es de al menos 0,8 nm, o al menos 1 nm, o al menos 1,2 nm.

5 Más preferiblemente, al menos el 60 % del volumen total de microporos y mesoporos del almacén de carbono poroso está en forma de poros que tienen un diámetro de no más de 3 nm. Por consiguiente, el diámetro de poro PD<sub>60</sub> del almacén de carbono poroso es preferiblemente de no más de 3 nm, o no más de 2,5 nm, o no más de 2 nm, o no más de 1,8 nm, o no más de 1,6 nm, o no más de 1,4 nm, o no más de 1,2 nm.

10 Más preferiblemente, al menos el 70 % del volumen total de microporos y mesoporos del almacén de carbono poroso está en forma de poros que tienen un diámetro de no más de 3,5 nm. Por consiguiente, el diámetro de poro PD<sub>70</sub> del almacén de carbono poroso es preferiblemente de no más de 3,5 nm, o no más de 3 nm, o no más de 2,5 nm, o no más de 2,2 nm, o no más de 2 nm o no más de 2,5 nm, o no más de 2 nm, o no más de 1,8 nm, o no más de 1,6 nm, o no más de 1,4 nm.

15 Más preferiblemente, al menos el 80 % del volumen total de microporos y mesoporos del almacén de carbono poroso está en forma de poros que tienen un diámetro de no más de 5 nm. Por consiguiente, el diámetro de poro PD<sub>80</sub> del almacén de carbono poroso es preferiblemente de no más de 5 nm, o no más de 4,5 nm, o no más de 4 nm, o no más de 3,5 nm, o no más de 3 nm, o no más de 2,5 nm, o no más de 2,2 nm, o no más de 2 nm, o no más de 1,8 nm, o no más de 1,6 nm.

20 El volumen de mesoporos más grandes en el almacén de carbono poroso está preferiblemente limitado de modo que el diámetro de poro PD<sub>90</sub> 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.

Preferiblemente, el diámetro de poro PD<sub>95</sub> es de no más de 15 nm, o no más de 12 nm, o no más de 10 nm.

25 Según la invención, el almacén de carbono poroso puede ser uno en el que PD<sub>50</sub> es de no más de 2 nm y PD<sub>90</sub> es de no más de 10 nm, o uno en el que PD<sub>50</sub> es de no más de 2 nm y PD<sub>90</sub> es de no más de 8 nm, o uno en el que PD<sub>50</sub> es de no más de 2 nm y PD<sub>90</sub> es de no más de 6 nm, o uno en el que PD<sub>50</sub> es de no más de 1,8 nm y PD<sub>90</sub> es de no más de 8 nm, o uno en el que PD<sub>50</sub> es de no más de 1,8 nm y PD<sub>90</sub> es de no más de 6 nm, o uno en el que PD<sub>50</sub> es de no más de 1,6 nm y PD<sub>90</sub> es de no más de 6 nm, o uno en el que PD<sub>50</sub> es de no más de 1,2 nm y PD<sub>90</sub> es de no más de 5 nm, o uno en el que PD<sub>50</sub> es de no más de 1 nm y PD<sub>90</sub> es de no más de 4 nm, o uno en el que PD<sub>50</sub> es de no más de 1 nm y PD<sub>90</sub> es de no más de 3 nm, o uno en el que PD<sub>50</sub> es de no más de 1 nm y PD<sub>90</sub> es de no más de 2,5 nm, o uno en el que PD<sub>50</sub> es de no más de 1 nm y PD<sub>90</sub> es de no más de 2 nm.

35 Más preferiblemente, el almacén de carbono poroso puede ser uno en el que PD<sub>50</sub> es de desde 1 hasta 2 nm y PD<sub>90</sub> es de desde 3 hasta 10 nm, o uno en el que PD<sub>50</sub> es de desde 1 hasta 2 nm y PD<sub>90</sub> es de desde 3 hasta 8 nm, o uno en el que PD<sub>50</sub> es de desde 1 hasta 2 nm y PD<sub>90</sub> es de desde 3 hasta 6 nm, o uno en el que PD<sub>50</sub> es de desde 1 hasta 1,8 nm y PD<sub>90</sub> es de desde 3 hasta 8 nm, o uno en el que PD<sub>50</sub> es de desde 1 hasta 1,8 nm y PD<sub>90</sub> es de desde 3 hasta 6 nm, o uno en el que PD<sub>50</sub> es de desde 1 hasta 1,6 nm y PD<sub>90</sub> es de desde 3 hasta 6 nm.

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

50 La razón volumétrica de microporos con respecto a mesoporos en el almacén de carbono poroso puede oscilar en principio entre 100:0 y 50:50. Preferiblemente, la razón volumétrica de microporos con respecto a mesoporos es de desde 90:10 hasta 55:45, o desde 90:10 hasta 60:40, o desde 85:15 hasta 65:35.

55 La distribución de tamaño de poro del almacén de carbono poroso puede ser monomodal, bimodal o multimodal. Tal como se usa en el presente documento, el término "distribución de tamaño de poro" se refiere a la distribución de tamaño de poro en relación con el volumen de poros interno total acumulado del almacén de carbono poroso. Puede preferirse una distribución de tamaño de poro bimodal o multimodal puesto que la estrecha proximidad entre los poros de hasta 5 nm de diámetro y poros de diámetro más grande proporciona la ventaja del transporte iónico eficiente a través de la red porosa al material electroactivo. Por consiguiente, el material particulado tiene alta difusividad iónica y, por tanto, un rendimiento de tasa mejorado.

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

De manera adecuada, una distribución de tamaño de poro bimodal o multimodal incluye un tamaño de poro máximo en el intervalo de microporos y un tamaño de poro máximo en el intervalo de tamaño de mesoporos que difieren entre sí por un factor de desde 5 hasta 20, más preferiblemente por un factor de aproximadamente 10. Por ejemplo, el armazón de carbono poroso puede tener una distribución de tamaño de poro bimodal que incluye un máximo a un tamaño de poro de 1,2 nm y un máximo a un tamaño de poro de 12 nm.

El volumen total de microporos y mesoporos y la distribución del tamaño de poro de microporos y mesoporos se determinan usando adsorción de gas nitrógeno a 77 K hasta una presión relativa  $P/P_0$  de  $10^{-6}$  usando la teoría del funcional de la densidad para sólidos enfriados (QSDFT) según la metodología convencional tal como se expone en la norma ISO 15901-2 e ISO 15901-3. La adsorción de gas nitrógeno es una técnica que caracteriza la porosidad y las distribuciones de diámetro de poro de un material al permitir que un gas se condense en los poros de un sólido. A medida que aumenta la presión, el gas se condensa en primer lugar en los poros de menor diámetro y la presión aumenta hasta que se alcanza un punto de saturación en el que todos los poros se llenan con líquido. La presión del gas nitrógeno se reduce entonces de manera incremental, para permitir que el líquido se evapore del sistema. El análisis de las isotermas de adsorción y desorción, y la histéresis entre ellas, permite determinar el volumen de poros y la distribución de tamaño de poro. Los instrumentos adecuados para la medición del volumen de poros y las distribuciones de tamaño de poro mediante adsorción de gas nitrógeno incluyen los analizadores de porosidad TriStar II y TriStar II Plus, que están disponibles en Micromeritics Instrument Corporation, EE.UU., y los analizadores de porosidad Autosorb IQ, que están disponibles en Quantachrome Instruments.

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

En vista de las limitaciones de las técnicas analíticas disponibles no es posible medir los volúmenes de poros y las distribuciones de tamaño de poro a través de todo el intervalo de microporos, mesoporos y macroporos usando una única técnica. En el caso de que el armazón de carbono poroso comprende macroporos, el volumen de poros en el intervalo de más de 50 nm y hasta 100 nm se identifica en el presente documento con el valor de  $P^2$   $\text{cm}^3/\text{g}$  y se mide mediante porosimetría de mercurio. Tal como se ha expuesto anteriormente, el valor de  $P^2$  se refiere al volumen de poros del armazón de carbono poroso tomado en solitario (es decir, en ausencia de cualquier material electroactivo u otros materiales que ocupen una parte o la totalidad del volumen de poros).

Para evitar dudas, el valor de  $P^2$  tiene en cuenta únicamente los poros que tienen un diámetro de más de 50 nm hasta e incluyendo 100 nm, es decir, incluye sólo el volumen de macroporos de hasta 100 nm de diámetro. Cualquier volumen de poros medido por porosimetría de mercurio a tamaños de poro de 50 nm o menos se ignora para los propósitos de determinar el valor de  $P^2$  (tal como se ha expuesto anteriormente, la adsorción de nitrógeno se usa en su lugar para caracterizar los mesoporos y microporos). Para los propósitos de la invención, se supone que el volumen de poros medido por porosimetría de mercurio por encima de 100 nm es la porosidad interpartículas y tampoco se tiene en cuenta cuando se determina el valor de  $P^2$ .

La porosimetría de mercurio es una técnica que caracteriza la porosidad y las distribuciones de diámetro de poro de un material aplicando niveles variables de presión a una muestra del material sumergido en mercurio. La presión requerida para provocar la intrusión de 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 notifica en el presente documento se obtienen según la norma ASTM UOP578-11, con la tensión superficial y tomada como 480 mN/m y el ángulo de contacto  $\phi$  tomado como  $140^\circ$  para mercurio a temperatura ambiente. La densidad del mercurio se toma como 13,5462  $\text{g}/\text{cm}^3$  a temperatura ambiente. Hay disponibles comercialmente varios instrumentos de porosimetría de mercurio de alta precisión, tales como la serie AutoPore IV de porosímetros de mercurio automatizados disponibles en Micromeritics Instrument Corporation, EE. UU. Para una revisión completa de porosimetría de mercurio puede hacerse referencia a P.A. Webb y C. Orr en "Analytical Methods in Fine Particle Technology, 1997, Micromeritics Instrument Corporation, ISBN 0-9656783-0.

El volumen de macroporos es preferiblemente pequeño en comparación con el volumen de microporos y mesoporos. Aunque una fracción pequeña de macroporos puede ser útil para facilitar el acceso de electrolito en la red de poros, las ventajas de la invención se obtienen sustancialmente admitiendo el volumen de poros de manera predominante en microporos y mesoporos más pequeños.

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

En realizaciones preferidas,  $P^2$  tiene un valor de no más de 0,3, o no más de 0,25, o no más de 0,20, o no más de 0,15, o no más de 0,1, o no más de 0,05. Tal como se comentó anteriormente en relación a mesoporos más grandes, una fracción pequeña de volumen de poros en el intervalo de macroporos puede ser ventajoso para facilitar el acceso del electrolito al material electroactivo.

La red de poros abiertos incluye opcionalmente una estructura de poros jerárquica, es decir, una estructura de poros en la que hay un grado de ordenación de tamaño de poros, ramificándose poros más pequeños desde poros más grandes.

Se apreciará que las técnicas de intrusión tales como adsorción de gas y porosimetría de mercurio son eficaces sólo para determinar el volumen de poros que son accesibles para nitrógeno o mercurio desde el exterior del armazón de carbono poroso. Los valores de porosidad ( $P^1$  y  $P^2$ ) tal como se especifica en el presente documento se entenderá que se refiere al volumen de poros abiertos, es decir, poros que son accesibles para un fluido desde el exterior del armazón de carbono poroso. Los poros completamente cerrados que no pueden identificarse mediante adsorción de nitrógeno o porosimetría de mercurio no se tendrán en cuenta en el presente documento cuando se especifican valores de porosidad. Asimismo, cualquier volumen de poros situado en poros tan pequeños que esté por debajo del límite de detección mediante adsorción de nitrógeno no se tiene en cuenta para determinar el valor de  $P^1$ .

El término "diámetro de partícula" tal como se usa en el presente documento se refiere al diámetro esférico equivalente (esd), es decir, el diámetro de una esfera que tiene el mismo volumen que una partícula dada, en donde se entiende que el volumen de partícula incluye el volumen de cualquier poro intrapartícula. Los términos " $D_{50}$ " y "diámetro de partícula  $D_{50}$ ", tal como se usa en el presente documento, se refiere a la mediana del diámetro de partícula basado en volumen, es decir, el diámetro por debajo del cual se encuentra el 50 % en volumen de la población de partículas. Los términos " $D_{10}$ " y "diámetro de partícula  $D_{10}$ ", tal como se usa en el presente documento, se refiere al diámetro de partícula del percentil 10 basado en el volumen, es decir, el diámetro por debajo del cual se encuentra el 10 % en volumen de la población de partículas. Los términos " $D_{90}$ " y "diámetro de partícula  $D_{90}$ ", tal como se usa en el presente documento, se refiere al diámetro de partícula del percentil 90 basado en el volumen, es decir, el diámetro por debajo del cual se encuentra el 90 % en volumen de la población de partículas.

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

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

El diámetro de partícula  $D_{90}$  de las partículas compuestas es preferiblemente de no más de 9,5  $\mu\text{m}$ , o no más de 9  $\mu\text{m}$ , o no más de 8,5  $\mu\text{m}$ , o no más de 8  $\mu\text{m}$ , o no más de 7,5  $\mu\text{m}$ , o no más de 7  $\mu\text{m}$ , o no más de 6,5  $\mu\text{m}$ , o no más de 6  $\mu\text{m}$ , o no más de 5,5  $\mu\text{m}$ , o no más de 5  $\mu\text{m}$ , o no más de 4,5  $\mu\text{m}$ , o no más de 4  $\mu\text{m}$ .

Las partículas compuestas tienen un diámetro de partícula  $D_{50}$  de al menos 1,5 a 7  $\mu\text{m}$ . Opcionalmente, el diámetro de partícula  $D_{50}$  de las partículas compuestas puede ser de al menos 2  $\mu\text{m}$ , o al menos 2,5  $\mu\text{m}$ , o al menos 3  $\mu\text{m}$ .

Opcionalmente el diámetro de partícula  $D_{50}$  de las partículas compuestas puede ser de no más de 6,5  $\mu\text{m}$ , o no más de 6  $\mu\text{m}$ , o no más de 5,5  $\mu\text{m}$ , o no más de 5  $\mu\text{m}$ , o no más de 4,5  $\mu\text{m}$ , o no más de 4  $\mu\text{m}$ , o no más de

3,5 μm.

Por ejemplo, las partículas compuestas pueden tener un diámetro de partícula D<sub>50</sub> en el intervalo de desde 1,5 hasta 6,5 μm, o desde 1,5 hasta 6 μm, o desde 2 hasta 5,5 μm, o desde 2,5 hasta 5 μm, o desde 3 hasta 4,5 μm. Las partículas dentro de estos intervalos de tamaño y que tienen una porosidad y una distribución de diámetro de poro tal como se establece en el presente documento son idealmente adecuadas para su uso en ánodos para baterías de iones metálicos, debido a su dispersibilidad en suspensiones, su robustez estructural, su retención de capacidad a lo largo de ciclos de carga-descarga repetidos, y su idoneidad para formar capas de electrodos densos de grosor uniforme sin degradación estructural.

El diámetro de partícula D<sub>10</sub> de las partículas compuestas es preferiblemente de al menos 0,2 μm, o al menos 0,5 μm, o al menos 0,8 μm, o al menos 1 μm, o al menos 1,5 μm, o al menos 2 μm. Al mantener el diámetro de partícula D<sub>10</sub> a 0,2 μm o más, se reduce la posibilidad de aglomeración indeseable de partículas de tamaño submicrométrico, dando como resultado una dispersibilidad mejorada del material particulado y una retención de capacidad mejorada.

El diámetro de partícula D<sub>99</sub> de las partículas compuestas es preferiblemente de 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 9 μm, o no más de 8 μm, o no más de 7 μm, o no más de 6 μm, o no más de 5 μm.

El tamaño de partícula tiene preferiblemente un sesgo positivo en la distribución basada en el volumen, es decir, de manera que la distribución basada en volumen es asimétrica con una cola más larga en el lado derecho. Un sesgo positivo en la distribución de tamaño de partícula basada en volumen es ventajoso ya que proporciona un electrodo más denso ya que el factor de empaquetamiento natural será mayor que si todas las partículas tuvieran el mismo tamaño, reduciendo de ese modo la necesidad de calandrado u otros procedimientos de densificación física.

Las partículas compuestas tienen preferiblemente una amplitud de distribución de tamaño estrecha. Por ejemplo, la amplitud de distribución de tamaño de partícula (definido como (D<sub>90</sub>-D<sub>10</sub>)/D<sub>50</sub>) es preferiblemente de no más de 8, y puede ser opcionalmente de 5 o menos, o 4 o menos, o 3 o menos. Preferiblemente, la amplitud de distribución de tamaño de partícula es de al menos 1, y puede ser opcionalmente de al menos 1,5, o al menos 2.

Las partículas compuestas son preferiblemente de forma esferoidal. Las partículas esferoidales tal como se definen en el presente documento pueden incluir partículas tanto esféricas como elipsoidales y la forma de las partículas compuestas de la invención puede definirse de manera adecuada por referencia a la esfericidad y la relación de aspecto de las partículas de la invención. Se ha hallado que las partículas esferoidales son particularmente adecuadas para dispersión en suspensiones sin la formación de aglomerados. Además, sorprendentemente se ha hallado que el uso de partículas esferoidales porosas proporciona una mejora adicional en la resistencia cuando se compara con partículas porosas y fragmentos de partículas porosas de morfología irregular.

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

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

en la que A<sub>m</sub> es el área medida de la proyección de partículas y C<sub>m</sub> es la circunferencia medida de la proyección de partículas. La esfericidad promedio S<sub>av</sub> de una población de partículas tal como se usa en el presente documento se define como:

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

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

Tal como se usa en el presente documento, el término "esferoidal" tal como se aplica a las partículas compuestas

de la invención debe entenderse que se refiere a un material que tiene una esfericidad promedio de al menos 0,70. Las partículas porosas de la invención tienen preferiblemente una esfericidad promedio de al menos 0,85, 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. Opcionalmente, las partículas esferoidales porosas pueden tener una esfericidad promedio de al menos 0,96, o al menos 0,97, o al menos 0,98, o al menos 0,99.

Preferiblemente, la esfericidad dentro de estos intervalos preferidos se combina con un sesgo positivo en la distribución de tamaño de partículas basado en volumen para obtener un empaquetamiento óptimo de las partículas en capas de electrodo denso, mientras que se reduce la necesidad de densificación física, por ejemplo, mediante calandrado.

Se entenderá que la circunferencia y el área de una proyección de partícula bidimensional dependerán de la orientación de la partícula en el caso de cualquier partícula que no sea perfectamente esferoidal. Sin embargo, el efecto de la orientación de la partícula puede compensarse notificando la esfericidad y las relaciones de aspecto como valores promedio obtenidos a partir de una pluralidad de partículas que tienen orientación aleatoria. Hay disponibles comercialmente varios instrumentos de SEM y análisis dinámico de imágenes, lo que permite determinar rápida y fiablemente la esfericidad y la relación de aspecto de un material particulado. A menos que se indique lo contrario, los valores de esfericidad tal como se especifica o notifica en el presente documento son tal como se miden mediante un analizador de partículas CamSizer XT de Retsch Technology GmbH. El dispositivo CamSizer XT es un instrumento de análisis dinámico de imágenes que es capaz de obtener distribuciones altamente precisas del tamaño y la forma para materiales particulados en volúmenes de muestra de desde 100 mg hasta 100 g, permitiendo que el instrumento calcule directamente propiedades tales como relaciones de aspecto y esfericidad promedio.

El armazón de carbono poroso puede comprender carbono cristalino o carbono amorfo, o una mezcla de carbono amorfo y cristalino. El armazón de carbono poroso puede ser un armazón de carbono duro o de carbono blando y puede obtenerse adecuadamente mediante procedimientos conocidos que implican la pirólisis de polímeros.

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

Tal como se usa en el presente documento, el término "carbono blando" también se refiere a una matriz de carbono desordenada en la que 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 en los carbonos blandos están asociados por fuerzas intermoleculares pero no están reticulados con un enlace químico. Esto significa que se grafitarán a alta temperatura. El armazón de carbono poroso comprende preferiblemente al menos el 50 % de carbono hibridado  $sp^2$  medido mediante XPS. Por ejemplo, el armazón de carbono poroso puede comprender de manera adecuada desde el 50 % hasta el 98 % de carbono hibridado  $sp^2$ , desde el 55 % hasta el 95 % de carbono hibridado  $sp^2$ , desde el 60 % hasta el 90 % de carbono hibridado  $sp^2$ , o desde el 70 % hasta el 85 % de carbono hibridado  $sp^2$ .

Puede usarse una variedad de diferentes materiales para preparar armazones de carbono poroso adecuados. Los ejemplos de materiales orgánicos que pueden usarse incluyen biomasa vegetal que incluye materiales lignocelulósicos (tales como cáscaras de coco, cáscaras de arroz, madera, etc.) y fuentes de carbono fósil tales como carbón. Los ejemplos de materiales poliméricos que forman armazones de carbono poroso en pirólisis incluyen resinas fenólicas, resinas novolaca, brea, melaminas, poliácridatos, poliestirenos, poli(alcohol vinílico) (PVA), polivinilpirrolidona (PVP) y diversos copolímeros que comprenden unidades monoméricas de acrilatos, estirenos,  $\alpha$ -olefinas, vinilpirrolidona y otros monómeros etilénicamente insaturados. En la técnica están disponibles una variedad de diferentes materiales de carbono duro dependiendo del material de partida y las condiciones del proceso de pirólisis.

El armazón de carbono poroso puede someterse a un procedimiento de activación químico o gaseoso para aumentar el volumen de mesoporos y microporos. Un procedimiento de activación adecuado comprende poner en contacto carbono pirolizado con uno o más de oxígeno, vapor, CO, CO<sub>2</sub> y KOH a una temperatura en el intervalo de desde 600 hasta 1000 °C.

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

El almacén de carbono poroso tiene preferiblemente un área superficial BET de al menos 750 m<sup>2</sup>/g, o al menos 1.000 m<sup>2</sup>/g, o al menos 1.250 m<sup>2</sup>/g, o al menos 1.500 m<sup>2</sup>/g. Debe entenderse que el término "área superficial BET" tal como se usa en el presente documento se refiere al área superficial por masa unitaria calculada a partir de una medición de la adsorción física de moléculas de gas sobre una superficie sólida, usando la teoría de Brunauer-Emmett-Teller, según la norma ISO 9277. Preferiblemente, el área superficial BET del almacén de partículas porosas conductoras es de no más de 4.000 m<sup>2</sup>/g, o no más de 3.500 m<sup>2</sup>/g, o no más de 3.250 m<sup>2</sup>/g, o no más de 3.000 m<sup>2</sup>/g. En algunos casos, el material particulado de la invención puede incluir poros en los que el espacio vacío que está completamente encerrado está tapado por el material electroactivo, de modo que se impide el acceso del electrolito al espacio vacío.

El material electroactivo se selecciona de manera adecuada de silicio, estaño, germanio y aluminio y mezclas de los mismos. Un material electroactivo preferido es silicio. El material electroactivo puede comprender opcionalmente una cantidad menor de uno o más dopantes. Los dopantes adecuados incluyen boro y fósforo, otros dopantes de tipo n o tipo p, o nitrógeno. Preferiblemente, los dopantes están presentes en una cantidad total de no más del 2 % en peso basado en la cantidad total del material electroactivo (por ejemplo, silicio) y el/los dopante(s).

La cantidad de material electroactivo en las partículas compuestas de la invención se selecciona preferiblemente de modo que no más de aproximadamente el 55 % del volumen de poros interno del almacén de carbono poroso está ocupado por el material electroactivo (en el estado no cargado). Esto se denomina en el presente documento "factor de carga" del material electroactivo dentro del almacén de carbono poroso. Preferiblemente, el material electroactivo ocupa desde aproximadamente el 25 % hasta aproximadamente el 45 % del volumen de poros interno del almacén de carbono poroso, más preferiblemente desde aproximadamente el 25 % hasta el 40 % del volumen de poros interno del almacén de carbono poroso. Dentro de estos intervalos preferidos, el volumen de poros del almacén de carbono poroso es eficaz para admitir la expansión del material electroactivo durante la carga y descarga, pero evita un volumen de poros en exceso que no contribuye a la capacidad volumétrica del material particulado. Sin embargo, la cantidad de material electroactivo tampoco es tan alta como para impedir la litación eficaz debido a tasas de difusión inadecuadas de iones metálicos o debido al volumen de expansión inadecuado dando como resultado resistencia mecánica a la litación.

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

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

La razón en peso del material electroactivo con respecto al almacén de carbono poroso es una función del volumen de poros disponible, el factor de carga requerido, y la densidad del material electroactivo.

Cuando el material electroactivo es silicio, la razón en peso de silicio con respecto al almacén de carbono poroso es preferiblemente de  $[0,5 \times P^1 \text{ a } 1,7 \times P^1]:1$ , en el que  $P^1$  representa el valor del volumen total de microporos/mesoporos tal como se mide en cm<sup>3</sup>/g. Al definir la razón en peso de silicio basándose en el valor de  $P^1$ , el porcentaje de ocupación volumétrica del volumen de poros por silicio se controla dentro de límites específicos. Dicho de otra manera, cuando la razón en peso de silicio con respecto al almacén de carbono poroso está en el intervalo de  $[0,5 \times P^1 \text{ a } 1,7 \times P^1]:1$ , el volumen de silicio en las partículas compuestas es equivalente a aproximadamente del 20 % al 55 % del volumen total de microporos/mesoporos del almacén de carbono poroso.

Opcionalmente, la razón en peso de silicio con respecto al almacén de carbono poroso puede estar en el intervalo de  $[0,5 \times P^1 \text{ a } 1,3 \times P^1]:1$ . Más preferiblemente, la razón en peso de silicio con respecto al almacén de carbono poroso está en el intervalo de desde  $[0,55 \times P^1 \text{ hasta } 1,1 \times P^1]:1$ , o en el intervalo de desde  $[0,6 \times P^1 \text{ hasta } 1,1 \times P^1]:1$ , o en el intervalo de desde  $[0,6 \times P^1 \text{ hasta } 1 \times P^1]:1$ , o en el intervalo de desde  $[0,6 \times P^1 \text{ hasta } 0,95 \times P^1]:1$ , o

en el intervalo de desde  $[0,6 \times P^1 \text{ hasta } 0,9 \times P^1]:1$ , o en el intervalo de desde  $[0,65 \times P^1 \text{ hasta } 0,9 \times P^1]:1$ , o en el intervalo de desde  $[0,65 \times P^1 \text{ hasta } 0,85 \times P^1]:1$ , o en el intervalo de desde  $[0,65 \times P^1 \text{ hasta } 0,8 \times P^1]:1$ , o en el intervalo de desde  $[0,7 \times P^1 \text{ hasta } 0,8 \times P^1]:1$ .

- 5 Opcionalmente, la razón en peso de silicio con respecto al armazón de carbono poroso puede estar en el intervalo de  $[1 \times P^1 \text{ a } 1,7 \times P^1]:1$ . Más preferiblemente, la razón en peso de silicio con respecto al armazón de carbono poroso está en el intervalo de desde  $[1,1 \times P^1 \text{ hasta } 1,7 \times P^1]:1$ , o en el intervalo de desde  $[1,1 \times P^1 \text{ hasta } 1,65 \times P^1]:1$ , o en el intervalo de desde  $[1,1 \times P^1 \text{ hasta } 1,6 \times P^1]:1$ , o en el intervalo de desde  $[1,15 \times P^1 \text{ hasta } 1,6 \times P^1]:1$ , o en el intervalo de desde  $[1,15 \times P^1 \text{ hasta } 1,55 \times P^1]:1$ , o en el intervalo de desde  $[1,15 \times P^1 \text{ hasta } 1,5 \times P^1]:1$ , o en el intervalo de desde  $[1,2 \times P^1 \text{ hasta } 1,5 \times P^1]:1$ , o en el intervalo de desde  $[1,25 \times P^1 \text{ hasta } 1,5 \times P^1]:1$ , o en el intervalo de desde  $[1,3 \times P^1 \text{ hasta } 1,5 \times P^1]:1$ .

- 15 Preferiblemente al menos el 90 % en peso, más preferiblemente al menos el 95 % en peso, incluso más preferiblemente al menos el 98 % en peso de la masa de material electroactivo en las partículas compuestas está ubicado dentro del volumen de poros interno del armazón de carbono poroso de manera que hay muy poco o ningún material electroactivo ubicado en las superficies externas de las partículas compuestas.

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

- 25 La determinación de la cantidad de silicio sin oxidar se deriva del perfil de TGA característico para estos materiales. Un aumento de masa a aprox. 300-500 °C corresponde a la oxidación inicial de silicio a  $\text{SiO}_2$ , y está seguido por una pérdida de masa a aprox. 500-600 °C a medida que el carbono se oxida a gas  $\text{CO}_2$ . Por encima de aprox. 600 °C, hay un aumento adicional de masa correspondiente a la conversión continuada de silicio en  $\text{SiO}_2$  que aumenta hacia un valor asintótico por encima de 1000 °C a medida que se completa la oxidación del silicio.

- 30 Con los propósitos de este análisis, se supone que cualquier aumento de masa por encima de 800 °C corresponde a la oxidación del silicio a  $\text{SiO}_2$  y que la masa total al completarse la oxidación es  $\text{SiO}_2$ . Esto permite determinar el porcentaje de silicio sin oxidar a 800 °C como proporción de la cantidad total de silicio según la siguiente fórmula:

$$35 \quad Z = 1,875 \times [(M_f - M_{800}) / M_f] \times 100 \%$$

- en la que Z es el porcentaje de silicio sin oxidar a 800 °C,  $M_f$  es la masa de la muestra al completarse la oxidación y  $M_{800}$  es la masa de la muestra a 800 °C.

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

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

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

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

- Los materiales particulados de la invención tienen preferiblemente un área superficial BET de o no más de 300 m<sup>2</sup>/g, o no más de 250 m<sup>2</sup>/g, o no más de 200 m<sup>2</sup>/g, o no más de 150 m<sup>2</sup>/g, o no más de 100 m<sup>2</sup>/g, o no más de 80 m<sup>2</sup>/g, o no más de 60 m<sup>2</sup>/g, o no más de 40 m<sup>2</sup>/g, o no más de 30 m<sup>2</sup>/g, o no más de 25 m<sup>2</sup>/g, o no más de 20 m<sup>2</sup>/g, o no más de 15 m<sup>2</sup>/g, o no más de 10 m<sup>2</sup>/g. En general, se prefiere un área superficial BET baja para minimizar la formación de capas de interfase sólido-electrolito (SEI) en la superficie de las partículas compuestas durante el primer ciclo de carga-descarga de un ánodo que comprende el material particulado de la invención. Sin embargo, un área superficial BET que sea excesivamente pequeña da como resultado una tasa de carga y una capacidad inaceptablemente bajas debido a la inaccesibilidad de los iones metálicos en el electrolito circundante a la masa del material electroactivo. Por ejemplo, el área superficial BET es preferiblemente al menos 0,1 m<sup>2</sup>/g, o al menos 1 m<sup>2</sup>/g, o al menos 2 m<sup>2</sup>/g, o al menos 5 m<sup>2</sup>/g. Por ejemplo, el área superficial BET puede estar en el intervalo de desde 1 m<sup>2</sup>/g hasta 25 m<sup>2</sup>/g, más preferiblemente en el intervalo de desde 2 hasta 15 m<sup>2</sup>/g.
- El material particulado de la invención tiene normalmente una capacidad de carga específica en la primera litación de 1200 a 2340 mAh/g. Preferiblemente, el material particulado de la invención tiene una capacidad de carga específica en la primera litación de al menos 1400 mAh/g.
- Las partículas compuestas de la invención se preparan de manera adecuada mediante la infiltración química en fase de vapor (CVI) de un precursor que contiene silicio en la estructura de poros del armazón de carbono poroso. Tal como se usa en el presente documento, CVI se refiere a procedimientos en los que un precursor que contiene silicio gaseoso se descompone térmicamente sobre una superficie para formar silicio elemental en la superficie y subproductos gaseosos.
- Los precursores que contienen silicio gaseosos adecuados incluyen silano (SiH<sub>4</sub>), derivados de silano (por ejemplo, disilano, trisilano y tetrasilano) y triclorosilano (SiHCl<sub>3</sub>). Los precursores que contienen silicio pueden usarse o bien en forma pura o bien, más habitualmente, como una mezcla diluida con un gas portador inerte, tales como nitrógeno o argón. Por ejemplo, el precursor que contiene silicio puede usarse en una cantidad en el intervalo de desde el 0,5 hasta el 20 % en volumen, o desde el 1 hasta el 10 % en volumen, o desde el 1 hasta el 5 % en volumen basado en el volumen total del precursor que contiene silicio y el gas portador inerte. El procedimiento de CVI se lleva a cabo de manera adecuada a una baja presión parcial del precursor de silicio con una presión total de 101,3 kPa (es decir, 1 atm), llevándose la presión parcial restante hasta la presión atmosférica usando un gas de relleno inerte tal como hidrógeno, nitrógeno o argón. Se usan temperaturas de deposición que oscilan desde 400 hasta 700 °C, por ejemplo, desde 400 hasta 550 °C, o desde 400 hasta 500 °C, o desde 400 hasta 450 °C, o desde 450 hasta 500 °C. El procedimiento de CVI puede realizarse de manera adecuada en un reactor de lecho fijo, un reactor de lecho fluidizado (incluido el reactor de lecho en surtidor) o un horno rotatorio.
- Como ejemplo de método en reactor de lecho fijo, se colocaron 1,8 g de un armazón poroso de material particulado sobre una placa de acero inoxidable con un grosor constante de 1 mm a lo largo de su longitud. Luego se colocó la placa en el interior de un tubo de acero inoxidable de 60 mm de diámetro exterior con líneas de entrada y salida de gas ubicadas en la zona caliente de un horno de retorta. El tubo del horno se purgó con gas nitrógeno durante 30 minutos a temperatura ambiente y luego se aumentó la temperatura de la muestra hasta de 450 a 500 °C. La velocidad de flujo de gas nitrógeno se ajusta para garantizar un tiempo de residencia del gas de al menos 90 segundos en el tubo del horno y se mantiene a esa velocidad durante 30 minutos. Luego, el suministro de gas se cambia de nitrógeno a una mezcla de monosilano en nitrógeno a una concentración del 1,25 % en volumen. La dosificación de monosilano se realiza a lo largo de un periodo de 5 horas con una presión del reactor mantenida en 101,3 kPa (1 atm). Una vez finalizada la dosificación, la velocidad de flujo de gas se mantiene constante mientras el silano se purga del horno usando nitrógeno. El horno se purga durante 30 minutos bajo nitrógeno antes de enfriarlo hasta temperatura ambiente a lo largo de varias horas. Luego, la atmósfera se cambia gradualmente a aire a lo largo de un periodo de dos horas cambiando el flujo de gas de nitrógeno a aire desde un suministro de aire comprimido.
- El material particulado de la invención puede incluir opcionalmente un recubrimiento de carbono conductor. De manera adecuada, puede obtenerse un recubrimiento de carbono conductor mediante un método de deposición química en fase de vapor (CVD). La CVD es una metodología bien conocida en la técnica y comprende la descomposición térmica de un gas que contiene carbono volátil (por ejemplo, etileno) sobre la superficie del material particulado. Alternativamente, el recubrimiento de carbono puede formarse depositando una disolución de un compuesto que contiene carbono sobre la superficie del material particulado seguido de pirólisis. El recubrimiento de carbono conductor es suficientemente permeable como para permitir el acceso de litio al interior de las partículas compuestas sin una resistencia excesiva, para no reducir el rendimiento de velocidad de las partículas compuestas. Por ejemplo, el grosor del recubrimiento de carbono puede estar de manera adecuada en el intervalo de desde 2 hasta 30 nm. Opcionalmente, el recubrimiento de carbono puede ser poroso y/o puede cubrir sólo parcialmente la superficie de las partículas compuestas.
- Un recubrimiento de carbono tiene las ventajas de que reduce adicionalmente el área superficial BET del material

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

Según el primer aspecto de la invención, se proporcionan adicionalmente materiales particulados según los siguientes aspectos 1-1 a 1-4.

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

(i)  $P^1$  está en el intervalo de desde 0,6 hasta 1,4;

15 (ii) el diámetro de poro  $PD_{50}$  está en el intervalo de desde 0,8 hasta 2 nm;

(iii) el tamaño de partícula  $D_{50}$  del armazón de carbono poroso está en el intervalo de desde 3 hasta 6  $\mu\text{m}$ .

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

20 (i)  $P^1$  está en el intervalo de desde 0,7 hasta 1,2;

(ii) el diámetro de poro  $PD_{50}$  está en el intervalo de desde 1 hasta 2 nm;

25 (iii) el tamaño de partícula  $D_{50}$  del armazón de carbono poroso está en el intervalo de desde 3 hasta 6  $\mu\text{m}$ .

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

(i)  $P^1$  está en el intervalo de desde 0,7 hasta 1;

30 (ii) el diámetro de poro  $PD_{50}$  está en el intervalo de desde 1,2 hasta 2 nm;

(iii) el tamaño de partícula  $D_{50}$  del armazón de carbono poroso está en el intervalo de desde 3 hasta 6  $\mu\text{m}$ .

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

35 (i)  $P^1$  está en el intervalo de desde 0,7 hasta 1;

(ii) el diámetro de poro  $PD_{50}$  está en el intervalo de desde 1,2 hasta 1,8 nm;

40 (iii) el tamaño de partícula  $D_{50}$  del armazón de carbono poroso está en el intervalo de desde 3 hasta 6  $\mu\text{m}$ ;

Según la presente invención, debe entenderse que las características preferidas/opcionales dadas a conocer en el presente documento en relación con el primer aspecto de la invención que se encuentran dentro del alcance de los aspectos 1-1 a 1-4 descritos anteriormente también deben tomarse como características preferidas/opcionales de los aspectos 1-1 a 1-4. Asimismo, también debe interpretarse cualquier característica de las reivindicaciones dependientes que se encuentre dentro del alcance de los aspectos 1-1 a 1-4 descritos anteriormente como si esas reivindicaciones también dependieran de los aspectos 1-1 a 1-4.

50 En un segundo aspecto de la invención, se proporciona una composición que comprende un material particulado según el primer aspecto de la invención y al menos otro componente. El material particulado usado para preparar la composición del segundo aspecto de la invención puede tener cualquiera de las características descritas como preferidas u opcionales con respecto al primer aspecto de la invención, y puede ser un material particulado según cualquiera de los aspectos 1-1 a 1-4. En particular, el material particulado del primer aspecto de la invención puede usarse como componente de una composición de electrodo.

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

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

El material particulado de la invención puede constituir desde el 0,5 hasta el 99,5 % en peso del peso seco total de la composición de electrodo (es decir, el peso seco total del material particulado de la invención y cualquier material electroactivo particulado adicional, aglutinante y/o aditivo conductor). Más preferiblemente, la composición de electrodo comprende una alta carga del material particulado de la invención. Por ejemplo, el material particulado de la invención puede constituir preferiblemente al menos el 50 % en peso, o al menos el 55% en peso, o al menos el 60 % en peso, o al menos el 65 % en peso, o al menos el 70 % en peso, o al menos el 75 % en peso, o al menos el 80 % en peso, o al menos el 85 % en peso, o al menos el 90 % en peso, o al menos el 95 % en peso del peso seco total de la composición de electrodo.

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

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

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

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

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

En un tercer aspecto, la invención proporciona un electrodo que comprende un material particulado tal como se define con referencia al primer aspecto de la invención en contacto eléctrico con un colector de corriente. El material particulado usado para preparar el electrodo del tercer aspecto de la invención puede tener cualquiera de las características descritas como preferidas u opcionales con respecto al primer aspecto de la invención, y puede ser un material particulado según cualquiera de los aspectos 1-1 a 1-4.

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

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

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

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

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

El electrodo del tercer aspecto de la invención puede usarse como ánodo de una batería de iones metálicos. Por tanto, en un cuarto aspecto, la presente invención proporciona una batería recargable de iones metálicos que comprende un ánodo, comprendiendo el ánodo un electrodo tal como se describió anteriormente, un cátodo que comprende un material activo de cátodo capaz de liberar y reabsorber iones metálicos; y un electrolito entre el ánodo y el cátodo. El material particulado usado para preparar la batería del cuarto aspecto de la invención puede tener cualquiera de las características descritas como preferidas u opcionales con respecto al primer aspecto de la invención, y puede ser un material particulado según cualquiera de los aspectos 1-1 a 1-4.

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

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

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

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

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

La sal de litio es soluble de manera adecuada en el disolvente o mezcla de disolventes elegido. Los ejemplos de sales de litio adecuadas incluyen  $\text{LiCl}$ ,  $\text{LiBr}$ ,  $\text{LiI}$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiBC}_4\text{O}_8$ ,  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiSbF}_6$ ,  $\text{LiAlCl}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$  y  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ .

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

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

En un quinto aspecto, la invención proporciona el uso de un material particulado tal como se define con referencia al primer aspecto de la invención como material activo de ánodo. Preferiblemente, el material particulado está en forma de una composición de electrodo tal como se define con referencia al segundo aspecto

de la invención, y lo más preferiblemente la composición de electrodo comprende uno o más materiales electroactivos particulados adicionales tal como se definió anteriormente. El material particulado usado según el quinto aspecto de la invención puede tener cualquiera de las características descritas como preferidas u opcionales con respecto al primer aspecto de la invención, y puede ser un material particulado según cualquiera de los aspectos 1-1 a 1-4.

**Ejemplos**

*Ejemplo 1*

Se proporcionaron partículas de armazón de carbono poroso (partículas de carbón activado) que tenían las propiedades expuestas en la tabla 1.

Tabla 1

Armazón de carbono	P <sup>1</sup>	BET (m <sup>2</sup> /g)	PD <sub>10</sub> (nm)	PD <sub>50</sub> (nm)	PD <sub>90</sub> (nm)	Fracción de microporos*
A	0,78	1762	0,97	1,15	2,23	0,61
B	0,69	1568	0,59	0,99	6,09	0,69
C	1,21	2467	0,61	1,44	2,99	0,78

\* fracción volumétrica de microporos basada en el volumen total de microporos y mesoporos

Se prepararon partículas compuestas de silicio-carbono depositando silicio dentro de los poros de las partículas del armazón de carbono poroso de la tabla 1 usando gas monosilano en un reactor de lecho fijo a 475 °C tal como se describe en el presente documento.

*Ejemplo 2 – Ensayo de compresión*

Se analizó la resistencia del material particulado de la invención a la degradación mecánica mediante un ensayo de compresión de partículas individuales usando una máquina de ensayo de microcompresión de alta precisión (Shimadzu™ modelo MCT-510) con un indentador plano de 50 μm de diámetro, una fuerza de ensayo de desde 9,8 hasta 4903 mN y una tasa de carga de 7,75 mN•s<sup>-1</sup>.

Se seleccionaron partículas de diferentes tamaños de diferentes muestras de partículas compuestas (las muestras A1 a A4 se obtuvieron del armazón A, y las muestras B1 y C1 se obtuvieron de los armazones B y C respectivamente). Para cada tamaño de partícula objetivo se analizaron al menos 5 partículas con un tamaño cercano al tamaño objetivo. Los tamaños de partícula se midieron mediante la función de medición de dimensión de muestra del modelo MCT-510 que usa el promedio de diámetro medio geométrico y la longitud de la muestra usando una imagen superior (obtenida por microscopio óptico). Cada partícula se fijó entre el indentador plano y una placa de presión más baja antes de aplicar la fuerza de ensayo de 9,8 a 4900 mN a la muestra y aumentar a la tasa de carga. Un aumento repentino en el desplazamiento indica la aparición de una fractura en la partícula. La fuerza aplicada en el primer evento de fractura se toma como la fuerza de trituración de partículas. La presión de trituración se calcula a partir de la fuerza de trituración aplicada dividida entre el área de la partícula proyectada sobre el plano del indentador. La presión de trituración promedio de múltiples muestras de diversos tamaños para cada material compuesto se tomaron como la presión de trituración final. Los resultados se muestran en la tabla 2.

Tabla 2

Muestra de material compuesto	P <sup>1</sup>	% en peso de Si	Tamaño de partícula objetivo (μm)	Tamaño promedio de partículas sometidas a ensayo (al menos 5 partículas, μm)	Presión de trituración promedio (MPa)
A1	0,78	45	5	5,1	385
A1	0,78	45	8	8,2	275
A1	0,78	45	12	11,6	190
A1	0,78	45	15	15,1	175
A2	0,78	48	3	3,2	346
A2	0,78	48	5	5,0	369
A3	0,78	45	5	5,3	309
A3	0,78	45	8	8,0	376

A3	0,78	45	12	11,6	196
A3	0,78	45	15	15,0	205
A4	0,78	48	3	3,3	539
A4	0,78	48	5	5,0	280
A4	0,78	48	8	8,4	348
A4	0,78	48	12	11,9	260
B1	0,69	45	3	3,2	421
B1	0,69	45	5	5,2	418
B1	0,69	45	8	8,0	263
B1	0,69	45	12	11,7	196
B1	0,69	45	15	15,2	211
C1	1,21	59	5	5,1	397
C1	1,21	59	8	8,3	252
C1	1,21	59	12	14,8	231

Se entenderá que la presión de trituración de partículas individuales está sujeta a una amplia variación debido a diferencias impredecibles entre partículas individuales (por ejemplo, la presencia de defectos, la forma de la partícula donde entra en contacto con el indentador). Para compensar esta variabilidad inherente, el solicitante también ha calculado la presión de trituración promedio obtenida a través de una amplia variedad de partículas que tienen P<sup>1</sup> desde 0,69 hasta 1,21, fracciones de microporos desde 0,54 hasta 0,78, y el % en peso de silicio desde el 45 % hasta el 59 %. Los resultados agregados de múltiples experimentos a tamaños de partícula de aproximadamente 3 μm, 5 μm, 8 μm, 12 μm y 15 μm se proporcionan en la tabla 3 y demuestran claramente la relación entre la distribución del tamaño de partícula y la robustez de las partículas compuestas. Las tablas 2 y 3 demuestran que las partículas de la invención con un tamaño de partícula de 8 μm o menos medido mediante la máquina de ensayo de microcompresión tal como se describe en el presente documento tienen una presión de trituración promediada sobre 5 partículas de al menos 250 MPa.

Tabla 3

15

Tamaño de partícula promedio (μm)	Presión de trituración promedio (MPa)
3,2	435
5,1	360
8,2	303
11,8	211
15,0	206

Ejemplo 3 – Ensayo electroquímico

Se fabricaron celdas de tipo botón de ensayo con electrodos negativos que comprendían el material particulado de silicio-carbono preparado tal como se describió anteriormente y que tenía tamaños de partícula D<sub>90</sub> tanto por encima como por debajo de 10 μm. Se mezcló una dispersión de Carbon Super P (carbono conductor) en aglutinante de CMC en una mezcladora Thinky™. Se añadió el material particulado de silicio-carbono a la dispersión conductora y se mezcló durante 30 minutos en la mezcladora Thinky™. Luego se añadió aglutinante de SBR para dar una razón CMC:SBR de 1:1, produciendo una suspensión con una razón en peso de material particulado de silicio-carbono:aglutinante de CMC/SBR:carbono conductor de 70:16:14. Se mezcló adicionalmente la suspensión durante 30 minutos en la mezcladora Thinky™ y luego se recubrió sobre un sustrato de cobre de 10 μm de grosor (colector de corriente) y se secó a 50 °C durante 10 minutos, seguido de un secado adicional a 120-180 °C durante 12 horas para formar de ese modo un electrodo que comprende una capa activa sobre el sustrato de cobre.

30

Fabricación de celdas completas

Se fabricaron celdas de tipo botón completas usando electrodos negativos circulares de 0,8 cm de radio cortados de este electrodo con un separador de polietileno poroso y un electrodo positivo de níquel-manganeso-cobalto (NMC532). Se diseñaron los electrodos positivo y negativo para formar un par equilibrado, de modo que la razón

35

de capacidad proyectada de los electrodos fuese de aproximadamente 0,9 (positivo:negativo). Luego se añadió un electrolito que comprendía  $\text{LiPF}_6$  1 M en una disolución 7:3 de EMC/FEC (carbonato de etilmetilo/carbonato de fluoroetileno) que contenía carbonato de vinileno al 3 % en peso a la celda antes de sellarla.

5 Se ciclaron las celdas de tipo botón completas de la siguiente manera: se aplicó una corriente constante a una tasa de  $C/25$ , para litiar el ánodo, con una tensión de corte de 4,3 V. Cuando se alcanzó el punto de corte, se aplicó una tensión constante de 4,3 V hasta alcanzar una corriente de corte de  $C/100$ . Luego se dejó reposar la celda durante 10 minutos en estado litiado. Luego se deslita el ánodo a una corriente constante de  $C/25$  con una tensión de corte de 2,75 V. Luego se dejó reposar la celda durante 10 minutos. Después de este ciclo inicial, se aplicó una corriente constante de  $C/2$  para litiar el ánodo con una tensión de corte de 4,3 V, seguido de una tensión constante de 4,3 V con una corriente de corte de  $C/40$  con un tiempo de reposo de 5 minutos. Luego se deslitió el ánodo a una corriente constante de  $C/2$  con un punto de corte de 2,75 V. Luego se repitió esto el número deseado de ciclos. La capacidad de descarga en mAh/g (por gramo de partículas compuestas de silicio-carbono) para tres celdas de ensayo se representa gráficamente en la figura 1.

15 Los tres materiales de silicio-carbono usados en los electrodos negativos tienen un % en peso de silicio similar y, por tanto, tienen capacidades de descarga iniciales similares. Cada material también tiene menos del 10 % de contenido de silicio sin oxidar a 800 °C cuando se analiza mediante TGA tal como se describe en el presente documento. Las muestras X e Y tienen tamaños de partícula  $D_{90}$  de menos de 10  $\mu\text{m}$  (y tamaños de partícula  $D_{50}$  de 3,2  $\mu\text{m}$  y 4,1  $\mu\text{m}$  respectivamente) y demuestran buena retención de capacidad dentro del alcance de la invención. La muestra Z tiene un tamaño de partícula  $D_{50}$  de 6,5  $\mu\text{m}$  y un tamaño de partícula  $D_{90}$  fuera del alcance de la invención y demuestra una tasa aumentada de pérdida de capacidad. Sin limitarse a la teoría, se observa que estos resultados son consistentes con la hipótesis de que el tamaño pequeño y la alta microporosidad de las partículas de la invención pueden admitir mejor la tensión debido a la expansión del silicio a lo largo de muchos ciclos, así como al esfuerzo de compresión tal como se demostró anteriormente.

REIVINDICACIONES

1. Material particulado que comprende una pluralidad de partículas compuestas, en el que las partículas compuestas comprenden:
- 5 (a) un almacén de carbono poroso que comprende microporos y/o mesoporos,
- en el que los microporos y mesoporos tienen un volumen de poros total tal como se mide mediante adsorción de gas de  $P^1$   $\text{cm}^3/\text{g}$ , en el que  $P^1$  representa un número natural que tiene un valor de al menos 0,6,
- 10 en el que el diámetro de poro  $PD_{50}$  tal como se mide mediante adsorción de gas es de no más de 2 nm, en el que el término diámetro de poro  $PD_{50}$  se refiere a la mediana del diámetro de poro basado en volumen, basado en el volumen total de microporos y mesoporos; y
- 15 (b) un material electroactivo seleccionado de silicio, estaño, germanio y aluminio y mezclas de los mismos ubicado dentro de los microporos y/o mesoporos del almacén de carbono poroso;
- en el que las partículas compuestas tienen un diámetro de partícula  $D_{90}$  de no más de 10  $\mu\text{m}$  y un diámetro de partícula  $D_{50}$  de al menos 1,5 a 7  $\mu\text{m}$ , en el que  $D_{90}$  se refiere al diámetro de partícula del percentil 90 basado en volumen y  $D_{50}$  se refiere a la mediana del diámetro de partícula basado en volumen, ambos tal como se miden mediante difracción láser según la norma ISO 13320:2009.
- 20 2. Material particulado según la reivindicación 1, en el que  $P^1$  tiene un valor en el intervalo de desde 0,8 hasta 2,2, o en el intervalo de desde 0,8 hasta 2, o en el intervalo de desde 0,85 hasta 1,8, o en el intervalo de desde 0,85 hasta 1,6, o en el intervalo de desde 0,9 hasta 1,6, o en el intervalo de desde 0,6 hasta 1,4, o en el intervalo de desde 0,75 hasta 1,4, o en el intervalo de desde 0,75 hasta 1,3, o en el intervalo de desde 0,75 hasta 1,2, o en el intervalo de desde 0,75 hasta 1, o en el intervalo de desde 0,75 hasta 0,9.
- 25 3. Material particulado según cualquier reivindicación anterior, en el que el diámetro de poro  $PD_{50}$  del almacén de carbono poroso es de no más de 1,8 nm, o no más de 1,6 nm, o no más de 1,4 nm, o no más de 1,2 nm, o no más de 1 nm.
- 30 4. Material particulado según cualquier reivindicación anterior, en el que el almacén de carbono poroso tiene una distribución de tamaño de poro bimodal o multimodal en relación con el volumen de poros interno total acumulado del almacén de carbono poroso, que incluye preferiblemente al menos un máximo a menos de 2 nm y al menos un máximo en el intervalo de desde 2,5 hasta 20 nm, que incluye más preferiblemente al menos un máximo a menos de 2 nm y al menos un máximo en el intervalo de desde 2,5 hasta 15 nm.
- 35 5. Material particulado según cualquier reivindicación anterior, en el que al menos una porción de los microporos y/o mesoporos comprenden espacio vacío que está completamente encerrado por el material electroactivo.
- 40 6. Material particulado según cualquier reivindicación anterior, en el que las partículas compuestas tienen:
- (i) un diámetro de partícula  $D_{90}$  de no más de 9,5  $\mu\text{m}$ , o no más de 9  $\mu\text{m}$ , o no más de 8,5  $\mu\text{m}$ , o no más de 8  $\mu\text{m}$ , o no más de 7,5  $\mu\text{m}$ , o no más de 7  $\mu\text{m}$ , o no más de 6,5  $\mu\text{m}$ , o no más de 6  $\mu\text{m}$ , o no más de 5,5  $\mu\text{m}$ , o no más de 5  $\mu\text{m}$ , o no más de 4,5  $\mu\text{m}$ , o no más de 4  $\mu\text{m}$ ; y/o
- 45 (ii) un diámetro de partícula  $D_{50}$  en el intervalo de desde 1,5 hasta 6,5  $\mu\text{m}$ , o desde 1,5 hasta 6  $\mu\text{m}$ , o desde 2 hasta 5,5  $\mu\text{m}$ , o desde 2,5 hasta 5  $\mu\text{m}$ , o desde 3 hasta 4,5  $\mu\text{m}$ , en el que  $D_{50}$  se refiere a la mediana del diámetro de partícula basado en volumen tal como se mide mediante difracción láser según la norma ISO 13320:2009.
- 50 7. Material particulado según cualquier reivindicación anterior, en el que la distribución de tamaño de partícula basado en volumen tiene un sesgo positivo, y/o en el que las partículas compuestas son partículas esféricas que tienen una esfericidad promedio  $S_{av}$  de al menos 0,70, preferiblemente al menos 0,85, más preferiblemente al menos 0,90, más preferiblemente al menos 0,92, más preferiblemente al menos 0,93, más preferiblemente al menos 0,94, más preferiblemente al menos 0,95.
- 55 8. Material particulado según cualquier reivindicación anterior, en el que el factor de carga del material electroactivo en el almacén de carbono poroso es de no más del 55 %, preferiblemente desde aproximadamente el 25 % hasta aproximadamente el 45 %.
- 60 9. Material particulado según cualquier reivindicación anterior, en el que el material electroactivo es silicio y la razón en peso de silicio con respecto a carbono está en el intervalo de desde  $[0,5 \times P^1$  hasta  $1,7 \times P^1]$ :1, o en el intervalo de desde  $[0,5 \times P^1$  hasta  $1,3 \times P^1]$ :1, o en el intervalo de desde  $[0,55 \times P^1$  hasta  $1,1 \times P^1]$ :1, o en el intervalo
- 65

de desde  $[0,6 \times P^1 \text{ hasta } 1,1 \times P^1]:1$ , o en el intervalo de desde  $[0,6 \times P^1 \text{ hasta } 1 \times P^1]:1$ , o en el intervalo de desde  $[0,6 \times P^1 \text{ hasta } 0,95 \times P^1]:1$ , o en el intervalo de desde  $[0,6 \times P^1 \text{ hasta } 0,9 \times P^1]:1$ , o en el intervalo de desde  $[0,65 \times P^1 \text{ hasta } 0,9 \times P^1]:1$ , o en el intervalo de desde  $[0,65 \times P^1 \text{ hasta } 0,85 \times P^1]:1$ , o en el intervalo de desde  $[0,65 \times P^1 \text{ hasta } 0,8 \times P^1]:1$ , o en el intervalo de desde  $[0,7 \times P^1 \text{ hasta } 0,8 \times P^1]:1$ , o en el intervalo de desde  $[1 \times P^1 \text{ hasta } 1,7 \times P^1]:1$ , o en el intervalo de desde  $[1,1 \times P^1 \text{ hasta } 1,7 \times P^1]:1$ , o en el intervalo de desde  $[1,1 \times P^1 \text{ hasta } 1,65 \times P^1]:1$ , o en el intervalo de desde  $[1,1 \times P^1 \text{ hasta } 1,6 \times P^1]:1$ , o en el intervalo de desde  $[1,15 \times P^1 \text{ hasta } 1,6 \times P^1]:1$ , o en el intervalo de desde  $[1,15 \times P^1 \text{ hasta } 1,55 \times P^1]:1$ , o en el intervalo de desde  $[1,15 \times P^1 \text{ hasta } 1,5 \times P^1]:1$ , o en el intervalo de desde  $[1,2 \times P^1 \text{ hasta } 1,5 \times P^1]:1$ , o en el intervalo de desde  $[1,25 \times P^1 \text{ hasta } 1,5 \times P^1]:1$ , o en el intervalo de desde  $[1,3 \times P^1 \text{ hasta } 1,5 \times P^1]:1$ .

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

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

12. Material particulado según cualquier reivindicación anterior, en el que las partículas compuestas tienen un área superficial BET de no más de 150 m<sup>2</sup>/g, o no más de 100 m<sup>2</sup>/g, o no más de 80 m<sup>2</sup>/g, o no más de 60 m<sup>2</sup>/g, o no más de 40 m<sup>2</sup>/g, o no más de 30 m<sup>2</sup>/g, o no más de 25 m<sup>2</sup>/g, o no más de 20 m<sup>2</sup>/g, o no más de 15 m<sup>2</sup>/g.

13. Composición que comprende un material particulado según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 y al menos otro componente, opcionalmente que comprende al menos el 50 % en peso, o al menos el 55% en peso, o al menos el 60 % en peso, o al menos el 65 % en peso, o al menos el 70 % en peso, o al menos el 75 % en peso, o al menos el 80 % en peso, o al menos el 85 % en peso, o al menos el 90 % en peso, o al menos el 95 % en peso del material particulado según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, basado en el peso seco total de la composición, opcionalmente en la que el al menos otro componente se selecciona de: (i) un aglutinante; (ii) un aditivo conductor; y (iii) un material electroactivo particulado adicional.

14. Electrodo que comprende un material particulado según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 en contacto eléctrico con un colector de corriente.

15. Uso de un material particulado según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 como material activo de ánodo.

Figura 1

