



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA



⑪ Número de publicación: **2 993 278**

⑯ Int. Cl.:

H01M 4/133	(2010.01)	H01M 4/02	(2006.01)
H01M 4/131	(2010.01)		
H01M 4/1391	(2010.01)		
H01M 4/1393	(2010.01)		
H01M 4/36	(2006.01)		
H01M 4/48	(2010.01)		
H01M 10/05	(2010.01)		
H01M 10/052	(2010.01)		
H01M 4/38	(2006.01)		
H01M 4/134	(2010.01)		

⑫

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

⑯ Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.06.2017 E 22205898 (4)**

⑯ Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.09.2024 EP 4167312**

⑯ Título: **Electrodos para baterías de ion metálico**

⑯ Prioridad:

14.06.2016 GB 201610353
15.06.2016 GB 201610468

⑯ Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
26.12.2024

⑯ Titular/es:

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

⑯ Inventor/es:

HATAZAWA, TSUYONOBU y
FRIEND, CHRISTOPHER MICHAEL

⑯ Agente/Representante:

IZQUIERDO BLANCO, María Alicia

ES 2 993 278 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).

DESCRIPCION

Electrodos para baterías de ion metálico

- 5 La presente invención se refiere en general a composiciones de electrodos para baterías de iones metálicos y más específicamente a composiciones de electrodos híbridas que comprenden partículas de carbono y al menos otro material electroactivo en partículas. También se proporcionan electrodos que comprenden las composiciones de electrodos y baterías de iones metálicos que comprenden los electrodos.
- 10 Las baterías recargables de ion metálico son ampliamente utilizadas en dispositivos electrónicos portátiles, tales como teléfonos móviles y computadores portátiles, y están encontrando un incremento en su aplicación en vehículos eléctricos o híbridos. Las baterías recargables de ion metálico comprenden generalmente una capa anódica, una capa catódica, un electrolito para transportar iones metálicos entre las capas anódica y catódica, y un aislante poroso eléctricamente aislante situado entre el ánodo y el cátodo. El cátodo típicamente comprende un colector de corriente de metal provisto de una capa de compuesto a base de óxido de metal que contiene iones de metal, y el ánodo típicamente comprende un colector de corriente de metal provisto de una capa de un material electroactivo, definido en el presente documento como un material que es capaz de insertar y liberar iones de metal durante la carga y descarga de una batería.

15 Para la evitación de dudas, los términos "cátodo" y "ánodo" se utilizan en el presente documento en el sentido de que la batería está colocada a través de una carga, tal que el cátodo es el electrodo positivo y el ánodo es el electrodo negativo. Cuando una batería de ion metálico es cargada, los iones metálicos son transportados desde la capa catódica que contiene el ion metálico a través del electrolito hasta el ánodo y son insertados dentro del material del ánodo. El término "batería" se utiliza en el presente documento para referirse tanto a un dispositivo que contiene un único ánodo y cátodo como a dispositivos que contienen una pluralidad de ánodos y/o una pluralidad de cátodos.

20 25 Hay interés en mejorar las capacidades gravimétricas y/o volumétricas de las baterías recargables de iones metálicos. La utilización de baterías de iones de litio ya ha proporcionado una mejora sustancial cuando se compara con otras tecnologías de baterías, pero aún hay ámbito para otros desarrollos. Hasta la fecha, las baterías comerciales de iones metálicos se han limitado en gran medida a la utilización del grafito como material activo del ánodo. Cuando se carga un ánodo de grafito, el litio se intercala entre las capas de grafito para formar un material con la fórmula empírica Li_xC_6 (en el que x es mayor que 0 y menos que o equivalente a 1). Consecuentemente, el grafito tiene una capacidad teórica máxima de 372 mAh/g en una batería de iones de litio, con una capacidad práctica algo inferior (aprox. 320 a 360 mAh/g). Otros materiales, como el silicio, el estaño y el germanio, son capaces de intercalar litio con una capacidad significativamente superior a la del grafito, pero aún no se han utilizado comercialmente de forma generalizada debido a las dificultades para mantener una capacidad suficiente a lo largo de numerosos ciclos de carga y descarga.

30 35 En particular, el silicio está atrayendo cada vez más atención como posible alternativa al grafito para la fabricación de baterías recargables de ion metálico con gran capacidad gravimétrica y volumétrica debido a su gran capacidad para el litio (véase, por ejemplo, Materiales de electrodos de inserción para baterías de litio recargables, Winter, M. et al. en *Adv. Mater.* 1998, 10, nº 10). A temperatura ambiente, el silicio tiene una capacidad teórica en una batería de iones de litio de unos 3.600 mAh/g (basada en $Li_{15}Si_4$). Sin embargo, su utilización como material electroactivo se complica mediante grandes cambios volumétricos al cargarse y descargarse. La inserción de litio en el silicio a granel (o la aleación del silicio) lleva a un gran incremento del volumen del material de silicio, de hasta el 400% de su volumen original cuando el silicio está litiado a su máxima capacidad, y los repetidos ciclos de carga y descarga causan una tensión mecánica significativa en el material de silicio, lo que resulta en la fractura y delaminación del material de silicio del ánodo. La pérdida de contacto eléctrico entre el material del ánodo y el colector de corriente resulta en una pérdida significativa de capacidad en los siguientes ciclos de carga-descarga.

40 45 La utilización de germanio como material electroactivo está asociada a problemas similares. El germanio tiene una capacidad teórica máxima de 1625 mAh/g en una batería de iones de litio. Sin embargo, la inserción de litio dentro de germanio a granel resulta en un cambio de volumen de hasta el 370% cuando el germanio es litiado hasta su capacidad máxima. Al igual que ocurre con el silicio, la tensión mecánica al que se ve sometido el material de germanio resulta en la fractura y delaminación del material del ánodo y en una pérdida de capacidad.

50 55 El estaño y el aluminio son otros ejemplos de materiales electroactivos capaces de intercalar iones metálicos con capacidades volumétricas y gravimétricas significativamente superiores a las del grafito, pero que también están asociados a la pérdida de capacidad debida a la expansión y contracción del material electroactivo a lo largo de múltiples ciclos de carga y descarga.

60 65 Varios acercamientos han sido propuestos para superar los problemas asociados a los cambios de volumen observados cuando se cargan ánodos que contienen silicio. Estos se relacionan generalmente con estructuras de silicio que toleran mejor los cambios volumétricos que la silicio a granel. Por ejemplo, Ohara et al. (Revista de fuentes de energía 136 (2004) 303-306) han descrito la evaporación de silicio sobre un colector de corriente de lámina de níquel en forma de película estrecha y la utilización de esta estructura como ánodo de una batería de iones de litio. Aunque este acercamiento da una buena retención de capacidad, las estructuras de película estrecha no dan cantidades útiles de capacidad por unidad de

área, y cualquier mejora se elimina cuando es incrementado el espesor de la película. En el documento WO 2007/083155 se divulga que puede ser obtenida una mayor retención de capacidad mediante la utilización de partículas de silicio que tienen un elevado ratio de aspecto, es decir, la ratio entre la dimensión mayor y la dimensión menor de la partícula. El elevado ratio de aspecto, que puede ser de hasta 100:1 o más, se cree que ayuda a acomodar los grandes cambios de volumen durante la carga y la descarga sin comprometer la integridad física de las partículas.

Otros acercamientos se relacionan con la utilización de estructuras de silicio a escala submicrométrica que no son tan propensas a fracturarse durante la expansión que ocurre cuando el litio se intercala dentro del silicio. Por ejemplo, los documentos US 6,334,939 y US 6,514,395 divulgan nanoestructuras basadas en silicio para ser utilizadas como materiales anódicos en baterías secundarias de iones de litio. Tales nanoestructuras incluyen partículas esféricas en forma de jaula y varillas o cables que tienen diámetros en el rango de 1 a 50 nm y longitudes en el rango de 500 nm a 10 μm . Las estructuras de silicio también pueden ser dispuestas para incluir espacio vacío para proporcionar una zona de búfer para la expansión. Por ejemplo, el documento US 8,597,831 divulga un electrodo que comprende estructuras de silicio alargadas que se cruzan entre sí para proporcionar intersecciones y una estructura porosa, y el documento WO 2012/175998 divulga partículas que comprenden una pluralidad de pilares que contienen silicio que se extienden desde un núcleo de partículas que puede ser formado, por ejemplo, mediante grabado químico o mediante un proceso de pulverización catódica.

También han sido investigadas las partículas de silicio poroso para su utilización en baterías de iones de litio. Las partículas de silicio poroso son candidatas atractivas para su utilización en baterías de iones metálicos, ya que el coste de preparación de estas partículas es generalmente menos que el coste de fabricación de estructuras de silicio alternativas, como fibras de silicio, cintas o partículas en forma de píldora. Por ejemplo, el documento US 2009/0186267 da a conocer un material de ánodo para una batería de iones de litio, que comprende partículas de silicio poroso dispersas en una matriz conductiva. Las partículas de silicio poroso tienen un diámetro en el rango de 1 a 10 μm , diámetros de poro en el rango de 1 a 100 nm, un área superficial BET en el rango de 140 a 250 m^2/g y tamaños de cristalito en el rango de 1 a 20 nm. Las partículas de silicio poroso se mezclan con un material conductor como el negro de carbono y un aglutinante como el PVDF para formar un material de electrodo que puede aplicarse a un colector de corriente para proporcionar un electrodo.

A pesar de los esfuerzos realizados hasta la fecha, la vida útil de los materiales electroactivos de silicio debe ser mejorada significativamente antes de que los electrodos con elevadas cargas de silicio puedan ser consideradas comercialmente viables. Así, mientras sigue siendo un objetivo a largo plazo comercializar baterías en las que el material electroactivo del ánodo sea predominante o enteramente silicio, un objetivo más inmediato de los fabricantes de baterías es identificar formas de utilizar pequeñas cantidades de silicio para complementar la capacidad de los ánodos de grafito. Por lo tanto, el enfoque actual se centra en obtener mejoras incrementales en la tecnología de baterías de iones de metal existente mediante el uso de electrodos "híbridos" en lugar de una transición general de ánodos de grafito a ánodos de silicio.

El desarrollo de electrodos híbridos presenta desafíos propios. Cualquier material electroactivo adicional debe ser proporcionado en una forma que sea compatible con las formas de partículas de carbono que se utilizan convencionalmente en las baterías de ion metálico. Por ejemplo, debe ser posible dispersar el material electroactivo adicional a través de una matriz de partículas de carbono y las partículas del material electroactivo adicional deben tener suficiente integridad estructural para soportar la composición con partículas de carbono y la posterior formación de una capa de electrodo, por ejemplo a través de pasos como la mezcla de lodos, la deposición, la compresión, el secado y el calandrado. También hay que tener en cuenta las diferencias en las propiedades de metalización del grafito y de otros materiales electroactivos cuando se desarrollan ánodos híbridos. En la litación de un ánodo híbrido que contiene grafito, en el que el grafito constituye al menos un 50% en peso del material electroactivo, es necesario litiar un material electroactivo que contiene silicio hasta su capacidad máxima, o estrechamente cerca de ella, para obtener el beneficio de capacidad de todo el material electroactivo. Mientras que en un electrodo de silicio no híbrido, el material de silicio puede ser limitado generalmente a entre el 25 y el 60% de su capacidad gravimétrica máxima durante la carga y la descarga, para evitar que se produzcan tensiones mecánicas excesivas (debidas a la expansión y contracción del material activo) en el propio material de silicio, así como en otros componentes del electrodo y de la célula, y también para mantener una capacidad volumétrica global óptima a plena carga de la célula, esta opción no está disponible en los electrodos híbridos. Consecuentemente, el material electroactivo debe ser capaz de soportar niveles muy elevados de tensión mecánica a través de repetidos ciclos de carga y descarga. Además de soportar elevadas tensiones, el material electroactivo debe ser lo suficientemente robusto como para no sea dañado ni degradado durante los procesos de fabricación de los electrodos, que típicamente implican uno o varios pasos de calandrado.

El documento US 7.479.351 divulga partículas porosas que contienen silicio microcristalino y que tienen un diámetro de partícula en el rango de 0,2 a 50 μm . Las partículas son obtenidas aleando silicio con un elemento X seleccionado del grupo que consiste en Al, B, P, Ge, Sn, Pb, Ni, Co, Mn, Mo, Cr, V, Cu, Fe, W, Ti, Zn, metales alcalinos, metales alcalinotérreos y combinaciones de los mismos, seguido por la extracción del elemento X mediante un tratamiento químico. El documento US 7.479.351 divulga que las partículas porosas que contienen silicio pueden ser utilizadas en combinación con grafito para formar un electrodo compuesto. Sin embargo, mientras que los ejemplos del documento US 7,479,351 muestran que se obtiene un rendimiento mejorado en comparación con las formas de silicio no poroso, la utilización de grafito se divulga sólo en cantidades menores como aditivo conductor y los ejemplos divulgados sólo la litación del componente de silicio del ánodo.

- 5 El documento US 8.526.166 divulga un condensador de iones de litio que incluye un material activo de ánodo híbrido que comprende dos tipos de partículas de material activo. Las primeras partículas de material activo son seleccionadas entre partículas de carbono activo, tales como partículas de grafito, y las segundas partículas de material activo incluyen un óxido de silicio y tienen un tamaño de partícula de 10 a 100 nm. De acuerdo con el documento US 8.526.166, las partículas de óxido de silicio a nano escala proporcionan un mayor incremento de la capacidad teórica y son más tolerantes a los cambios de volumen durante la carga y la descarga cuando son comparados con las partículas a microescala. Sin embargo, las partículas a nano escala no son particularmente convencionales para aplicaciones a escala comercial porque son difíciles de preparar y manipular. Por ejemplo, las partículas a nano escala tienden a formar aglomerados, lo que dificulta la obtención de una dispersión útil de las partículas dentro de una matriz de material de ánodo. En adición, la formación de aglomerados de partículas a nano escala resulta en una pérdida de capacidad inaceptable en ciclos repetidos de carga-descarga.
- 10 15 El documento US 2004/0214085 divulga una batería recargable de litio en la que el material activo del ánodo negativo incluye un agregado de partículas porosas de silicio en el que las partículas porosas están formadas con una pluralidad de huecos que tienen un diámetro medio de entre 1 nm y 10 μ m y en el que el agregado tiene un tamaño medio de partícula de entre 1 μ m y 100 μ m. Los ejemplos del documento US 2004/0214085 se refieren al grafito, pero sólo en pequeñas cantidades como material conductor. La utilización de grafito como material activo ánodo no se divulga.
- 20 25 El documento US 2006/0251561 divulga partículas de "nanoesponja" de silicio que son preparadas mediante el grabado de mancha de un polvo de silicio de grado metalúrgico que tiene un tamaño inicial de partícula desde aproximadamente 1 μ m hasta aproximadamente 4 μ m utilizando una solución de HF y HNO₃. Se dice que las partículas de nanoesponja resultantes comprenden 10 regiones nanocrystalinas con poros que tienen un diámetro medio de 2,0 nm a 8,0 nm dispuestos entre las regiones nanocrystalinas.
- 30 35 40 45 50 Adicionalmente, persiste la necesidad en la materia de identificar electrodos híbridos que contengan grafito y al menos un material electroactivo adicional, en los que las propiedades del grafito y del material electroactivo adicional estén controladas para proporcionar una compatibilidad óptima entre estos componentes y, así, una realización óptima de la célula. En particular, existe la necesidad de identificar electrodos que comprenden grafito y al menos un material electroactivo adicional en los que la estructura del material electroactivo adicional es controlada de tal manera que el material electroactivo puede ser litiado repetidamente a su máxima capacidad con una mínima expansión hacia el exterior y sin fracturarse, mientras que también permite la fabricación de electrodos bajo procesos convencionales sin dañar el material electroactivo.
- 35 El documento US 2016/156031 divulga un material activo ánodo para una batería secundaria de litio que incluye una partícula secundaria de silicio, en el que la partícula secundaria de silicio es un aglomerado de una partícula primaria de silicio amorfo y una partícula primaria de silicio cristalino, y en el que la partícula secundaria de silicio incluye poros abiertos, un tamaño de los poros abiertos está en un rango de aproximadamente 1 nm a aproximadamente 10 μ m, y cada uno de los poros abiertos está conectado.
- 40 El documento US 2015/072240 divulga una partícula porosa basada en silicio que incluye una partícula de silicio (Si) o SiO_x (0<x<2), en el que la partícula incluye una pluralidad de poros no lineales, y los poros no lineales son formados como poros abiertos en una superficie de la partícula, y un método para preparar las partículas porosas basadas en silicio.
- 45 El documento US 2009/029256 divulga un compuesto Si/C que incluye carbono (C) disperso en partículas porosas de silicio (Si). El compuesto Si/C puede ser utilizado para formar un material activo ánodo para proporcionar una batería de litio que tiene una elevada capacidad y una excelente retención de capacidad.
- 50 La invención es definida mediante las reivindicaciones.
- En un primer aspecto, la presente invención proporciona un electrodo para batería de iones metálicos cómo es definido en la reivindicación 1.
- 55 60 65 Se ha encontrado que los electrodos híbridos de la invención tienen propiedades particularmente ventajosas para ser utilizadas en baterías de iones metálicos. Mediante el control de la ratio de tamaño de las partículas porosas (i) y las partículas de carbono (ii), las partículas porosas (i) son ubicadas ventajosamente en los espacios vacíos entre las partículas de carbono (ii). Así, la invención proporciona un incremento de la capacidad de la capa activa en comparación con una capa activa que comprende solamente partículas de carbono convencional, mientras que minimiza cualquier incremento del volumen de la capa activa. En adición, la porosidad de las partículas porosas (i) es controlada dentro de un rango que permite que al menos parte de la expansión del material electroactivo durante la inserción de iones metálicos sea acomodada por huecos o espacios dentro de la estructura de las partículas, evitando así una expansión excesiva hacia el exterior de las partículas porosas (i), que de otra manera podría llevar a la deformación y delaminación de la capa activa del electrodo y/o a la fractura de las partículas porosas. Por instancia, la expansión volumétrica hacia el exterior de las partículas porosas (i) definida en el presente documento cuando están totalmente litiadas es típicamente menos que aproximadamente el 20% de la expansión observada cuando una partícula sólida del mismo volumen está litiada a su

capacidad máxima. Al mismo tiempo, la porosidad de las partículas porosas (i) no es tan elevada que la capacidad volumétrica de las partículas porosas caiga por debajo de los límites útiles. Por otra parte, manteniendo la porosidad de las partículas porosas (i) dentro de los rangos establecidos en el presente documento, se encuentra que las partículas porosas son suficientemente robustas para sobrevivir a la fabricación e incorporación dentro de una capa activa de electrodo sin pérdida de integridad estructural, en particular cuando las capas de electrodo son calandradas para producir una capa densa uniforme, como es convencional en el presente documento. En particular, ha sido encontrado que la capa activa de electrodo de los electrodos de la invención puede ser calandrada más vigorosamente que las capas de electrodo que comprenden partículas electroactivas de porosidad más elevada y, como consecuencia, la cantidad de aglutinante requerida en la capa activa es reducida. La capacidad de calandrado favorece la ubicación de las partículas porosas más pequeñas en el lugar preferido, a saber, en los intersticios entre partículas de carbono (grafito) adyacentes. También es deseable el calandrado para promover o asegurar un espesor uniforme de la capa. Aun además, los inventores han identificado que el tamaño de las partículas porosas permite que las partículas se dispersen fácilmente y sin aglomeración en suspensiones, facilitando su incorporación en materiales de electrodos que comprenden además partículas de carbono. La dispersión eficaz de las partículas porosas es esencial, ya que una distribución desigual de las partículas porosas llevará a una carga y expansión desiguales de la capa activa, lo que provocará la degradación de la capa activa.

El silicio puede estar presente como silicio elemental u óxido de silicio que tiene la fórmula SiO_x en el que $0 < x \leq 1,5$.

El término SiO_x debe entenderse que comprende el silicio elemental que comprende una capa nativa de óxido de silicio en la superficie de la partícula. Preferiblemente, la capa de óxido de silicio nativo está presente en una cantidad no más que el 30 wt%, (wt% : porcentaje de peso) más preferiblemente no más que el 25 wt%, más preferiblemente no más que el 20 wt%, más preferiblemente no más que el 15 wt%, más preferiblemente no más que el 10 wt%, más preferiblemente no más que el 5 wt%, por ejemplo no más que el 4 wt%, no más que el 3 wt%, no más que el 2 wt% o no más que el 1 wt%, basado en la cantidad total de silicio y óxido de silicio.

Los óxidos de silicio que tienen la fórmula SiO_x también pueden tener la forma de una matriz de SiO_2 en la que están distribuidas regiones de silicio elemental.

El germanio, el estaño y el aluminio también pueden estar presentes en las partículas porosas (i) en combinación con sus óxidos, por ejemplo debido a la presencia de una capa de óxido nativo en las superficies de las partículas porosas. Al utilizarse en el presente documento, se entenderá que las referencias al germanio, estaño y aluminio incluyen los óxidos de germanio, estaño y aluminio. Preferiblemente, los óxidos de germanio, estaño y aluminio están presentes en una cantidad no más que el 30 wt%, más preferiblemente no más que el 25 wt%, más preferiblemente no más que el 20 wt%, más preferiblemente no más que el 15 wt%, más preferiblemente no más que el 10 wt%, más preferiblemente no más del 5 wt%, por ejemplo no más que el 4 wt%, no más que el 3 wt%, no más que el 2 wt% o no más que el 1 wt%, basado en la cantidad total de germanio, estaño y aluminio y sus óxidos.

Las partículas porosas (i) comprenden preferiblemente al menos un 60 wt%, más preferiblemente al menos un 70 wt%, más preferiblemente al menos un 75 wt%, más preferiblemente al menos un 80 wt%, y más preferiblemente al menos un 85 wt% del material electroactivo. Por ejemplo, las partículas porosas (i) pueden comprender al menos un 90 wt%, al menos un 95 wt%, al menos un 98 wt%, o al menos un 99 wt% del material electroactivo. Los materiales electroactivos preferidos son el silicio y el estaño. Así, las partículas porosas (i) comprenden preferiblemente al menos un 60 wt%, más preferiblemente al menos un 70 wt%, más preferiblemente al menos un 75 wt%, más preferiblemente al menos un 80 wt%, y más preferiblemente al menos un 85 wt% de silicio o estaño. Por ejemplo, las partículas porosas (i) pueden comprender al menos un 90 wt%, al menos un 95 wt%, al menos un 98 wt%, o al menos un 99 wt% de silicio o estaño. En particular, se prefiere el silicio como material electroactivo. Así, las partículas porosas (i) comprenden preferiblemente al menos un 60 wt%, más preferiblemente al menos un 70 wt%, más preferiblemente al menos un 75 wt%, más preferiblemente al menos un 80 wt%, y más preferiblemente al menos un 85 wt% de silicio. Por ejemplo, las partículas porosas (i) pueden comprender al menos un 90 wt%, al menos un 95 wt%, al menos un 98 wt%, o al menos un 99 wt% de silicio. Estos rangos son particularmente aplicables a las realizaciones donde las partículas porosas (i) son partículas primarias. También estos rangos son particularmente aplicables a las partículas primarias que contienen material electroactivo en las realizaciones donde las partículas porosas (i) son partículas secundarias que comprenden estas partículas primarias, como se describe a continuación.

Particularmente donde las partículas porosas son partículas secundarias, las partículas porosas (i) comprenden preferiblemente al menos un 40 wt%, más preferiblemente al menos un 50 wt%, más preferiblemente al menos un 55 wt%, más preferiblemente al menos un 60 wt% del material electroactivo. De manera convencional, las partículas porosas (i) comprenden no más del 90 wt%, preferiblemente no más del 80 wt% del material electroactivo. Típicamente, las partículas porosas (i) comprenden desde aproximadamente 40 a aproximadamente 90 wt%, preferiblemente desde aproximadamente 50 a aproximadamente 80 wt%, preferiblemente desde aproximadamente 60 a aproximadamente 80 wt% del material electroactivo. Los materiales electroactivos preferidos son el silicio y el estaño. Así, las partículas porosas (i) comprenden preferiblemente al menos un 40 wt%, más preferiblemente al menos un 50 wt%, más preferiblemente al menos un 55 wt%, más preferiblemente al menos un 60 wt% de silicio o estaño. Preferiblemente, las partículas porosas (i) comprenden no más del 90 wt%, preferiblemente no más del 80 wt% de silicio o estaño. Típicamente, las partículas porosas (i) comprenden desde aproximadamente 40 a aproximadamente 90 wt%, preferiblemente desde aproximadamente 50 a aproximadamente 80 wt%, preferiblemente desde aproximadamente 60 a aproximadamente 80 wt% del material electroactivo.

5 wt% de silicio o estaño. Un material electroactivo particularmente preferido es el silicio. Así, las partículas porosas (i) comprenden preferiblemente al menos un 40 wt%, más preferiblemente al menos un 50 wt%, más preferiblemente al menos un 55 wt%, más preferiblemente al menos un 60 wt% de silicio. Preferiblemente, las partículas porosas (i) comprenden no más del 90 wt%, preferiblemente no más del 80 wt% de silicio. Típicamente, las partículas porosas (i) comprenden desde aproximadamente 40 a aproximadamente 90 wt%, preferiblemente desde aproximadamente 50 a aproximadamente 80 wt%, preferiblemente desde aproximadamente 60 wt% a aproximadamente 80 wt% de silicio. Donde las partículas porosas (i) son partículas secundarias, la composición de las partículas primarias que contienen material electroactivo que constituyen las partículas porosas secundarias (i) es preferiblemente la descrita en el párrafo inmediatamente anterior. Además, las partículas porosas secundarias (i) pueden comprender carbono. Preferiblemente, una fracción importante (y preferiblemente al menos un 60wt%, preferiblemente al menos un 70wt%, preferiblemente al menos un 80wt%, preferiblemente al menos un 90wt%, o sustancialmente toda) del resto de la composición de las partículas porosas (i) (es decir, distinto de dicho material electroactivo) es carbono (por instancia, un aglutinante carbonizado). También puede ser proporcionado carbono conductor, tal como negro de carbono, grafeno o materiales a base de grafeno, nanotubos de carbono y/o nanocables de carbono, u otros materiales a base de carbono.

10 15 Opcionalmente, las partículas porosas (i) pueden comprender silicio o estaño en combinación con una cantidad menor de aluminio y/o germanio. Por instancia, las partículas porosas (i) pueden comprender al menos un 60 % en peso de silicio o estaño y hasta un 40 wt% de aluminio y/o germanio, más preferiblemente al menos un 70 wt% de silicio o estaño y hasta un 30 wt% de aluminio y/o germanio, más preferiblemente al menos un 75 wt% de silicio o estaño y hasta un 25 wt% de 20 aluminio y/o germanio, más preferiblemente al menos un 80 wt% de silicio o estaño y hasta un 20 wt% de aluminio y/o germanio, más preferiblemente al menos un 85 wt% de silicio o estaño y hasta un 15 wt% de aluminio y/o germanio, más preferiblemente al menos un 90 wt% de silicio o estaño y hasta un 10 wt% de aluminio y/o germanio, y más preferiblemente al menos un 95 wt% de silicio o estaño y hasta un 5 wt% de aluminio y/o germanio. Donde las partículas porosas (i) son partículas secundarias, estas composiciones son particularmente aplicables a las partículas primarias que contienen material electroactivo que constituyen las partículas porosas secundarias (i).

25 Opcionalmente, las partículas porosas (i) pueden comprender al menos un 0,01 wt% de aluminio y/o germanio, al menos un 0,1 wt% de aluminio y/o germanio, al menos un 0,5 wt% de aluminio y/o germanio, al menos un 1 wt% de aluminio, al menos un 2 wt% de aluminio y/o germanio, o al menos un 3 wt% de aluminio y/o germanio. Donde las partículas porosas (i) son partículas secundarias, estos rangos son particularmente aplicables a las partículas primarias que contienen material electroactivo que constituyen las partículas porosas secundarias (i).

30 35 Las partículas porosas (i) pueden comprender opcionalmente una cantidad menor de uno o más elementos distintos del silicio, el germanio, el estaño o el aluminio. Por ejemplo, las partículas porosas (i) pueden comprender una cantidad menor de uno o más elementos adicionales seleccionados entre Sb, Cu, Mg, Zn, Mn, Cr, Co, Mo, Ni, Be, Zr, Fe, Na, Sr, P, Ru, Ag, Au y óxidos de los mismos. Preferiblemente, el elemento o elementos adicionales, si están presentes, son seleccionados de entre uno o más de Ni, Ag y Cu. Opcionalmente, uno o más elementos adicionales pueden estar presentes en una cantidad total no más del 40 wt%, más preferiblemente no más que el 30 wt%, más preferiblemente no más del 25 wt%, más preferiblemente no más del 20 wt%, más preferiblemente no más que el 15 wt%, más preferiblemente no más del 10 wt%, y más preferiblemente no más del 5 wt%, basado en el peso total del material particulado. Opcionalmente, el uno o más elementos adicionales pueden estar presentes en una cantidad total de al menos un 0,01 wt%, al menos 0,05 wt%, al menos 0,1 wt%, al menos 0,2 wt%, al menos 0,5 wt%, al menos 1 wt%, al menos 2 wt%, o al menos 3 wt%, basado en el peso total del material particulado. Donde las partículas porosas (i) son partículas secundarias, estas composiciones son particularmente aplicables a las partículas primarias que contienen material electroactivo y que constituyen las partículas porosas secundarias (i).

40 45 Como se describe a continuación, las partículas porosas (i) pueden comprender además carbono (preferiblemente un aglutinante carbonizado o en forma de carbono conductor, como negro de carbono, nanotubos de carbono, grafeno o materiales basados en grafeno, nanocables de carbono u otros materiales basados en carbono), Particularmente en el que las partículas porosas (i) son partículas secundarias. Preferiblemente, una fracción importante (y preferiblemente al menos un 60wt%, preferiblemente al menos un 70wt%, preferiblemente al menos un 80wt%, preferiblemente al menos un 90wt%, o sustancialmente toda) del resto de la composición de las partículas porosas (i) (es decir, distinto de dicho material electroactivo) es carbono, particularmente en el que las partículas porosas (i) son partículas secundarias.

50 55 Las partículas porosas (i) tienen un diámetro de partícula D_{50} en el rango de 0,8 μm a 35 μm . Preferiblemente, el diámetro de partícula D_{50} de las partículas porosas (i) es de al menos 1 μm , al menos 1,5 μm , al menos 2 μm , al menos 2,5 μm o al menos 3 μm . Preferiblemente, el diámetro de partícula D_{50} de las partículas porosas (i) no es más de 30 μm , no más de 25 μm , no más de 20 μm , no más de 15 μm , no más de 10 μm , no más de 6 μm , no más de 5,5 μm , no más de 5 μm , no más de 4,5 μm , no más de 4 μm , o no más de 3,5 μm . Por ejemplo, las partículas porosas (i) pueden tener un diámetro de partícula D_{50} en el rango de 1 μm a 35 μm , 1 μm a 25 μm , 1 μm a 20 μm , o 1 μm 30 a 10 μm .

60 65 El diámetro de partícula D_{10} de las partículas porosas (i) es preferiblemente de al menos 0,1 μm , al menos 0,2 μm , al menos 0,3 μm , al menos 0,4 μm , al menos 0,5 μm , al menos 0,6 μm , al menos 0,8 μm , al menos 1 μm , al menos 2 μm o al menos 3 μm . Particularmente preferidas son las partículas porosas (i) que tienen un diámetro de partícula D_{10} de al menos 0,5 μm , ya que se reduce el potencial de aglomeración indeseable de partículas de tamaño submicrónico, resultando en una mejor dispersabilidad del material particulado en lodos.

5 Cuando el diámetro de partícula D_{50} de las partículas porosas (i) es de al menos 1 μm , el diámetro de partícula D_{10} es preferiblemente de al menos 0,5 μm , más preferiblemente de al menos 1 μm . Cuando el diámetro de partícula D_{50} de las partículas porosas (i) es al menos 1,5 μm , el diámetro de partícula D_{10} es preferiblemente al menos 0,8 μm , más preferiblemente al menos 1 μm . Cuando el diámetro de partícula D_{50} de las partículas porosas (i) es de al menos 2 μm , el diámetro de partícula D_{10} es preferiblemente de al menos 1 μm y más preferiblemente todavía de al menos 1,5 μm .

10 El diámetro de partícula D_{90} de las partículas porosas (i) es preferiblemente no más de 80 μm , no más de 60 μm , no más de 50 μm , no más de 40 μm , no más de 30 μm , no más de 20 μm , no más de 15 μm o no más de 10 μm .

15 20 Cuando el diámetro de partícula D_{50} de las partículas porosas (i) no es más de 30 μm , el diámetro de partícula D_{90} es preferiblemente no más de 60 μm , más preferiblemente no más de 50 μm . Cuando el diámetro de partícula D_{50} de las partículas porosas (i) no es más de 25 μm , el diámetro de partícula D_{90} es preferiblemente no más de 50 μm , más preferiblemente no más de 40 μm . Cuando el diámetro de partícula D_{50} de las partículas porosas (i) no es más de 20 μm , el diámetro de partícula D_{90} es preferiblemente no más de 40 μm , más preferiblemente no más de 30 μm . Cuando el diámetro de partícula D_{50} de las partículas porosas (i) no es más de 15 μm , el diámetro de partícula D_{90} es preferiblemente no más de 30 μm , más preferiblemente no más de 20 μm . Cuando el diámetro de partícula D_{50} de las partículas porosas (i) no es más de 10 μm , el diámetro de partícula D_{90} es preferiblemente no más de 20 μm , más preferiblemente no más de 15 μm .

25 30 El diámetro de partícula D_{99} de las partículas porosas (i) es preferiblemente no más de 100 μm , no más de 80 μm , no más de 70 μm , no más de 60 μm , no más de 50 μm , no más de 40 μm , o no más de 30 μm .

35 40 Cuando el diámetro de partícula D_{50} de las partículas porosas (i) no es más de 30 μm , el diámetro de partícula D_{99} es preferiblemente no más de 80 μm , más preferiblemente no más de 70 μm . Cuando el diámetro de partícula D_{50} de las partículas porosas (i) no es más de 25 μm , el diámetro de partícula D_{99} es preferiblemente no más de 70 μm , más preferiblemente no más de 60 μm . Cuando el diámetro de partícula D_{50} de las partículas porosas (i) es inferior o igual a 20 μm , el diámetro de partícula D_{99} es preferiblemente inferior o igual a 50 μm , más preferiblemente inferior o igual a 40 μm . Cuando el diámetro de partícula D_{50} de las partículas porosas (i) no es más de 15 μm , el diámetro de partícula D_{99} es preferiblemente no más de 40 μm , más preferiblemente no más de 30 μm .

45 50 Preferiblemente, las partículas porosas (i) tienen un intervalo de distribución de tamaños estrecho. Por instancia, el intervalo de distribución del tamaño de las partículas (definido como $(D_{90}-D_{10})/D_{50}$) es preferiblemente 5 o menos, 4 o menos, 3 o menos, 2 o menos o 1,5 o menos. Al mantener un intervalo de distribución de tamaños estrecho, es maximizada la concentración de partículas en el rango de tamaños que los inventores consideran más favorable para ser utilizado en electrodos.

55 60 Para la evitación de dudas, el término "diámetro de partícula" tal como es utilizado 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 el que se entiende que el volumen de la partícula incluye el volumen de los poros de intrapartícula. La utilización de los términos " D_{50} " y "diámetro de partícula D_{50} " en el presente documento se refiere al diámetro de partícula mediano basado en el volumen, es decir, el diámetro por debajo del cual se encuentra el 50% en volumen de la población de partículas. La utilización de los términos " D_{10} " y "diámetro de partícula D_{10} " en el presente documento se refiere al diámetro de partícula mediano basado en el volumen del percentil 10°, es decir, el diámetro por debajo del cual se encuentra el 10% en volumen de la población de partículas. Los términos " D_{90} " y "diámetro de partícula D_{90} ", tal como se utilizan en el presente documento, se refieren al diámetro de partícula mediano basado en el volumen del percentil 90%, es decir, el diámetro por debajo del cual se encuentra el 90% en volumen de la población de partículas. Los términos " D_{99} " y "Diámetro de partícula D_{99} ", tal como se utilizan en el presente documento, se refieren al percentil 99° del diámetro medio de partícula basado en el volumen, es decir, el diámetro por debajo del cual se encuentra el 99% en volumen de la población de partículas.

65 70 Los diámetros y las distribuciones de tamaño de las partículas pueden ser determinados mediante técnicas rutinarias de difracción láser. La difracción láser se basa en el principio de que una partícula dispersa la luz en un ángulo que varía en función del tamaño de la partícula y una colección de partículas producirá un patrón de luz dispersa definido por la intensidad y el ángulo que puede correlacionarse con una distribución del tamaño de las partículas. Hay disponibles comercialmente varios instrumentos de difracción láser para determinar de forma rápida y fiable las distribuciones de tamaño de las partículas. Salvo que se indique otra manera, las mediciones de la distribución del tamaño de las partículas especificadas o recogidas en el presente documento son las medidas mediante el analizador de tamaño de partículas convencional Malvern Mastersizer 2000 de Malvern Instruments. El analizador de tamaño de partículas Malvern Mastersizer 2000 opera mediante la proyección de un haz láser de gas helio-neón a través de una célula transparente que contiene las partículas de interés suspendidas en una solución acuosa. Los rayos de luz que inciden en las partículas se dispersan a través de ángulos que son inversamente proporcionales al tamaño de las partículas y una formación de fotodetectores mide la intensidad de la luz en varios ángulos predeterminados y las intensidades medidas en diferentes ángulos son procesadas por un computador utilizando principios teóricos estándar para determinar la distribución del tamaño de las partículas. Los valores de difracción láser, tal como son presentados en el presente documento, se obtienen utilizando una dispersión húmeda de las partículas en agua destilada. El índice de refracción de las partículas es de 3,50

y el índice del dispersante es de 1,330. Las distribuciones del tamaño de las partículas son calculadas utilizando el modelo de dispersión de Mie.

La relación de aspecto medio de las partículas porosas (i) es preferiblemente menos de 3:1, más preferiblemente no más de 2.5:1, más preferiblemente no más de 2:1, más preferiblemente no más de 1.8:1, más preferiblemente no más de 1.6:1, más preferiblemente no más de 1.4:1 y más preferiblemente no más de 1.2:1. Al utilizarse en el presente documento, el término "relación de aspecto" se refiere a la relación entre la dimensión más larga y la dimensión más corta de una proyección bidimensional de partículas. El término "ratio de aspecto medio" se refiere a una media ponderada numéricamente de los ratios de aspecto de las partículas individuales de la población de partículas.

Las partículas porosas (i) tienen preferiblemente forma esferoidal. Las partículas esferoidales, tal como se definen en el presente documento, pueden incluir tanto partículas esféricas como elipsoidales, y la forma de las partículas porosas (i) pueden ser definidas convencionalmente mediante referencia tanto a el ratio de aspecto medio como a la esfericidad media de las partículas porosas. Las partículas esferoidales son particularmente convencionales para la dispersión en lodos sin la formación de aglomerados y se ubican fácilmente en los espacios vacíos (intersticios) entre las partículas de carbono en las capas de electrodos. La esfericidad de un objeto se define convencionalmente como el ratio entre el área superficial de una esfera y el área superficial del objeto, en el que el objeto y la esfera tienen idéntico volumen. 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 elevadamente precisas de partículas a escala micrométrica mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y mediante análisis dinámico de imágenes, en el que se utiliza una cámara digital para registrar la sombra proyectada por una partícula. La utilización del término "esfericidad" en el presente documento se entenderá como el ratio entre el área de la proyección de la partícula y el área de un círculo, en el que la proyección de la partícula y el círculo tienen idéntica circunferencia. Así, para una partícula individual, la esfericidad S puede definirse como:

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

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

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

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

Al utilizarse en el presente documento, el término "esferoidal" como es aplicado a las partículas porosas (i) se entenderá que se refiere a un material que tiene una esfericidad media de al menos 0,70. Preferiblemente, las partículas porosas (i) tienen una esfericidad media de al menos 0,85, más preferiblemente de al menos 0,90, más preferiblemente de al menos 0,92, más preferiblemente de al menos 0,93, más preferiblemente de al menos 0,94, más preferiblemente de al menos 0,95, más preferiblemente de al menos 0,96, más preferiblemente de al menos 0,97, más preferiblemente de al menos 0,98 y más preferiblemente de al menos 0,99.

Sera entendido que la circunferencia y el área de una proyección bidimensional de partículas 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 desplazarse mediante la presentación de la esfericidad y los ratios de aspecto como valores medios obtenidos a partir de una pluralidad de partículas que tienen una orientación aleatoria.

Hay disponibles comercialmente varios instrumentos de SEM y de análisis dinámico de imágenes que permiten determinar de forma rápida y fiable la esfericidad y la ratio de aspecto de un material particulado. Salvo que se establezca otra manera, los valores de esfericidad especificados o recogidos en el presente documento son los medidos mediante un analizador de partículas CamSizer XT de Retsch Technology GmbH. El CamSizer XT es un instrumento dinámico de análisis de imágenes capaz de obtener distribuciones muy precisas del tamaño y la forma de materiales particulados en volúmenes de muestra de 100 mg a 100 g, permitiendo que propiedades como la esfericidad media y la ratio de aspecto sean calculadas directamente por el instrumento.

Al utilizarse en el presente documento, el término "partícula porosa" se entenderá referido a una partícula que comprende una pluralidad de poros, huecos o canales dentro de una estructura de partícula. Con el término "partícula porosa" se entenderá que se incluyen partículas que comprenden una red aleatoria u ordenada de elementos estructurales alargados lineales, ramificados o estratificados, en la que se definen espacios vacíos o canales interconectados entre los elementos estructurales alargados de la red, incluyendo los elementos estructurales alargados fibras lineales, ramificadas o estratificadas, tubos, cables, pilares, varillas, cintas, placas, paredes o escamas. Sin embargo, las partículas porosas preferidas (i) descritas en el presente documento son partículas secundarias que comprenden partículas primarias que contienen material electroactivo y que comprenden además carbono (preferiblemente un aglutinante carbonizado o en forma de carbono conductor, como negro de carbono, grafeno o materiales basados en grafeno, nanotubos de carbono,

nanocables de carbono u otros materiales basados en carbono); tales partículas primarias son convenientemente nanopartículas esféricas o esferoidales o aglomerados de las mismas, aunque alternativamente las partículas primarias pueden comprender una red aleatoria u ordenada de elementos estructurales alargados lineales, ramificados o estratificados, y en las realizaciones dichos elementos estructurales alargados tienen preferiblemente unos ratios de aspecto relativamente bajos (preferiblemente tales que la segunda y tercera dimensiones son (independientemente) no más de 5 veces, preferiblemente no más de 3 veces mayores que la dimensión más pequeña del elemento estructural alargado). Preferiblemente, las partículas porosas (i) tienen una estructura porosa sustancialmente abierta, tal que la práctica totalidad del volumen poroso de las partículas porosas es accesible a un fluido desde el exterior de la partícula, por ejemplo a un gas o a un electrolito. Por estructura porosa sustancialmente abierta se entiende que al menos un 90%, preferiblemente al menos un 95%, preferiblemente al menos un 98%, preferiblemente al menos un 99% del volumen de poros de las partículas porosas es accesible desde el exterior de las partículas.

Las partículas porosas (i) pueden distinguirse en algunas realizaciones mediante una microestructura o arquitectura específica de los elementos estructurales que constituyen las partículas porosas. Las partículas porosas (i) pueden comprender una red de elementos estructurales alargados irregulares interconectados que comprenden el material electroreactivo que puede ser descrito como acicular, en forma de escamas, dendrítico o coralino. Esta arquitectura de la partícula está asociada a una red interconectada de poros, preferiblemente con una distribución sustancialmente uniforme de los poros en toda la partícula.

La porosidad intra-partícula se define en el presente documento como el ratio entre el volumen de poros dentro de una partícula y el volumen total de la partícula. La porosidad interpartícula es el volumen de poros entre partículas discretas y es una función tanto del tamaño y la forma de las partículas individuales como de la densidad de empaquetamiento de las partículas en la capa activa.

La porosidad intrapartícula de las partículas porosas (i) es preferiblemente de al menos un 3%, preferiblemente del rango del 5 al 25%, y más preferiblemente del rango del 5 al 20%.

La porosidad intrapartícula de las partículas porosas (i) es preferiblemente al menos un 5%, y puede ser al menos del 10%, o al menos del 12%. La porosidad intra-partícula de las partículas porosas (i) es preferiblemente no más del 29%, más preferiblemente no más del 28%, más preferiblemente no más del 27%, más preferiblemente no más del 26%, y más preferiblemente no más del 25%. Por ejemplo, la porosidad intrapartícula de las partículas porosas (i) puede ser no más del 24%, no más del 23%, no más del 22%, no más del 21%, no más del 20%, no más del 19%, no más del 18%, no más del 17%, no más del 16% o no más del 15%.

Donde las partículas porosas (i) se preparan mediante la extracción de un componente no deseado de un material de partida, por ejemplo, por lixiviación de una aleación como se discute a continuación con más detalle, la porosidad intra-partícula puede determinarse convencionalmente determinando la composición elemental de las partículas antes y después de la lixiviación y calculando el volumen de material que se extrae.

Más preferiblemente, la porosidad intrapartícula de las partículas porosas (i) puede ser medida mediante poro simetría de mercurio. La poro simetría de mercurio es una técnica que caracteriza la porosidad de un material mediante la aplicación de niveles variables de presión a una muestra del material sumergida en mercurio. La presión requerida para introducir el mercurio dentro de los poros de la muestra es inversamente proporcional al tamaño de los poros. Más específicamente, la poro simetría de mercurio se basa en la ley capilar que rige la penetración de líquidos dentro de poros pequeños. Esta ley, en el caso de un líquido no humectante como el mercurio, es expresada mediante la ecuación de Washburn:

$$D \approx (1/P) \cdot 4y \cdot \cos\phi$$

en el que D es el diámetro de los poros, P es la presión aplicada, y es la tensión superficial y ϕ es el ángulo de contacto entre el líquido y la muestra. El volumen de mercurio que penetra en los poros de la muestra es medido directamente en función de la presión aplicada. A medida que aumenta la presión durante un análisis, se calcula el tamaño de los poros para cada punto de presión y es medido el correspondiente volumen de mercurio que se requiere para llenar estos poros. Estas mediciones, tomadas en un rango de presiones, proporcionan la distribución del volumen de poros frente al diámetro de poros para el material de la muestra. La ecuación de Washburn asume que todos los poros son cilíndricos. Mientras que los poros cilíndricos verdaderos raramente se encuentran en materiales reales, esta asunción proporciona una representación suficientemente útil de la estructura de los poros para la mayoría de los materiales. Para la evitación de dudas, las referencias en el presente documento al diámetro de los poros serán entendidas referidas a las dimensiones cilíndricas equivalentes determinadas mediante poro simetría de mercurio. Los valores obtenidos mediante poro simetría de mercurio, tal como se indican en el presente documento, se obtienen de acuerdo con la norma ASTM UOP574-11, tomando la tensión superficial y como 480 mN/m y el ángulo de contacto ϕ como 140° para el mercurio a temperatura ambiente. La densidad del mercurio es de 13,5462 g/cm³ a temperatura ambiente.

Para una muestra en forma de polvo de partículas porosas, el volumen total de poros de la muestra es la suma de los poros intrapartícula e interpartícula. Esto da lugar a una curva de distribución del diámetro de los poros al menos bimodal en un análisis de poro simetría de mercurio, que comprende un conjunto de uno o más picos en los tamaños de poros

- 5 más bajos relacionados con la distribución del diámetro de los poros intra-partícula y un conjunto de uno o más picos en los tamaños de poros más grandes relacionados con la distribución del diámetro de los poros interpartícula. Desde la curva de distribución del diámetro de los poros, el punto más bajo entre los dos conjuntos de picos indica el diámetro al que pueden ser separados los volúmenes de los poros intrapartícula e interpartícula. El volumen de poros en diámetros superiores a éste es asumido como el volumen de poros asociado a los poros interpartículas. El volumen total de poros menos el volumen de poros inter-partícula da el volumen de poros intrapartícula a partir del cual se puede calcular la porosidad intrapartícula.
- 10 La poro simetría, como la poro simetría de mercurio, también puede utilizarse para medir la porosidad entre partículas de la capa activa del electrodo que comprende las partículas porosas y las partículas de carbono.
- 15 Hay disponibles comercialmente varios instrumentos de poro simetría de mercurio de elevada precisión, tales como la serie AutoPore IV de porosímetros de mercurio automatizados de Micromeritics Instrument Corporation, Estados Unidos. Para una revisión completa de la poro simetría de mercurio puede hacerse referencia a P.A. Webb y C. Orr en "Métodos analíticos en tecnología de partículas finas", 1997, Micromeritics Instrument Corporation, ISBN 0-9656783-0.
- 20 Se apreciará que la poro simetría de mercurio y otras técnicas de intrusión sólo son eficaces para determinar el volumen de los poros que son accesibles al mercurio (u otro fluido) desde el exterior de las partículas porosas que van a ser medidas. Como se ha señalado anteriormente, prácticamente todo el volumen de poros de las partículas porosas (i) es accesible desde el exterior de las partículas, y así las mediciones de porosidad mediante poro simetría de mercurio serán generalmente equivalentes a todo el volumen de poros de las partículas. No obstante, la evitación de dudas se entenderá que los valores de porosidad intrapartícula e interpartícula del electrodo especificados o comunicados en el presente documento se refieren al volumen de poros abiertos, es decir, poros accesibles a un fluido desde el exterior de las partículas o de la capa activa del electrodo. Los poros totalmente cerrados que no puedan identificarse mediante poro simetría de mercurio no se tendrán en cuenta en el presente documento mediante la especificación o notificación de la porosidad intra-partícula.
- 25
- 30 Las partículas porosas (i) tienen preferiblemente una distribución intra-partícula del diámetro de los poros que tiene al menos un pico de tamaño de poro de menos de 500 nm, menos de 350 nm, más preferiblemente menos de 300 nm, más preferiblemente menos de 250 nm, más preferiblemente menos de 200 nm, más preferiblemente menos de 150 nm, más preferiblemente menos de 100 nm, según se determina por poro simetría de mercurio. Preferiblemente, la distribución del diámetro de los poros tiene al menos un pico en un tamaño de poro de más de 3 nm, más preferiblemente de más de 5 nm, más preferiblemente de más de 10 nm, más preferiblemente de más de 20 nm, más preferiblemente de más de 30 nm, más preferiblemente de más de 40 nm, más preferiblemente de más de 50 nm, más preferiblemente de más de 60 nm, y lo más preferiblemente de más de 80 nm, según es determinado por poro simetría de mercurio.
- 35
- 40 Las partículas porosas (i) son caracterizadas por lo tanto preferiblemente no sólo por la porosidad global de las partículas porosas, sino también por la forma en que la porosidad se distribuye en las partículas. Preferiblemente, la porosidad está asociada a una distribución del diámetro de los poros que asegura que la arquitectura del material electroactivo en las partículas porosas (i) no es tan fina como para degradarse dentro del procesamiento en capas de electrodos, ni tan grande como para sufrir tensiones inaceptables durante la carga y descarga del material electroactivo. Así, las partículas porosas (i) son suficientemente robustas para sobrevivir a la fabricación e incorporación dentro de una capa de ánodo sin pérdida de integridad estructural, particularmente cuando las capas de ánodo son calandadas para producir una capa densa uniforme como es convencional en la materia, mientras que también proporcionan capacidad reversible sobre múltiples ciclos de carga-descarga a un nivel que es comercialmente aceptable.
- 45
- 50 Las partículas porosas (i) pueden comprender redes de elementos estructurales irregulares y alargados, que preferiblemente tienen un ratio de aspecto de al menos 2:1 y más preferiblemente de al menos 5:1. Un elevado ratio de aspecto de los elementos estructurales proporciona un elevado número de interconexiones entre los elementos estructurales que constituyen las partículas porosas para la continuidad eléctrica.
- 55
- 60 El grosor de los elementos estructurales que constituyen las partículas porosas (i) es un parámetro importante en relación con la capacidad del material electroactivo para intercalar y liberar iones metálicos de forma reversible. Los elementos estructurales demasiado finos pueden resultar en una pérdida excesiva en el primer ciclo debido a un área superficial BET excesivamente elevada y a la consiguiente formación de una capa SEI. Sin embargo, los elementos estructurales demasiado gruesos son colocados bajo una tensión excesiva durante la inserción de iones metálicos y también impiden la inserción de iones metálicos dentro del material de silicio. La invención tiene por objeto proporcionar un equilibrio óptimo de estos factores contrapuestos gracias a la presencia de elementos estructurales de tamaño y proporciones optimizados. Así, las partículas porosas comprenden preferiblemente elementos estructurales que tienen una dimensión más pequeña menos que 500 nm, preferiblemente menos de 300 nm, preferiblemente menos de 200 nm, más preferiblemente menos de 150 nm, y una dimensión más grande por lo menos dos veces, y preferiblemente por lo menos cinco veces la dimensión más pequeña. La dimensión más pequeña es preferiblemente de al menos 10 nm, más preferiblemente de al menos 20 nm, y más preferiblemente de al menos 30 nm.
- 65 Las partículas porosas (i) son partículas secundarias.

Las partículas porosas secundarias (i) comprenden partículas primarias que contienen material electroactivo, tal como se ha descrito anteriormente, y comprenden además carbono. Tales partículas primarias son convenientemente nanopartículas esféricas o esferoidales o aglomerados de las mismas. Alternativamente las partículas primarias pueden comprender una red aleatoria u ordenada de elementos estructurales alargados lineales, ramificados o estratificados y en las realizaciones tales elementos estructurales alargados tienen preferiblemente relaciones de aspecto relativamente bajas (preferiblemente tales que la segunda y tercera dimensiones son (independientemente) no más de 5 veces, preferiblemente no más de 3 veces más grandes que la dimensión más pequeña del elemento estructural alargado). El carbono puede estar presente en las partículas porosas secundarias (i) como partículas de carbono o como un revestimiento de carbono sobre las partículas primarias o como una matriz de carbono (por ejemplo, una matriz de carbono en la que están dispersas las partículas primarias que contienen material electroactivo) o un aglutinante carbonizado que comprende las partículas porosas electroactivas (es decir, las partículas primarias que contienen material electroactivo) o como cualquier combinación de los mismos. El carbono puede ser carbono pirolizado o aglutinante carbonizado derivado de un precursor carbonizable, como se describe a continuación. También puede ser proporcionado como carbono conductor, tal como negro de carbono, grafeno o materiales a base de grafeno, nanotubos de carbono y/o nanocables de carbono, u otros materiales a base de carbono.

En las partículas porosas secundarias preferidas (i), las partículas primarias tienen preferiblemente una dimensión más pequeña menos que 500 nm, preferiblemente menos que 300 nm, preferiblemente menos que 200 nm, más preferiblemente menos que 150 nm, y una dimensión más grande que no es más que 5 veces, y preferiblemente no más que 3 veces más grande que la dimensión más pequeña. La dimensión más pequeña es preferiblemente de al menos 10 nm, más preferiblemente de al menos 20 nm, y lo más preferiblemente de al menos 30 nm. Como un ejemplo, las partículas primarias pueden ser nanopartículas esféricas o esferoidales que tienen un diámetro de 20 a 500 nm, o pueden ser copos con un espesor de 20 a 500 nm con dimensiones segunda y tercera que no son más de 5 veces más grandes que esa dimensión más pequeña.

Para la evitación de dudas, el término "partícula primaria" se utiliza aquí en su significado convencional, es decir, para referirse a los fragmentos individuales de materia en un material particulado (la IUPAC define una "partícula primaria" como la "entidad discreta identificable más pequeña" en un material particulado). Las partículas primarias pueden distinguirse de las partículas secundarias, que son partículas ensambladas a partir de una pluralidad de partículas primarias y que se sostienen juntas mediante fuerzas débiles de adhesión o cohesión en el caso de los aglomerados, o mediante fuertes fuerzas atómicas o moleculares en el caso de los agregados. Las partículas porosas secundarias pueden comprender un ensamblaje de partículas primarias porosas o un ensamblaje de partículas no porosas. Las partículas primarias que forman partículas secundarias conservan una identidad individual y, por lo tanto, se entenderá que las partículas secundarias que comprenden únicamente poros entre las partículas primarias no porosas constituyentes pueden distinguirse fácilmente de las partículas primarias que tienen porosidad intrínseca.

Cuando las partículas porosas comprenden partículas secundarias porosas que comprenden un ensamblaje de partículas primarias porosas o no porosas, el diámetro de partícula D_{50} de las partículas no porosas es preferiblemente menos del 50% del tamaño de partícula D_{50} de las partículas secundarias (es decir, menos del $D_{50}/2$ de las partículas secundarias).

Las partículas porosas (i) tienen preferiblemente un área superficial BET de menos que 300 m^2/g , menos que 250 m^2/g , menos que 200 m^2/g , menos que 150 m^2/g , menos que 120 m^2/g , de menos que 100 m^2/g , o menos que 80 m^2/g . De forma convencional, el área superficial BET puede ser de al menos 5 m^2/g , al menos 10 m^2/g , al menos 15 m^2/g , al menos 20 m^2/g o al menos 50 m^2/g . Típicamente, el área superficial BET es de unos 10 a unos 50 m^2/g . El término "área superficial BET", tal como se utiliza desde el presente documento, debe ser tomado para referirse al área superficial por unidad de masa calculada a partir de una medición de la adsorción física de moléculas de gas sobre una superficie sólida, utilizando la teoría de Brunauer-Emmett-Teller, de acuerdo con ASTM B922/10.

El control del área de superficie BET del material electroactivo es una consideración importante en el diseño de electrodos para baterías de iones metálicos. Un área superficial BET demasiado baja resulta en una tasa de carga y una capacidad inaceptablemente bajas debido a la inaccesibilidad de la mayor parte del material electroactivo a los iones metálicos del electrolito circundante. También se sabe que una superficie BET muy elevada es desventajosa debido a la formación de una capa de electrolito sólido (SEI) en la superficie del ánodo durante el primer ciclo de carga y descarga de la batería. Las capas SEI se forman debido a la reacción del electrolito en la superficie de los materiales electroactivos y pueden consumir cantidades significativas de iones metálicos del electrolito, agotando así la capacidad de la batería en los siguientes ciclos de carga-descarga. Mientras que la enseñanza previa en la materia se centra en un área superficial BET óptima menos de unos 10 m^2/g , los presentes inventores han encontrado que se puede tolerar un rango BET mucho más amplio cuando se utiliza el material particulado de la invención como material electroactivo.

El material electroactivo que comprende los elementos estructurales que constituyen las partículas porosas (i) comprende preferiblemente material electroactivo amorfo o nanocrystalino que tiene un tamaño de cristalito de menos de 100 nm, preferiblemente menos de 60 nm. Los elementos estructurales pueden comprender una mezcla de material electroactivo amorfo y nanocrystalino. El tamaño de cristalito puede determinarse mediante análisis de espectrometría de difracción de rayos X mediante una longitud de onda de rayos X de 1,5456 nm. El tamaño de cristalito se calcula utilizando la ecuación de Scherrer a partir de un escaneo de 2θ DRX, donde el tamaño de cristalito $d = K\lambda / (B \cdot \cos\theta_B)$, la constante de forma K

se toma como 0,94, la longitud de onda λ es 1,5456 nm, θ_b es el ángulo de Bragg asociado con el pico 220 del silicio, y B es la media anchura máxima (FWHM) de dicho pico. Es adecuado que el tamaño del cristalito sea de al menos 10 nm.

5 Las partículas porosas (i) pueden obtenerse mediante métodos conocidos. Por ejemplo, las partículas porosas (i) pueden obtenerse convencionalmente mediante procesos en los que el material no deseado se extrae de un material de partida en partículas que comprende el material electroactivo. La extracción del material no deseado puede crear o exponer las estructuras de material electroactivo que definen las partículas porosas. Por ejemplo, esto puede implicar la extracción/reducción de componentes de óxido de una estructura de silicio, germanio, estaño y/o aluminio, el grabado de partículas de silicio, germanio, estaño y/o aluminio a granel, o la lixiviación de una matriz de metal a partir de partículas de aleación que contienen estructuras de material electroactivo en una matriz de metal.

10 Las partículas porosas pueden ser ensambladas con un material extraíble de formación de poros. Los materiales formadores de poros son componentes particulados que inicialmente están contenidos dentro de las partículas porosas durante la fabricación y entonces son extraídos al menos parcialmente para dejar poros en su lugar. Los materiales de formación de poros pueden ser extraídos al menos parcialmente mediante procesos de evaporación, desintegración, 15 tratamiento térmico, grabado o lavado. Los materiales de formación de poros pueden incluirse para introducir porosidad adicional y/o para controlar el tamaño de los poros y/o su distribución dentro de las partículas porosas. Los materiales de formación de poros pueden seleccionarse convencionalmente entre sílice, óxidos metálicos, sales (incluido NaCl) y materiales termo degradables que, al menos parcialmente, se descomponen en componentes volátiles cuando se 20 calientan, dejando tras de sí una carbonilla o residuo mínimos (incluidos poliestireno, éteres de celulosa, polímeros acrílicos, PMMA, almidón, carbonatos de polí(alquíleno), carbonato de polipropileno (PPC) y carbonato de polietileno (PEC)). Los materiales adecuados para la formación de poros incluyen aquellos que tienen un tamaño de partícula desde 10 a 500 nm. En adición se prefiere el cloruro sódico, ya que los nanocrstales de cloruro sódico pueden formarse in situ 25 durante el ensamblaje de las partículas porosas (por ejemplo, mediante secado por pulverización) y entonces pueden extraerse fácilmente disolviéndolos en agua.

30 Las partículas porosas (i) pueden ser formadas mediante el grabado del material electroactivo para formar poros, huecos o canales dentro del material electroactivo. Algunos ejemplos de procesos de grabado incluyen el grabado por tinción, el grabado químico asistido por metal y el grabado electroquímico. Las partículas porosas (ii) pueden ser formadas mediante 35 reducción de los óxidos del material electroactivo para formar material electroactivo poroso. Por ejemplo, las partículas porosas de silicio pueden formarse mediante la reducción magnesio térmica de sílice o monóxido de silicio.

Las partículas porosas (i) pueden formarse alternativamente desde un material de partida en partículas o a granel y el 35 proceso puede comprender la fragmentación, fractura o molienda del material de partida porosificado para formar las partículas porosas (i).

40 Las partículas porosas secundarias (i) pueden ser formadas mediante secado por pulverización de partículas de material electroactivo porosas o no porosas. El secado por pulverización es un proceso para producir un polvo seco desde un líquido o lodo dispersando el líquido o lodo a través de un atomizador o boquilla de pulverización para formar un aerosol de gotas de tamaño de gota controlado, que entonces se secan rápidamente utilizando un gas caliente para formar una pluralidad de partículas generalmente esferoidales en forma de polvo que fluye libremente.

45 Así, las partículas porosas secundarias pueden obtenerse mediante la formación de una suspensión que comprende partículas de material electroactivo porosas o no porosas junto con un portador líquido vaporizable, y el secado por pulverización de la suspensión para formar el material particulado que comprende una pluralidad de partículas porosas. Los portadores líquidos vaporizables adecuados para la suspensión incluyen agua y disolventes orgánicos, tales como etanol. En algunas realizaciones, un lodo que comprende partículas de material electroactivo obtenidas a partir de un 50 proceso de molienda por bolas en húmedo, tal como se ha definido anteriormente, puede diluirse según convenga y entonces utilizarse directamente en el proceso de secado por pulverización. Alternativamente, el paso de secado por pulverización puede ser reemplazado por uno o más procesos alternativos, tales como aglomeración, granulación, liofilización (incluyendo liofilización), granulación por congelación, congelación por pulverización en líquido, pirólisis por pulverización, pulverización electrostática, polimerización por emulsión y autoensamblaje de partículas en solución, para formar partículas porosas desde un lodo.

55 Las partículas secundarias que contienen carbono preferiblemente pueden realizarse mediante tratamiento térmico o pirólisis de un componente carbonizable que actúa como aglutinante. Los aglutinantes que contienen carbono se obtienen a partir de precursores carbonizables que se convierten en carbono calentando las partículas porosas a una temperatura superior a la temperatura de descomposición de los precursores carbonizables, por ejemplo, en el rango de 600 a 1000°C. Ejemplos de precursores carbonizables adecuados para la formación de aglutinantes carbonizados incluyen azúcares y 60 polisacáridos (por ejemplo, sacarosa, dextrano o almidón), brea de petróleo y polímeros como los mencionados anteriormente. Los precursores carbonizables son utilizados convencionalmente en una cantidad apropiada para proporcionar hasta un 40 wt% o hasta un 30 wt% o hasta un 20 wt% o hasta un 10 wt% de aglutinante carbonizado basado en el peso total de las partículas porosas tras la carbonización del precursor carbonizable. La utilización de aglutinantes carbonizados es ventajosa desde que proporciona una capa de carbono que recubre al menos una porción de la partícula subyacente, lo que se cree que ayuda a controlar la formación de capas SEI en la superficie del material electroactivo y a mejorar la conductividad de las partículas.

Las partículas porosas secundarias también pueden obtenerse mediante mecanofusión.

5 Las partículas porosas (i) pueden obtenerse mediante un proceso que comprende la lixiviación de partículas de una aleación que comprende estructuras de silicio y/o germanio en una matriz de metal. Este proceso se basa en la observación de que una red de estructuras cristalinas de silicio y/o germanio se precipita dentro de una matriz de aleación cuando determinadas aleaciones que contienen estos elementos se enfrián desde el estado fundido. De manera convencional, las aleaciones comprenden metales de matriz en los que la solubilidad del silicio y/o del germanio es baja y/o en los que la formación de intermetálicos al enfriarse es insignificante o inexistente. La lixiviación de los metales que 10 constituyen la matriz de metal expone la red de estructuras de silicio y/o germanio. Así, la lixiviación de las partículas de una aleación que comprende silicio y/o germanio proporciona un enrutamiento adecuado a las partículas porosas definidas anteriormente.

15 Las partículas porosas (i) pueden comprender una pluralidad de fragmentos que contienen material electroactivo aglomerados o ensamblados o conectados de otra manera para formar las partículas porosas (i).

20 Las partículas de carbono (ii) son seleccionadas desde grafito, carbono blando y carbono duro. Al utilizarse en el presente documento, el término carbono blando se refiere a los carbonos grafitizables, y el término carbono duro se refiere a los carbonos no grafitizables. El carbono duro y el carbono blando se reconocen en la materia como dos clases distintas y bien definidas de materiales de carbono. Más específicamente, el "carbono duro" se refiere al carbono que no tiene un orden cristalográfico de largo rango a temperatura ambiente. Cuando se calienta a temperaturas muy elevadas, el carbono duro no solicita orden de largo alcance (es decir, no forma grafito). En contraste, el "carbono blando" se refiere al carbono que 25 está desordenado a temperatura ambiente pero al que se le puede ser dada la orden cristalográfica de largo alcance (es decir, hacerlo más grafítico) mediante calentamiento por encima de -1000°C (véase Franklin, Actas de la Royal Society A, 1951, vol. 209, 196-218).

30 Las partículas de carbono (ii) son preferiblemente partículas de grafito, más preferiblemente partículas de grafito mesofásico. Las partículas de grafito pueden comprender grafito sintético o natural. Preferiblemente, el grafito tiene una capacidad específica máxima de al menos 300 mAh/g, por ejemplo de 300 a 360 mAh/g o de 300 a 340 mAh/g.

35 Las partículas de carbono (ii) tienen un diámetro de partícula D_{50} en el rango de 1 a 100 μm . Preferiblemente, el diámetro de partícula D_{50} de las partículas de carbono (ii) es de al menos 2 μm , al menos 5 μm , al menos 7 μm , al menos 8 μm , al menos 10 μm , al menos 12 μm o al menos 15 μm . Preferiblemente, el diámetro de partícula D_{50} de las partículas de carbono (ii) no es más de 80 μm , no más de 70 μm , no más de 60 μm , no más de 50 μm , no más de 45 μm , no más de 40 μm , no más de 35 μm , no más de 30 μm , o no más de 25 μm . Donde los tamaños de partícula D_{50} de las partículas 40 porosas (i) y las partículas de carbono (ii) están dentro de los rangos preferidos divulgados en el presente documento, las partículas porosas (i) son ventajosamente capaces de ocupar el espacio vacío entre las partículas de carbono (ii), particularmente cuando una o preferiblemente ambas de las partículas porosas (i) y las partículas de carbono (ii) tienen forma esferoidal.

45 Las partículas de carbono (ii) pueden así tener forma de partículas esferoidales que tienen una esfericidad media S_{av} de al menos 0,70, preferiblemente de al menos 0,85, más preferiblemente de al menos 0,90, más preferiblemente de al menos 0,92, más preferiblemente de al menos 0,93, más preferiblemente de al menos 0,94, y más preferiblemente de al menos 0,95.

50 Las partículas de carbono (ii) pueden tener un ratio de aspecto medio preferiblemente de no más que 2,5:1, más preferiblemente no más que 2:1, más preferiblemente no más que 1,8:1, más preferiblemente no más que 1,6:1, más preferiblemente no más que 1,4:1 y más preferiblemente no más que 1,2:1.

55 En realizaciones preferidas, las partículas de carbono (ii) son seleccionadas de partículas de grafito esferoidal que tienen un diámetro de partícula D_{50} en el rango de 5 a 50 μm . Más preferiblemente, las partículas de carbono (ii) son seleccionadas de partículas de grafito esferoidal que tienen un diámetro de partícula D_{50} en el rango de 8 a 25 μm . Más preferiblemente, las partículas de carbono (ii) son seleccionadas de partículas de grafito esferoidal que tienen un diámetro de partícula D_{50} en el rango de 8 a 25 μm y las partículas porosas (i) son seleccionadas de partículas esferoidales porosas que comprenden silicio, como se ha descrito anteriormente.

La capa activa del electrodo comprende preferiblemente de 60 a 95 wt%, preferiblemente de 70 a 95 wt%, y más preferiblemente de 80 a 95 wt% de las partículas de carbono (ii).

60 La capa activa del electrodo comprende de 1 a 30 wt% de las partículas porosas (i). Preferiblemente, la capa activa comprende al menos un 2 wt%, más preferiblemente al menos un 5 wt% y más preferiblemente al menos un 8 wt% de las partículas porosas (i). Preferiblemente, la capa activa comprende no más del 25 wt%, más preferiblemente no más del 20 wt%, y más preferiblemente no más del 15 wt% de las partículas porosas (i).

65 El ratio del diámetro de partícula D_{50} de las partículas de carbono (ii) al diámetro de partícula D_{50} de las partículas porosas (i) es preferiblemente al menos 2, al menos 2,5, al menos 3, al menos 3,5, o al menos 4. El ratio del diámetro de partícula

D_{50} de las partículas de carbono (ii) al diámetro de partícula D_{50} de las partículas porosas (i) es preferiblemente no más de 25, no más de 20, no más de 15, o no más de 10.

5 La capa activa tiene convenientemente una porosidad entre partículas de no más del 30%, preferiblemente no más del 25%, y más preferiblemente no más del 20%. Preferiblemente, la porosidad entre partículas de la capa activa es de al menos un 2%, más preferiblemente de al menos un 5%, y más preferiblemente de al menos un 10%. La porosidad total de la capa activa está preferiblemente en el rango de 10 a 60%, más preferiblemente de 10 a 50%, desde 15 a 50%, desde 20 a 45% o desde 20 a 40%. La porosidad de interpartícula y porosidad total de la capa activa es convencionalmente determinado por poro simetría de mercurio como se ha descrito anteriormente. Se ha encontrado que la combinación de 10 las partículas porosas (i) y las partículas de carbono (ii) junto con la porosidad entre partículas en los rangos establecidos en el presente documento facilita la humectación homogénea de los materiales activos por un electrolito sin una reducción excesiva de la densidad de energía volumétrica de la capa activa. Consecuentemente, las tasas de carga y descarga de la capa activa se mantienen en niveles aceptables y se reduce la pérdida irreversible de iones metálicos.

15 La capa activa del electrodo en estado seco, sin carga, tiene una densidad en el rango de 0,6 a 1,8 g/cm³, preferiblemente de 0,65 a 1,75 g/cm³, más preferiblemente de 0,7 g/cm³ a 1,7 g/cm³, de 0,75 g/cm³ a 1,65 g/cm³, o de 0,8 g/cm³ a 1,6 g/cm³. Opcionalmente, la capa activa del electrodo tiene una densidad de al menos 0,85 g/cm³, al menos 0,9 g/cm³, al 20 menos 0,95 g/cm³, al menos 1,0 g/cm³ o al menos 1,05 g/cm³. Opcionalmente, la capa activa del electrodo tiene una densidad de no más de 1,55 g/cm³, no más de 1,5 g/cm³, o no más de 1,45 g/cm³. Por instancia, la capa activa del electrodo puede tener una densidad de 0,6 g/cm³ a 0,7 g/cm³, de 0,7 g/cm³ a 0,8 g/cm³ de 0,8 g/cm³ a 0,9 g/cm³, de 0,9 g/cm³ a 1 0 g/cm³, de 1,0 g/cm³ a 1,1 g/cm³, de 1,1 g/cm³ a 1,2 g/cm³, de 1,2 g/cm³ a 1,3 g/cm³, de 1,3 g/cm³ a 1,4 g/cm³, de 1,4 g/cm³ a 1,5 g/cm³, o de 1,5 g/cm³ a 1,6 g/cm³.

25 La densidad de la capa activa puede medirse convencionalmente mediante la medición de la masa y el espesor de un electrodo de dimensiones conocidas antes y después de la extracción de la capa activa del colector de corriente del electrodo.

30 Sera entendido que, en teoría, se esperaría que una capa activa de elevada densidad proporcione una elevada densidad de energía. Sin embargo, si la densidad de la capa activa es demasiado elevada, entonces la capa activa no tiene suficiente porosidad para permitir que el electrolito permea a través de la capa activa, lo que resulta en una litificación desigual de la capa activa que lleva al agrietamiento de la capa activa y a una elevada resistencia iónica. Con partículas sólidas de silicio pueden obtenerse capas de electrodos de elevada densidad, pero la metalización y desmetalización 35 repetidas del silicio llevan a aumentar la expansión de la capa del electrodo y a la desconexión eléctrica de las partículas. También es posible que una expansión significativa del electrodo coloque un esfuerzo en otros componentes del electrodo.

35 Los electrodos convencionales sólo de grafito tienen una densidad de revestimiento típicamente en el rango de 1,8 a 2,3 g/cm³. Sin embargo, los presentes inventores han identificado que para los electrodos de la invención, el rendimiento óptimo es obtenido con una densidad de capa activa que es algo menor, mientras que todavía se consiguen densidades volumétricas de energía a plena carga superiores a las de los electrodos convencionales. La menor densidad de la capa activa en comparación con los electrodos de grafito se compensa mediante la capacidad volumétrica significativamente más elevada de materiales tales como el silicio. Consecuentemente, los electrodos que tienen capas activas con una densidad dentro de los rangos preferiblemente identificados anteriormente proporcionan un equilibrio óptimo entre la 40 densidad de energía volumétrica, la conectividad eléctrica y la baja expansión del electrodo, manteniendo todavía una buena penetración del electrolito dentro de la capa activa.

45 Convenientemente, el electrodo de la invención tiene una capa activa con una densidad de energía volumétrica en la primera carga completa de al menos 450 mAh/cm³, convenientemente al menos 575 mAh/cm³, convenientemente al menos 600 mAh/cm³ convenientemente al menos 650 mAh/cm³.

50 El electrodo de la invención también puede caracterizarse mediante el corte de una sección transversal a través de la capa activa y la realización de un análisis de imágenes de la sección transversal de la capa activa utilizando formación de imágenes SEM. Una muestra de electrodo es seleccionada mediante un corte en dirección transversal a la superficie plana de la capa activa y entonces son obtenidas imágenes en un SEM para proporcionar imágenes transversales de los componentes y espacios vacíos dentro de la capa activa. Software de análisis de imagen digital tal como el software de 55 fuente abierta ImageJ puede ser utilizado para identificar y distinguir entre las secciones areales de las partículas porosas y las secciones areales de las partículas de carbono y para computar los diámetros de Feret y la esfericidad de cada partícula. También puede ser calculada el área total de huecos y espacios porosos dentro de la sección transversal. Convenientemente, deberían ser hechas al menos dos o más secciones transversales del electrodo, paralelas entre sí e igualmente espaciadas. Convenientemente, son medidas al menos 3, preferiblemente al menos 5, y más preferiblemente 60 al menos 10 secciones transversales. El espacio entre cada sección transversal es de al menos 20 µm. Los diámetros medios de Feret y los valores medios de esfericidad se calculan como media de los valores de todas las partículas que se miden en la pluralidad de secciones transversales.

65 Por ejemplo, el electrodo de la invención puede ser caracterizado mediante referencia al diámetro medio máximo de Feret de las partículas porosas (i) observable en la sección transversal de la capa activa (Refiriéndose en el presente documento como F_{maxPP}). Convenientemente, F_{maxPP} está en el rango de 0,5 a 18 µm. Opcionalmente, F_{maxPP} puede ser de al

- menos 0,8 μm , al menos 1 μm , al menos 1,5 μm , al menos 2 μm , al menos 2,5 μm o al menos 3 μm . Opcionalmente, $F_{\max}\text{PP}$ puede ser de no más de 15 μm , no más de 12 μm , no más de 10 μm , no más de 8 μm , no más de 7 μm , no más de 6,5 μm , no más de 6 μm , no más de 5,5 μm , no más de 5 μm , no más de 4,5 μm , no más de 4 μm , o no más de 3,5 μm .
- 5 El electrodo de la invención puede caracterizarse mediante referencia al diámetro Feret mínimo medio de las partículas porosas (i) observable en el cruce de la capa activa (Refiriéndose en el presente documento como $F_{\min}\text{PP}$). De forma conveniente, $F_{\min}\text{PP}$ puede ser de al menos 0,1 μm , al menos 0,2 μm , al menos 0,3 μm , al menos 0,4 μm , al menos 0,5 μm , al menos 0,6 μm , al menos 0,8 μm o al menos 1 μm . Opcionalmente, $F_{\min}\text{PP}$ no es más de 15 μm , no más de 12 μm , no más de 10 μm , no más de 8 μm , no más de 6 μm , no más de 5,5 μm , no más de 5 μm , no más de 4,5 μm , no más de 4 μm , no más de 3,5 μm , no más de 3 μm o no más de 2,5 μm . Opcionalmente, el valor de $F_{\min}\text{PP}$ puede ser de al menos un 50% del valor de $F_{\max}\text{PP}$, por ejemplo al menos un 60%, al menos un 70%, al menos un 80%, al menos un 90% o al menos un 95% del valor de $F_{\max}\text{PP}$.
- 10 15 Para la evitación de dudas, el término “diámetro máximo de Feret”, tal como se utiliza en el presente documento, se refiere a la distancia máxima entre un par de líneas paralelas tangentes a la proyección bidimensional de una partícula. La expresión “diámetro Feret máximo medio” o “ F_{\max} ”, tal como es utilizado en el presente documento, se refiere al diámetro Feret máximo medio. Asimismo, el término “diámetro mínimo de Feret”, tal como es utilizado en el presente documento, se refiere a la distancia mínima entre un par de líneas paralelas tangentes a la proyección bidimensional de una partícula.
- 20 25 La expresión “diámetro mínimo medio de Feret” o “ F_{\min} ”, tal como es utilizado en el presente documento, se refiere al diámetro mínimo medio de Feret calculado a partir de un mínimo de 3, preferiblemente 5 y más preferiblemente 10 secciones transversales de la capa activa de electrodos.
- 30 35 El diámetro Feret máximo medio de las partículas de carbono (ii) observable en la sección transversal de la capa activa (denominado en el presente documento $F_{\max}\text{C}$) se encuentra convenientemente en el rango de 1 a 50 μm . Preferiblemente, $F_{\max}\text{C}$ es de al menos 2 μm , al menos 5 μm , al menos 7 μm , al menos 8 μm , al menos 10 μm , al menos 12 μm o al menos 15 μm . Preferiblemente, $F_{\max}\text{C}$ no es más de 45 μm , no más de 40 μm , no más de 35 μm , no más de 30 μm , o no más de 25 μm .
- 40 45 La capa activa del electrodo de la invención también puede definirse mediante referencia al porcentaje medio del área de la sección transversal de la capa activa que está ocupada por las partículas porosas (i) incluyendo sus poros intra-partícula, las partículas de carbono (ii) y los poros inter-partícula como porcentaje del área total ocupada por la capa activa en la sección transversal. Convenientemente, el porcentaje medio del área de la sección transversal de la capa activa ocupada por las partículas porosas (i) incluyendo los poros intrapartícula, las partículas de carbono (ii) y los poros interpartícula puede medirse mediante formación de imágenes SEM y es presentada en el presente documento como una media de al menos tres secciones transversales de la capa activa que tiene un área de la sección transversal definida por el espesor de la capa activa y una anchura transversal de al menos 100 μm .
- 50 55 El área transversal media porcentual de la capa activa ocupada por las partículas porosas (i) incluyendo sus poros intra-partícula está preferiblemente en el rango de 1% a 25%, más preferiblemente de 2% a 20%, más preferiblemente de 5% a 20% y más preferiblemente de 5% a 15%.
- 60 65 El área transversal media porcentual de la capa activa ocupada por las partículas de carbono (ii) está preferiblemente en el rango de 40% a 85%, más preferiblemente de 45% a 85%, más preferiblemente de 45% a 80% y más preferiblemente de 45% a 75%.
- 70 75 El porcentaje medio del área transversal de la capa activa ocupada por los poros entre partículas de la capa activa está preferiblemente en el rango de 2% a 30%, más preferiblemente de 2% a 25%, más preferiblemente de 5% a 25%, más preferiblemente de 10 a 25% y más preferiblemente de 10 a 20%.
- 80 85 La capa activa puede comprender opcionalmente un aglutinante. Un aglutinante sirve para adherir los componentes de la capa activa a un colector de corriente y para mantener la integridad de la capa activa. Ejemplos de aglutinantes que pueden ser utilizados de acuerdo con la presente invención incluyen fluoruro de polivinilideno (PVDF), ácido poliacrílico (PAA) y sales de metales alcalinos del mismo, ácido poliacrílico modificado (mPAA) y sales de metales alcalinos del mismo, carboximetilcelulosa (CMC), carboximetilcelulosa modificada (mCMC), carboximetilcelulosa sódica (Na-CMC), polivinilalcohol (PVA), alginatos y sus sales de metales alcalinos, goma de estireno-butadieno (SBR) y poliimida. La capa activa puede comprender una mezcla de aglutinantes. Preferiblemente, el aglutinante comprende polímeros seleccionados entre ácido poliacrílico (PAA) y sus sales de metales alcalinos, y ácido poliacrílico modificado (mPAA) y sus sales de metales alcalinos, SBR y CMC.

El aglutinante puede estar presente convenientemente en una cantidad de 0,5 a 20 wt%, preferiblemente de 0,5 a 10 wt% y más preferiblemente de 1 a 5 wt%, basado en el peso total de la capa activa.

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

10 La capa activa puede comprender opcionalmente uno o más aditivos conductivos. Los aditivos conductivos preferidos son materiales no electroactivos que se incluyen para mejorar la conductividad eléctrica entre los componentes electroactivos de la capa activa y entre los componentes electroactivos de la capa activa y el colector de corriente. Los aditivos conductivos pueden ser convenientemente seleccionados entre negro de carbono, fibras de carbono, nanotubos de carbono, negro de acetileno, negro de ketjen, grafeno, plaquetas de nanografeno, fibras metálicas, polvos y óxidos metálicos conductivos. Los aditivos conductivos preferidos incluyen el negro de carbono, las fibras de carbono y los nanotubos de carbono.

15 Uno o más aditivos conductivos pueden estar presentes convenientemente en una cantidad total de 0,5 a 20 wt%, preferiblemente de 1 a 15 wt% y más preferiblemente de 2 a 10 wt%, basado en el peso total de la capa activa.

20 La capa activa tiene convenientemente un espesor en el rango de 15 μm a 2 μm , preferiblemente de 15 μm a 1 μm , preferiblemente de 15 μm a 500 μm , preferiblemente de 15 μm a 200 μm , preferiblemente de 20 μm a 100 μm , preferiblemente de 20 μm a 60 μm .

25 Al utilizarse en el presente documento, el término colector de corriente se refiere a cualquier sustrato conductor capaz de transportar una corriente hacia y desde las partículas electroactivas de la composición del electrodo. La utilización de materiales que pueden ser utilizados como colectores de corriente incluye cobre, aluminio, acero inoxidable, níquel, titanio y carbono sinterizado o aleaciones o mezclas de los mismos. El cobre es un material preferido. Preferiblemente, la superficie del colector de corriente se trata para aumentar la adherencia de la capa activa, mediante, por ejemplo, un tratamiento para hacer más rugosa la superficie del colector de corriente. El colector de corriente tiene típicamente la forma de una lámina o malla que tiene un espesor de entre 3 y 100 μm . El colector de corriente puede estar revestido por uno o ambos lados con una capa activa de la invención.

30 En un segundo aspecto, la presente divulgación (que no forma parte de la invención reivindicada) proporciona una composición de electrodo que comprende:

35 (i) una pluralidad de partículas porosas que comprenden un material electroactivo seleccionado entre silicio, germanio, estaño y mezclas de los mismos, en el que las partículas porosas tienen un diámetro de partícula D_{50} en el rango de 0,5 a 40 μm , y una porosidad intra-partícula de menos del 30%,
 40 (ii) una pluralidad de partículas de carbono seleccionadas entre grafito, carbono blando y carbono duro y que tienen un diámetro de partícula D_{50} en el rango de 1 a 100 μm ; y
 en el que la composición del electrodo comprende al menos un 50% mediante peso de las partículas porosas

45 basado en el contenido de sólidos de la composición del electrodo, y en el que el ratio del diámetro de partícula D_{50} de las partículas porosas (ii) con respecto al diámetro de partícula D_{50} de las partículas porosas (i) está en el rango de 1,5 a 30.

50 Las partículas porosas (i) y las partículas de carbono (ii) de la composición de electrodo del segundo aspecto de la divulgación pueden tener cualquiera de las características descritas como preferidas u opcionales con referencia al primer aspecto de la invención.

55 La composición de electrodo comprende preferiblemente de 60 a 95 wt%, preferiblemente de 70 a 95 wt%, y más preferiblemente de 80 a 95 wt% de las partículas de carbono (ii), basado en el contenido de sólidos de la composición de electrodo.

60 La composición del electrodo comprende preferiblemente de 1 a 30 wt% de las partículas porosas (i), basado en el contenido en sólidos de la composición del electrodo. Preferiblemente, la composición del electrodo comprende al menos un 2 wt%, más preferiblemente al menos un 5 wt% y más preferiblemente al menos un 8 wt% de las partículas porosas (i), basado en el contenido en sólidos de la composición del electrodo. Preferiblemente la capa activa comprende no más del 25 wt% y más preferiblemente no más del 20 wt%, por ejemplo no más del 15 wt% de las partículas porosas (i), basado en el contenido de sólidos de la composición del electrodo.

65 La ratio del diámetro de partícula D_{50} de las partículas de carbono (ii) al diámetro de partícula D_{50} de las partículas porosas (i) es preferiblemente al menos 2, al menos 2,5, al menos 3, al menos 3,5, o al menos 4. La ratio del diámetro de partícula D_{50} de las partículas de carbono (ii) al diámetro de partícula D_{50} de las partículas porosas (i) es preferiblemente no más de 25, no más de 20, no más de 15, o no más de 10.

- La composición del electrodo puede comprender opcionalmente un aglutinante o un precursor de aglutinante. Ejemplos de aglutinantes que pueden ser utilizados de acuerdo con la presente invención incluyen fluoruro de polivinilideno (PVDF), ácido poliacrílico (PAA) y sales de metales alcalinos del mismo, ácido poliacrílico modificado (mPAA) y sales de metales alcalinos del mismo, carboximetilcelulosa (CMC), carboximetilcelulosa modificada (mCMC), carboximetilcelulosa sódica (Na-CMC), polivinilalcohol (PVA), alginatos y sus sales de metales alcalinos, goma de estireno-butadieno (SBR) y poliimida. La composición del electrodo puede comprender una mezcla de aglutinantes. Preferiblemente, el aglutinante comprende polímeros seleccionados entre ácido poliacrílico (PAA) y sus sales de metales alcalinos, y ácido poliacrílico modificado (mPAA) y sus sales de metales alcalinos, SBR y CMC.
- 5 10 15 20 25 30 35 40 45 50 55 60 65
- El aglutinante puede estar presente convenientemente en una cantidad de 0,5 a 20 wt%, preferiblemente de 0,5 a 10 wt% y más preferiblemente de 1 a 5 wt%, basado en el contenido de sólidos de la composición del electrodo.
- Opcionalmente, el aglutinante puede estar presente en combinación con uno o más aditivos que modifican las propiedades del aglutinante, tales como aceleradores de reticulación, agentes de emparejamiento y/o aceleradores adhesivos.
- La composición del electrodo puede comprender opcionalmente uno o más aditivos conductivos. Los aditivos conductivos preferidos son materiales no electroactivos que son incluidos para mejorar la conductividad eléctrica entre los componentes electroactivos de la capa activa y entre los componentes electroactivos de la capa activa y un colector de corriente. Los aditivos conductivos pueden ser convenientemente seleccionados entre negro de carbono, fibras de carbono, nanotubos de carbono, negro de acetileno, negro de ketjen, grafeno, plaquetas de nanografeno, fibras metálicas, polvos y óxidos metálicos conductivos. Los aditivos conductivos preferidos incluyen el negro de carbono y los nanotubos de carbono.
- Uno o más aditivos conductivos pueden estar presentes convenientemente en una cantidad total de 0,5 a 20 wt%, preferiblemente de 1 a 15 wt% y más preferiblemente de 2 a 10 wt%, basado en el contenido de sólidos de la composición de electrodo.
- La composición de electrodo puede comprender opcionalmente un disolvente. Así, la composición de electrodo puede estar opcionalmente en forma de lodo. El disolvente puede ser agua o un disolvente orgánico. Ejemplos de disolventes orgánicos convenientes incluyen N-metilpirrolidona, N,N-dimetilformamida, N,N-dietilformamida, dimetilsulfóxido, tetrahidrofurano y alcoholes C₁-C₄. Como se ha señalado anteriormente, el disolvente no se tiene en cuenta dentro cuando se especifican los porcentajes en peso de los componentes sólidos de la composición de electrodo.
- En un tercer aspecto, la presente divulgación (que no forma parte de la invención reivindicada) proporciona un método para preparar un electrodo, el método que comprende:
- (i) preparar un lodo que comprende una composición de electrodo como se define con referencia al segundo aspecto de la divulgación y que incluye un disolvente;
 - (ii) verter el lodo sobre la superficie de un colector de corriente; y
 - (iii) extraer el disolvente para formar una capa activa en contacto eléctrico con el colector de corriente.
- La composición de electrodo y el colector de corriente utilizados en el método del tercer aspecto de la divulgación pueden tener cualquiera de las características descritas como preferidas u opcionales con respecto al primer aspecto de la invención y/o segundo aspecto de la divulgación.
- Preferiblemente, la composición de electrodo comprende un aglutinante como se ha definido anteriormente.
- Preferiblemente, la composición de electrodo comprende al menos un aditivo conductor, tal como se ha definido anteriormente.
- El método del tercer aspecto de la divulgación puede comprender opcionalmente pasos de procesamiento adicionales, tales como tratamiento térmico, por ejemplo para curar o termofijar cualquier aglutinante que pueda estar presente en la capa activa, y/o aplicar presión a la capa activa (por ejemplo utilizando una prensa o un rodillo) para densificarla.
- En un cuarto aspecto, la presente divulgación (que no forma parte de la invención reivindicada) proporciona un método para preparar un electrodo, el método que comprende:
- (i) preparar un lodo que comprende una composición de electrodo como se define con referencia al segundo aspecto de la divulgación y que incluye un disolvente;
 - (ii) verter la pasta sobre una plantilla;
 - (iii) extracción del disolvente para formar una película o alfombrilla independiente que comprende la composición de electrodo; y
 - (iv) unión de la película o alfombrilla independiente desde el paso
 - (iii) a un colector de corriente para formar una capa activa en contacto eléctrico con el colector de corriente.

La composición de electrodo y el colector de corriente utilizados en el método del cuarto aspecto de la divulgación pueden tener cualquiera de las características descritas como preferidas u opcionales con respecto al primer aspecto de la invención y/o segundo aspecto de la divulgación.

5 Preferiblemente, la composición de electrodo comprende un aglutinante como se ha definido anteriormente.

Preferiblemente, la composición de electrodo comprende al menos un aditivo conductor, tal como se ha definido anteriormente.

10 El método del cuarto aspecto de la divulgación puede comprender opcionalmente pasos de procesamiento adicionales, tales como tratamiento térmico, por ejemplo para curar o termofijar cualquier aglutinante que pueda estar presente en la capa activa, y/o aplicar presión a la capa activa (por ejemplo utilizando una prensa o un rodillo) para densificarla. Tales pasos pueden llevarse a cabo durante la formación de la película o alfombrilla independiente que comprende la composición de electrodo en el paso (iii), y/o tras la unión de la película o alfombrilla independiente que comprende la composición de electrodo al colector de corriente en el paso (iv).

15 El método de los aspectos tercero y cuarto de la divulgación comprende preferiblemente el paso de densificar la capa activa desde el paso (iii) para obtener una densidad de capa activa en el rango de 0,6 a 1,8 g/cm³. De acuerdo con el cuarto aspecto de la divulgación, el paso de densificación puede ser realizado antes o después del paso (iv).

20 Preferiblemente, la densidad de la capa activa obtenida en el paso de densificación está en el rango de 0,65 a 1,75 g/cm³ más preferiblemente de 0,7 g/cm³ a 1,7 g/cm³, de 0,75 g/cm³ a 1,65 g/cm³, o de 0,8 g/cm³ a 1,6 g/cm³. Opcionalmente, la densidad de la capa activa obtenida en el paso de densificación es de al menos 0,85 g/cm³, al menos 0,9 g/cm³, al menos 0,95 g/cm³, al menos 1,0 g/cm³, o al menos 1,05 g/cm³. Opcionalmente, la densidad de la capa activa obtenida en el paso 25 de densificación no es más de 1,55 g/cm³, no más de 1,5 g/cm³, o no más de 1,45 g/cm³. Por ejemplo, la densidad de la capa activa obtenida en el paso de densificación es de 0,6 g/cm³ a 0,7 g/cm³, de 0,7 g/cm³ a 0,8 g/cm³, de 0,8 g/cm³ a 0,9 g/cm³, de 0,9 g/cm³ a 1. La densidad de la capa activa obtenida en el paso de densificación es de 0 g/cm³, de 1,0 g/cm³ a 1,1 g/cm³, de 1,1 g/cm³ a 1,2 g/cm³, de 1,2 g/cm³ a 1,3 g/cm³, de 1,3 g/cm³ a 1,4 g/cm³, de 1,4 g/cm³ a 1,5 g/cm³, o de 1,5 g/cm³ a 1,6 g/cm³.

30 35 El electrodo del primer aspecto de la invención puede ser utilizado como ánodo de una batería de iones metálicos. Así, en un quinto aspecto, La presente invención proporciona una batería recargable de iones metálicos que comprende: (i) un ánodo, en el que el ánodo comprende un electrodo como se describe con referencia al primer aspecto de la invención; (ii) un cátodo que comprende un material activo de cátodo capaz de liberar y reabsorber iones metálicos; y (iii) un electrolito entre el ánodo y el cátodo.

40 Los iones metálicos son preferiblemente seleccionados desde litio, sodio, potasio, calcio o magnesio. Más preferiblemente, la batería recargable de iones metálicos de la invención es una batería de iones de litio, y el material activo del cátodo es capaz de liberar iones de litio.

45 El material activo de cátodo es preferiblemente un compuesto a base de óxido metálico. Entre los ejemplos de materiales activos de cátodo adecuados se incluyen LiCoO₂, LiCo_{0.99}Al_{0.01}O₂, LiNiO₂, LiMnO₂, LiCo_{0.5}Ni_{0.5}O₂, LiCo_{0.7}Ni_{0.3}O₂, LiCo_{0.8}Ni_{0.2}O₂, LiCo_{0.82}Ni_{0.18}O₂, LiCo_{0.8}Ni_{0.15}Al_{0.05}O₂, LiNi_{0.4}Co_{0.3}Mn_{0.3}O₂ y LiNi_{0.33}Co_{0.33}Mn_{0.34}O₂. El colector de corriente catódica tiene generalmente un grosor de entre 3 y 500 µm. Ejemplos de materiales que pueden utilizarse como colector de corriente catódica son el aluminio, el acero inoxidable, el níquel, el titanio y el carbono sinterizado.

50 55 El electrolito es convenientemente un electrolito no acuoso que contiene una sal metálica, por ejemplo una sal de litio, y puede incluir, sin limitación, soluciones electrolíticas no acuosas, electrolitos sólidos y electrolitos sólidos inorgánicos. Ejemplos de soluciones electrolíticas no acuosas que pueden utilizarse incluyen disolventes orgánicos no prócticos tales como carbonato de propileno, carbonato de etileno, carbonatos de butileno, carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, butirolactona gamma, 1,2-dimetoxietano, 2-metiltetrahidrofurano, dimetilsulfóxido, 1,3-dioxolano, formamida, dimetilformamida, acetonitrilo, nitrometano, metilformato, acetato de metilo, triésteres de ácido fosfórico, trimetoximetano, sulfolano, metilsulfolano y 1,3-dimetil-2-imidazolidinona.

60 65 Ejemplos de electrolitos sólidos orgánicos incluyen derivados de polietileno, derivados de óxido de polietileno, derivados de óxido de polipropileno, polímeros de éster de ácido fosfórico, sulfuro de poliéster, polivinilalcoholes, fluoruro de polivinilidina y polímeros que contienen grupos de disociación iónica.

Ejemplos de electrolitos sólidos inorgánicos incluyen nitruros, haluros y sulfuros de sales de litio tales como Li₅Ni₂, Li₃N, LiI, LiSiO₄, Li₂SiS₃, Li₄SiO₄, LiOH y Li₃PO₄.

La sal de litio es convenientemente soluble en el disolvente o mezcla de disolventes elegidos. Ejemplos de sales de litio convenientes incluyen LiCl, LiBr, LiI, LiClO₄, LiBF₄, LiBC₄O₈, LiPF₆, LiCF₃SO₃, LiAsF₆, LiSbF₆, LiAlCl₄, CH₃SO₃Li y CF₃SO₃Li.

65 70 Donde el electrolito es una solución orgánica no acuosa, la batería está preferiblemente proporcionando un separador

interpuesto entre el ánodo y el cátodo. El separador está típicamente formado por un material aislante que tiene elevada permeabilidad iónica y elevada resistencia mecánica. El separador tiene típicamente un diámetro de poro de entre 0,01 y 100µm y un espesor de entre 5 y 300µm. Ejemplos de separadores de electrodos convenientes incluyen una película microporosa de polietileno.

5

El separador puede ser reemplazado por un material electrolito de polímero y, en tal caso, el material electrolito de polímero está presente tanto en la capa de ánodo compuesta como en la capa de cátodo compuesta. El material electrolito polimérico puede ser un electrolito polimérico sólido o un electrolito polimérico de tipo gel.

10

En un sexto aspecto, la divulgación (que no forma parte de la invención reivindicada) proporciona la utilización de una composición de electrodo como se define con referencia al segundo aspecto de la divulgación como un material activo ánodo.

Método de ejemplo para preparación de partículas porosas

15

Cuando las partículas porosas (i) comprendan silicio o germanio, podrán prepararse mediante lixiviación de una matriz de metal a partir de partículas de aleación que contengan estructuras de material electroactivo en una matriz de metal. Las partículas porosas pueden prepararse mediante un método que comprende los pasos de:

20

(a) Proporcionar una pluralidad de partículas de aleación, en el que las partículas de aleación se obtienen mediante el enfriamiento de una aleación fundida que comprende: (i) de 11 a 30 wt% de un componente de material electroactivo seleccionado entre silicio, germanio y mezclas de los mismos; y (ii) un componente de metal de matriz, en el que dichas partículas de aleación tienen un diámetro de partícula D_{50} en el rango de 1 a 7 µm, y en el que dichas partículas de aleación comprenden estructuras discretas que contienen material electroactivo dispersas en el componente de metal de matriz;

25

(b) lixiviar las partículas de aleación del paso (a) para extraer al menos una porción del componente de metal de matriz y exponer al menos parcialmente el material electroactivo que contiene estructuras;

en el que las partículas porosas comprenden no más del 40% mediante peso del componente de metal de matriz.

30

Este proceso se basa en la observación de que las estructuras cristalinas que contienen material electroactivo se precipitan dentro de un componente de metal de matriz cuando se enfrian determinadas aleaciones. Estas aleaciones son aquellas en las que la solubilidad de los materiales electroactivos en el material de metal es baja y en las que hay poca o ninguna formación de intermetálicos al enfriarse. Mediante el control de la concentración del material electroactivo en la aleación en el rango especificado anteriormente, se encuentra que se obtiene un material particulado que tiene porosidad y otras propiedades estructurales que son particularmente convenientes para ser utilizados en ánodos híbridos para baterías de iones de litio.

35

Las partículas porosas (i), como se divulga en el presente documento, tienen preferiblemente dimensiones de partícula correspondientes a las dimensiones de las partículas porosas (i). Así, las partículas porosas tienen convenientemente un diámetro de partícula D_{50} en el rango de 0,5 pm a 40 pm y preferiblemente diámetros de partícula D_{10} , D_{50} , D_{90} y D_{99} como se divulga anteriormente para las partículas porosas (i).

40

Las partículas de aleación son preferiblemente partículas esféricoidales. Así, las partículas de aleación tienen preferiblemente una esfericidad media de al menos 0,70, más preferiblemente de al menos 0,85, más preferiblemente de al menos 0,90, más preferiblemente de al menos 0,92, más preferiblemente de al menos 0,93, más preferiblemente de al menos 0,94, más preferiblemente de al menos 0,95, más preferiblemente de al menos 0,96, más preferiblemente de al menos 0,97, más preferiblemente de al menos 0,98, y más preferiblemente de al menos 0,99.

45

El ratio medio de aspecto de las partículas de aleación es preferiblemente menos que 3:1, más preferiblemente no más que 2,5:1, más preferiblemente no más que 2:1, más preferiblemente no más que 1,8:1, más preferiblemente no más que 1,6:1, más preferiblemente no más que 1,4:1 y más preferiblemente no más que 1,2:1.

50

Un componente preferido del material electroactivo es el silicio. Así, el componente de material electroactivo 10 de las partículas de aleación comprende preferiblemente al menos un 90 wt%, más preferiblemente al menos un 95 wt%, más preferiblemente al menos un 98 wt%, más preferiblemente al menos un 99 wt% de silicio.

55

Las partículas de aleación comprenden preferiblemente al menos un 11,2 wt%, más preferiblemente al menos un 11,5 wt%, más preferiblemente al menos un 11,8 wt%, más preferiblemente al menos un 12 wt%, y más preferiblemente al menos un 12,2 wt% del componente de material electroactivo. Por ejemplo, las partículas de aleación pueden comprender al menos un 12,2 wt%, al menos un 12,4 wt%, al menos un 12,6 wt%, al menos un 12,8 wt%, o al menos un 13 wt% del componente de material electroactivo. Preferiblemente, las partículas de aleación comprenden menos un 27 wt%, preferiblemente menos un 24 wt%, y más preferiblemente menos del 18 wt% del componente de material electroactivo. La cantidad de material electroactivo en las partículas de aleación viene dictada, por supuesto, por la estructura deseable de las partículas porosas, incluyendo la porosidad deseable y el tamaño de los poros de las partículas porosas, y las dimensiones de los elementos estructurales.

5 El componente de metal de matriz se selecciona convenientemente desde Al, Sb, Cu, Mg, Zn, Mn, Cr, Co, Mo, Ni, Be, Zr, Fe, Sn, Ru, Ag, Au y combinaciones de los mismos. Preferiblemente, el componente metal de matriz comprende uno o más de Al, Ni, Ag o Cu. Más preferiblemente, el componente de metal de matriz comprende al menos un 50 wt%, más preferiblemente al menos un 60 wt%, más preferiblemente al menos un 70 wt%, más preferiblemente al menos un 80wt%, más preferiblemente al menos un 90 wt% y más preferiblemente al menos un 95 wt% de uno o más de Al, Ni, Ag o Cu.

10 Un componente de metal de matriz preferido es el aluminio. Así, el componente de metal de matriz puede ser aluminio, o una combinación de aluminio con uno o más metales adicionales o tierras raras, por ejemplo uno o más de Sb, Cu, Mg, Zn, Mn, Cr, Co, Mo, Ni, Be, Zr, Fe, Na, Sr, P, Sn, Ru, Ag y Au, en el que la combinación comprende al menos un 50 wt%, más preferiblemente al menos un 60 wt%, más preferiblemente al menos un 70 wt%, más preferiblemente al menos un 80 wt%, más preferiblemente al menos un 90 wt%, más preferiblemente al menos un 95 wt% de aluminio. Más preferiblemente, el componente de metal de matriz se selecciona entre aluminio o una combinación de aluminio con cobre y/o plata y/o níquel, desde que la combinación comprende al menos un 50 wt%, más preferiblemente al menos un 60 wt%, más preferiblemente al menos un 70 wt%, más preferiblemente al menos un 80 wt%, más preferiblemente al menos un 90 wt% y más preferiblemente al menos un 95 wt% de aluminio.

15

20 Preferiblemente, el material electroactivo es silicio o una combinación de silicio y germanio, en el que la combinación comprende al menos un 90 wt%, más preferiblemente al menos un 95 wt%, más preferiblemente al menos un 98 wt%, más preferiblemente al menos un 99 wt% de silicio, y el componente de metal de matriz es aluminio, o una combinación de aluminio con uno o más de Sb, Cu, Mg, Zn, Mn, Cr, Co, Mo, Ni, Be, Zr, Fe, Na, Sr, P, Sn, Ru, Ag y Au, en el que la combinación comprende al menos un 90 wt%, más preferiblemente al menos un 95 wt% de aluminio.

25 25 Mas preferiblemente, el material electroactivo es el silicio y el componente de metal de matriz es el aluminio. Las aleaciones de silicio-aluminio son bien conocidas en el campo de la metalurgia y tienen un rango de propiedades útiles, incluyendo una excelente resistencia al desgaste, fundibilidad, soldabilidad y baja contracción. Son ampliamente utilizadas en la industria, donde se desean estas propiedades, por ejemplo, en los bloques de motor y las culatas de los automóviles.

30 30 Sera apreciado que el aluminio y el silicio de calidad metalúrgica pueden comprender pequeñas cantidades de otros elementos como impurezas, incluyendo los identificados opcionalmente en el presente documento como componentes de las partículas de aleación. Adicionalmente, para la evitación de dudas, cuando se indica en el presente documento que el material electroactivo es silicio y el componente de metal de matriz es aluminio, no se excluye que las partículas de aleación puedan comprender cantidades menores de otros elementos, siempre que la cantidad total de tales elementos adicionales sea menos de un 5 wt%, más preferiblemente un 2 wt%, y más preferiblemente menos un 1 wt%. Las cantidades de materiales electroactivos especificadas en el presente documento no será interpretadas incluyendo impurezas.

35

40 40 El silicio tiene una solubilidad insignificante en el aluminio sólido y no forma intermetálicos con el aluminio. Así, las partículas de aleación de aluminio-silicio comprenden estructuras discretas de silicio dispersas en una matriz de aluminio. Las partículas porosas obtenidas tras la lixiviación tienen una microestructura específica mediante el mantenimiento de la concentración de silicio en las partículas de aleación en los rangos establecidos en el presente documento, lo que resulta particularmente ventajoso para su utilización en electrodos híbridos para baterías de iones metálicos.

45 45 El punto eutéctico de una aleación de silicio y aluminio se sitúa en una concentración de aproximadamente 12,6 wt% de silicio. En el caso de una aleación de silicio y aluminio, se ha encontrado que la presencia de silicio en una cantidad significativamente superior a la composición eutéctica puede llevar a la formación de elementos de silicio de mayor tamaño dentro de las partículas de aleación. Por instancia, donde la cantidad de silicio en las partículas de aleación está en el rango de 20 a 30 wt%, y particularmente en el rango de 24 a 30 wt%, pueden observarse dominios gruesos de silicio de fase primaria tras la lixiviación del componente de metal de matriz. El tamaño de tales estructuras de fase primaria depende de la tasa de enfriamiento durante la solidificación de la aleación y puede modificarse mediante la adición adicional de aditivos conocidos a la aleación. Sin embargo, siempre que la cantidad total de silicio en las partículas de la aleación no supere el 30 wt%, más preferiblemente el 24 wt%, se considera que la microestructura global de las partículas porosas será suficientemente fina para proporcionar una retención de capacidad aceptable durante la carga y descarga de los electrodos híbridos que comprenden las partículas porosas

55

50 50 La forma y distribución de las estructuras discretas de material electroactivo dentro de las partículas de aleación es una función tanto de la composición de las partículas de aleación como del proceso mediante el cual se realizan las partículas de aleación. Si la cantidad de material electroactivo es demasiado baja, entonces se observa que las partículas porosas obtenidas tras la extracción del componente de metal de matriz tienen una integridad estructural deficiente, y tienden a desintegrarse durante la fabricación y/o posterior incorporación en ánodos. En adición, la capacidad de retención de tales partículas puede ser inconveniente para aplicaciones comerciales debido a una insuficiente resiliencia a los cambios volumétricos al cargarse y descargarse.

55 55 El tamaño y la forma de las estructuras de material electroactivo pueden verse influidos mediante el control de la tasa de enfriamiento de la aleación desde la fundición y la presencia de modificadores (aditivos químicos a la fundición). En general, un enfriamiento más rápido llevará a la formación de estructuras de silicio más pequeñas y distribuidas de forma

5 más uniforme. La tasa de enfriamiento, y así el tamaño y la forma de las estructuras de material electroactivo formadas, es una función del proceso utilizado para formar las partículas de aleación. Así, mediante la selección de un proceso apropiado para la formación de las partículas de aleación, pueden obtenerse partículas de aleación en las que las estructuras de material electroactivo dispersas tienen una morfología que, cuando se expone por lixiviación del metal de matriz, es particularmente deseable para su utilización en baterías de iones metálicos, en particular baterías de iones metálicos que tienen electrodos híbridos.

10 Las partículas de aleación se obtienen preferiblemente mediante enfriamiento de una aleación fundida desde el estado líquido al estado sólido a una tasa de enfriamiento de al menos 1×10^3 K/s, preferiblemente de al menos 5×10^3 K/s, preferiblemente de al menos 1×10^4 K/s, más preferiblemente de al menos 5×10^4 K/s, por ejemplo de al menos 1×10^5 K/s, o de al menos 5×10^5 K/s, o de al menos 1×10^6 K/s, o de al menos 5×10^6 K/s, o de al menos 1×10^7 K/s. Se ha encontrado que la distribución del diámetro de los poros de las partículas porosas aumenta hacia tamaños de poros más grandes con el incremento de las tasas de enfriamiento.

15 20 Los procesos de enfriamiento de una aleación fundida para formar partículas de aleación con una tasa de enfriamiento de al menos 10^3 K/s incluyen la atomización con gas, la atomización con agua, la hilatura por fusión, el enfriamiento splat y la atomización en fase de plasma. Los procesos preferidos para enfriar la aleación fundida para formar partículas de aleación incluyen la atomización con gas y la atomización con agua. Se ha encontrado que la tasa de enfriamiento de las partículas obtenidas mediante procesos de atomización con gas y agua puede estar correlacionada con el tamaño de las partículas de aleación, y las partículas de aleación que tienen un tamaño de partícula como el especificado en el presente documento se enfrian a tasas muy elevadas (es decir, por encima de 1×10^3 K/s, y típicamente al menos 1×10^5 K/s) y así las estructuras de material electroactivo formadas en las partículas de aleación tienen una morfología que es particularmente preferida. Si es necesario, las partículas de aleación obtenidas mediante cualquier método de enfriamiento particular pueden clasificarse para obtener una distribución de tamaños convencional.

25 30 La matriz de metal puede lixiviarse utilizando cualquier lixiviante que sea conveniente para extraer al menos una porción del componente de metal de matriz mientras se dejan intactas las estructuras del material electroactivo. Los lixiviantes pueden estar en fase líquida o gaseosa y pueden incluir aditivos o subprocesos para extraer cualquier acumulación de subproductos que pudiera impedir la lixiviación. La lixiviación puede realizarse convenientemente mediante un proceso químico o electroquímico. La lixiviación cáustica mediante hidróxido sódico puede utilizarse para la lixiviación del aluminio, aunque la concentración de hidróxido sódico en la solución lixiviante debe controlarse por debajo del 10-20 wt% para evitar el ataque del silicio y/o germanio mediante el lixiviante. La lixiviación ácida, por ejemplo utilizando ácido clorhídrico o cloruro férrico, es también una técnica conveniente. Alternativamente, el metal matriz puede ser lixiviado electroquímicamente utilizando electrolitos salinos, por ejemplo sulfato de cobre o cloruro de sodio. La lixiviación se lleva a cabo hasta que se consigue la porosidad deseada de las partículas porosas. Por ejemplo, la lixiviación ácida utilizando HCl acuoso 6M a temperatura ambiente durante un periodo de 10 a 60 minutos es suficiente para lixivar sustancialmente todo el aluminio lixivable de las aleaciones de silicio-aluminio descritas desde el presente documento (señálese que una cantidad menor del metal de matriz puede no ser lixiviado).

40 45 Siguiendo la lixiviación del componente de metal de matriz, las partículas porosas se formarán intactas en el lixiviante. En general, es apropiado llevar a cabo pasos de limpieza y aclarado de modo que se extraigan los subproductos y el lixiviante residual. La fina distribución de los elementos estructurales de silicio en las partículas de aleación es tal que las partículas porosas obtenidas tras la lixiviación tienen unas dimensiones y forma de partícula sustancialmente equivalentes a las de las partículas de aleación de partida.

50 55 No es esencial que el componente de metal de matriz se extraiga en su totalidad y puede quedar una cantidad menor de metal de matriz incluso con tiempos de reacción de lixiviación prolongados. En efecto, puede ser deseable que el componente de metal de matriz no sea extraído en su totalidad, desde que puede funcionar como material electroactivo adicional y/o como dopante. Así, las partículas porosas pueden comprender el componente metálico de matriz residual como se ha definido anteriormente en una cantidad no más del 40 wt%, más preferiblemente no más del 30 wt%, más preferiblemente no más del 25 wt%, más preferiblemente no más del 20 wt%, más preferiblemente no más del 15 wt%, más preferiblemente no más del 10 wt%, y más preferiblemente no más del 5 wt%, en relación con el peso total del material particulado. Opcionalmente, las partículas porosas pueden comprender un componente metálico de matriz residual en una cantidad de al menos un 0,01 wt%, al menos un 0,1 wt%, al menos un 0,5 wt%, al menos un 1 wt%, al menos un 2 wt%, o al menos un 3 wt%, en relación con el peso total del material particulado.

60 65 Como se ha discutido anteriormente, un componente metálico de matriz preferido es el aluminio, y así las partículas porosas pueden comprender opcionalmente aluminio residual en una cantidad no más del 40 wt%, más preferiblemente no más del 30 wt%, más preferiblemente no más del 25 wt%, más preferiblemente no más del 20 wt%, más preferiblemente no más del 15 wt%, más preferiblemente no más del 10 wt%, y más preferiblemente no más del 5 wt%, en relación con el peso total del material particulado. Opcionalmente, las partículas porosas pueden comprender aluminio residual en una cantidad de al menos un 0,01 wt%, al menos un 0,1 wt%, al menos un 0,5 wt%, al menos un 1 wt%, al menos un 2 wt%, o al menos un 3 wt%, en relación con el peso total del material particulado. El aluminio residual es bien tolerado desde que es capaz de absorber y liberar iones metálicos durante la carga y descarga de una batería de iones metálicos, y puede ayudar además a realizar el contacto eléctrico entre las estructuras de silicio y entre las estructuras de silicio y el ánodo

colector de corriente.

Las partículas porosas pueden comprender silicio y una pequeña cantidad de aluminio. Por instancia, Las partículas porosas pueden comprender al menos un 60 wt% de silicio y no más de un 40 wt% de aluminio, más preferiblemente al menos un 70 wt% de silicio y no más de un 30 wt% de aluminio, más preferiblemente al menos un 75 wt% de silicio y no más de 25 wt% de aluminio, más preferiblemente al menos un 80 wt% de silicio y no más de 20 wt% de aluminio, más preferiblemente al menos un 85 wt% de silicio y no más de 15 wt% de aluminio, más preferiblemente al menos un 90 wt% de silicio y no más de 10 wt% de aluminio, y más preferiblemente al menos 95 wt% de silicio y no más de 5 wt% de aluminio.

10 Opcionalmente, el material particulado puede comprender al menos 1 wt% de aluminio y no más de 99 wt% de silicio, o al menos 2 wt% de aluminio y no más de 98 wt% de silicio, o al menos un 3 wt% de aluminio y no más de 97 wt% de silicio.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

5 1. Electrodo para batería de iones metálicos, que comprende una capa activa en contacto eléctrico con un colector de corriente, en el que la capa activa comprende:

10 (i) una pluralidad de partículas porosas que comprenden un material electroactivo seleccionado de entre silicio, óxido de silicio de la fórmula SiO_x en la que $0 < x \leq 1,5$, germanio, estaño, aluminio y mezclas de los mismos, en el que las partículas porosas tienen un diámetro de partícula D_{50} de al menos 0,8 μm y no más de 35 μm , una porosidad intrapartícula de menos un 30%, y son partículas secundarias que comprenden partículas primarias que contienen material electroactivo y que comprenden además carbono; y

15 (ii) una pluralidad de partículas de carbono seleccionadas entre una o más de las siguientes: grafito, carbono blando y carbono duro, y que tienen un diámetro de partícula D_{50} en el rango de 1 a 100 μm ; en el que la capa activa comprende al menos un 50% en peso de las partículas de carbono (ii), y en el que el ratio entre el diámetro de partícula D_{50} de las partículas de carbono (ii) y el diámetro de partícula D_{50} de las partículas porosas (i) está en el rango de 1,5 a 30; en el que la capa activa en estado seco y sin carga tiene una densidad en el rango de 0,6 a 1,8 g/cm^3 ;

20 en el que el diámetro de partícula D_{50} es el diámetro por debajo del cual se encuentra el 50% en volumen de la población de partículas determinado por difracción láser, tal como se define en la descripción.

25 2. Un electrodo de acuerdo con la reivindicación 1 en el que las partículas porosas (i) comprenden un material electroactivo seleccionado entre silicio, óxido de silicio de la fórmula SiO_x en la que $0 < x \leq 1,5$, y mezclas de los mismos.

30 3. Un electrodo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el SiO_x está en forma de partículas de silicio elemental que comprenden una capa de óxido de silicio nativo en la superficie de la partícula; preferiblemente en el que la capa de óxido de silicio nativo está presente en una cantidad no más del 30 wt%, más preferiblemente no más del 25 wt%, más preferiblemente no más del 20 wt%, más preferiblemente no más del 15 wt%, más preferiblemente no más del 10 wt%, más preferiblemente no más del 5 wt%, por ejemplo no más del 4 wt%, no más del 3 wt%, no más del 2 wt% o no más del 1 wt%, basado en la cantidad total de silicio y óxido de silicio.

35 4. Un electrodo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes en el que las partículas porosas (i) comprenden al menos un 40 wt%, preferiblemente al menos un 50 wt%, más preferiblemente al menos un 60 wt%, y preferiblemente 30 no más del 90 wt%, y preferiblemente no más del 80 wt% del material electroactivo, preferiblemente en el que el material electroactivo es silicio.

40 5. Un electrodo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes en el que al menos un 60 wt%, preferiblemente al menos un 70 wt%, preferiblemente al menos un 80 wt%, preferiblemente al menos un 90 wt%, o sustancialmente toda la composición de las partículas porosas (i) distintas de dicho material electroactivo es carbono.

45 6. Un electrodo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que las partículas porosas (i) comprenden no más del 5 wt%, basado en el peso total del material particulado, de uno o más elementos adicionales distintos del silicio, germanio, estaño o aluminio; opcionalmente, en el que los elementos adicionales son seleccionados entre antimonio, cobre, magnesio, zinc, manganeso, cromo, cobalto, molibdeno, níquel, berilio, circonio, hierro, sodio, estroncio, fósforo, estaño, rutenio, oro, plata y óxidos de los mismos.

50 7. Un electrodo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el diámetro de partícula D_{50} de las partículas porosas (i) está en el rango de 1 μm a 35 μm , 1 μm a 25 μm , 1 μm a 20 μm , o 1 μm a 10 μm .

55 8. Un electrodo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que las partículas porosas (i):

(a) tienen un diámetro de partícula D_{10} de al menos 0,5 μm ; o
 (b) tienen un diámetro de partícula D_{50} de al menos 1 μm y un diámetro de partícula D_{10} de al menos 0,5 μm ; o bien
 (c) tener un diámetro de partículas D_{50} de al menos 2 μm y un diámetro de partículas D_{10} de al menos 1 μm ;

60 en el que el diámetro de partícula D_{10} es el diámetro por debajo del cual se encuentra el 10% en volumen de la población de partículas determinado por difracción láser como se ha definido en la descripción.

9. Un electrodo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que las partículas porosas (i):

65 (a) tienen un diámetro de partícula D_{90} de no más de 80 μm , no más de 60 μm , no más de 50 μm , no más de 40 μm , no más de 30 μm , no más de 20 μm , no más de 15 μm o no más de 10 μm ; o bien

(b) tener un diámetro de partícula D_{50} de no más de 30 μm y un diámetro de partícula D_{90} de no más de 60 μm o no más de 50 μm ;

5 en el que el diámetro de partícula D_{90} es el diámetro por debajo del cual se encuentra el 90% en volumen de la población de partículas determinada por difracción láser según se define en la descripción.

10. Un electrodo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que las partículas porosas (i):

10 (a) tienen un diámetro de partícula D_{99} de no más de 100 μm , no más de 80 μm , no más de 70 μm , no más de 60 μm , no más de 50 μm , no más de 40 μm , o no más de 30 μm ; o
 (b) tener un diámetro de partícula D_{50} de no más de 30 μm y un diámetro de partícula D_{99} de no más de 80 μm o no más de 70 μm ;

15 en el que el diámetro de partícula D_{99} es el diámetro por debajo del cual se encuentra el 99% en volumen de la población de partículas determinada por difracción láser según se define en la descripción.

11. Un electrodo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que las partículas porosas (i) tienen un intervalo de distribución del tamaño de partícula de 5 o menos, 4 o menos, 3 o menos, 2 o menos o 1,5 o menos.

20 12. Un electrodo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que las partículas porosas (i) son partículas esferoidales que tienen una esfericidad media S_{av} de al menos 0.70, preferiblemente de al menos 0.85, más preferiblemente de al menos 0.90, preferiblemente de al menos 0.92, más preferiblemente de al menos 0.93, más preferiblemente de al menos 0.94, más preferiblemente de al menos 0.95, más preferiblemente de al menos 0.96, más preferiblemente de al menos 0.97, más preferiblemente de al menos 0.98 y más preferiblemente de al menos 0.99.

30 13. Un electrodo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que las partículas porosas (i) tienen una distribución del diámetro de los poros que tiene al menos un pico a un tamaño de poro menor de 500 nm, preferentemente menor de 350 nm, preferentemente menor de 300 nm, preferentemente menor de 250 nm, preferentemente menor de 200 nm, preferentemente menor de 150 nm, preferentemente menor de 100 nm, según se determina mediante poro simetría de mercurio.

35 14. Un electrodo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que las partículas porosas (i) tienen un área superficial BET de menos de 300 m^2/g , de menos de 250 m^2/g , de menos de 200 m^2/g , de menos de 150 m^2/g , de menos de 120 m^2/g , de menos de 100 m^2/g , o de menos de 80 m^2/g .

40 15. Un electrodo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes en el que en las partículas porosas (i) el carbono está presente como partículas de carbono o como un revestimiento de carbono sobre las partículas primarias o como una matriz de carbono o un aglutinante carbonizado que comprende las partículas primarias de material electroactivo en el mismo o como cualquier combinación de los mismos, por ejemplo, en el que el carbono es derivado de un precursor carbonizable.

45 16. Un electrodo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes en el que en las partículas porosas (i) el carbono está presente como una matriz de carbono en la que están dispersas partículas primarias que contienen material electroactivo.

17. Un electrodo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes en el que en las partículas porosas (i) el carbono es carbono pirolizado o aglutinante carbonizado derivado de un precursor carbonizable.

50 18. Un electrodo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes en el que las partículas porosas (i) se forman a partir de un material de partida particulado o a granel en un proceso que comprende fragmentación, fractura o molienda de un material de partida porosificado.

55 19. Un electrodo según cualquiera de las reivindicaciones precedentes en el que las partículas primarias son nanopartículas esferoidales o aglomerados de las mismas o las partículas primarias comprenden una red aleatoria u ordenada de elementos estructurales alargados lineales, ramificados o estratificados preferentemente en los que dichos elementos estructurales alargados tienen preferentemente relaciones de aspecto tales que la dimensión más grande no es más de 5 veces preferentemente no más de 3 veces más grande que la dimensión más pequeña del elemento estructural alargado).

60 20. Un electrodo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes en el que las partículas primarias tienen una dimensión más pequeña que es menos de 500 nm, preferiblemente menos de 300 nm, preferiblemente menos de 200 nm, más preferiblemente menos de 150 nm, y en el que las partículas primarias tienen una dimensión más grande que es no más de 5 veces, preferiblemente no más de 3 veces, más grande que la dimensión más pequeña.

65 21. Un electrodo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la capa activa en estado

seco y sin carga tiene una densidad en el rango de 0,8 a 1,6 g/cm³.

22. Un electrodo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el electrodo tiene una capa activa con una densidad de energía volumétrica en la primera carga completa de al menos 450 mAh/cm³, 5 convenientemente de al menos 575 mAh/cm³, convenientemente de al menos 600 mAh/cm³, convenientemente de al menos 650 mAh/cm³.

23. Un electrodo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la capa activa tiene una 10 porosidad total de 10 a 60%, de 10 a 50%, de 15 a 50%, de 20 a 45% o de 20 a 40%.

15 24. Una batería recargable de ion metálico que comprende: (i) un ánodo, en el que el ánodo comprende un electrodo según se describe en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 23; (ii) un cátodo que comprende un material activo de cátodo capaz de liberar y reabsorber iones metálicos; y (iii) un electrolito entre el ánodo y el cátodo.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65