

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 986 800**

51 Int. Cl.:

H01M 4/36 (2006.01)
H01M 4/38 (2006.01)
H01M 4/62 (2006.01)
H01M 4/587 (2010.01)
H01M 10/0525 (2010.01)
H01M 4/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.04.2021 PCT/EP2021/059554**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.10.2021 WO21213846**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.04.2021 E 21717108 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.06.2024 EP 4139975**

54 Título: **Polvo para su uso en el electrodo negativo de una batería y una batería que comprende dicho polvo**

30 Prioridad:

22.04.2020 EP 20170769

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

12.11.2024

73 Titular/es:

**UMICORE (100.0%)
31, rue du Marais
1000 Brussels, BE**

72 Inventor/es:

**FENG, KUN;
MOEREMANS, BOAZ y
BRIDEL, JEAN-SÉBASTIEN**

74 Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 2 986 800 T3

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

DESCRIPCIÓN

Polvo para su uso en el electrodo negativo de una batería y una batería que comprende dicho polvo

5 **Campo técnico y antecedentes**

La presente invención se refiere a un polvo para su uso en el electrodo negativo de una batería y a una batería que comprende dicho polvo.

10 Las baterías de iones de litio (Li-ion) son actualmente las de mejor rendimiento y ya se han convertido en el estándar para los dispositivos electrónicos portátiles. Además, estas baterías ya han penetrado y están ganando terreno rápidamente en otras industrias, como la automotriz y el almacenamiento eléctrico. Las ventajas que permiten este tipo de baterías son una alta densidad de energía combinada con un buen rendimiento energético.

15 Una batería de iones de litio normalmente contiene varias de las denominadas celdas de iones de litio, que a su vez contienen un electrodo positivo, también llamado cátodo, un electrodo negativo, también llamado ánodo, y un separador que están sumergidos en un electrolito. Las celdas de iones de litio más utilizadas para aplicaciones portátiles se desarrollan utilizando materiales electroquímicamente activos como el óxido de litio y cobalto o el óxido de litio, níquel, manganeso y cobalto para el cátodo y un grafito natural o artificial para el ánodo.

20 Se sabe que uno de los factores limitantes importantes que influyen en el rendimiento de una batería y, en particular, en la densidad de energía de una batería es el material activo del ánodo. Por lo tanto, para mejorar la densidad de energía, en los últimos años se ha investigado el uso de materiales electroquímicamente activos que comprenden silicio, en el electrodo negativo.

25 En la técnica, el rendimiento de una batería que contiene polvos electroquímicamente activos a base de Si se cuantifica generalmente mediante el denominado ciclo de vida de una celda completa, que se define como el número de veces o ciclos en los que una celda que comprende dicho material puede cargarse y descargarse hasta que alcance el 80 % de su capacidad de descarga inicial. Por lo tanto, la mayoría de los trabajos sobre polvos electroquímicamente activos a base de silicio se centran en mejorar dicho ciclo de vida.

30 Un inconveniente de usar un material electroquímicamente activo a base de silicio en un ánodo es su gran expansión de volumen durante la carga, que llega al 300 % cuando los iones de litio están completamente incorporados, por ejemplo, mediante aleación o inserción, en el material activo del ánodo, un proceso que a menudo se denomina litiación. La expansión de gran volumen de los materiales a base de silicio durante la incorporación del litio puede inducir tensiones en las partículas a base de silicio, lo que a su vez podría conducir a una degradación mecánica del material de silicio. Repitiéndose periódicamente durante la carga y descarga de la batería de iones de litio, la degradación mecánica repetitiva del material electroquímicamente activo a base de silicio puede reducir la vida útil de una batería a un nivel inaceptable.

35 Además, un efecto negativo asociado con el silicio es que se puede formar una SEI gruesa, una interfaz sólido-electrolito, en el ánodo. Una SEI es un producto de reacción complejo del electrolito y el litio, que conduce a una pérdida de disponibilidad de litio para las reacciones electroquímicas y, por lo tanto, a un bajo rendimiento del ciclo, que es la pérdida de capacidad por ciclo de carga-descarga. Una SEI gruesa puede aumentar aún más la resistencia eléctrica de una batería y, por lo tanto, limitar su capacidad de carga y descarga a altas corrientes.

40 En principio, la formación de SEI es un proceso de autoterminación que se detiene tan pronto como se forma una 'capa de pasivación' en la superficie del material a base de silicio.

50 Sin embargo, debido a la expansión del volumen de las partículas a base de silicio, tanto las partículas a base de silicio como la SEI pueden dañarse durante la descarga (litiación) y la recarga (deslitiación), liberando así una nueva superficie de silicio y provocando un nuevo inicio de la formación de SEI.

55 Para resolver los inconvenientes mencionados anteriormente, normalmente se usan polvos compuestos. En estos polvos compuestos, las partículas a base de silicio de tamaño nanométrico se mezclan con al menos un componente adecuado para proteger las partículas a base de silicio de la descomposición de los electrolitos y para adaptarse a los cambios de volumen. Dicho componente puede ser un material a base de carbono, que forma preferentemente una matriz.

60 Los polvos compuestos suelen contener además partículas grafiticas, para ajustar su capacidad específica a un nivel práctico, entre 500 mAh/g y 1500 mAh/g.

65 Dichos polvos compuestos se mencionan, por ejemplo, en el documento EP 3238296 B1, en donde se describe una mezcla de partículas que comprenden dominios de silicio incrustados en una matriz y partículas de grafito, no incrustadas en una matriz. En el documento EP 2523241 A1, se describe un polvo que comprende un núcleo carbonoso con una capa de carbono amorfo formada continuamente en su superficie y partículas metálicas. En X. Yang y col. (ECS Solid State Letters, 1 (2) M5-M7 (2012)), se describe un polvo que comprende una mezcla de

partículas de Si de tamaño nanométrico dispersas en una matriz de carbono compuesta de escamas de grafito y carbono pirolizado. En el documento WO 2019/218503 A1, se describe un material de carbono compuesto con nanosilicio disperso en el mismo, en el que el material de carbono compuesto incluye una fase cristalina de grafito y una fase de carbono amorfo. En el documento US 2020/006753 A1, se describe un electrodo que contiene una sustancia que contiene nanosilicio, un grafeno multicapa, un material de grafito y un agente aglutinante. En el documento US 2016/043384 A1, se describe una composición de capas de ánodo en donde un material activo de ánodo, tal como el silicio, se aloja en los poros de una espuma de grafeno sólida.

A pesar del uso de tales polvos compuestos, todavía hay margen para mejorar el rendimiento de las baterías que contienen polvos electroquímicamente activos a base de Si. En particular, los polvos compuestos existentes no permiten lograr tanto un ciclo de vida prolongado como una capacidad de alta velocidad una vez utilizados en una batería, lo cual es esencial, por ejemplo, para la carga rápida de vehículos eléctricos.

Un objeto de la presente invención es proporcionar un polvo electroquímicamente activo estable que comprenda una mezcla de partículas a base de silicio y partículas grafiticas, polvo que, una vez utilizado en el electrodo negativo de la batería de iones de litio, es ventajoso porque permite lograr un ciclo de vida prolongado combinado con una capacidad de alta velocidad.

Resumen de la invención

Este objetivo se logra proporcionando un polvo según la realización 1, dicho polvo, que una vez usado en el ánodo de la batería de iones de litio, permite lograr un ciclo de vida prolongado y una capacidad de alta velocidad, como se demuestra en los ejemplos 1 a 3 en comparación con los contraejemplos 1 a 3.

Descripción detallada

En la siguiente descripción detallada, las realizaciones preferidas se describen en detalle para permitir la práctica de la invención. Aunque la invención se describe con referencia a estas realizaciones preferidas específicas, se entenderá que la invención no se limita a estas realizaciones preferidas. Por el contrario, la invención incluye numerosas alternativas, modificaciones y equivalentes, como se hará evidente al considerar la siguiente descripción detallada.

Realización 1

La invención se refiere a un polvo adecuado para su uso en un electrodo negativo de una batería, que comprende una mezcla de:

- una primera fracción numérica de partículas que comprende un material de matriz carbonosa y partículas basadas en silicio dispersas en el mismo, y
- una segunda fracción numérica de partículas, que comprende partículas carbonosas exentas de Si que comprenden dominios grafiticos,

estando dicho polvo **caracterizado por que:**

- dichos dominios grafiticos comprendidos en las partículas carbonáceas exentas de Si tienen un tamaño medio de al menos 10 nm y como máximo 45 nm, según lo determinado por la ecuación de Scherrer aplicada al pico de difracción de rayos X del polvo asignado a C(002), que tienen una intensidad máxima I_c a $2\theta_{Cu}$ entre 26° y 27° , y
- dichas partículas que comprenden un material de matriz carbonosa y partículas a base de silicio dispersas en él están libres de dominios grafiticos que tengan un tamaño mayor de 5 nm, preferentemente libres de dominios grafiticos que tengan un tamaño mayor de 2 nm.

Por polvo adecuado para su uso en el electrodo negativo de una batería se entiende un polvo electroquímicamente activo, que comprende partículas electroquímicamente activas, que pueden almacenar y liberar iones de litio, respectivamente, durante la litación y la delitación del electrodo negativo de una batería. Un polvo de este tipo puede denominarse de manera equivalente "polvo activo".

Por mezcla de una primera fracción y una segunda fracción se entiende que el polvo comprende una mezcla de dos tipos de partículas, siendo distintas las partículas de la primera fracción y las partículas de la segunda fracción. Ambas fracciones son diferentes de cero.

Además, en el polvo según la invención, las partículas de una fracción no pueden incluirse en las partículas de la otra fracción. En particular, las partículas carbonosas exentas de Si que comprenden dominios grafiticos que tienen un tamaño medio de al menos 10 nm y como máximo 45 nm, no pueden estar presentes en las partículas que comprenden el material de matriz carbonosa. Sin embargo, puede haber algunos contactos entre las partículas de ambas fracciones,

ubicadas en su superficie exterior. Esto es incluso preferible para garantizar una buena conductividad electrónica del polvo y, por lo tanto, una capacidad de alta velocidad de la batería que comprende el polvo.

5 Por fracción de partículas basada en números, se entiende una fracción de partículas basada en un análisis visual, con o sin la ayuda de un programa de análisis de imágenes, de un número mínimo de partículas comprendidas en el polvo. Este número mínimo de partículas es de al menos 100 partículas. En la sección “Métodos analíticos” se proporciona un ejemplo de determinación de una fracción de partículas basada en números.

10 Las partículas a base de silicio pueden tener cualquier forma, por ejemplo, sustancialmente esféricas pero también de forma irregular, en forma de varilla, en forma de placa, etc.

15 En las partículas a base de silicio, el silicio está presente en su mayoría como silicio metálico, al que se pueden haber añadido pequeñas cantidades de otros elementos para mejorar las propiedades, o que puede contener algunas impurezas, como oxígeno o trazas de metales.

20 Cuando se consideran todos los elementos excepto el oxígeno, el contenido promedio de silicio en dicha partícula a base de silicio es preferentemente del 80 % en peso o más, y más preferentemente del 90 % en peso o más con respecto al peso total de la partícula a base de silicio.

25 Por partículas a base de silicio dispersas en un material de matriz se entiende que las partículas a base de silicio forman aglomerados de un tamaño inferior a 1 μm o no forman aglomerados en absoluto, y están cubiertas en su mayoría, preferentemente en su totalidad, por el material de matriz. Por lo tanto, en el polvo según la Realización 1, las partículas a base de silicio están preferentemente en contacto solo entre sí y/o con el material de matriz.

30 La presencia o ausencia de Si en una partícula puede determinarse, por ejemplo, basándose en un análisis de microscopía electrónica de barrido con rayos X de dispersión de energía (SEM-EDX) de una sección transversal del polvo. Dado que nunca se puede excluir una contaminación involuntaria, una partícula exenta de Si se entiende aquí como una partícula que tiene un contenido de Si inferior al 0,5 % atómico.

35 La presencia o ausencia de dominios grafiticos que tengan un tamaño mayor de 5 nm, preferentemente mayor de 2 nm, en una partícula, puede determinarse, por ejemplo, basándose en un análisis de microscopía electrónica de transmisión (TEM). En la sección “Métodos analíticos” se proporciona un ejemplo de este tipo de análisis.

40 Incluso un material de matriz carbonosa amorfa puede contener dominios grafiticos muy pequeños, con tamaños inferiores a 5 nm, preferentemente inferiores a 2 nm. Un polvo que comprende partículas que comprenden un material de matriz con partículas a base de silicio dispersas en el mismo y dominios grafiticos tan pequeños, no se excluye de formar parte de la invención.

45 Además, la presencia de dominios grafiticos con un tamaño superior a 5 nm, preferentemente superior a 2 nm, en el 1 % o menos del número de partículas de una muestra representativa de al menos 100 partículas que comprende un material de matriz carbonosa y partículas a base de silicio dispersas en el mismo, comprendidas en el polvo, debe considerarse accidental y no excluye que dicho polvo forme parte de la invención.

50 Debe observarse que la matriz carbonosa que comprende las partículas a base de silicio es amorfa, por lo que el pico C(002) observado en el difractograma de rayos X del polvo solo puede atribuirse a las partículas carbonosas exentas de Si que comprenden dominios grafiticos que tienen un tamaño medio de al menos 10 nm y como máximo 45 nm. Si algunas, o incluso todas, las partículas que comprenden un material de matriz carbonosa con partículas a base de silicio dispersas en él, también comprenden dominios grafiticos que tienen un tamaño inferior a 5 nm, preferentemente inferior a 2 nm, la contribución de este último al pico C(002) observado en el difractograma de rayos X del polvo, tanto en términos de intensidad como de FWHM, se considera insignificante.

55 Para evitar dudas, queda claro que en este documento la palabra “silicio” se refiere al elemento Si en su estado metálico (valencia cero), y el símbolo “Si” se refiere al elemento silicio independientemente de su estado de oxidación.

60 La ecuación de Scherrer (P. Scherrer, Göttinger Nachrichten 2, 98 (1918)) es una ecuación bien conocida para calcular el tamaño de los dominios ordenados (cristalinos) a partir de datos de difracción de rayos X. Para evitar variaciones entre máquinas, se pueden usar muestras estandarizadas para la calibración.

65 Los dominios grafiticos que tienen un tamaño medio de al menos 10 nm y como máximo 45 nm son equivalentes, mediante la aplicación de la ecuación de Scherrer, a un pico C(002) en la difracción de rayos X (XRD) que tiene una anchura total a la mitad del máximo (FWHM) de al menos $0,26^\circ$ ($2\theta_{\text{Cu}}$) y como máximo $0,89^\circ$ ($2\theta_{\text{Cu}}$).

La mezcla de dos tipos diferentes de partículas, con las partículas carbonosas exentas de Si que comprenden dominios grafiticos que tienen un tamaño medio de al menos 10 nm y como máximo 45 nm, que son distintas de las partículas de material de matriz que comprenden las partículas a base de silicio, es ventajosa por dos razones:

- las partículas carbonosas exentas de Si que comprenden dominios grafiticos que tienen un tamaño medio de al menos 10 nm y como máximo 45 nm, aseguran buenos contactos electrónicos entre las partículas que comprenden un material de matriz con partículas a base de silicio dispersas en él, lo que conduce a una alta conductividad electrónica del polvo, y

5 - las partículas carbonosas exentas de Si que comprenden dominios grafiticos que tienen un tamaño medio de al menos 10 nm y como máximo 45 nm, actúan como espaciadores entre las partículas que comprenden un material de matriz con partículas a base de silicio dispersas en el mismo, evitando así la aglomeración de estas últimas, lo que conduciría a una gran expansión de volumen, fracturas en el ánodo, un ciclo de vida reducido de la batería y una capacidad de velocidad baja.

10 Los materiales grafiticos consisten en planos o láminas de grafeno, más o menos bien ordenados a lo largo de una dirección determinada (normalmente la dirección c, de ahí el uso del pico 002 en la XRD), perpendicular a los planos del grafeno. El tamaño de los dominios grafiticos se entiende como la distancia media, perpendicular a los planos del grafeno, sobre la que los planos del grafeno están bien ordenados, es decir, sobre la que se mantiene el orden grafitico.

15 Cuando los dominios grafiticos comprendidos en las partículas carbonosas sin Si son mayores de 45 nm, los planos del grafeno están bien ordenados, las partículas carbonosas sin Si son altamente cristalinas y su superficie específica (BET) es baja. Esto reduce su capacidad para actuar como espaciador entre las partículas que comprenden un material de matriz con partículas a base de silicio dispersas en el mismo y para evitar la aglomeración de estas últimas, lo que tiene las consecuencias negativas descritas anteriormente. El grafito es un ejemplo de material carbonoso que tiene dominios grafiticos mayores de 45 nm.

20 Cuando los dominios grafiticos comprendidos en las partículas carbonosas sin Si son menores de 10 nm, los planos del grafeno están en su mayoría desordenados, las partículas carbonosas sin Si tienen una cristalinidad baja y su superficie específica (BET) es alta. Esto aumenta la superficie de reacción con el electrolito y, por lo tanto, mejora la formación de la capa SEI, lo que aumenta la pérdida de capacidad irreversible inicial de una batería que contiene dicho polvo más allá de lo que comúnmente se acepta. El polvo de grafeno puro es un ejemplo de material carbonoso que tiene dominios grafiticos menores de 10 nm.

25 En el polvo según la invención, la suma de la primera fracción numérica de partículas y la segunda fracción numérica de partículas no puede superar 1. Esta suma puede ser inferior a 1, en caso de que el polvo comprenda más de dos fracciones de partículas.

30 Realización 2

En una segunda realización según la invención, el tamaño medio de los dominios grafiticos comprendidos en las partículas carbonosas exentas de Si es de al menos 12 nm y como máximo de 39 nm.

35 Realización 3

En una tercera realización según la invención, el polvo, cuando se analiza por difracción de rayos X (XRD), tiene un difractograma de XRD con un pico asignado a C(002), que tiene una intensidad máxima I_c a $2\theta_{Cu}$ entre 26° y 27° y un pico asignado a Si(111), que tiene una intensidad máxima I_s a $2\theta_{Cu}$ entre 28° y 29° , siendo la relación I_c/I_s mayor o igual a 0,2 y menor o igual a 2,0, preferentemente menor o igual a 1,5, más preferentemente menor o igual a 1,0.

40 Cuando la relación I_c/I_s es superior a 2,0, preferentemente superior a 1,5, más preferentemente superior a 1,0, los planos del grafeno están bien ordenados, las partículas carbonosas exentas de Si que comprenden dominios grafiticos son altamente cristalinas y su superficie específica (BET) es baja, lo que posiblemente disminuya su capacidad para actuar como espaciadores. Esto es desventajoso por las razones expuestas anteriormente.

45 Cuando la relación I_c/I_s es inferior a 0,2, los planos del grafeno están en su mayoría desordenados, las partículas carbonosas exentas de Si que comprenden dominios grafiticos tienen una cristalinidad baja y su superficie específica (BET) es alta. Esto es desventajoso por las razones expuestas anteriormente.

50 Realización 4

En una cuarta realización según la invención, las partículas carbonosas exentas de Si que comprenden dominios grafiticos se caracterizan por una distribución de tamaños basada en números con un d_{50} , siendo el d_{50} menor o igual a $25 \mu m$ y mayor o igual a $6 \mu m$, preferentemente mayor o igual a $8 \mu m$.

55 La distribución de tamaños basada en números se basa en un análisis visual, con o sin la ayuda de un programa de análisis de imágenes, de un número mínimo de partículas carbonosas exentas de Si que comprenden dominios grafiticos comprendidos en el polvo. Este número mínimo de partículas carbonosas exentas de Si que comprenden dominios grafiticos es de al menos 100 partículas. En la sección "Métodos analíticos" se proporciona un ejemplo de determinación de una fracción de partículas basada en números.

Las partículas carbonosas exentas de Si que comprenden dominios grafiticos que tienen una distribución de tamaños basada en números con un d_{50} inferior a $6 \mu\text{m}$, preferentemente inferior a $8 \mu\text{m}$, pueden tener una superficie específica demasiado alta y, por lo tanto, aumentar la superficie de reacción con el electrolito, lo que es desventajoso por las razones explicadas anteriormente. Las partículas carbonosas exentas de Si que comprenden dominios grafiticos que tienen una distribución de tamaños basada en números con un d_{50} superior a $25 \mu\text{m}$ pueden ser incapaces de garantizar buenos contactos electrónicos entre las partículas que comprenden un material de matriz con partículas a base de silicio dispersas en él, lo que conduce a una conductividad electrónica reducida del polvo y a una capacidad de velocidad reducida de la batería que comprende dicho polvo.

Realización 5

En una quinta realización según la invención, las partículas carbonosas exentas de Si que comprenden dominios grafiticos están hechas de al menos uno de los siguientes materiales: grafito exfoliado, grafito expandido, nanoplaquetas de grafeno.

El grafito es un material tridimensional que consiste en grandes pilas de láminas o planos de grafeno ordenados en una dirección perpendicular a las láminas de grafeno.

La distancia media a lo largo de la cual se mantiene el orden grafitico es grande ($> 45 \text{ nm}$). Por lo tanto, el grafito no es adecuado como partícula carbonosa exenta de Si que comprende dominios grafiticos que tienen un tamaño medio de al menos 10 nm y como máximo 45 nm . El grafito exfoliado o grafito expandido es el grafito que se intercaló con una sustancia (por ejemplo, ácido sulfúrico) que posteriormente se vaporizó, lo que provocó una expansión repentina de la distancia entre capas de las láminas de grafeno. Esto produce un desorden parcial de la alineación de las láminas de grafeno y, por tanto, un tamaño reducido de las pilas de láminas de grafeno y de los dominios grafiticos ($< 45 \text{ nm}$). Las nanoplaquetas de grafeno son nanopartículas que consisten en pequeñas pilas de láminas de grafeno que tienen una forma de plaqueta que son idénticas a las que se encuentran en las paredes de los nanotubos de carbono, pero en forma plana. El tamaño de las pilas de láminas de grafeno está en el mismo rango que el del grafito exfoliado.

Finalmente, una exfoliación completa del grafito da como resultado grafeno, que consiste en láminas de grafeno ordenadas aleatoriamente, sin orden grafitico alguno o casi sin él y, por lo tanto, con dominios grafiticos pequeños ($< 10 \text{ nm}$).

En la figura 1 se proporciona una representación esquemática de estas diferentes categorías de materiales.

Realización 6

En una sexta realización según la invención, las partículas a base de silicio se caracterizan por una distribución de tamaños basada en números con un d_{50} , siendo el d_{50} mayor o igual a 20 nm y menor o igual a 150 nm .

La distribución de tamaños basada en números se basa en un análisis visual, con o sin la ayuda de un programa de análisis de imágenes, de un número mínimo de partículas a base de silicio comprendidas en el polvo. Este número mínimo de partículas a base de silicio es de al menos 100 partículas. En la sección "Métodos analíticos" se proporciona un ejemplo de determinación de una fracción de partículas basada en números.

Las partículas a base de silicio que tienen una distribución de tamaños basada en números con un d_{50} inferior a 20 nm son muy difíciles de dispersar de manera eficiente en el material de la matriz, lo que puede disminuir la conductividad electrónica del polvo.

Las partículas a base de silicio que tienen una distribución de tamaños basada en números con un d_{50} superior a 150 nm están más sujetas a fracturas durante su litación, lo que provoca una reducción drástica del ciclo de vida de una batería que contiene dicho polvo.

Realización 7

En una séptima realización según la invención, el polvo tiene un contenido de silicio C expresado en porcentaje en peso (% en peso), en donde el $10 \% \text{ en peso} \leq C \leq 60 \% \text{ en peso}$.

Realización 8

En una octava realización según la invención, el polvo tiene un contenido de silicio C y un contenido de oxígeno D, ambos expresados en porcentaje en peso (% en peso), en donde $D \leq 0,15 C$.

Un contenido de oxígeno demasiado alto puede provocar un consumo irreversible adicional de litio mediante la formación de óxido de litio (Li_2O) durante la primera litación del polvo, aumentando así la pérdida de capacidad irreversible inicial de una batería que contenga dicho polvo.

Realización 9

5 En una novena realización según la invención, la primera fracción de partículas basada en números es de al menos 0,2 y como máximo de 0,8, con respecto a un número mínimo de 100 partículas comprendidas en el polvo.

En otras palabras, del 20 % al 80 % de las al menos 100 partículas observadas en el polvo son partículas que comprenden un material de matriz con partículas a base de silicio dispersas en el mismo.

10 Realización 10

En una décima realización según la invención, la segunda fracción numérica de partículas es de al menos 0,2 y como máximo 0,8, con respecto a un número mínimo de 100 partículas comprendidas en el polvo.

15 En otras palabras, del 20 % al 80 % de las al menos 100 partículas observadas en el polvo son partículas carbonosas exentas de Si que comprenden dominios grafiticos que tienen un tamaño medio de al menos 10 nm y como máximo 45 nm, según lo determinado por la ecuación de Scherrer aplicada al pico de difracción de rayos X del polvo asignado a C(002) que tiene una intensidad I_c con un máximo de $2\theta_{Cu}$ entre 26° y 27° .

20 Realización 11

En una undécima realización según la invención, el polvo comprende poros. Los poros pueden estar localizados en las partículas carbonosas exentas de Si que comprenden dominios grafiticos y/o en las partículas que comprenden material de matriz con partículas a base de silicio dispersas en el mismo.

25 Los poros pueden ser beneficiosos porque pueden amortiguar la expansión volumétrica de las partículas del polvo durante la litación/delitación de este último, reduciendo así la tensión inducida y las grietas que pueden aparecer en las partículas del polvo, aumentando así el ciclo de vida.

30 Los poros se pueden visualizar mediante un análisis SEM de una sección transversal del polvo.

Realización 12

35 En una duodécima realización según la invención, el polvo comprende partículas que tienen una distribución del tamaño de partícula basada en el volumen que tiene un D10, un D50 y un D90, con $1 \mu m \leq D10 \leq 10 \mu m$, $8 \mu m \leq D50 \leq 25 \mu m$ y $10 \mu m \leq D90 \leq 40 \mu m$.

Realización 13

40 En una decimotercera realización según la invención, el polvo tiene un área superficial BET que es como máximo de $10 \text{ m}^2/\text{g}$ y preferentemente de como máximo $5 \text{ m}^2/\text{g}$.

45 Es importante que el polvo tenga una superficie específica de BET baja, para reducir la superficie de las partículas electroquímicamente activas en contacto con el electrolito, a fin de limitar la formación de interfase electrolítica sólida (SEI), que consume litio, y así limitar la pérdida irreversible de capacidad de una batería que contenga dicho polvo.

Realización 14

50 En una decimocuarta realización según la invención, el material de matriz es un producto de la descomposición térmica de al menos uno de los siguientes materiales: alcohol polivinílico (PVA), cloruro de polivinilo (PVC), sacarosa, brea de alquitrán de hulla, brea de petróleo, lignina y una resina.

55 El producto de la composición térmica de al menos uno de estos materiales es carbono amorfo, por lo que no contribuye al pico de C(002) observado en el difractograma de rayos X del polvo adquirido durante un análisis de XRD.

Realización 15

60 En una decimoquinta realización, la invención se refiere finalmente a una batería que comprende el polvo de la invención.

Breve descripción de las figuras

65 **Figura 1.** Representación esquemática de los dominios grafiticos en grafito (A), grafito exfoliado/expandido y nanoplaquetas de grafeno (B) y grafeno (C). dA, dB y dC dan una indicación del tamaño de los respectivos dominios grafiticos.

Figura 2. Representación esquemática de los polvos según el ejemplo 1 (A), el contraejemplo 1 (B) y el contraejemplo 3 (C). 1: partícula carbonosa exenta de Si que comprende dominios grafiticos; 2: partícula que comprende un material de matriz y partículas a base de silicio dispersas en el mismo; 3: partícula basada en silicio. dA, dB y dC dan una indicación del tamaño de los respectivos dominios grafiticos.

- 5 Métodos analíticos utilizados
- Determinación del contenido de Si
- 10 El contenido de Si de los polvos en los ejemplos y los contraejemplos se mide mediante fluorescencia de rayos X (XRF) usando un espectrómetro de dispersión de energía. Este método tiene un error aleatorio experimental de +/- 0,3 % en peso de Si.
- Determinación del contenido de oxígeno
- 15 El contenido de oxígeno de los polvos en los ejemplos y los contraejemplos se determina mediante el siguiente método, usando un analizador de oxígeno-nitrógeno LECO TC600. Se coloca una muestra del polvo en una cápsula de estaño cerrada que se coloca en una canasta de níquel. La cesta se coloca en un crisol de grafito y se calienta bajo helio como gas portador a más de 2000 °C. De este modo, la muestra se funde y el oxígeno reacciona con el grafito del crisol para convertirse en gas CO o CO₂. Estos gases son guiados a una celda de medición infrarroja. La señal observada se recalcula a un contenido de oxígeno.
- 20 Determinación de la superficie específica (BET)
- 25 El área de superficie específica se mide con el método Brunauer-Emmett-Teller (BET) utilizando un Micromeritics Tristar 3000. Se secan primero 2 g del polvo a analizar en un horno a 120 °C durante 2 horas, seguido de una purga con N₂. A continuación, el polvo se desgasifica a vacío a 120 °C durante 1 hora antes de la medición, para eliminar las especies adsorbidas.
- 30 Determinación del rendimiento electroquímico
- El rendimiento electroquímico de los polvos en los ejemplos y los contraejemplos se determina mediante el siguiente método.
- 35 Los polvos a evaluar se tamizan usando un tamiz de 45 µm y se mezclan con negro de carbón, fibras de carbono y aglutinante de carboximetilcelulosa sódica en agua (2,5 % en peso). La relación utilizada es de 89 partes en peso de material activo en polvo/1 parte en peso de negro de carbono (C65)/2 partes en peso de fibras de carbono (VGCF) y 8 partes en peso de carboximetilcelulosa (CMC). Estos componentes se mezclan en un molino planetario de bolas Pulverisette 7 durante 30 minutos a 250 rpm.
- 40 Se utiliza una lámina de cobre limpiada con etanol como colector de corriente para el electrodo negativo. Una capa de 200 µm de espesor de los componentes mezclados se recubre sobre la lámina de cobre. El revestimiento se seca durante 45 minutos a vacío a 70 °C. Se perfora un electrodo de forma rectangular de 13,86 cm² a partir de la lámina de cobre revestida seca, se seca durante la noche a 110 °C al vacío y se usa como electrodo negativo en una celda tipo bolsa.
- 45 El electrodo positivo se prepara de la siguiente manera: se mezcla un polvo comercial de LiNi_{3/5}Mn_{1/5}Co_{1/5}O₂ (NMC 622) con negro de carbono (C65), fibras de carbono (VGCF) y una solución de aglutinante de difluoruro de polivinilideno (PVDF) al 8 % en peso en N-metil-2-pirrolidona (NMP). La relación utilizada es de 92 partes en peso de un polvo NMC 622 comercial/1 parte en peso de negro de carbono/3 partes en peso de fibras de carbono y 4 partes en peso de PVDF. Los componentes se mezclan en un molino planetario de bolas Pulverisette 7 durante 30 minutos a 250 rpm. Se utiliza una lámina de aluminio limpiada con etanol como colector de corriente para el electrodo positivo. Una capa de los componentes mezclados se recubre sobre la lámina de aluminio, con un grosor que garantiza una relación entre la capacidad del electrodo negativo y la capacidad del electrodo positivo de 1,1. El revestimiento se seca durante 45 minutos a vacío a 70 °C. Se perfora un electrodo de forma rectangular de 11,02 cm² a partir del papel de aluminio revestido seco, se seca durante la noche a 110 °C al vacío y se usa como electrodo positivo en una celda tipo bolsa.
- 50 El electrolito utilizado es 1 M de LiPF₆ disuelto en disolventes EC/DEC (1/1 en volumen) + 2 % en peso de VC + 10 % en peso de aditivos FEC.
- 60 A continuación, las celdas tipo bolsa ensambladas se prueban mediante el procedimiento descrito a continuación, en el que el primer ciclo corresponde al acondicionamiento de la batería y en el que “CC” significa “corriente constante” y “CCCV” significa “tensión constante de corriente constante”.
- 65 • Ciclo 1 (acondicionamiento)

ES 2 986 800 T3

- Carga de CC a 0,025 °C hasta alcanzar el 15 % de la capacidad teórica de la celda
- Descanso 12 h
- 5 ◦ Carga de CC a 0,05 C a 4,2 V
- Descanso 5 min
- 10 ◦ Descarga de CC a 0,05 C a 2,7 V
- Ciclo de prueba de carga rápida 2 (ciclo de referencia)
- Descanso 5 minutos
- 15 ◦ Carga de CC a 0,1 C a 4,2 V
- Descanso 5 min
- Descarga de CC a 0,1 C a 2,7 V
- 20 • Ciclo de prueba de carga rápida 3
- Descanso 5 minutos
- 25 ◦ Carga de CC a 0,2 C a 4,2 V
- Descanso 5 min
- Descarga de CC a 0,2 C a 2,7 V
- 30 • Ciclos de prueba de carga rápida 4, 5, 6, 7 y 8
- Descanso 5 minutos
- 35 ◦ Carga de CC a 0,5C (ciclo 4) - a 1C (ciclo 5) - a 2C (ciclo 6) - a 3C (ciclo 7) - a 5C (ciclo 8) a 4,2V
- Descanso 5 min
- Descarga de CC a 0,1C a 2,7 V para todos los ciclos
- 40 • A partir del ciclo 9:
- Descanso 5 min
- 45 ◦ Carga de CC a 0,5C a 4,2 V, entonces carga de CV hasta C/20
- Descanso 5 min
- Descarga de CC a 0,5 C a 2,7 V
- 50

La capacidad de velocidad se mide aquí como la capacidad de carga a una velocidad de 0,1 °C, 0,2 °C, 0,5 °C, 1 °C, 3 °C y 5 °C expresada como un porcentaje de la velocidad a 0,1 °C. 0,1C corresponde a la corriente que teóricamente permite cargar la celda en 10 horas a corriente constante. 1C, por ejemplo, es una corriente que es 10 veces mayor que la corriente de 0,1C y que teóricamente permite cargar la celda en 1 hora.

55 La eficiencia culómbica (CE) de la celda tipo bolsa, que es la relación entre la capacidad de descarga y la capacidad de carga en un ciclo dado, se calcula para el ciclo inicial. El ciclo inicial es el más importante en términos de eficiencia culómbica, ya que la reacción de formación de SEI tiene un enorme impacto en la CE.

60 Además, está bien establecido que un material anódico con una capacidad específica de aproximadamente 1300 mAh/g requiere un ciclo de vida de al menos 150 ciclos en una celda tipo bolsa de este tipo, con vistas a una aplicación comercial. Estos polvos de alta capacidad pueden diluirse adicionalmente durante la preparación del electrodo negativo, por ejemplo con grafito, hasta capacidades de 600 a 700 mAh/g para lograr un ciclo de vida superior a 300 ciclos.

65

Determinación de una fracción numérica de partículas en el polvo

Una fracción numérica de partículas en el polvo se determina mediante un análisis de microscopía electrónica (SEM o TEM) de una sección transversal del polvo, combinado con un análisis de imágenes, preferentemente asistido por un programa de análisis de imágenes.

Para ello, se prepara una sección transversal del polvo a analizar, que comprende múltiples secciones transversales de partículas de ambas fracciones (es decir, secciones transversales de partículas que comprenden un material de matriz y partículas a base de silicio dispersas en el mismo y secciones transversales de partículas carbonosas exentas de Si que comprenden dominios grafiticos), siguiendo el procedimiento descrito a continuación. En ese caso, el tamaño de una partícula se considera equivalente a la distancia máxima en línea recta entre dos puntos del perímetro de una sección transversal discreta de esa partícula, también denominada $d_{m\acute{a}x}$.

Para realizar el análisis utilizando un equipo SEM, la preparación de la muestra se realiza de la siguiente manera. Se incrustan 500 mg del polvo a analizar en 7 g de una resina (Buehler EpoxiCure 2) que consiste en una mezcla de 4 partes de resina epoxídica (20-3430-128) y 1 parte de endurecedor epoxídico (20-3432-032). La muestra resultante de 1 pulgada de diámetro se seca durante al menos 8 horas. A continuación, se pule, primero mecánicamente con un Struers Tegramin-30 hasta alcanzar un grosor máximo de 5 mm, y luego se pule adicionalmente mediante pulido con haz de iones (pulidora de sección transversal Jeol SM-09010) durante aproximadamente 6 horas a 6 kV, para obtener una superficie pulida. Finalmente, se aplica un recubrimiento de carbono sobre esta superficie pulida mediante pulverización catódica de carbono con un recubridor de carbono Cressington 208 durante 12 segundos, para obtener la muestra, también llamada "sección transversal", que se analizará mediante SEM.

La sección transversal se analiza a continuación utilizando un FEG-SEM JSM-7600F de JEOL equipado con un detector EDS Xflash 5030-127 de Bruker (30 mm², 127 eV). Las señales de este detector son tratadas por el sistema EDS Quantax 800 de Bruker.

Las ampliaciones se generan aplicando una tensión de 15 kV a una distancia de trabajo de varios milímetros. Las imágenes de los electrones retrodispersados se registran cuando se agrega valor a las imágenes del microscopio óptico.

En el caso de un análisis TEM, se colocan 10 mg del polvo a analizar en un equipo de microscopio de electrodo de barrido con haz de iones enfocado (FIB-SEM). Se deposita una capa de platino sobre la superficie del polvo de material activo. Se extrae una lámina del polvo de material activo usando el FIB. Esta lámina se coloca además en un soporte de muestra TEM y se analiza siguiendo el procedimiento descrito a continuación.

Con el fin de ilustrar, de manera no limitativa, la determinación de la fracción numérica de partículas en el polvo, a continuación se proporciona un procedimiento basado en TEM.

1. Se adquieren múltiples imágenes TEM de la sección transversal del polvo que comprende ambas fracciones de partículas.

2. Los ajustes de contraste y brillo de las imágenes se ajustan para una fácil visualización de las secciones transversales de los diferentes tipos de partículas, es decir, las partículas que comprenden un material de matriz y partículas a base de silicio dispersas en él y las partículas carbonosas exentas de Si que comprenden dominios grafiticos. Debido a su diferente composición química, la diferencia de brillo permite una fácil distinción entre los diferentes tipos de partículas y la matriz.

3. Se seleccionan al menos 100 secciones transversales discretas de partículas, que no se superponen con otra sección transversal de una partícula, de una o varias de las imágenes TEM adquiridas, utilizando un programa de análisis de imágenes adecuado. Estas secciones transversales discretas pueden seleccionarse de una o más secciones transversales del polvo que comprende las partículas.

4. Para cada una de las al menos 100 secciones transversales discretas de partículas seleccionadas, se determina si se trata de una sección transversal de una partícula que comprende un material de matriz carbonosa y partículas a base de silicio dispersas en el mismo, una sección transversal de una partícula carbonosa exenta de Si que comprende dominios grafiticos o una sección transversal de otro tipo de partícula. La fracción de partículas que comprenden un material de matriz carbonosa y partículas a base de silicio dispersas en él y la fracción de partículas carbonosas exentas de Si que comprenden dominios grafiticos se calculan finalmente.

Tenga en cuenta que el análisis TEM descrito anteriormente permite comprobar si las partículas carbonosas exentas de Si contienen realmente dominios grafiticos y permite medir el tamaño del dominio grafitico para cada partícula. En caso de que medir el tamaño del dominio grafitico para cada una de las partículas fuera demasiado complejo y laborioso, puede ser suficiente medir el tamaño medio de los dominios grafiticos para toda la muestra de polvo mediante un análisis de XRD, como se detallará en la sección siguiente, y tener en cuenta que todos los dominios grafiticos comprendidos en partículas carbonosas exentas de Si tienen este tamaño medio. De esa manera, puede ser suficiente un análisis SEM, que permita diferenciar entre partículas que comprenden un material de matriz

carbonosa y partículas a base de silicio dispersas en él y partículas carbonosas exentas de Si que comprenden dominios grafiticos.

Determinación de la distribución numérica del tamaño de las partículas

5 La distribución numérica del tamaño de partícula de las partículas a base de silicio y/o de las partículas carbonosas exentas de Si que comprenden dominios grafiticos, comprendidas en los polvos según la invención se determina mediante un análisis de microscopía electrónica (SEM o TEM) de una sección transversal del polvo, combinado con un análisis de imágenes, preferentemente asistido por un programa de análisis de imágenes. La preparación de la muestra a analizar es la misma que se detalló anteriormente.

10 Con el fin de ilustrar, de manera no limitativa, la determinación de la distribución del tamaño de partícula de las partículas a base de silicio y/o de las partículas carbonosas exentas de Si que comprenden dominios grafiticos, comprendidas en el polvo, a continuación, se proporciona un procedimiento basado en TEM.

15 1. Se adquieren múltiples imágenes TEM de la sección transversal del polvo que comprende múltiples secciones transversales de partículas a base de silicio y de partículas carbonosas exentas de Si que comprenden dominios grafiticos.

20 2. Los ajustes de contraste y brillo de las imágenes se ajustan para una fácil visualización de las secciones transversales de los diferentes tipos de partículas, es decir, las partículas del material de matriz que comprenden partículas a base de silicio y las partículas carbonosas exentas de Si que comprenden dominios grafiticos. Debido a su diferente composición química, la diferencia de brillo permite una fácil distinción entre los diferentes tipos de partículas y la matriz.

25 3. Al menos 100 secciones transversales discretas de partículas a base de silicio y/o al menos 100 secciones transversales discretas de partículas carbonosas exentas de Si que comprenden dominios grafiticos, que no se superponen con otra sección transversal de una partícula, se seleccionan de una o varias de las imágenes TEM adquiridas, utilizando un programa de análisis de imágenes adecuado. Estas secciones transversales discretas pueden seleccionarse de una o más secciones transversales del polvo que comprende las partículas.

30 4. Se miden los valores $d_{m\acute{a}x}$ de las al menos 100 secciones transversales discretas de las partículas a base de silicio y/o de las al menos 100 secciones transversales discretas de partículas carbonosas exentas de Si que comprenden dominios grafiticos, preferentemente utilizando un programa de análisis de imágenes adecuado.

35 A continuación, se calculan los valores d_{10} , d_{50} y d_{90} de la distribución numérica del tamaño de partícula de las partículas a base de silicio y/o de las partículas carbonosas exentas de Si que comprenden dominios grafiticos, determinados usando el método descrito anteriormente. Estas distribuciones de tamaño de partículas basadas en números se pueden convertir fácilmente en una distribución de tamaño de partícula basada en el peso o el volumen mediante ecuaciones matemáticas bien conocidas.

40 Determinación de la distribución del tamaño de las partículas en función del volumen

45 La distribución del tamaño de partícula basada en el volumen del polvo a base de silicio se determina mediante sedimentación centrífuga con el fotosedimentómetro centrífugo DC20000 (CPS Instruments, Inc., EE. UU.).

El instrumento está equipado con un disco hueco de policarbonato con un radio interno de 4,74 cm. La velocidad de rotación se establece en 20000 rpm, lo que corresponde a una fuerza de aceleración centrífuga de aproximadamente $1,9 \times 10^5 \text{ m/s}^2$.

50 El disco se llena con 16 ml de un gradiente de densidad lineal (10 a 5 %) de halocarbono 1,8 (clorotrifluoroetileno-PCTFE) en acetato de 2-butoxietilo (casrn112-07-2).

55 Como material de referencia, para calcular la constante de sedimentación, se utilizan partículas de diamante con un diámetro medio de $0,52 \mu\text{m}$ y una densidad específica de $3,515 \text{ g/cm}^3$. Preparación de muestras:

Se prepara una suspensión al 10 % en peso en isopropanol del polvo a base de silicio que se va a analizar usando ultrasonidos (sonificador Branson 550W). La suspensión se diluye con acetato de butoxietilo hasta una concentración final del 0,05 % en peso de silicio.

60 Se inyectan 0,050 ml de la muestra resultante en el disco y se registra la absorbancia de luz en función del tiempo a una longitud de onda de 470 nm.

65 La curva de tiempo-absorbancia resultante se convierte en una distribución de tamaño de partícula (masa o volumen) con un algoritmo incorporado (software DCCS) y utilizando los siguientes parámetros:

ES 2 986 800 T3

- Densidad del fluido de centrifugado: 2,33 g/cm³
- Índice de refracción del fluido de espín: 1,482
- 5 • Densidad de silicio: 2,33 g/cm³
- Índice de refracción del silicio: 4,49
- Coeficiente de adsorción de silicio: 17,2 K

10 Se determinó una distribución del tamaño de partícula basada en el volumen del polvo a base de silicio, especificando los valores D10, D50 y D90, usando los métodos descritos anteriormente.

15 La distribución del tamaño de partícula basada en el volumen de los polvos según o no la invención se determina mediante difracción láser Sympatec (Sympatec-Helos/BFS-Magic 1812), siguiendo las instrucciones del usuario. Para la medición se utilizan los siguientes ajustes:

- Sistema dispersante: Sympatec-Rodos-M
- 20 - Dispersor: Sympatec-Vibri 1227
- Lente: R2 (rango de 0,45 a 87,5 μm)
- Dispersión: Aire presurizado a 3 bares
- 25 - Concentración óptica: 3 -12 %
- Inicio/parada: 2 %
- 30 - Base de tiempo: 100 ms
- Velocidad de alimentación: 80 %
- Apertura: 1,0 mm

35 Debe tenerse en cuenta que los ajustes de velocidad de alimentación y apertura pueden variar en función de la concentración óptica.

40 A continuación, se calculan los valores D10, D50 y D90 de las distribuciones de tamaño de partícula basadas en el volumen de los polvos, según o no la invención, determinados usando los métodos descritos anteriormente.

Determinación del tamaño de los dominios grafiticos

45 El tamaño de los dominios grafiticos puede determinarse mediante un análisis TEM de una sección transversal del polvo, como se explicó anteriormente.

Sin embargo, el método preferido es un análisis por difracción de rayos X (XRD) del polvo. Se utiliza el siguiente método.

50 Las mediciones de XRD se realizan en un sistema Panalytical 'X Pert Pro con radiación de CuKα1 y CuKα2, λ = 0,15418 nm, con un tamaño de paso de 0,017° 2θ, una velocidad de escaneo de 34 minutos (2064 segundos) y una medición de 5° a 90° 2θ en una superficie aplanada de aproximadamente 2 cm³ de material en polvo al menos, utilizando la base de datos ICDD, PDF-4+, para la identificación de los compuestos presentes.

55 El pico de XRD que tiene un máximo de 2θ_{Cu} entre 26° y 27° corresponde a la reflexión (002) del carbono grafitico, que resulta de la difracción de los rayos X de las capas de grafeno entre planos. El fondo se resta primero de los datos de XRD sin procesar. Luego se determinan los valores de 2θ_{Cu} a la mitad de la intensidad máxima en el lado izquierdo y el lado derecho del pico C(002). El valor de ancho total a la mitad del máximo (FWHM) es la diferencia entre estos dos valores de 2θ_{Cu}. El valor de FWHM normalmente se determina utilizando el programa suministrado con el difractómetro de rayos X. También se puede usar un cálculo manual.

60

El tamaño medio de los dominios grafiticos comprendidos en las partículas carbonosas exentas de Si se calcula finalmente aplicando la ecuación de Scherrer al pico C(002), utilizando el valor FWHM recién medido, la longitud de onda de rayos X del equipo y la posición del pico C(002).

65

Determinación de la relación I_c/I_s

El polvo se analiza usando el método de difracción de rayos X descrito anteriormente. Tras restar el fondo de los datos de XRD sin procesar, la intensidad máxima I_c del pico asignado a C(002) a 2θ_{Cu} entre 26° y 27° y la intensidad máxima I_s del pico asignado a Si(111) a 2θ_{Cu} entre 28° y 29° se miden con un programa o manualmente. A continuación se calcula la relación I_c/I_s.

Preparación experimental de contraejemplos y ejemplos

Ejemplo 1 (E1), según la invención

Para producir el polvo del ejemplo 1, se obtiene primero un polvo a base de silicio aplicando un plasma acoplado inductivamente (ICP) de radiofrecuencia (RF) de 60 kW, usando argón como gas de plasma, al que se inyecta un precursor de polvo de silicio de tamaño micrométrico a una velocidad de aproximadamente 50 g/h, lo que da como resultado una temperatura prevalente (es decir, en la zona de reacción) superior a 2000 K. En esta primera etapa del proceso, el precursor se vaporiza totalmente. En una segunda etapa del proceso, se usa un flujo de argón de 18 Nm³/h como gas de enfriamiento inmediatamente aguas abajo de la zona de reacción para reducir la temperatura del gas por debajo de 1600 K, provocando una nucleación en polvo de silicio metálico submicrométrico. Finalmente, se realiza una etapa de pasivación a una temperatura de 100 °C durante 5 minutos añadiendo 100 l/h de una mezcla de N₂/O₂ que contiene un 1 % molar de oxígeno.

La superficie específica (BET) del polvo de silicio obtenido se mide en 83 m²/g. Se mide que el contenido de oxígeno del polvo de silicio obtenido es del 8,6 % en peso. Se determina que la distribución del tamaño de partícula basada en el volumen del polvo de silicio es: D10 = 62 nm, D50 = 112 nm y D90 = 198 nm.

A continuación, se hace una mezcla de 26 g del polvo a base de silicio obtenido y 38 g de brea en polvo a base de petróleo.

Esta mezcla se calienta a 450 °C en una atmósfera de N₂, de modo que la brea se derrita y, después de un período de espera de 60 minutos, se mezcla durante 30 minutos a alta cizalladura por medio de un mezclador tipo disolvente Cowles que funciona a 1000 rpm.

La mezcla del polvo a base de silicio en brea así obtenida se enfría bajo N₂ a temperatura ambiente y, una vez solidificada, se pulveriza y se tamiza en un tamiz de malla 400, para producir un polvo intermedio.

A continuación, se mezclan 20 g del polvo intermedio con 7 g de partículas carbonosas exentas de Si que comprenden dominios grafiticos, que son nanoplaquetas de grafeno (nanoplaquetas de grafeno XG Sciences xGnP®, grado H), durante 3 horas en un banco de rodillos, tras lo cual la mezcla obtenida se pasa a través de un molino para desaglomerarla. En estas condiciones, se obtiene una buena mezcla, pero las nanoplaquetas de grafeno (es decir, las partículas carbonosas exentas de Si que comprenden dominios grafiticos) no se incrustan en la brea.

Se administra además un postratamiento térmico a la mezcla obtenida del polvo intermedio y las nanoplaquetas de grafeno de la siguiente manera: el producto se coloca en un crisol de cuarzo en un horno tubular, se calienta a una velocidad de calentamiento de 3 °C/min a 1000 °C, se mantiene a esa temperatura durante dos horas y luego se enfría. Todo esto se lleva a cabo en atmósfera de argón.

Finalmente, el producto cocido se tritura manualmente en un mortero y se tamiza sobre un tamiz de malla 325 para formar un polvo final.

Se mide que el contenido total de Si en este polvo es del 34,6 % en peso mediante XRF, con un error experimental de +/- 0,3 % en peso. Esto corresponde a un valor calculado basado en una pérdida de peso de la brea tras el calentamiento de alrededor del 35 % en peso y una pérdida de peso insignificante tras el calentamiento de los otros componentes. Se midió que el contenido de oxígeno de este polvo era del 3,4 % en peso. La superficie específica (BET) del polvo obtenido se mide en 4,1 m²/g. La distribución del tamaño de partícula del polvo basada en el volumen tiene un D10 igual a 4,1 μm, un D50 igual a 13,3 μm y un D90 igual a 28,8 μm.

El tamaño medio de los dominios grafiticos, medido mediante XRD utilizando la ecuación de Scherrer, es igual a 13 nm. La relación I_c/I_s de las intensidades del pico de XRD asignado a C (002), que tiene su máximo en 2θ_{Cu} entre 26° y 27°, y el pico asignado a Si(111), que tiene su máximo en 2θ_{Cu} entre 28° y 29°, es igual a 0,29.

Basándose en un análisis visual de 156 secciones transversales de partículas del polvo del ejemplo 1 observadas mediante TEM, 50 de ellas son partículas que contienen solo algo de material de matriz con partículas a base de Si dispersas en su interior y 106 son partículas carbonosas exentas de Si que comprenden dominios grafiticos, lo que corresponde a una fracción de 0,32 de partículas que comprenden un material de matriz con dominios basados en silicio dispersos en él, y a una fracción de 0,68 de partículas carbonosas libres de Si que comprenden dominios grafiticos que tienen un tamaño medio de 13 nm, por lo tanto, a una suma de fracciones de 1. La distribución de

ES 2 986 800 T3

tamaños basada en números de las partículas carbonosas exentas de Si que comprenden dominios grafiticos en el polvo tiene un d_{50} de 6,2 μm . Además, se pueden observar poros en las partículas del polvo.

Ejemplos 2 y 3 (E2 y E3), según la invención

5 Para producir los polvos de los ejemplos 2 (E2) y del ejemplo 3 (E3), se usa el mismo procedimiento que para el ejemplo 1, excepto que se mezcla un tipo diferente de partículas carbonosas exentas de Si que comprenden dominios grafiticos con el polvo intermedio. El E2 y el E3 se preparan usando 2 tipos diferentes de polvos de grafito expandido, que tienen diferentes tamaños de partículas y que comprenden dominios grafiticos de diferentes tamaños. Los resultados de los análisis realizados en los polvos de E2 y E3 se muestran en la Tabla 1.

10 Ambos polvos tienen un contenido de Si y un contenido de O comparables a los del polvo del Ejemplo 1. Los valores BET de los polvos de E2 y E3 son 3,9 m^2/g y 3,6 m^2/g , respectivamente. La distribución del tamaño de partícula basada en el volumen del polvo de E2 tiene un D10 igual a 4,8 μm , un D50 igual a 14,3 μm y un D90 igual a 29,8 μm . La distribución del tamaño de partícula basada en el volumen del polvo de E3 tiene un D10 igual a 5,2 μm , un D50 igual a 14,9 μm y un D90 igual a 30,8 μm .

Contraejemplos 1 y 2 (CE1 y CE2), no según la invención

20 Para producir los polvos del contraejemplo 1 (CE1) y del contraejemplo 2 (CE2), se usa el mismo procedimiento que para el ejemplo 1, excepto que se mezcla un tipo diferente de partículas carbonosas exentas de Si que comprenden dominios grafiticos con el polvo intermedio. El CE1 se prepara usando partículas de grafito con grandes dominios grafiticos (>100 nm). CE2 se prepara utilizando partículas de grafeno que tienen dominios grafiticos muy pequeños (< 2 nm).

25 Se puede observar que el polvo del contraejemplo 1 se produce según las enseñanzas del documento EP 3238296 B1 de la técnica anterior.

Los resultados de los análisis realizados en los polvos de CE1 y CE2 se muestran en la Tabla 1.

30 Tanto para los polvos de CE1 como de CE2, la fracción de partículas que comprenden partículas carbonosas exentas de Si que comprenden dominios grafiticos que tienen un tamaño medio de al menos 10 nm y como máximo 45 nm es igual a cero, ya que para CE1 el tamaño medio de los dominios grafiticos es igual a 180 nm y para CE2 el tamaño medio de los dominios grafiticos es inferior a 2 nm, y ambos se determinan mediante la ecuación de Scherrer aplicada a la radiografía del polvo respectivo pico de difracción asignado a C(002), que tiene una intensidad máxima I_c a $2\theta_{Cu}$ entre 26° y 27°.

35 Ambos polvos tienen un contenido de Si, un contenido de O y una distribución del tamaño de partícula comparable a la de los polvos de E1, E2 y E3. La BET de los polvos de CE1 y CE2 es igual a 3,6 m^2/g y 5,8 m^2/g , respectivamente.

Contraejemplo 3 (CE3), no según la invención

40 Para producir el polvo del contraejemplo 3 (CE3), se usa el mismo polvo a base de silicio que para el ejemplo 1.

45 Se prepara una mezcla de 26 g del polvo a base de silicio, de 38 g de brea en polvo a base de petróleo y de 17,7 g de un polvo de grafito expandido que tiene una distribución del tamaño de partícula basada en el volumen con un D50 inferior a 5 μm . Esta mezcla se calienta a 450 °C en una atmósfera de N_2 , de modo que la brea se derrita y, después de un período de espera de 60 minutos, se mezcla durante 30 minutos a alta cizalladura por medio de un mezclador tipo disolvente Cowles que funciona a 1000 rpm. En estas condiciones, las partículas de grafito expandido (es decir, las partículas carbonosas exentas de Si que comprenden dominios grafiticos) se incrustan en la brea.

50 La mezcla del polvo a base de silicio y el polvo de grafito expandido en brea así obtenida se enfría bajo N_2 a temperatura ambiente y, una vez solidificada, se pulveriza y se tamiza en un tamiz de malla 400, para producir un polvo intermedio.

55 Se administra además un postratamiento térmico a 27 g de este polvo intermedio de la siguiente manera: el producto se coloca en un crisol de cuarzo en un horno tubular, se calienta a una velocidad de calentamiento de 3 °C/min a 1000 °C, se mantiene a esa temperatura durante dos horas y luego se enfría. Todo esto se lleva a cabo en atmósfera de argón.

Finalmente, el producto cocido se tritura manualmente en un mortero y se tamiza sobre un tamiz de malla 325 para formar un polvo final.

60 Los resultados de los análisis realizados en el polvo de CE3 se muestran en la Tabla 1. El tamaño medio de los dominios grafiticos, medido mediante XRD utilizando la ecuación de Scherrer, es igual a 26 nm.

65 Basándose en un análisis visual de 128 secciones transversales de partículas del polvo del contraejemplo 3 observado por TEM, solo está presente un tipo de partículas: partículas que comprenden un material de matriz con partículas a base de silicio y partículas carbonosas exentas de Si que comprenden dominios grafiticos dispersos en él. Dado que todas las partículas del polvo comprenden dominios grafiticos que tienen un tamaño medio de 26 nm, la fracción de

partículas que comprenden un material de matriz con dominios basados en silicio dispersos en él y que están libres de dominios grafiticos que tienen un tamaño mayor de 5 nm, preferentemente mayor de 2 nm, es igual a 0 y la fracción de partículas que comprenden partículas carbonosas exentas de Si que comprenden dominios grafiticos es igual a 1.

5 El polvo tiene un contenido de Si y un contenido de O comparable a los de los polvos de E1, E2 y E3. La BET del polvo de CE3 es igual a 5,2 m²/g. La distribución del tamaño de partícula del polvo basada en el volumen tiene un D10 igual a 6,5 μm, un D50 igual a 17,8 μm y un D90 igual a 35,6 μm.

10 **Tabla 1:** Propiedades físicas de los polvos E1-E3 y CE1-CE3. Fracción (1): Fracción de partículas que comprende un material de matriz y partículas a base de silicio dispersas en el mismo y que están libres de dominios grafiticos que tienen un tamaño mayor de 5 nm. Fracción (2): Fracción de partículas que comprende partículas carbonosas exentas de Si que comprenden dominios grafiticos que tienen un tamaño medio de al menos 10 nm y como máximo 45 nm.

15

20

25

Tabla 1						
Ejemplo #	Fracciones		Tamaño medio de los dominios grafiticos (nm)	Relación I_c/I_s en XRD	d50 numérico de las partículas carbonosas exentas de Si (μm)	Presencia visual de poros
	(1)	(2)				
E1	0,32	0,68	13	0,29	6,2	Sí
E2	0,34	0,66	27	0,68	12,6	Sí
E3	0,35	0,65	39	1,13	20,3	Sí
CE1	0,31	0,0	180	3,8	16,1	No
CE2	0,29	0,0	<2	<0,1	2,8	No
CE3	0,0	1,0	26	0,56	4,3	Sí

30 Evaluación electroquímica de los polvos

Los polvos producidos se prueban en celdas de bolsa llenas según el procedimiento especificado anteriormente. Todos los polvos probados tienen una capacidad específica de 1300 mAh/g ± 10 mAh/g. Todas las celdas tipo bolsa tienen una capacidad de carga inicial teórica de 60 mAh ± 2 mAh. Los resultados obtenidos para la eficiencia culómbica inicial y el ciclo de vida se muestran en la Tabla 2 y los resultados obtenidos para la capacidad de velocidad se muestran en la Tabla 3.

35 Con respecto al ciclo de vida, comparando los resultados de los polvos de E1, E2 y E3, según la invención, con el polvo de CE1, se puede observar en E1, E2 y E3 que hay un aumento en el ciclo de vida con la disminución del tamaño de los dominios grafiticos y la disminución de la relación I_c/I_s , por las posibles razones que se han expuesto anteriormente. Una distribución del tamaño de partícula basada en números con un d50 bajo para las partículas carbonosas exentas de Si que comprenden dominios grafiticos, combinada con dominios grafiticos muy pequeños (CE2) conduce tanto a un ciclo de vida reducido como a una baja eficiencia culómbica inicial. Lo mismo se observa cuando solo está presente un tipo de partícula (CE3).

45 Con respecto a la capacidad de velocidad, al comparar los resultados de los polvos de E1, E2 y E3, según la invención, con el polvo de CE1, se puede observar en E1, E2 y E3 que hay un aumento de la capacidad cargada a alta corriente (es decir, una tasa C alta) con la disminución del tamaño de los dominios grafiticos y la disminución de la relación I_c/I_s , por las posibles razones que han sido dadas anteriormente, en particular un aumento de la conductividad electrónica de los polvos.

50 La presencia de un solo tipo de partícula conduce a una capacidad reducida cargada a alta corriente, lo que puede provenir de una conductividad electrónica reducida del polvo CE3.

Tabla 2: Rendimiento de células completas que contienen los polvos E1-E3 y CE1-CE3

55

60

65

Tabla 2		
Ejemplo #	Eficiencia culómbica inicial (CE) en celda completa (%)	Ciclo en el que se alcanza el 80 % de la capacidad de descarga del ciclo 9
E1	82,8	183
E2	83,2	171
E3	83,6	161
CE1	83,5	149
CE2	81,1	128
CE3	81,4	137

ES 2 986 800 T3

Tabla 3: Capacidad de velocidad de celdas completas que contienen los polvos E1-E3 y CE1-CE3

Tabla 3							
<i>Ejemplo #</i>	<i>Capacidad de carga a 0,1 °C (mAh)</i>	<i>0,2C vs 0,1C (%)</i>	<i>0,5C vs 0,1C (%)</i>	<i>1C vs 0,1C (%)</i>	<i>2C vs 0,1C (%)</i>	<i>3C vs 0,1C (%)</i>	<i>5C vs 0,1C (%)</i>
E1	49,8	98,2	94,5	89,4	81,4	70,1	52,4
E2	50,0	98,1	94,2	88,1	80,2	68,2	51,1
E3	50,4	97,8	93,6	87,8	78,2	66,4	48,7
CE1	50,0	96,7	91,4	85,4	74,8	63,1	42,6
CE2	48,7	97,5	93,2	87,1	76,9	65,0	46,1
CE3	48,9	95,6	89,9	83,5	70,3	58,4	36,5

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65

REIVINDICACIONES

1. Un polvo para su uso en un electrodo negativo de una batería, que comprende una mezcla de:
- 5 -una primera fracción numérica de partículas que comprende un material de matriz carbonosa y partículas basadas en silicio dispersas en el mismo, y
 -una segunda fracción numérica de partículas, que comprende partículas carbonosas exentas de Si que comprenden dominios grafiticos,
- 10 estando dicho polvo **caracterizado por que:**
- dichos dominios grafiticos comprendidos en las partículas carbonáceas exentas de Si tienen un tamaño medio de al menos 10 nm y como máximo 45 nm, según lo determinado por la ecuación de Scherrer aplicada al pico de difracción de rayos X del polvo asignado a C (002), que tienen una intensidad máxima I_C a $2\theta_{Cu}$ entre 26° y 27° , y
- 15 -dichas partículas que comprenden un material de matriz carbonosa y partículas a base de silicio dispersas en él están libres de dominios grafiticos que tengan un tamaño mayor de 5 nm, preferiblemente libres de dominios grafiticos que tengan un tamaño mayor de 2 nm.
- 20 2. Un polvo según la reivindicación 1, en donde el tamaño medio de los dominios grafiticos es de al menos 12 nm y como máximo de 39 nm.
3. Un polvo según las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado por que** su difractograma de rayos X tiene un pico asignado a C(002) que tiene una intensidad máxima I_C a $2\theta_{Cu}$ entre 26° y 27° y un pico asignado a Si(111), que tiene una intensidad máxima I_S a $2\theta_{Cu}$ entre 28° y 29° , la relación I_C/I_S es mayor o igual a 0,2 y menor o igual a 2,0.
- 25 4. Un polvo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde las partículas carbonosas exentas de Si que comprenden dominios grafiticos **se caracterizan por** una distribución de tamaños basada en números que tiene un d_{50} , siendo el d_{50} menor o igual a 25 μm y mayor o igual a 6 μm , cuando se mide mediante un análisis de microscopía electrónica de una sección transversal del polvo, combinado con un análisis de imágenes.
- 30 5. Un polvo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde las partículas carbonosas exentas de Si que comprenden dominios grafiticos están hechas de al menos uno de los siguientes materiales: grafito exfoliado, grafito expandido, nanoplaquetas de grafeno.
- 35 6. Un polvo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde las partículas a base de silicio **se caracterizan por** una distribución de tamaños basada en números que tiene un d_{50} , siendo el d_{50} mayor o igual a 20 nm e inferior o igual a 150 nm, cuando se mide mediante un análisis de microscopía electrónica de una sección transversal del polvo, combinado con un análisis de imágenes.
- 40 7. Un polvo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, que tiene un contenido de silicio C expresado en porcentaje en peso (% en peso), en donde el 10 % en peso $\leq C \leq 60$ % en peso.
- 45 8. Un polvo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, que tiene un contenido de silicio C y un contenido de oxígeno D, ambos expresados en porcentaje en peso (% en peso), en donde $D \leq 0,15$ °C.
9. Un polvo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde la primera fracción numérica de partículas es de al menos 0,2 y como máximo 0,8, con respecto a un número mínimo de 100 partículas comprendidas en el polvo.
- 50 10. Un polvo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en donde la segunda fracción numérica de partículas es de al menos 0,2 y como máximo 0,8, con respecto a un número mínimo de 100 partículas comprendidas en el polvo.
- 55 11. Un polvo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, que comprende poros.
12. Un polvo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en donde las partículas del polvo tienen una distribución de tamaño de partícula basada en volumen que tiene un D_{10} , un D_{50} y un D_{90} , con $1 \mu m \leq D_{10} < 10 \mu m$, $8 \mu m \leq D_{50} \leq 25 \mu m$ y $10 \mu m \leq D_{90} \leq 40 \mu m$.
- 60 13. Un polvo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, que tiene un área superficial BET de como máximo 10 m^2/g y preferiblemente de como máximo 5 m^2/g .
- 65 14. Un polvo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, **caracterizado por que** el material de la matriz es un producto de la descomposición térmica de al menos uno de los siguientes materiales: alcohol polivinílico (PVA), cloruro de polivinilo (PVC), sacarosa, brea de alquitrán de hulla, brea de petróleo, lignina, una resina.

15. Una batería que comprende un polvo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14.

5

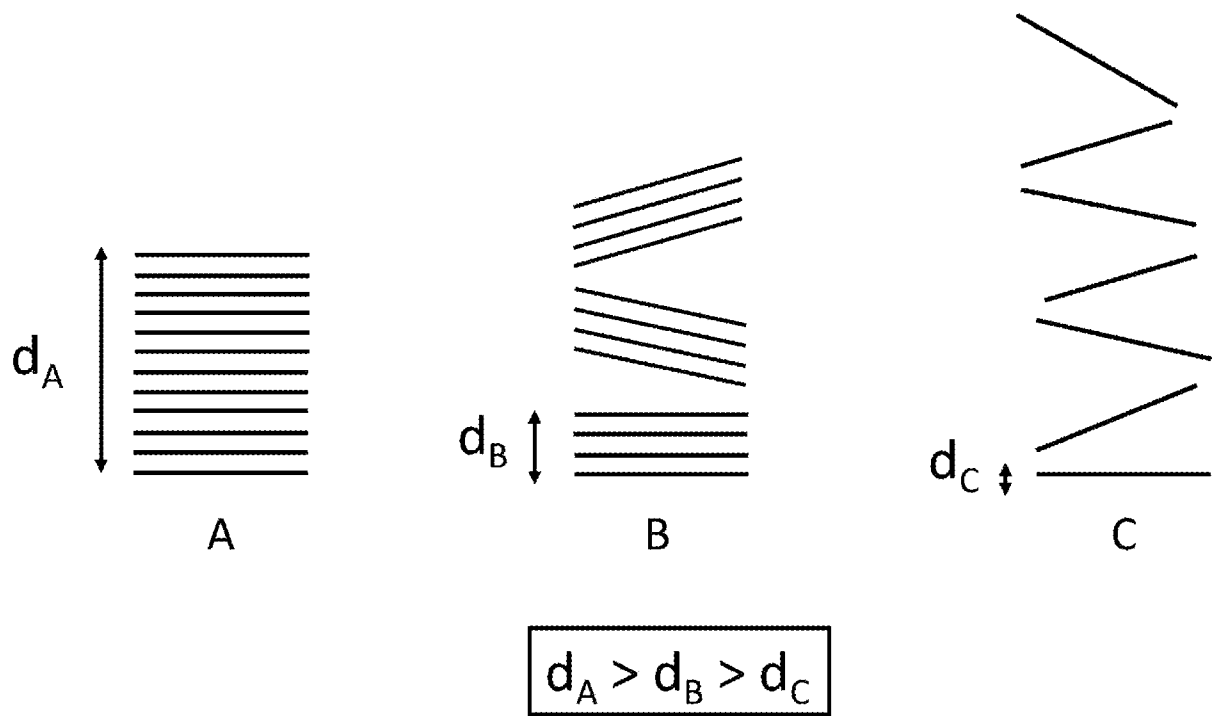


Figura 1

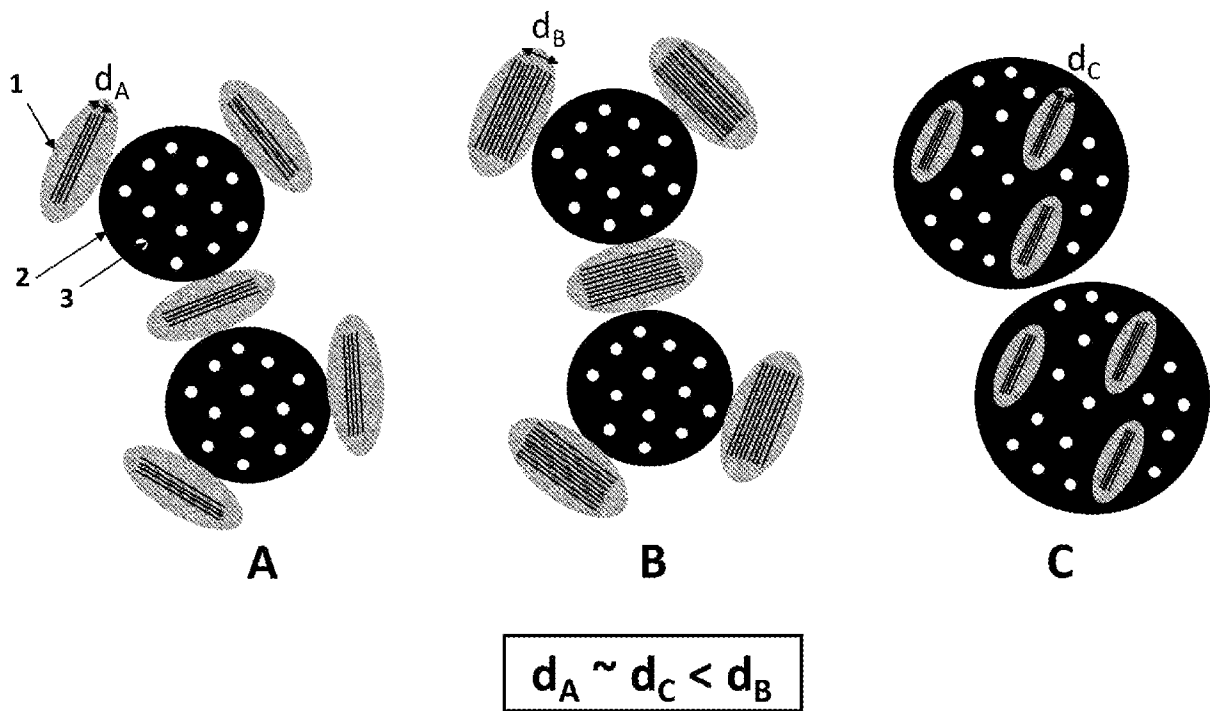


Figura 2