

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 029 637**

51 Int. Cl.:

**H01M 4/36** (2006.01)  
**H01M 4/485** (2010.01)  
**H01M 4/62** (2006.01)  
**H01M 10/0525** (2010.01)  
**H01M 4/131** (2010.01)  
**H01M 4/136** (2010.01)  
**H01M 4/58** (2010.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.05.2018** **PCT/KR2018/005407**  
87 Fecha y número de publicación internacional: **15.11.2018** **WO18208111**  
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.05.2018** **E 18799252 (4)**  
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.04.2025** **EP 3609001**

54 Título: **Material activo de electrodo negativo, electrodo negativo que comprende el material activo de electrodo negativo, y batería secundaria que comprende el electrodo negativo**

30 Prioridad:

**12.05.2017 KR 20170059577**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**24.06.2025**

73 Titular/es:

**LG ENERGY SOLUTION, LTD. (100.00%)**  
**Tower 1, 108, Yeoui-daero Yeongdeungpo-gu**  
**Seoul 07335, KR**

72 Inventor/es:

**CHOI, JUNG HYUN;**  
**LEE, YONG JU;**  
**KIM, DONG HYUK;**  
**KIM, EUN KYUNG;**  
**JO, RAE HWAN y**  
**OH, IL GEUN**

74 Agente/Representante:

**QUIRÓS MARÍN, María**

ES 3 029 637 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

Material activo de electrodo negativo, electrodo negativo que comprende el material activo de electrodo negativo, y batería secundaria que comprende el electrodo negativo

**Campo técnico**

**Referencia cruzada a solicitudes relacionadas**

Esta solicitud reivindica el beneficio de la solicitud de patente coreana n.º 10-2017-0059577, presentada el 12 de mayo de 2017 en la Oficina de Propiedad Intelectual de Corea.

**Campo técnico**

La presente invención se refiere a un material activo de electrodo negativo, como una partícula secundaria que comprende partículas primarias que comprenden un núcleo que comprende  $\text{SiO}_x$  ( $0 \leq x < 2$ ), una capa intermedia que cubre al menos una porción de una superficie del núcleo, y una capa de recubrimiento de carbono que cubre al menos una porción de la capa intermedia, a un electrodo negativo que comprende el material activo de electrodo negativo y a una batería secundaria que comprende el electrodo negativo.

**Antecedentes de la técnica**

Los requisitos para el uso de energía alternativa o energía limpia han aumentado debido al rápido aumento en el uso de combustibles fósiles y, como parte de esta tendencia, la generación de energía y el almacenamiento de electricidad usando una reacción electroquímica son las áreas investigadas más activamente.

Actualmente, un ejemplo típico de un dispositivo electroquímico que usa energía electroquímica puede ser una batería secundaria y existe una tendencia a que su área de uso esté expandiéndose cada vez más. En los últimos años, la demanda de baterías secundarias como fuente de energía ha aumentado significativamente a medida que aumentan el desarrollo tecnológico y la demanda de dispositivos portátiles, tales como ordenadores portátiles, teléfonos móviles, y cámaras. Entre estas baterías secundarias, las baterías secundarias de litio que tienen alta densidad de energía, es decir, alta capacidad, han sido objeto de considerable investigación y se han comercializado y usado ampliamente.

En general, una batería secundaria se compone de un electrodo positivo, un electrodo negativo, un electrolito, y un separador. El electrodo negativo comprende un material activo de electrodo negativo en el que se intercalan y desintercalan iones de litio del electrodo positivo, y pueden usarse partículas a base de silicio que tienen alta capacidad de descarga como material activo de electrodo negativo. Sin embargo, la partícula a base de silicio, tal como  $\text{SiO}_x$  ( $0 \leq x < 2$ ), tiene una eficiencia inicial baja y su volumen cambia excesivamente durante la carga y la descarga. Por tanto, existe una limitación en el sentido de que se reduce la vida útil de la batería.

Para solucionar esta limitación, normalmente se formaba una capa de  $\text{SiO}_2$  o una capa de recubrimiento de carbono sobre una superficie de la partícula a base de silicio. Sin embargo, incluso si se usa el método anterior, dado que el control del volumen no es uniforme a medida que avanzan los ciclos de carga y descarga de la batería, la eficiencia puede verse reducida. La publicación de solicitud de patente coreana abierta a consulta por el público n.º 10-2016-0149862 divulga que un cambio de volumen se controla además disponiendo adicionalmente un material compuesto de polímero sobre la capa de recubrimiento de carbono.

Sin embargo, incluso si se usa el material compuesto de polímero, el control del cambio de volumen puede no ser fácil, la resistencia puede aumentar debido a una disminución de la conductividad del material activo y la retención de capacidad de la batería puede reducirse. Además, dado que la partícula a base de silicio está excesivamente recubierta, la absorción de iones de litio no es fácil y, por tanto, la capacidad puede reducirse.

Por tanto, existe la necesidad de desarrollar un material activo de electrodo negativo que pueda controlar eficazmente el cambio de volumen durante la carga y descarga de la batería secundaria, pueda reducir la resistencia del electrodo negativo y pueda aumentar la retención de capacidad de la batería.

El documento US 2017/005329 divulga materiales activos negativos y baterías de litio que incluyen los mismos. El documento KR 20140107926 divulga materiales de ánodo a base de silicio recubiertos de carbono y dopados con nitrógeno y baterías secundarias de litio que comprenden los mismos.

**Divulgación de la invención**

**Problema técnico**

Un aspecto de la presente invención proporciona un material activo de electrodo negativo que puede controlar

eficazmente un cambio de volumen durante la carga y descarga de una batería secundaria, puede reducir la resistencia de un electrodo negativo y puede aumentar la retención de capacidad de la batería.

5 Otro aspecto de la presente invención proporciona un electrodo negativo que comprende el material activo de electrodo negativo.

Otro aspecto de la presente invención proporciona una batería secundaria que comprende el electrodo negativo.

#### 10 Solución técnica

Según un aspecto de la presente invención, se proporciona un material activo de electrodo negativo tal como se define en la reivindicación 1.

15 Según otro aspecto de la presente invención, se proporciona un electrodo negativo que comprende el material activo de electrodo negativo.

Según otro aspecto de la presente invención, se proporciona una batería secundaria que comprende el electrodo negativo.

#### 20 Efectos ventajosos

Dado que un material activo de electrodo negativo según la presente invención comprende una capa intermedia que comprende nitruro de silicio, oxinitruro de silicio, o una mezcla de los mismos y una capa de recubrimiento de carbono que comprende carbono dopado con nitrógeno, puede mejorarse la conductividad del material activo de electrodo negativo y puede controlarse de manera eficaz un cambio de volumen de un núcleo en el material activo de electrodo negativo y, por tanto, puede mejorarse la retención de capacidad de una batería. Además, en un caso en el que se genera un calor excesivo debido a un cortocircuito en la batería, dado que puede retrasarse un aumento de temperatura debido al calor, puede evitarse una serie de reacciones exotérmicas.

#### 30 Modo para llevar a cabo la invención

A continuación en el presente documento, se describirá con más detalle la presente invención para permitir una comprensión más clara de la presente invención.

35 Se entenderá que las expresiones o términos usados en la memoria descriptiva y las reivindicaciones no se interpretarán según el significado definido en los diccionarios de uso común. Se entenderá además que las expresiones o términos deben interpretarse como si tuvieran un significado coherente con su significado en el contexto de la técnica relevante y la idea técnica de la invención, basándose en el principio de que un inventor puede definir adecuadamente el significado de las expresiones o términos para explicar mejor la invención.

40 La terminología usada en el presente documento tiene el propósito de describir realizaciones de ejemplo particulares solamente y no se pretende que limite la presente invención. En la memoria descriptiva, los términos en forma singular pueden comprender formas plurales a menos que se indique lo contrario.

45 Se entenderá además que los términos "incluir", "comprender", o "tener", cuando se usan en esta memoria descriptiva, especifican la presencia de características, números, etapas, elementos, o combinaciones de los mismos establecidos, pero no excluyen la presencia o adición de una o más características, números, etapas, elementos, o combinaciones de los mismos.

50 Un material activo de electrodo negativo de la presente invención comprende una partícula secundaria que comprende primeras partículas primarias, en donde las primeras partículas primarias comprenden un núcleo que comprende  $\text{SiO}_x$ , en donde  $0 \leq x < 2$ ; una capa intermedia que cubre al menos una porción de una superficie del núcleo y comprende nitruro de silicio, oxinitruro de silicio, o una mezcla de los mismos; y una capa de recubrimiento de carbono que cubre al menos una porción de la capa intermedia y comprende carbono dopado con nitrógeno; en donde la razón en peso de la capa intermedia con respecto a la capa de recubrimiento de carbono está en un intervalo de 1:99 a 20:80.

<Partícula primaria>

60 El núcleo comprende  $\text{SiO}_x$  ( $0 \leq x < 2$ ). El  $\text{SiO}_x$  ( $0 \leq x < 2$ ) puede estar en la forma en la que se incluyen silicio (Si) y  $\text{SiO}_2$ . Es decir, x corresponde a una razón del número de átomos de oxígeno (O) con respecto a los átomos de Si incluidos en el  $\text{SiO}_x$  ( $0 \leq x < 2$ ). En un caso en el que el núcleo comprende  $\text{SiO}_x$  ( $0 \leq x < 2$ ), puede mejorarse la capacidad de descarga de una batería secundaria.

65 Un diámetro de partícula promedio ( $D_{50}$ ) del núcleo puede estar en un intervalo de 0,1  $\mu\text{m}$  a 20  $\mu\text{m}$ , por ejemplo, de 0,5  $\mu\text{m}$  a 5  $\mu\text{m}$ . En un caso en el que el núcleo satisface el intervalo de diámetro de partícula promedio descrito

anteriormente, dado que puede suprimirse una reacción secundaria con una disolución de electrolito y puede controlarse la oxidación del núcleo, puede evitarse una reducción en la eficiencia inicial. Además, cuando las partículas primarias se agregan para formar una partícula secundaria, dado que el contacto entre las partículas primarias es uniforme, la resistencia de la partícula secundaria puede aumentar y la partícula secundaria puede tener apropiadamente una forma de partícula.

En la presente memoria descriptiva, el diámetro de partícula promedio ( $D_{50}$ ) puede definirse como un diámetro de partícula del 50 % en la distribución de diámetro de partícula acumulativa. El diámetro de partícula promedio, por ejemplo, puede medirse usando un método de difracción láser. Generalmente, el método de difracción láser puede medir un diámetro de partícula que oscila desde un nivel submicrométrico hasta unos pocos mm y puede obtener resultados altamente repetibles y de alta resolución.

La capa intermedia puede cubrir al menos una porción de la superficie del núcleo y puede cubrir toda la superficie del núcleo. La expansión excesiva del volumen del núcleo durante la carga y descarga de la batería puede controlarse eficazmente mediante la capa intermedia.

La capa intermedia comprende nitruro de silicio, oxinitruro de silicio, o una mezcla de los mismos y, específicamente, la capa intermedia puede estar formada por al menos uno de nitruro de silicio y oxinitruro de silicio. El nitruro de silicio puede comprender  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . El oxinitruro de silicio puede ser un compuesto representado por  $\text{SiO}_m\text{N}_n$  ( $0 < m \leq 2$ ,  $0 < n \leq 4$ ), y puede ser específicamente  $\text{SiO}_2\text{N}_2$  y/o  $\text{SiN}_3\text{O}$ . Dado que la capa intermedia comprende el nitruro de silicio, el oxinitruro de silicio, o la mezcla de los mismos, la intercalación de iones de litio puede realizarse sin problemas mediante el nitrógeno del nitruro de silicio o del oxinitruro de silicio. Por consiguiente, puede mejorarse la eficiencia inicial de la batería secundaria. Además, dado que al menos uno del nitruro de silicio y del oxinitruro de silicio, que son estables a altas temperaturas, está presente en la superficie del núcleo, puede suprimirse una reacción exotérmica adicional que ocurre en el núcleo incluso cuando se produce una reacción exotérmica debido a un cortocircuito interno de la batería. Además, dado que al menos uno del nitruro de silicio y el oxinitruro de silicio, que tienen alta dureza, está presente en la superficie del núcleo, la expansión excesiva del volumen del núcleo durante la carga y descarga de la batería puede controlarse de manera eficaz. Por tanto, puede mejorarse la retención de capacidad de la batería.

El grosor de la capa intermedia puede estar en un intervalo de 1 nm a 100 nm, por ejemplo, de 1 nm a 50 nm. En un caso en el que se satisface el intervalo de grosor anterior, puede controlarse eficazmente un cambio en el volumen del núcleo y puede evitarse eficazmente la reacción exotérmica adicional del núcleo. Además, dado que puede mantenerse adecuadamente la razón del núcleo, puede evitarse una disminución excesiva en la capacidad de descarga.

La capa intermedia puede formarse mediante tratamiento térmico del núcleo en una atmósfera de  $\text{N}_2$  y/o  $\text{NH}_3$  o mediante un método de deposición química en fase de vapor (CVD) usando gas silano y gas  $\text{NH}_3$  como fuente, pero la presente invención no se limita a los mismos.

La capa de recubrimiento de carbono puede cubrir al menos una porción de la capa intermedia y puede cubrir toda la capa intermedia. La expansión excesiva del volumen del núcleo durante la carga y descarga de la batería puede controlarse de manera más eficaz mediante la capa de recubrimiento de carbono, y la resistencia de un electrodo negativo puede reducirse aumentando la conductividad del material activo.

La capa de recubrimiento de carbono comprende carbono dopado con nitrógeno. Dado que el carbono incluido en la capa de recubrimiento de carbono está dopado con nitrógeno, la conductividad del material activo de electrodo negativo puede aumentarse adicionalmente debido al nitrógeno y la intercalación de iones de litio puede realizarse sin problemas. En un caso en el que la capa de recubrimiento de carbono, así como la capa intermedia, están incluidas en el material activo de electrodo negativo, dado que la dureza de una superficie del material activo de electrodo negativo puede aumentarse adicionalmente, el cambio de volumen durante la carga y descarga puede controlarse de manera más eficaz.

En la capa de recubrimiento de carbono, el nitrógeno puede incluirse en una cantidad del 0,05 % en peso al 20 % en peso, por ejemplo, del 0,1 % en peso al 18 % en peso basándose en el peso total de la capa de recubrimiento de carbono. En un caso en el que se satisface el intervalo anterior, la conductividad de la capa de recubrimiento de carbono aumenta y, por tanto, la resistencia del electrodo puede reducirse de manera más eficaz.

El grosor de la capa de recubrimiento de carbono puede estar en un intervalo de 1 nm a 100 nm, por ejemplo, de 5 nm a 50 nm. En un caso en el que se satisface el intervalo anterior, puede mejorarse la conductividad eléctrica de la batería mientras se mantiene una trayectoria conductora en el material activo de electrodo negativo.

Según la presente invención, la razón en peso de la capa intermedia con respecto a la capa de recubrimiento de carbono está en un intervalo de 1:99 a 20:80, por ejemplo, de 5:95 a 15:85. En un caso en el que se satisface la razón en peso anterior, el cambio en el volumen del núcleo puede controlarse de manera más eficaz y puede mejorarse adicionalmente la conductividad del material activo de electrodo negativo.

## &lt;Batería secundaria&gt;

El material activo de electrodo negativo de la presente invención, como partícula secundaria que comprende las partículas primarias, es una partícula secundaria que se forma por agregación, unión, o ensamblaje de las partículas primarias.

La expresión "partícula primaria" en la memoria descriptiva de la presente invención significa una partícula original cuando se forma un tipo diferente de partícula a partir de una partícula, y una partícula secundaria puede formarse por agregación, unión, o ensamblaje de una pluralidad de partículas primarias.

La expresión "partícula secundaria" en la memoria descriptiva de la presente invención significa una partícula grande físicamente distinguible que se forma por agregación, unión, o ensamblaje de cada partícula primaria.

En la memoria descriptiva de la presente invención, la expresión "ensamblaje" de partículas primarias significa un procedimiento de formación de una partícula secundaria en el que la pluralidad de partículas primarias se aglomeran o agregan de forma espontánea o artificial para formar un agregado compuesto por las partículas primarias, pudiendo usarse de manera intercambiable con el mismo significado que la expresión, tal como "agregación" o "unión".

Dos o más partículas primarias pueden juntarse para formar una partícula secundaria. Dado que la partícula primaria tiene un diámetro de partícula pequeño, se reduce la distancia de difusión de los iones de litio (Li) y, por tanto, puede facilitarse la entrada y salida de iones de Li para mostrar excelentes características de salida. Con respecto a la partícula primaria, es desventajoso porque, dado que el área de superficie específica es grande debido al pequeño diámetro de la partícula, la reacción secundaria con la disolución de electrolito aumenta, pero, dado que el área de superficie específica se reduce cuando las partículas primarias se juntan para formar una forma de partícula secundaria, la reacción secundaria puede reducirse. Dado que el material activo de electrodo negativo de la presente invención está en forma de una partícula secundaria que comprende las partículas primarias, pueden mostrarse tanto las ventajas de la partícula primaria como las ventajas de la partícula secundaria y, por tanto, el material activo de electrodo negativo de la presente invención puede tener un efecto de reducción de la reacción secundaria con la disolución de electrolito mientras muestra excelentes características de salida.

La partícula secundaria puede prepararse mediante un método en el que las partículas primarias, por ejemplo, se dispersan en un disolvente que comprende alcohol, específicamente, un disolvente de dispersión en el que se mezclan alcohol y agua, se prepara una partícula secundaria preliminar secando por pulverización la dispersión, y luego la partícula secundaria preliminar se trata térmicamente.

Alternativamente, la partícula secundaria también puede prepararse mediante un método en el que las partículas primarias se mezclan con un aglutinante adhesivo para formar partículas secundarias, las partículas secundarias se tratan térmicamente y las partículas secundarias tratadas térmicamente se desintegran.

El aglutinante adhesivo puede disponerse entre las partículas primarias para proporcionar adhesión entre las partículas primarias y, por tanto, el aglutinante adhesivo puede permitir la agregación, la unión o el ensamblaje de las partículas primarias para formar la partícula secundaria. De esta forma, la partícula secundaria puede comprender el aglutinante adhesivo entre las partículas primarias. El aglutinante adhesivo, por ejemplo, puede comprender al menos uno seleccionado del grupo que consiste en una brea derivada de petróleo, una brea derivada de carbón, y una brea de mesofase.

El tratamiento térmico, por ejemplo, puede realizarse en un intervalo de temperatura de 300 °C a 1.300 °C, específicamente de 500 °C a 1.100 °C. En el caso en el que el tratamiento térmico se realiza en el intervalo de temperatura anterior, el tamaño de los cristales de Si incluidos en el núcleo no puede aumentar excesivamente, permitiendo al mismo tiempo la formación adecuada de la partícula secundaria.

Un diámetro de partícula promedio ( $D_{50}$ ) de la partícula secundaria puede estar en un intervalo de 2  $\mu\text{m}$  a 100  $\mu\text{m}$ , por ejemplo, de 2  $\mu\text{m}$  a 50  $\mu\text{m}$ . En un caso en el que la partícula secundaria satisface el intervalo de diámetro de partícula promedio descrito anteriormente, dado que puede suprimirse la reacción secundaria con la disolución de electrolito y puede obtenerse una densidad de electrodo adecuada, el electrodo puede tener una capacidad adecuada por volumen y existe un efecto ventajoso en un procedimiento de preparación de electrodo.

## &lt;Partícula primaria dopada con un compuesto metálico&gt;

La partícula primaria incluida en la partícula secundaria puede ser una partícula primaria dopada con un compuesto metálico en la que al menos uno del núcleo, la capa intermedia, y la capa de recubrimiento de carbono comprende un compuesto metálico.

La partícula primaria dopada con un compuesto metálico comprende un núcleo que comprende  $\text{SiO}_x$  ( $0 \leq x < 2$ ); una

capa intermedia que cubre al menos una porción de una superficie del núcleo y comprende nitruro de silicio, oxinitruro de silicio, o una mezcla de los mismos; y una capa de recubrimiento de carbono que cubre al menos una porción de la capa intermedia y comprende carbono dopado con nitrógeno, en donde al menos uno del núcleo, la capa intermedia, y la capa de recubrimiento de carbono puede comprender un compuesto metálico.

Es decir, la partícula primaria dopada con un compuesto metálico comprende además un compuesto metálico en la partícula primaria, en donde significa una partícula en la que el compuesto metálico está dopado en la partícula primaria que comprende el núcleo que comprende  $\text{SiO}_x$  ( $0 \leq x < 2$ ); la capa intermedia que cubre al menos una porción de la superficie del núcleo y comprende nitruro de silicio, oxinitruro de silicio, o una mezcla de los mismos; y la capa de recubrimiento de carbono que cubre al menos una porción de la capa intermedia y comprende carbono dopado con nitrógeno.

Además, la partícula secundaria puede comprender además la partícula primaria dopada con un compuesto metálico, en la que al menos uno del núcleo, la capa intermedia, y la capa de recubrimiento de carbono comprende un compuesto metálico, además de la partícula primaria que comprende el núcleo que comprende  $\text{SiO}_x$  ( $0 \leq x < 2$ ); la capa intermedia que cubre al menos una porción de la superficie del núcleo y comprende nitruro de silicio, oxinitruro de silicio, o una mezcla de los mismos; y la capa de recubrimiento de carbono que cubre al menos una porción de la capa intermedia y comprende carbono dopado con nitrógeno. Es decir, la partícula secundaria puede comprender tanto la partícula primaria que comprende el núcleo, la capa intermedia, y la capa de recubrimiento de carbono, como la partícula primaria dopada con un compuesto metálico en la que al menos uno del núcleo, la capa intermedia, y la capa de recubrimiento de carbono comprende un compuesto metálico.

En un caso en el que la partícula secundaria comprende además la partícula primaria dopada con un compuesto metálico además de la partícula primaria, la razón en peso de la partícula primaria con respecto a la partícula primaria dopada con un compuesto metálico puede estar en un intervalo de 10:90 a 90:10, por ejemplo, de 20:80 a 80:20. En un caso en el que la partícula secundaria comprende la partícula primaria y la partícula primaria dopada con un compuesto metálico en la razón en peso anterior, las ventajas de cada una de la partícula primaria y la partícula primaria dopada con un compuesto metálico pueden armonizarse adecuadamente para mejorar la eficiencia inicial al mismo tiempo que aumenta la retención de capacidad y reduce la tasa de cambio de grosor del electrodo.

Además, en el caso de que la partícula secundaria comprenda la partícula primaria y la partícula primaria dopada con un compuesto metálico en la razón en peso anterior, se forma un paso a través del cual puede introducirse la disolución de electrolito en la partícula secundaria al entrar en contacto con la disolución de electrolito según una diferencia en las razones de hinchamiento entre los dos tipos de partículas primarias con respecto a la disolución de electrolito y, por consiguiente, pueden mostrarse características de tasa de descarga mejoradas.

En una realización de la presente invención, el compuesto metálico puede estar incluido en el núcleo de la partícula primaria. El compuesto metálico puede formarse por oxidación de un metal que puede reducir el  $\text{SiO}_x$  ( $0 \leq x < 2$ ), específicamente, un metal que tiene un poder reductor capaz de reducir el dióxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ) en el  $\text{SiO}_x$  ( $0 \leq x < 2$ ) a silicio. El compuesto metálico puede comprender al menos uno de óxido metálico y silicato metálico.

El óxido metálico puede comprender un óxido de al menos uno seleccionado del grupo que consiste en litio (Li), magnesio (Mg), aluminio (Al), calcio (Ca), y titanio (Ti). Específicamente, el óxido metálico puede ser al menos uno de  $\text{MgO}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$ , y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

El silicato metálico puede comprender un silicato de al menos uno seleccionado del grupo que consiste en Li, Mg, Al, Ca, y Ti. Específicamente, el silicato metálico puede ser al menos uno de  $\text{MgSiO}_3$ ,  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Al}_6\text{SiO}_{13}$ , y  $\text{Al}_4\text{SiO}_8$ .

El compuesto metálico puede formarse mediante un metal dopado en el núcleo. Dado que el metal está dopado en el núcleo, puede reducirse una matriz de  $\text{SiO}$  y/o  $\text{SiO}_2$  y puede formarse el compuesto metálico. Por consiguiente, dado que puede reducirse una cantidad de  $\text{SiO}_2$ , que actúa como una fase irreversible inicial, puede mejorarse la eficiencia inicial de la batería.

El compuesto metálico puede incluirse en una cantidad del 1 % en peso al 60 % en peso, por ejemplo, del 2 % en peso al 50 % en peso, basándose en el peso total del núcleo. Cuando se satisface el intervalo anterior, puede mejorarse adicionalmente la eficiencia inicial de la batería y puede evitarse un aumento excesivo en el tamaño de los cristales de Si en el núcleo.

Además, la presente invención proporciona un electrodo negativo que comprende el material activo de electrodo negativo. El electrodo negativo puede comprender un colector de corriente y una capa de material activo de electrodo negativo dispuesta sobre el colector de corriente. La capa de material activo de electrodo negativo puede comprender el material activo de electrodo negativo. Además, la capa de material activo de electrodo negativo puede comprender además un aglutinante y/o un agente conductor.

El colector de corriente no está particularmente limitado siempre que tenga conductividad sin provocar cambios químicos adversos en la batería. Por ejemplo, puede usarse como colector de corriente cobre, acero inoxidable, aluminio, níquel, titanio, carbono cocido o aluminio o acero inoxidable que tiene la superficie tratada con carbono, níquel, titanio, plata, o similar. Específicamente, puede usarse como colector de corriente un metal de transición que adsorba bien el carbono, como tal cobre o níquel. El colector de corriente puede tener un grosor de 6  $\mu\text{m}$  a 20  $\mu\text{m}$ , pero el grosor del colector de corriente no está limitado a los mismos.

El aglutinante puede comprender al menos uno seleccionado del grupo que consiste en un copolímero de poli(fluoruro de vinilideno)-hexafluoropropileno (PVDF-co-HFP), poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), poliacrilonitrilo, polimetilmetacrilato, poli(alcohol vinílico), carboximetilcelulosa (CMC), almidón, hidroxipropilcelulosa, celulosa regenerada, polivinilpirrolidona, tetrafluoroetileno, polietileno, polipropileno, poliacrilato, un monómero de etileno-propileno-dieno (EPDM), un EPDM sulfonado, un caucho de estireno-butadieno (SBR), un caucho de flúor, poli(ácido acrílico), y polímeros en los que su hidrógeno está sustituido con Li, sodio (Na), o Ca, y también puede comprender diversos copolímeros de los mismos.

El agente conductor no está particularmente limitado siempre que tenga conductividad sin provocar cambios químicos adversos en la batería y pueden usarse materiales conductores, por ejemplo, grafito tal como grafito natural y grafito artificial; negro de carbono tal como negro de acetileno, negro de Ketjen, negro de canal, negro de horno, negro de lámpara, y negro térmico; fibras conductoras tales como fibras de carbono o fibras metálicas; tubos conductores tales como nanotubos de carbono; polvo de metal tal como polvo de fluorocarbono, polvo de aluminio, y polvo de níquel; fibras cortas monocristalinas conductoras tales como fibras cortas monocristalinas de óxido de zinc y fibras cortas monocristalinas de titanato de potasio; óxido metálico conductor tal como óxido de titanio; o derivados de polifenileno.

Además, la presente invención proporciona una batería secundaria que comprende el electrodo negativo. La batería secundaria puede comprender el electrodo negativo, un electrodo positivo, un separador dispuesto entre el electrodo negativo y el electrodo positivo, y un electrolito. Dado que el electrodo negativo ya se ha descrito anteriormente, se omitirán descripciones detalladas del mismo.

El electrodo positivo puede comprender un colector de corriente de electrodo positivo y una capa de material activo de electrodo positivo que se forma sobre el colector de corriente de electrodo positivo y comprende un material activo de electrodo positivo.

En el electrodo positivo, el colector de corriente de electrodo positivo no está particularmente limitado siempre que tenga conductividad sin provocar cambios químicos adversos en las baterías y, por ejemplo, puede usarse acero inoxidable, aluminio, níquel, titanio, carbono cocido o aluminio o acero inoxidable que tiene la superficie tratada con uno de carbono, níquel, titanio o plata. Además, el colector de corriente de electrodo positivo puede tener normalmente un grosor de 3  $\mu\text{m}$  a 500  $\mu\text{m}$  y puede tener una superficie con rugosidad fina para mejorar la adhesión al material activo de electrodo positivo. El colector de corriente de electrodo positivo puede usarse en diversas formas, por ejemplo, una película, una hoja, una lámina, una red, un cuerpo poroso, un cuerpo de espuma, un cuerpo de material textil no tejido, y similares.

El material activo de electrodo positivo puede ser un material activo de electrodo positivo usado normalmente. Específicamente, el material activo de electrodo positivo puede comprender un compuesto en capas, tal como óxido de litio-cobalto ( $\text{LiCoO}_2$ ), óxido de litio-níquel ( $\text{LiNiO}_2$ ),  $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{M}'_v]\text{O}_2$  (donde M es uno cualquiera seleccionado del grupo que consiste en aluminio (Al), galio (Ga), e indio (In), o dos o más elementos de los mismos; y  $0,3 \leq x < 1,0$ ,  $0 \leq y$ ,  $z \leq 0,5$ ,  $0 \leq v \leq 0,1$  y  $x+y+z+v=1$ ),  $\text{Li}(\text{Li}_a\text{M}_{b-a-b'}\text{M}'_{b'})\text{O}_{2-c}\text{A}_c$  (donde  $0 \leq a \leq 0,2$ ,  $0,6 \leq b \leq 1$ ,  $0 \leq b' \leq 0,2$ , y  $0 \leq c \leq 0,2$ ; M comprende manganeso (Mn) y al menos uno seleccionado del grupo que consiste en níquel (Ni), cobalto (Co), hierro (Fe), cromo (Cr), vanadio (V), cobre (Cu), zinc (Zn), y Ti; M' es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en Al, Mg, y boro (B); y A es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en fósforo (P), flúor (F), azufre (S), y nitrógeno (N)), o un compuesto sustituido con al menos un metal de transición; óxidos de litio-manganeso tales como la fórmula química  $\text{Li}_{1+y}\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$  (donde y oscila desde 0 hasta 0,33),  $\text{LiMnO}_3$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_3$ , y  $\text{LiMnO}_2$ ; óxido de litio-cobre ( $\text{Li}_2\text{CuO}_2$ ); óxidos de vanadio tales como  $\text{LiV}_3\text{O}_8$ ,  $\text{LiFe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ , y  $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ ; óxido de litio-níquel de tipo sitio Ni representado por la fórmula química  $\text{LiNi}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$  (donde M es Co, Mn, Al, Cu, Fe, Mg, B, o Ga, e y oscila desde 0,01 hasta 0,3); óxido complejo de litio-manganeso representado por la fórmula química  $\text{LiMn}_{2-y}\text{M}'_y\text{O}_2$  (donde M es Co, Ni, Fe, Cr, Zn, o tántalo (Ta), e y oscila desde 0,01 hasta 0,1) o  $\text{Li}_2\text{Mn}_3\text{MO}_8$  (donde M es Fe, Co, Ni, Cu, o Zn);  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  que tiene una parte de Li sustituida con iones de metales alcalinotérreos; un compuesto disulfuro; y  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ , pero el material activo de electrodo positivo no está limitado a los mismos. El electrodo positivo puede ser de metal de Li.

La capa de material activo de electrodo positivo puede comprender un agente conductor de electrodo positivo y un aglutinante de electrodo positivo, así como el material activo de electrodo positivo descrito anteriormente.

En este caso, el agente conductor del electrodo positivo se usa para proporcionar conductividad al electrodo, pudiendo usarse cualquier agente conductor sin limitación particular siempre que tenga conductividad electrónica sin provocar cambios químicos adversos en la batería. Ejemplos específicos del agente conductor de electrodo positivo

pueden ser grafito, tal como grafito natural y grafito artificial; un material a base de carbono, tal como negro de carbono, negro de acetileno, negro de Ketjen, negro de canal, negro de horno, negro de lámpara, negro térmico, y fibras de carbono; polvo metálico, tal como polvo de cobre, polvo de níquel, polvo de aluminio, y polvo de plata, o fibras metálicas; fibras cortas monocristalinas conductoras tales como fibras cortas monocristalinas de óxido de zinc y fibras cortas monocristalinas de titanato de potasio; óxido metálico conductor tal como óxido de titanio; o polímeros conductores tales como derivados de polifenileno, y puede usarse uno solo o una mezcla de dos o más de los mismos.

Además, el aglutinante de electrodo positivo funciona para mejorar la unión entre las partículas de material activo de electrodo positivo y la adhesión entre el material activo de electrodo positivo y el colector de corriente de electrodo positivo. Ejemplos específicos del aglutinante de electrodo positivo pueden ser poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), un copolímero de poli(fluoruro de vinilideno)-hexafluoropropileno (PVDF-co-HEP), poli(alcohol vinílico), poli(acrilonitrilo), carboximetilcelulosa (CMC), almidón, hidroxipropilcelulosa, celulosa regenerada, polivinilpirrolidona, tetrafluoroetileno, polietileno, polipropileno, un polímero de etileno-propileno-dieno (EPDM), un EPDM sulfonado, un caucho de estireno-butadieno (SBR), un caucho fluorado, o diversos copolímeros de los mismos, y puede usarse uno solo o una mezcla de dos o más de los mismos.

El separador separa el electrodo negativo y el electrodo positivo y proporciona una trayectoria de movimiento de iones de litio, en donde cualquier separador puede usarse como separador sin limitación particular siempre que se use normalmente en una batería secundaria, y particularmente, puede usarse un separador que tenga alta capacidad de retención de humedad para un electrolito, así como baja resistencia a la transferencia de iones de electrolito. Específicamente, puede usarse una película de polímero porosa, por ejemplo, una película de polímero porosa preparada a partir de un polímero a base de poliolefina, tal como un homopolímero de etileno, un homopolímero de propileno, un copolímero de etileno/buteno, un copolímero de etileno/hexeno, y un copolímero de etileno/metacrilato, o una estructura laminada que tenga dos o más capas de los mismos. Además, puede usarse un material textil no tejido poroso típico, por ejemplo, un material textil no tejido formado por fibras de poli(tereftalato de etileno) o fibras de vidrio de alto punto de fusión. Además, puede usarse un separador recubierto que comprende un componente cerámico o un componente polimérico para garantizar la resistencia al calor o la resistencia mecánica, y puede usarse de manera selectiva un separador que tenga una estructura de una sola capa o de múltiples capas.

El electrolito puede comprender un electrolito líquido orgánico, un electrolito líquido inorgánico, un electrolito de polímero sólido, un electrolito de polímero de tipo gel, un electrolito inorgánico sólido o un electrolito inorgánico de tipo fundido que puede usarse en la preparación de la batería secundaria de litio, pero la presente invención no se limita a los mismos.

Específicamente, el electrolito puede comprender un disolvente orgánico no acuoso y una sal metálica.

Los ejemplos del disolvente orgánico no acuoso pueden ser disolventes orgánicos apróticos, tales como N-metil-2-pirrolidona, carbonato de propileno, carbonato de etileno, carbonato de butileno, carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo,  $\gamma$ -butirolactona, 1,2-dimetoxietano, tetrahidrofurano, 2-metiltetrahidrofurano, dimetilsulfóxido, 1,3-dioxolano, formamida, dimetilformamida, dioxolano, acetonitrilo, nitrometano, formiato de metilo, acetato de metilo, triéster de fosfato, trimetoximetano, un derivado de dioxolano, sulfolano, metil sulfolano, 1,3-dimetil-2-imidazolidinona, un derivado de carbonato de propileno, un derivado de tetrahidrofurano, éter, propionato de metilo, y propionato de etilo.

En particular, el carbonato de etileno y el carbonato de propileno, carbonatos de tipo anillo entre los disolventes orgánicos a base de carbonato, disocian bien una sal de litio en la disolución de electrolito debido a las constantes dieléctricas elevadas como disolventes orgánicos de alta viscosidad y, por tanto, puede usarse preferiblemente el carbonato de tipo anillo. Dado que puede prepararse una disolución de electrolito que tiene alta conductividad eléctrica cuando se mezcla el carbonato de tipo anillo con carbonato lineal de baja viscosidad y baja constante dieléctrica, tal como carbonato de dimetilo y carbonato de dietilo, en una razón apropiada, puede usarse de manera más preferible el carbonato de tipo anillo.

Puede usarse una sal de litio como sal metálica, y la sal de litio es un material fácilmente soluble en la disolución de electrolito no acuoso, en donde, por ejemplo, como anión de la sal de litio puede usarse uno cualquiera seleccionado del grupo que consiste en  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $I^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $N(CN)_2^-$ ,  $BF_4^-$ ,  $ClO_4^-$ ,  $PF_6^-$ ,  $(CF_3)_2PF_4^-$ ,  $(CF_3)_3PF_3^-$ ,  $(CF_3)_4PF_2^-$ ,  $(CF_3)_5PF^-$ ,  $(CF_3)_6P^-$ ,  $CF_3SO_3^-$ ,  $CF_3CF_2SO_3^-$ ,  $(CF_3SO_2)_2N^-$ ,  $(FSO_2)_2N^-$ ,  $CF_3CF_2(CF_3)_2CO^-$ ,  $(CF_3SO_2)_2CH^-$ ,  $(SF_5)_3C^-$ ,  $(CF_3SO_2)_3C^-$ ,  $CF_3(CF_2)_7SO_3^-$ ,  $CF_3CO_2^-$ ,  $CH_3CO_2^-$ ,  $SCN^-$  y  $(CF_3CF_2SO_2)_2N^-$ .

Al menos un aditivo, por ejemplo, un compuesto a base de carbonato de haloalquileño tal como carbonato de difluoroetileno, piridina, trietilfosfito, trietanolamina, éter cíclico, etilendiamina, n-glíma, triamida hexafosfórica, un derivado de nitrobenzoceno, azufre, un colorante de quinona imina, oxazolidinona N-sustituida, imidazolidina N,N-sustituida, dialquil éter de etilenglicol, una sal de amonio, pirrol, 2-metoxietanol, o tricloruro de aluminio, puede incluirse adicionalmente en el electrolito además de los componentes de electrolito descritos anteriormente con el propósito de mejorar las características de vida útil de la batería, evitar una disminución en la capacidad de la batería, y mejorar la capacidad de descarga de la batería.

Según otra realización de la presente invención, se proporcionan un módulo de batería que comprende la batería secundaria como una celda unitaria y un bloque de batería que comprende el módulo de batería. Dado que el módulo de batería y el bloque de batería comprenden la batería secundaria que tiene alta capacidad, capacidad de alta tasa y características de alto ciclo, el módulo de batería y el bloque de batería pueden usarse como una fuente de energía de un dispositivo de tamaño mediano y grande seleccionado del grupo que consiste en un vehículo eléctrico, un vehículo eléctrico híbrido, un vehículo eléctrico híbrido enchufable, y un sistema de almacenamiento de energía.

## Ejemplos

### Ejemplo 1: Preparación del electrodo

#### (1) Preparación del material activo de electrodo negativo

Después de preparar 10 g de SiO que tenía un diámetro de partícula promedio ( $D_{50}$ ) de 1  $\mu\text{m}$  e introducir gas silano ( $\text{SiH}_4$ ) y gas amoníaco ( $\text{NH}_3$ ), se formó una capa intermedia (capa de nitruro de silicio) sobre el SiO mediante deposición química en fase de vapor (CVD) a 800 °C. Durante las mediciones del perfil de profundidad mediante XPS (velocidad de grabado: 1 nm/10 segundos, tiempo de grabado: 10 segundos), el grosor de la capa intermedia formada fue de aproximadamente 1 nm. Además, como resultado de la medición usando un analizador de ONH, la cantidad de nitrógeno incluida en la capa intermedia fue del 0,5 % en peso. Después de eso, se introdujeron gas metano ( $\text{CH}_4$ ) y gas amoníaco en una razón de 1:2 y se realizó CVD para formar una capa de recubrimiento de carbono (grosor: 5 nm) que contenía nitrógeno en la capa intermedia. Se prepararon las partículas primarias mediante el procedimiento anterior. Como resultado de la medición realizada usando un analizador de ONH, la cantidad de nitrógeno incluida en la partícula primaria fue del 3,7 % en peso y la cantidad de nitrógeno incluida en la capa de recubrimiento de carbono fue del 3,2 % en peso, excepto el 0,5 % en peso, la cantidad de nitrógeno incluida en la capa intermedia.

Se agitó una disolución, en la que se incluyeron partículas primarias y etanol/agua (razón en volumen = 1:9) en una razón en volumen de 1:10, a 10.000 rpm durante 30 minutos con un homogeneizador mecánico para preparar una disolución de dispersión para secado por pulverización. Se secó por pulverización la disolución de dispersión en condiciones que comprendían una temperatura de entrada de 180 °C, una tasa de aspiración del 95 %, y una tasa de alimentación de 12 usando un mini secador por pulverización (fabricante: Buchi, modelo: mini secador por pulverización B-290) para preparar partículas secundarias preliminares, y luego se transfirieron las partículas secundarias preliminares a un bote de alúmina. Después de aumentar la temperatura de un horno de tubo equipado con un tubo de cuarzo de 80 cm de largo y 4,8 cm de diámetro interno hasta 600 °C a una velocidad de 10 °C/min, se prepararon partículas secundarias mediante sinterización manteniendo al mismo tiempo la temperatura durante 2 horas. El diámetro de partícula promedio ( $D_{50}$ ) de las partículas secundarias preparadas fue de 5  $\mu\text{m}$ .

#### (2) Preparación del electrodo negativo

Se mezclaron el material activo de electrodo negativo, grafito fino como agente conductor, y poliacrilonitrilo como aglutinante, en una razón en peso de 7:2:1 para preparar 0,2 g de una mezcla. Se preparó una suspensión de mezcla de electrodo negativo añadiendo 3,1 g de N-metil-2-pirrolidona (NMP) como disolvente a la mezcla. Se recubrió una película delgada de cobre (Cu) de 20  $\mu\text{m}$  de grosor, como colector de corriente de electrodo negativo, con la suspensión de mezcla de electrodo negativo y se secó. En este caso, la temperatura del aire circulante fue de 80 °C. Posteriormente, se prensó con rodillo el colector de corriente de electrodo negativo recubierto y se secó en un horno de vacío a 130 °C durante 12 horas para preparar un electrodo negativo.

#### (3) Preparación de la batería secundaria

Se cortó el electrodo negativo preparado en un círculo de área de 1,4875  $\text{cm}^2$ , y se usó una película delgada de metal de Li cortada en un círculo de área de 1,7671  $\text{cm}^2$  como electrodo positivo. Se dispuso un separador de polietileno poroso entre el electrodo positivo y el electrodo negativo, y se preparó una semicelda de litio de tipo botón inyectando una disolución de electrolito en la que se disolvió el 0,5 % en peso de carbonato de vinileno y se disolvió  $\text{LiPF}_6$  1 M en una disolución mixta en la que la razón en volumen de mezclado de carbonato de etilo-metilo (EMC) con respecto a carbonato de etileno (EC) fue de 7:3.

### Ejemplo 2: Preparación de la batería

#### (1) Preparación del material activo de electrodo negativo

Se formó una capa intermedia sobre el núcleo de la misma manera que en el ejemplo 1. Posteriormente, después de introducir gas metano ( $\text{CH}_4$ ) y gas amoníaco en una razón de 1:2 y realizar CVD, se prepararon partículas preliminares formando una capa de recubrimiento de carbono (grosor: 20 nm) que contenía nitrógeno en la capa intermedia. Como resultado de la medición usando un analizador de ONH, se encontró que la cantidad de nitrógeno

incluida en la capa de recubrimiento de carbono era del 3,2 % en peso.

Después de eso, se preparó un polvo mixto mezclando 10 g de partículas preliminares y 0,8 g de polvo de Mg en una atmósfera de argón (Ar). Después de colocar el polvo mezclado en un horno de tubo y aumentar la temperatura hasta 950 °C a una velocidad de 5 °C/min en una atmósfera de gas Ar, se realizó un tratamiento térmico durante 2 horas. Después de eso, se redujo la temperatura del horno de reacción hasta temperatura ambiente y se extrajo el polvo mixto tratado térmicamente y se lavó agitando en HCl 1 M durante 1 hora. Se lavó el polvo mezclado lavado con agua destilada mientras se filtraba el polvo mezclado lavado y luego se secó en un horno a 60 °C durante 8 horas. Por consiguiente, se prepararon partículas primarias que comprendían el núcleo, en el que se incluyó un compuesto metálico que comprendía MgO, Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, y MgSiO<sub>3</sub>. Como resultado del análisis de XRD cuantitativo, se confirmó que el compuesto metálico estaba incluido en el núcleo en una cantidad del 30 % en peso basándose en el peso total del núcleo.

Se agitó una disolución, en la que se incluyeron partículas primarias y etanol/agua (razón en volumen = 1:9) en una razón en volumen de 1:10, a 10.000 rpm durante 30 minutos con un homogeneizador mecánico para preparar una disolución de dispersión para secado por pulverización. Se secó por pulverización la disolución de dispersión en condiciones que comprendían una temperatura de entrada de 180 °C, una tasa de aspiración del 95 %, y una tasa de alimentación de 12 usando un mini secador por pulverización (fabricante: Buchi, modelo: mini secador por pulverización B-290) para preparar partículas secundarias preliminares, y luego se transfirieron las partículas secundarias preliminares a un bote de alúmina. Después de aumentar la temperatura de un horno de tubo equipado con un tubo de cuarzo de 80 cm de largo y 4,8 cm de diámetro interno hasta 600 °C a una velocidad de 10 °C/min, se prepararon partículas secundarias mediante sinterización manteniendo al mismo tiempo la temperatura durante 2 horas. El diámetro de partícula promedio (D<sub>50</sub>) de las partículas secundarias preparadas fue de 5 µm.

## (2) Preparación del electrodo negativo y la batería secundaria

Se prepararon un electrodo negativo y una batería secundaria de la misma manera que en el ejemplo 1 usando el material activo de electrodo negativo.

### Ejemplo 3: Preparación de la batería

#### (1) Preparación del material activo de electrodo negativo

Se formó una capa intermedia sobre el núcleo de la misma manera que en el ejemplo 1. Posteriormente, después de introducir gas metano (CH<sub>4</sub>) y gas amoníaco en una razón de 1:2 y realizar CVD, se prepararon partículas preliminares formando una capa de recubrimiento de carbono (grosor: 20 nm) que contenía nitrógeno en la capa intermedia. Como resultado de la medición usando un analizador de ONH, se encontró que la cantidad de nitrógeno incluida en la capa de recubrimiento de carbono era del 3,2 % en peso.

Después de eso, se preparó un polvo mixto mezclando 10 g de partículas preliminares y 0,8 g de polvo de Li en una atmósfera de argón (Ar). Después de colocar el polvo mezclado en un horno de tubo y aumentar la temperatura hasta 950 °C a una velocidad de 5 °C/min en una atmósfera de gas Ar, se realizó un tratamiento térmico durante 2 horas. Después de eso, se redujo la temperatura del horno de reacción hasta temperatura ambiente y se extrajo el polvo mixto tratado térmicamente. Por consiguiente, se prepararon partículas primarias que comprendían el núcleo, en el que se incluyó un compuesto metálico que comprende Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>, y Li<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Como resultado del análisis de XRD cuantitativo, se confirmó que el compuesto metálico estaba incluido en el núcleo en una cantidad del 40 % en peso basándose en el peso total del núcleo.

Se agitó una disolución, en la que se incluyeron partículas primarias y etanol/agua (razón en volumen = 1:9) en una razón en volumen de 1:10, a 10.000 rpm durante 30 minutos con un homogeneizador mecánico para preparar una disolución de dispersión para secado por pulverización. Se secó por pulverización la disolución de dispersión en condiciones que comprendían una temperatura de entrada de 180 °C, una tasa de aspiración del 95 %, y una tasa de alimentación de 12 usando un mini secador por pulverización (fabricante: Buchi, modelo: mini secador por pulverización B-290) para preparar partículas secundarias preliminares, y luego se transfirieron las partículas secundarias preliminares a un bote de alúmina. Después de aumentar la temperatura de un horno de tubo equipado con un tubo de cuarzo de 80 cm de largo y 4,8 cm de diámetro interno hasta 600 °C a una velocidad de 10 °C/min, se prepararon partículas secundarias mediante sinterización manteniendo al mismo tiempo la temperatura durante 2 horas. El diámetro de partícula promedio (D<sub>50</sub>) de las partículas secundarias preparadas fue de 5 µm.

## (2) Preparación del electrodo negativo y la batería secundaria

Se prepararon un electrodo negativo y una batería secundaria de la misma manera que en el ejemplo 1 usando el material activo de electrodo negativo.

### Ejemplo 4: Preparación de la batería

(1) Preparación del material activo de electrodo negativo

Se mezclaron las partículas primarias preparadas en el ejemplo 1 y las partículas primarias preparadas en el ejemplo 2 en una razón de 1:1. Se agitó una disolución, en la que se incluyeron partículas primarias mezcladas y etanol/agua (razón en volumen = 1:9) en una razón en volumen de 1:10, a 10.000 rpm durante 30 minutos con un homogeneizador mecánico para preparar una disolución de dispersión para secado por pulverización. Se secó por pulverización la disolución de dispersión en condiciones que comprendían una temperatura de entrada de 180 °C, una tasa de aspiración del 95 %, y una tasa de alimentación de 12 usando un mini secador por pulverización (fabricante: Buchi, modelo: mini secador por pulverización B-290) para preparar partículas secundarias preliminares, y luego se transfirieron las partículas secundarias preliminares a un bote de alúmina. Después de aumentar la temperatura de un horno de tubo equipado con un tubo de cuarzo de 80 cm de largo y 4,8 cm de diámetro interno hasta 600 °C a una velocidad de 10 °C/min, se prepararon partículas secundarias mediante sinterización manteniendo al mismo tiempo la temperatura durante 2 horas. El diámetro de partícula promedio ( $D_{50}$ ) de las partículas secundarias preparadas fue de 5  $\mu\text{m}$ .

(2) Preparación del electrodo negativo y la batería secundaria

Se prepararon un electrodo negativo y una batería secundaria de la misma manera que en el ejemplo 1 usando el material activo de electrodo negativo.

Ejemplo 5: Preparación de la batería

(1) Preparación del material activo de electrodo negativo

Se mezclaron las partículas primarias preparadas en el ejemplo 1 y las partículas primarias preparadas en el ejemplo 3 en una razón de 1:1. Se agitó una disolución, en la que se incluyeron partículas primarias mezcladas y etanol/agua (razón en volumen = 1:9) en una razón en volumen de 1:10, a 10.000 rpm durante 30 minutos con un homogeneizador mecánico para preparar una disolución de dispersión para secado por pulverización. Se secó por pulverización la disolución de dispersión en condiciones que comprendían una temperatura de entrada de 180 °C, una tasa de aspiración del 95 %, y una tasa de alimentación de 12 usando un mini secador por pulverización (fabricante: Buchi, modelo: mini secador por pulverización B-290) para preparar partículas secundarias preliminares, y luego se transfirieron las partículas secundarias preliminares a un bote de alúmina. Después de aumentar la temperatura de un horno de tubo equipado con un tubo de cuarzo de 80 cm de largo y 4,8 cm de diámetro interno hasta 600 °C a una velocidad de 10 °C/min, se prepararon partículas secundarias mediante sinterización manteniendo al mismo tiempo la temperatura durante 2 horas. El diámetro de partícula promedio ( $D_{50}$ ) de las partículas secundarias preparadas fue de 5  $\mu\text{m}$ .

(2) Preparación del electrodo negativo y la batería secundaria

Se prepararon un electrodo negativo y una batería secundaria de la misma manera que en el ejemplo 1 usando el material activo de electrodo negativo.

Ejemplo comparativo 1: Preparación de la batería

(1) Preparación del material activo de electrodo negativo

Se preparó un núcleo que tenía una capa intermedia formada sobre el mismo de la misma manera que en el ejemplo 1, y luego se realizó CVD usando gas metano como fuente. Por consiguiente, se prepararon partículas preliminares que comprendían una capa de recubrimiento de carbono (grosor: 5 nm) sin nitrógeno.

Se agitó una disolución, en la que se incluyeron partículas primarias y etanol/agua (razón en volumen = 1:9) en una razón en volumen de 1:10, a 10.000 rpm durante 30 minutos con un homogeneizador mecánico para preparar una disolución de dispersión para secado por pulverización. Se secó por pulverización la disolución de dispersión en condiciones que comprendían una temperatura de entrada de 180 °C, una tasa de aspiración del 95 %, y una tasa de alimentación de 12 usando un mini secador por pulverización (fabricante: Buchi, modelo: mini secador por pulverización B-290) para preparar partículas secundarias preliminares, y luego se transfirieron las partículas secundarias preliminares a un bote de alúmina. Después de aumentar la temperatura de un horno de tubo equipado con un tubo de cuarzo de 80 cm de largo y 4,8 cm de diámetro interno hasta 600 °C a una velocidad de 10 °C/min, se prepararon partículas secundarias mediante sinterización manteniendo al mismo tiempo la temperatura durante 2 horas. El diámetro de partícula promedio ( $D_{50}$ ) de las partículas secundarias preparadas fue de 5  $\mu\text{m}$ .

(2) Preparación del electrodo negativo y la batería secundaria

Se prepararon un electrodo negativo y una batería secundaria de la misma manera que en el ejemplo 1 usando el material activo de electrodo negativo.

Ejemplo comparativo 2: Preparación de la batería

## (1) Preparación del material activo de electrodo negativo

5 Se introdujeron gas metano ( $\text{CH}_4$ ) y gas amoníaco en 10 g de  $\text{SiO}$  que tenía un diámetro de partícula promedio ( $D_{50}$ ) de 1  $\mu\text{m}$  en una razón de 1:2 y se realizó CVD. Por consiguiente, se prepararon partículas preliminares formando una capa de recubrimiento de carbono (grosor: 5 nm) que contenía nitrógeno sobre el  $\text{SiO}$ . La cantidad de nitrógeno en la capa de recubrimiento de carbono formada fue del 3,1 % en peso.

10 Se agitó una disolución, en la que se incluyeron partículas primarias y etanol/agua (razón en volumen = 1:9) en una razón en volumen de 1:10, a 10.000 rpm durante 30 minutos con un homogeneizador mecánico para preparar una disolución de dispersión para secado por pulverización. Se secó por pulverización la disolución de dispersión en condiciones que comprendían una temperatura de entrada de 180 °C, una tasa de aspiración del 95 %, y una tasa de alimentación de 12 usando un mini secador por pulverización (fabricante: Buchi, modelo: mini secador por pulverización B-290) para preparar partículas secundarias preliminares, y luego se transfirieron las partículas secundarias preliminares a un bote de alúmina. Después de aumentar la temperatura de un horno de tubo equipado con un tubo de cuarzo de 80 cm de largo y 4,8 cm de diámetro interno hasta 600 °C a una velocidad de 10 °C/min, se prepararon partículas secundarias mediante sinterización manteniendo al mismo tiempo la temperatura durante 2 horas. El diámetro de partícula promedio ( $D_{50}$ ) de las partículas secundarias preparadas fue de 5  $\mu\text{m}$ .

## (2) Preparación del electrodo negativo y la batería secundaria

Se prepararon un electrodo negativo y una batería secundaria de la misma manera que en el ejemplo 1 usando el material activo de electrodo negativo.

Ejemplo comparativo 3: Preparación de la batería

## (1) Preparación del material activo de electrodo negativo

30 Se prepararon 10 g de  $\text{SiO}$  que tenía un diámetro de partícula promedio ( $D_{50}$ ) de 1  $\mu\text{m}$  y se expusieron a luz ultravioleta en condiciones de ozono donde la humedad a presión normal se bloqueó mediante un limpiador de ozono ultravioleta. Por consiguiente, se formó una capa de óxido mediante la oxidación de una superficie de  $\text{SiO}$ . Después de eso, se introdujeron gas metano ( $\text{CH}_4$ ) y amoníaco en una razón de 1:2 y se realizó CVD para preparar partículas preliminares mediante la formación de una capa de recubrimiento de carbono (grosor: 20 nm) que contenía nitrógeno sobre la capa de óxido (capa intermedia). La cantidad de nitrógeno en la capa de recubrimiento de carbono formada fue del 3,5 % en peso.

40 Se agitó una disolución, en la que se incluyeron partículas primarias y etanol/agua (razón en volumen = 1:9) en una razón en volumen de 1:10, a 10.000 rpm durante 30 minutos con un homogeneizador mecánico para preparar una disolución de dispersión para secado por pulverización. Se secó por pulverización la disolución de dispersión en condiciones que comprendían una temperatura de entrada de 180 °C, una tasa de aspiración del 95 %, y una tasa de alimentación de 12 usando un mini secador por pulverización (fabricante: Buchi, modelo: mini secador por pulverización B-290) para preparar partículas secundarias preliminares, y luego se transfirieron las partículas secundarias preliminares a un bote de alúmina. Después de aumentar la temperatura de un horno de tubo equipado con un tubo de cuarzo de 80 cm de largo y 4,8 cm de diámetro interno hasta 600 °C a una velocidad de 10 °C/min, se prepararon partículas secundarias mediante sinterización manteniendo al mismo tiempo la temperatura durante 2 horas. El diámetro de partícula promedio ( $D_{50}$ ) de las partículas secundarias preparadas fue de 5  $\mu\text{m}$ .

## (2) Preparación del electrodo negativo y la batería secundaria

Se prepararon un electrodo negativo y una batería secundaria de la misma manera que en el ejemplo 1 usando el material activo de electrodo negativo.

Ejemplo experimental 1: Evaluación de la capacidad de descarga, la eficiencia inicial, la retención de capacidad, y la tasa de cambio del grosor del electrodo

Se cargaron y descargaron las baterías secundarias de los ejemplos 1 a 5 y los ejemplos comparativos 1 a 3 para evaluar la capacidad de descarga, la eficiencia inicial, la retención de capacidad, y la tasa de cambio del grosor del electrodo, y los resultados de las mismas se presentan en la tabla 1 a continuación.

En el 1<sup>er</sup> ciclo y el 2<sup>o</sup> ciclo, se cargaron y descargaron las baterías secundarias a 0,1 C, y se realizaron la carga y descarga a 0,5 C desde un 3<sup>er</sup> ciclo hasta un 49<sup>o</sup> ciclo. Se finalizó un 50<sup>o</sup> ciclo en un estado cargado (estado en el que se incluyó litio en el electrodo negativo), se desensambló la batería para medir el grosor y luego se calculó la tasa de cambio del grosor del electrodo.

Condición de carga:  $C_{co}$  (corriente constante)/ $T_{co}$  (tensión constante) (corte de corriente de 5 mV/0,005 C)

Condición de descarga: Cco (corriente constante) de 1,5 V

La capacidad de descarga (mAh/g) y la eficiencia inicial (%) se derivaron de los resultados durante el primer ciclo de carga y descarga. Específicamente, la eficiencia inicial (%) se derivó del siguiente cálculo.

Eficiencia inicial (%) = (capacidad de descarga después de la 1ª descarga / capacidad de la 1ª carga) x 100

Se derivaron la retención de capacidad y la tasa de cambio del grosor del electrodo de los siguientes cálculos, respectivamente.

Retención de capacidad (%) = (capacidad de descarga en el 49º ciclo / capacidad de descarga en el primer ciclo) x 100

Tasa de cambio del grosor del electrodo (%) = (cantidad de cambio en el grosor final del electrodo / grosor inicial del electrodo) x 100

[Tabla 1]

| Batería               | Capacidad de descarga(mAh/g) | Eficiencia inicial (%) | Retención de capacidad (%) | Tasa de cambio del grosor del electrodo (%) |
|-----------------------|------------------------------|------------------------|----------------------------|---------------------------------------------|
| Ejemplo 1             | 1570                         | 74,0                   | 80                         | 105                                         |
| Ejemplo 2             | 1410                         | 81,5                   | 63                         | 117                                         |
| Ejemplo 3             | 1286                         | 87,1                   | 62                         | 115                                         |
| Ejemplo 4             | 1480                         | 77,6                   | 71                         | 110                                         |
| Ejemplo 5             | 1437                         | 79,4                   | 71                         | 112                                         |
| Comparative Ejemplo 1 | 1495                         | 73,1                   | 55                         | 124                                         |
| Ejemplo comparativo 2 | 1510                         | 73,5                   | 20                         | 145                                         |
| Ejemplo comparativo 3 | 1250                         | 70,2                   | 59                         | 120                                         |

Con referencia a la tabla 1, con respecto a los ejemplos 1 a 5 que incluían las partículas primarias que comprendían tanto la capa intermedia (capa de nitruro de silicio) como la capa de recubrimiento de carbono que contenía nitrógeno, puede entenderse que las eficiencias iniciales y las retenciones de capacidad fueron mejores y los cambios en el grosor del electrodo fueron menores que los de los ejemplos comparativos 1 a 3.

Con respecto al ejemplo comparativo 1, dado que la capa de recubrimiento de carbono no incluía nitrógeno, la conductividad eléctrica de la partícula primaria se redujo y la capacidad irreversible aumentó en comparación con el ejemplo 1 y, por tanto, puede confirmarse que la capacidad de descarga fue pequeña y la eficiencia inicial y la retención de capacidad fueron bajas. Además, dado que se aceleró la degradación a medida que aumentaba el número de ciclos debido a la baja conductividad eléctrica, aumentó el hinchamiento y, por tanto, la tasa de cambio del grosor del electrodo fue relativamente grande.

Con respecto al ejemplo comparativo 2, dado que la capa intermedia (capa de nitruro de silicio) no se incluyó en la partícula primaria, puede confirmarse que la tasa de cambio del grosor del electrodo fue significativamente mayor que la del ejemplo 1 y la retención de capacidad tampoco fue buena.

Con respecto al ejemplo comparativo 3, dado que se incluyeron las partículas primarias en las que se introdujo la capa de óxido en lugar de la capa de nitruro de silicio, se oxidó la superficie del núcleo y, por tanto, se aumentó la capacidad irreversible. De esta forma puede confirmarse que la capacidad de descarga era baja y la eficiencia inicial era baja debido a una reducción en la conductividad eléctrica de la partícula primaria.

#### Ejemplo experimental 2: Evaluación de la estabilidad térmica

Se cargaron completamente una vez las baterías de los ejemplos 1 a 5 y los ejemplos comparativos 1 a 3, y se realizó calorimetría diferencial de barrido de alta presión (HP-DSC). Por consiguiente, se evaluó la estabilidad térmica, cuyos resultados se presentan en la tabla 2 a continuación.

Condición de carga: Cco (corriente constante)/Tco (tensión constante) (corte de corriente de 5 mV/0,005 C)

En el primer ciclo, se cargaron completamente las celdas de botón a 0,1 C, se desensambló cada celda de botón en una sala seca, y sólo se recogió entonces el electrodo negativo. Se colocó el electrodo negativo recogido en una bandeja de HP-DSC, se añadieron 20 µl de la disolución de electrolito y luego se midió la estabilidad térmica mediante HP-DSC (EQC-0277, Setaram Instrumentation) mientras se aumentaba la temperatura de desde 35 °C hasta 600 °C a una velocidad de 10 °C/min.

[Tabla 2]

| Batería               | Temperatura de inicio (°C) | Pico principal (°C) | Valor calorífico relativo al material activo de electrodo negativo (kJ/g) |
|-----------------------|----------------------------|---------------------|---------------------------------------------------------------------------|
| Ejemplo 1             | 250                        | 285                 | 10,5                                                                      |
| Ejemplo 2             | 242                        | 286                 | 12,1                                                                      |
| Ejemplo 3             | 240                        | 285                 | 12,3                                                                      |
| Ejemplo 4             | 243                        | 284                 | 11,6                                                                      |
| Ejemplo 5             | 243                        | 285                 | 11,7                                                                      |
| Ejemplo comparativo 1 | 217                        | 284                 | 13,5                                                                      |
| Ejemplo comparativo 2 | 214                        | 286                 | 14,7                                                                      |
| Ejemplo comparativo 3 | 230                        | 285                 | 13,2                                                                      |

Con referencia a la tabla 2, puede entenderse que las temperaturas de inicio de los ejemplos fueron más altas que las de los ejemplos comparativos. Esto indicó que, con respecto a las baterías que usan el material activo de electrodo negativo de la presente invención, cuando se produce una reacción exotérmica debido a un cortocircuito interno de la batería o un impacto, puede retrasarse un aumento de temperatura debido al calor para evitar una serie de reacciones exotérmicas. Con respecto al valor calorífico relativo al material activo de electrodo negativo, puede confirmarse que los ejemplos tuvieron valores inferiores a los ejemplos comparativos.

#### Ejemplo experimental 3: Evaluación de las características de la tasa de descarga

Se evaluaron las características de la tasa de descarga de las baterías de los ejemplos 1 a 5 y los ejemplos comparativos 1 a 3 y se presentan en la tabla 3 a continuación.

Se fijó una tasa de carga en 0,2 C, y se verificó una disminución en la capacidad de descarga (%) al cambiar una tasa de descarga a 0,2 C, 1,0 C, 3,0 C, y 5,0 C. En este caso, la capacidad de descarga a una tasa de descarga de 0,2 C se estableció al 100 %.

[Tabla 3]

|                       | Tasa de descarga |           |           |           |
|-----------------------|------------------|-----------|-----------|-----------|
|                       | 0,2 C (%)        | 1,0 C (%) | 3,0 C (%) | 5,0 C (%) |
| Ejemplo 1             | 100              | 97,43     | 90,77     | 81,37     |
| Ejemplo 2             | 100              | 97,50     | 90,81     | 81,48     |
| Ejemplo 3             | 100              | 97,47     | 91,14     | 81,83     |
| Ejemplo 4             | 100              | 99,01     | 92,25     | 83,58     |
| Ejemplo 5             | 100              | 99,02     | 92,27     | 83,65     |
| Ejemplo comparativo 1 | 100              | 96,84     | 84,59     | 75,30     |
| Ejemplo comparativo 2 | 100              | 97,10     | 84,62     | 75,32     |
| Ejemplo comparativo 3 | 100              | 95,21     | 81,83     | 72,26     |

Con referencia a la tabla 3, puede confirmarse que las capacidades de descarga de las baterías se redujeron a medida que la tasa de descarga se aumentó gradualmente hasta 0,2 C, 1,0 C, 3,0 C, y 5,0 C, en donde, dado que las baterías de los ejemplos 1 a 5 tuvieron un menor grado de disminución en la tasa de descarga que las baterías

de los ejemplos comparativos 1 a 3, puede confirmarse que las características de la tasa de descarga fueron mejores.

- 5 En los ejemplos, puede confirmarse que las baterías de los ejemplos 4 y 5 mostraron mejores características de la tasa de descarga que las baterías de los ejemplos 1 a 3. Por tanto, puede confirmarse que la partícula secundaria del material activo de electrodo negativo, que incluía tanto la partícula primaria no dopada con metal como la partícula primaria que tenía un compuesto metálico dopado en al menos uno del núcleo, la capa intermedia, y la capa de recubrimiento de carbono, fue más eficaz para mejorar las características de la tasa de descarga de la batería en comparación con la partícula secundaria del material activo de electrodo negativo que incluía una
- 10 cualquiera de la partícula primaria no dopada con metal y la partícula primaria que tenía un compuesto metálico dopado en al menos uno del núcleo, la capa intermedia, y la capa de recubrimiento de carbono.

# REIVINDICACIONES

1. Material activo de electrodo negativo, que comprende:  
5 una partícula secundaria, que comprende primeras partículas primarias,  
en donde las primeras partículas primarias comprenden  
10 un núcleo que comprende  $\text{SiO}_x$ , en donde  $0 \leq x < 2$ ;  
una capa intermedia que cubre al menos una porción de una superficie del núcleo y comprende nitruro de silicio, oxinitruro de silicio, o una mezcla de los mismos; y  
15 una capa de recubrimiento de carbono que cubre al menos una porción de la capa intermedia y comprende carbono dopado con nitrógeno;  
en donde la razón en peso de la capa intermedia con respecto a la capa de recubrimiento de carbono está en un intervalo de 1:99 a 20:80.
- 20 2. Material activo de electrodo negativo según la reivindicación 1, en donde al menos uno del núcleo, la capa intermedia, y la capa de recubrimiento de carbono de la partícula primaria comprende un compuesto metálico.
- 25 3. Material activo de electrodo negativo según la reivindicación 1, en donde, además de las primeras partículas primarias, la partícula secundaria comprende además partículas primarias dopadas con un compuesto metálico que comprenden  
un núcleo que comprende  $\text{SiO}_x$ , en donde  $0 \leq x < 2$ ;  
30 una capa intermedia que cubre al menos una porción de una superficie del núcleo y comprende nitruro de silicio, oxinitruro de silicio, o una mezcla de los mismos; y  
una capa de recubrimiento de carbono que cubre al menos una porción de la capa intermedia y comprende  
35 carbono dopado con nitrógeno,  
en donde al menos uno del núcleo, la capa intermedia, y la capa de recubrimiento de carbono de las partículas primarias dopadas con un compuesto metálico comprende un compuesto metálico.
- 40 4. Material activo de electrodo negativo según la reivindicación 3, en donde la partícula secundaria comprende las primeras partículas primarias y las partículas primarias dopadas con un compuesto metálico en una razón en peso de 10:90 a 90:10.
5. Material activo de electrodo negativo según la reivindicación 2 ó 3, en donde el compuesto metálico  
45 comprende al menos uno de óxido metálico y silicato metálico.
6. Material activo de electrodo negativo según la reivindicación 5, en donde el compuesto metálico comprende el óxido metálico, en donde dicho óxido metálico comprende un óxido de al menos uno seleccionado del grupo que consiste en litio (Li), magnesio (Mg), aluminio (Al), calcio (Ca), y titanio (Ti).
- 50 7. Material activo de electrodo negativo según la reivindicación 5, en donde el compuesto metálico comprende el silicato metálico, en donde dicho silicato metálico comprende un silicato de al menos uno seleccionado del grupo que consiste en Li, Mg, Al, Ca, y Ti.
8. Material activo de electrodo negativo según la reivindicación 2 ó 3, en donde el compuesto metálico está  
55 incluido en las primeras partículas primarias en una cantidad del 1 % en peso al 60 % en peso basándose en el peso total del núcleo.
9. Material activo de electrodo negativo según la reivindicación 1 ó 3, en donde la capa intermedia tiene un  
60 grosor de 1 nm a 100 nm.
10. Material activo de electrodo negativo según la reivindicación 1 ó 3, en donde la capa de recubrimiento de carbono tiene un grosor de 1 nm a 100 nm.
- 65 11. Material activo de electrodo negativo según la reivindicación 1 ó 3, en donde, en la capa de recubrimiento de carbono, el nitrógeno está incluido en una cantidad del 0,05 % en peso al 20 % en peso basándose en el peso total de la capa de recubrimiento de carbono.

12. Electrodo negativo que comprende el material activo de electrodo negativo según la reivindicación 1.
- 5 13. Batería secundaria que comprende:  
el electrodo negativo según la reivindicación 12;  
un electrodo positivo;
- 10 un separador dispuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo; y  
un electrolito.