

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 008 274**

51 Int. Cl.:

H01M 4/36	(2006.01) H01M 4/133	(2010.01)
H01M 4/587	(2010.01)	
H01M 4/62	(2006.01)	
H01M 10/052	(2010.01)	
C01B 32/05	(2007.01)	
C01B 32/963	(2007.01)	
H01M 4/04	(2006.01)	
C01B 33/029	(2006.01)	
H01M 4/13	(2010.01)	
C01B 32/956	(2007.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.08.2019** **PCT/KR2019/010254**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **20.02.2020** **WO20036397**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.08.2019** **E 19849402 (3)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.11.2024** **EP 3840088**

54 Título: **Material activo de electrodo negativo, método para producir el mismo y batería secundaria de litio que tiene un electrodo negativo que incluye el mismo**

30 Prioridad:

14.08.2018 KR 20180094865

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
21.03.2025

73 Titular/es:

SJ ADVANCED MATERIALS CO., LTD. (100.00%)
92, Bancheonsaneop-ro, Eonyang-eup
Ulju-gun, Ulsan 44936, KR

72 Inventor/es:

CHO, JAE PHIL;
SUNG, JAE KYUNG y
MA, JI YOUNG

74 Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 3 008 274 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, método para producir el mismo y batería secundaria de litio que tiene un electrodo negativo que incluye el mismo

Campo técnico

La presente divulgación se realizó con financiación del Ministerio de Comercio, Industria y Energía en virtud de la subvención núm. 1415156147 titulada “Desarrollo de material de batería secundaria de litio (>450 Wh/L) para una vida útil ultralarga, EES y tecnología de procesamiento celular”.

La presente descripción se refiere a un material activo de electrodo negativo, a un método para preparar el mismo y a una batería de litio que incluye un electrodo negativo que incluye el mismo.

Antecedentes de la técnica

Las baterías secundarias de litio tienen una eficiencia y capacidad de carga/descarga excelentes, no tienen efecto de memoria y tienen un bajo grado de descarga natural cuando no están en uso, por lo que se han utilizado como partes esenciales de dispositivos electrónicos portátiles después de su comercialización. Recientemente, el uso de baterías secundarias de litio se ha expandido de campos donde se usan baterías pequeñas y medianas, como aspiradoras y herramientas eléctricas, a campos donde se usan baterías de tamaño mediano y grande, como vehículos eléctricos, dispositivos de almacenamiento de energía y varios robots.

Las baterías secundarias de litio que utilizan materiales de electrodos negativos a base de carbono se utilizan principalmente debido a su alta competitividad de precios y a sus excelentes características de vida útil energética. Las baterías secundarias de litio que utilizan materiales de electrodos negativos a base de carbono se conocen por los documentos US-2002164479 y EP2432050. Sin embargo, todavía existen limitaciones en cuanto a la baja densidad y la baja capacidad de descarga. Por lo tanto, se ha intentado proporcionar un electrodo negativo para una batería secundaria de litio que tenga una densidad y capacidad de energía mejoradas.

En términos de mejora de la densidad y la capacidad de energía, se han intentado realizar estudios sobre el uso de silicio con una densidad energética teórica de 3.600 mAh/g como material activo de electrodos negativos, y se están investigando como grupos candidatos el SiOx, las aleaciones metálicas de Si y los compuestos de Si-carbono.

Entre estos grupos candidatos, los compuestos de Si-carbono están atrayendo la atención en términos de eficiencia y características de vida útil, pero existe la limitación de que las características de vida útil de un material activo de electrodo negativo se deterioran debido al cambio de volumen del Si durante la carga y la descarga.

Por lo tanto, existe la necesidad de desarrollar un material activo de electrodo negativo a base de compuesto de Si-carbono que se encuentre en una forma estable y muestre características de vida útil mejoradas, en comparación con los materiales activos de electrodos negativos a base de compuesto de Si-carbono existentes.

Descripción de las realizaciones

Problema técnico

Un aspecto proporciona un nuevo material activo de electrodo negativo.

Otro aspecto proporciona un método para preparar el material activo del electrodo negativo.

Otro aspecto proporciona una batería secundaria de litio que incluye un electrodo negativo que emplea el material activo del electrodo negativo.

Solución al problema

Según un aspecto de una realización, se proporciona un material activo de electrodo negativo para una batería secundaria de litio según la reivindicación 1.

Según un aspecto de otra realización, se proporciona un método para preparar un material activo de electrodo negativo para una batería secundaria de litio según la reivindicación 11.

Según un aspecto de otra realización, se proporciona una batería secundaria de litio según la reivindicación 14.

Efectos ventajosos de la descripción

Un material activo de electrodo negativo según la presente divulgación incluye, sobre un material a base de carbono, una capa de revestimiento amorfo que contiene silicio representada por SiC_x donde $0 < x < 0,5$, y por lo tanto suprime un cambio en el volumen de partículas de Si durante la carga y descarga, lo que da como resultado una reducción de grietas en el material activo de electrodo negativo. Por consiguiente, una batería secundaria de litio que emplea un electrodo negativo que incluye el material activo del electrodo negativo puede presentar características de vida útil mejoradas.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es un gráfico XRD de un material activo de electrodo negativo según una realización.

La Figura 2 ilustra imágenes de SEM y TEM que muestran la superficie y la sección transversal de un material activo de electrodo negativo según una realización.

La Figura 3 ilustra los resultados del escaneo lineal EELS de un material activo de electrodo negativo según una realización.

La Figura 4 ilustra los resultados del análisis del contenido elemental de un material activo de electrodo negativo según una realización.

La Figura 5 es un gráfico que muestra los datos de evaluación electroquímica de semiceldas según el Ejemplo 1 y el Ejemplo Comparativo 1.

La Figura 6 es un gráfico que muestra los datos de evaluación electroquímica de semiceldas según el Ejemplo 2 y el Ejemplo 1.

La Figura 7 es un gráfico que muestra las capacidades diferenciales de las semiceldas fabricadas de acuerdo con los Ejemplos 3 a 6 y los Ejemplos Comparativos 2 y 3.

La Figura 8 es un gráfico que muestra los resultados del análisis por XRD de capas de revestimiento amorfo que contienen silicio en materiales activos de electrodos negativos obtenidos en los Ejemplos de Preparación 4, 8 y 10.

La Figura 9 es un gráfico que muestra los datos de evaluación electroquímica de celdas completas según el Ejemplo 7 y el Ejemplo Comparativo 4.

La Figura 10 ilustra imágenes que muestran las secciones transversales de los materiales activos del electrodo negativo después de que las celdas llenas según el Ejemplo 7 y el Ejemplo Comparativo 4 se cargaran y descargaran 50 veces.

La Figura 11 es un gráfico que muestra los datos de evaluación electroquímica de celdas completas fabricadas de acuerdo con los Ejemplos 8 a 10.

La Figura 12 es una vista esquemática de una batería secundaria de litio según una realización.

<Explicación de los números de referencia que designan los elementos principales de los dibujos>

1: Batería de litio 2: Electrodo negativo

3: Electrodo positivo 4: separador

5: Estuche de batería 6: Conjunto de tapa

Modo de descripción

Como el presente concepto inventivo, que se describirá a continuación, permite varios cambios y numerosas realizaciones, las realizaciones particulares se ilustrarán en los dibujos y se describirán en detalle en la descripción detallada. Sin embargo, esto no pretende limitar el presente concepto inventivo a modos de práctica particulares, y debe apreciarse que todos los cambios, equivalentes y sustitutos entran dentro del alcance técnico del presente concepto inventivo.

Los términos usados en la siguiente descripción se usan para describir realizaciones específicas y no pretenden limitar el presente concepto inventivo. Una expresión usada en singular incluye una expresión en plural, a menos que el contenido indique claramente lo contrario. En la siguiente descripción, debe entenderse que los términos, tales como “incluir” y “tener”, se usan para indicar la presencia de las características, números, etapas, elementos, partes, componentes, materiales o una combinación de los mismos establecidos descritos en la especificación sin excluir de antemano la posibilidad de la presencia o adición de una o más características, números, etapas, operaciones, elementos, partes, componentes, materiales o combinaciones de los mismos. La expresión “/” usada en el presente documento puede interpretarse como “y” y también puede interpretarse como “o”.

En los dibujos, los diámetros, longitudes y espesores de varios elementos, capas y regiones están exagerados o reducidos para una ilustración clara. En toda la especificación, números de referencia similares indican elementos similares. En toda la especificación, cuando se hace referencia a una parte de una capa, una película, una región, una placa o similar como que está “sobre” o “por encima” de otra parte, incluye no solo un caso en donde la parte está directamente sobre la otra parte, sino también un caso en donde una parte intermedia está presente entre las mismas. A lo largo de la especificación, aunque pueden usarse términos como “primero”, “segundo” y similares para describir varios componentes, dichos componentes no deben estar limitados por los términos anteriores. Los términos anteriores se usan solo para distinguir un componente de otro. Algunos de los elementos de los dibujos pueden omitirse, pero se pretende que ayuden a entender las características de la descripción y no se pretende excluir los elementos omitidos.

A continuación en la memoria, se describirán con más detalle un material activo de electrodo negativo de acuerdo con realizaciones de ejemplo, un método para preparar el material activo del electrodo negativo y una batería secundaria de litio que emplea un electrodo negativo que incluye el mismo.

Un material activo de electrodo negativo según una realización incluye: un material a base de carbono; y una capa de recubrimiento amorfo que contiene silicio dispuesta sobre el material a base de carbono y representada por SiC_x donde $0,07 < x < 0,7$, en la que la capa de recubrimiento amorfo que contiene silicio incluye partículas de silicio que tienen un diámetro de 5 nm o menos.

Según una realización, el SiC_x es un compuesto de silicio y carbono, y puede incluir partículas de silicio, partículas de carbono, carburo de silicio (SiC) o una combinación de los mismos, pero la presente descripción no se limita a los mismos.

Según una realización, en SiC_x , $0,2 < x < 0,5$. Por ejemplo, x puede satisfacer $0,2 < x < 0,3$. Por ejemplo, x puede ser 0,25.

La capa de revestimiento amorfo que contiene silicio se forma mediante la codeposición de vapor de una fuente de silicio y una fuente de carbono, que se describirá a continuación. Por lo tanto, un aumento en el valor x significa un aumento en el volumen ocupado por el carbono en la capa de revestimiento amorfo que contiene silicio obtenida y, como resultado, el volumen ocupado por el silicio y el tamaño de las partículas de silicio son relativamente más pequeños que en el caso en donde el valor x es pequeño.

Este fenómeno es un resultado característico de la codeposición de vapor de una fuente de silicio y una fuente de carbono, y cuando la codeposición de vapor se realiza mediante otros procesos de formación de películas delgadas, por ejemplo, métodos como la pulverización catódica, es difícil ajustar el tamaño de las partículas de silicio en el proceso de formación de películas finas.

Según una realización, las partículas de silicio pueden incluir partículas de silicio cristalino.

Según una realización, la capa de revestimiento amorfo que contiene silicio no muestra ningún pico a 0,43 V en el análisis de capacidad diferencial (dQ/dV). En general, se sabe que, en el caso de incluir micropartículas de silicio, aparece un pico a 0,43 V en el análisis de capacidad diferencial. Sin embargo, dado que la capa de revestimiento amorfo que contiene silicio no muestra dicho pico, la capa de revestimiento no incluye partículas de silicio de tamaño microscópico.

Según una realización, las partículas de silicio (es decir, las nanopartículas de silicio) pueden tener un diámetro de 3 nm a 5 nm. Por ejemplo, el diámetro de las nanopartículas de silicio puede estar en un intervalo de 4 nm a 5 nm.

Cuanto menor sea el diámetro de las nanopartículas de silicio, menor será la magnitud de la tensión según la expansión volumétrica y, por lo tanto, se pueden mejorar las características de vida útil del material activo.

Mientras tanto, cuando el tamaño de las partículas de silicio supera los 5 nm, la tensión de las partículas de silicio aumenta y, por lo tanto, se puede formar un espacio vacío en la capa de revestimiento amorfo que contiene silicio. Por otro lado, cuando el tamaño de las partículas de silicio es inferior a 3 nm, la cantidad de carbono amorfo incluida en la capa de revestimiento amorfo que contiene silicio es excesivamente grande, lo que dificulta que los iones de litio pasen a través de la misma y, en consecuencia, la resistencia aumenta durante la carga y la descarga, lo que resulta en un deterioro de las características de la batería.

La capa de revestimiento amorfo que contiene silicio puede tener una estructura en la que las nanopartículas de silicio se incluyen en una matriz de carbono. La matriz de carbono puede ser carbono amorfo. La matriz de carbono amorfo puede actuar como un amortiguador para la expansión de las partículas de silicio durante la carga y sufre una expansión volumétrica isotrópica y, por lo tanto, se reduce la tensión aplicada a la capa de revestimiento, en comparación con el caso de la expansión unidireccional y, en consecuencia, se pueden suprimir las grietas en la capa de revestimiento.

La capa de revestimiento amorfo que contiene silicio puede incluir además una capa de revestimiento de carbono en la superficie más externa de la misma, y es capaz de mantener el estado amorfo incluso en condiciones de altas temperaturas que superen los 900 °C para la deposición de la capa de revestimiento de carbono más externa. Aunque no se limita a

ninguna teoría, se cree que, dado que la capa de revestimiento amorfo que contiene silicio está presente como una mezcla de silicio y carbono amorfo, el carbono no cristaliza en la capa de revestimiento amorfo que contiene silicio.

La matriz de carbono amorfo tiene la función de amortiguar la tensión aplicada a la capa de revestimiento amorfo que contiene silicio al acomodar la expansión de las nanopartículas de silicio durante la carga. En consecuencia, se suprime un cambio en el volumen de las nanopartículas de silicio y, en consecuencia, se evita la aparición de grietas en el material activo del electrodo negativo y, por lo tanto, las características del ciclo pueden mejorarse notablemente.

Según una realización, la capa de revestimiento amorfo que contiene silicio incluye nanopartículas de silicio y una matriz de carbono, y la matriz de carbono se incluye en una cantidad de 10 partes en peso a 60 partes en peso con respecto a 100 partes en peso del total de la capa de revestimiento amorfo que contiene silicio.

Por ejemplo, la matriz de carbono puede incluirse en una cantidad de 10 partes en peso a 55 partes en peso, 10 partes en peso a 50 partes en peso, 10 partes en peso a 45 partes en peso, 10 partes en peso a 40 partes en peso, 15 partes en peso a 60 partes en peso, 20 partes en peso a 60 partes en peso, 25 partes en peso a 60 partes en peso, o 30 partes en peso a 60 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso del total de la capa de recubrimiento amorfo que contiene silicio, pero la presente divulgación no se limita a ello.

Cuando la cantidad de matriz de carbono está dentro del rango anterior, la expansión de las nanopartículas de silicio puede controlarse de manera efectiva y cabe esperar una mejora de las características de vida útil.

La matriz de carbono es inerte a los iones de litio y no participa en la intercalación y desintercalación de los iones de litio.

Según una realización, la capa de revestimiento amorfo que contiene silicio puede tener un espesor de 5 nm a 4.000 nm. Por ejemplo, el espesor de la capa de revestimiento amorfo que contiene silicio puede estar en un intervalo de 5 nm a 3000, 5 nm a 2000 nm, 5 nm a 1000 nm, 5 nm a 500 nm, 5 nm a 400 nm, 5 nm a 300 nm, 5 nm a 200 nm, 5 nm a 100 nm, 5 nm a 90 nm, 5 nm a 80 nm, 5 nm a 70 nm, 5 nm a 60 nm, o 5 nm a 50 nm, pero la presente descripción no se limita a esto, y la capa de revestimiento amorfo que contiene silicio puede formarse con un espesor suficiente para incluir la matriz de carbono.

Según una realización, la capa de revestimiento amorfo que contiene silicio puede disponerse parcial o completamente sobre una superficie del material a base de carbono. Por ejemplo, la capa de revestimiento amorfo que contiene silicio puede disponerse como una capa continua sobre la superficie del material a base de carbono.

Según una realización, el material a base de carbono puede ser poroso. El material poroso a base de carbono es estable debido a un pequeño cambio de volumen durante la carga y la descarga. Además, el espacio formado por la estructura porosa del material poroso a base de carbono puede adaptarse a un cambio de volumen y, por lo tanto, es deseable en términos de características de vida útil. Según una realización, el material a base de carbono puede incluir grafito natural, grafito artificial, carbono duro, carbono blando o una combinación de los mismos, pero la presente descripción no se limita a los mismos, y el material a base de carbono es un material capaz de intercalar y desintercalar de forma reversible iones de litio y puede ser cualquiera seleccionado entre materiales formados por carbono comúnmente utilizados en baterías secundarias de litio.

Según una realización, la capa de revestimiento de carbono dispuesta sobre la superficie de la capa de revestimiento amorfo que contiene silicio puede incluir carbono amorfo. Por ejemplo, el carbono incluido en la capa de revestimiento de carbono puede ser un producto calcinado de un precursor de carbono. El precursor de carbono puede ser cualquier precursor de carbono que pueda usarse en la técnica y puede calcinarse para obtener un material a base de carbono. Por ejemplo, el precursor de carbono puede ser al menos uno seleccionado del grupo que consiste en un polímero, brea de alquitrán de hulla, brea de petróleo, brea de mesofase, coques, petróleo pesado de bajo peso molecular, una brea a base de carbón y un derivado del mismo. La capa de revestimiento de carbono se forma en la superficie más externa del material activo del electrodo negativo, formando así un SEI, y los iones de Li^+ pasan selectivamente a través de la misma, evitando así que las partículas metálicas entren en contacto con una solución electrolítica y similares. Además, la capa de revestimiento de carbono suprime la expansión volumétrica durante la carga y la descarga, y actúa como una ruta de transferencia de electrones en el material activo del electrodo negativo, contribuyendo así a la mejora de la conductividad eléctrica.

El espesor de la capa de revestimiento de carbono puede estar en un intervalo de 2 nm a 5 μm , y puede estar en cualquier intervalo representado por dos valores cualesquiera seleccionados entre los que están dentro del intervalo anterior. Cuando el espesor de la capa de revestimiento de carbono está dentro del intervalo anterior, se mejora la conductividad eléctrica y, al mismo tiempo, también se puede suprimir suficientemente la expansión volumétrica. Cuando el espesor de la capa de revestimiento de carbono es inferior a 2 nm, no se puede esperar que la capa de revestimiento de carbono actúe como una capa amortiguadora capaz de mejorar suficientemente la conductividad eléctrica y adaptarse a la expansión volumétrica. Cuando el espesor de la capa de revestimiento de carbono supera los 5 μm , la capa de revestimiento de carbono actúa como una capa de resistencia en la intercalación y desintercalación del litio durante la carga y la descarga, lo que provoca un deterioro en la capacidad de velocidad.

A continuación en la memoria, se describirá un método para preparar un material activo de electrodo negativo según una realización.

Según una realización, el método de preparación de un material activo de electrodo negativo incluye:

preparar un material a base de carbono; y

proporcionando, sobre una superficie del material a base de carbono, una capa de recubrimiento amorfo que contiene silicio representado por SiC_x donde $0,07 < x < 0,7$.

Según una realización, el suministro de la capa de revestimiento amorfo que contiene silicio puede incluir proporcionar un gas a base de silano y un gas a base de hidrocarburo.

Según una realización, el suministro de la capa de revestimiento amorfo que contiene silicio puede incluir depositar un gas a base de silano y un gas a base de hidrocarburo sobre la superficie del material a base de carbono mediante deposición química en fase de vapor (CVD).

Según una realización, el gas a base de silano y el gas a base de hidrocarburo pueden proporcionarse de forma secuencial o simultánea. Por ejemplo, el gas a base de silano y el gas a base de hidrocarburo pueden proporcionarse simultáneamente.

Por ejemplo, el gas a base de silano puede ser un precursor a base de silicio, que es silano (SiH_4), diclorosilano (SiH_2Cl_2), tetrafluoruro de silicio (SiF_4), tetracloruro de silicio (SiCl_4), metilsilano (CH_3SiH_3), disilano (Si_2H_6) o una combinación de los mismos.

Según una realización, el gas a base de hidrocarburos incluye compuestos orgánicos lineales o ramificados que consisten en carbono e hidrógeno. Ejemplos no limitantes del gas a base de hidrocarburos incluyen metano, etano, propano, butano, etileno y acetileno.

Cuando tanto el gas a base de silano como el gas a base de hidrocarburos se proporcionan simultáneamente, la relación de volumen del gas a base de silano al gas a base de hidrocarburo puede estar en un intervalo de 1:0,01 a 1:1 como % en volumen. Por ejemplo, la relación en volumen del gas a base de silano al gas a base de hidrocarburo puede estar en un intervalo de 1:0,01 a 1:0,5 como % en volumen.

Dado que la capa de revestimiento amorfo que contiene silicio se forma depositando conjuntamente un gas a base de silano y un gas a base de hidrocarburo, cuanto mayor sea la cantidad de gas a base de silano, mayor será el diámetro de las partículas de silicio en la capa de revestimiento y cuanto menor sea la cantidad de gas a base de silano, menor será el diámetro de las partículas de silicio en la capa de revestimiento. Por el contrario, a medida que aumenta la cantidad de gas a base de hidrocarburo, el tamaño de un espacio para las partículas de silicio se reduce relativamente y, por lo tanto, el diámetro de las partículas de silicio puede disminuir, y cuanto menor es la cantidad del gas a base de hidrocarburo, mayor es el diámetro de las partículas de silicio. Como tal, el diámetro de las partículas de silicio incluidas en la capa de revestimiento amorfo que contiene silicio se puede ajustar mediante el método anterior.

Cuando la relación de volumen del gas a base de silano con respecto al gas a base de hidrocarburo está dentro del intervalo anterior, se puede incluir en la capa de revestimiento amorfo que contiene silicio una matriz de carbono capaz de minimizar la expansión volumétrica de las nanopartículas de silicio incluidas en la capa de revestimiento amorfo que contiene silicio. En consecuencia, se minimiza un cambio en el volumen del material activo del electrodo negativo durante la carga y la descarga, lo que resulta en características de ciclo mejoradas.

Según una realización, el suministro de la capa de revestimiento que contiene silicio se puede realizar a una temperatura de 400 °C a 900 °C. Por ejemplo, el suministro de la capa de revestimiento amorfo que contiene silicio se puede realizar a una temperatura de 500 °C a 900 °C, 600 °C a 900 °C o 700 °C a 900 °C, pero la presente descripción no se limita a esto, y la temperatura se puede seleccionar de acuerdo con la composición y el espesor de una capa de revestimiento deseada.

Según una realización, la matriz de carbono puede incluir carbono amorfo.

Según una realización, la matriz de carbono puede incluirse en una cantidad de 10 partes en peso a 60 partes en peso con respecto a 100 partes en peso del total de la capa de revestimiento amorfo que contiene silicio.

Según una realización, el método puede incluir además proporcionar una capa de revestimiento de carbono que incluya carbono amorfo, después de proporcionar la capa de revestimiento amorfo que contiene silicio.

Por ejemplo, el suministro de la capa de revestimiento de carbono puede incluir además proporcionar un precursor de carbono y luego tratarlo térmicamente.

Por ejemplo, el tratamiento térmico puede realizarse a una temperatura de 800 °C a 1.100 °C.

Cuando el tratamiento térmico se realiza a una temperatura inferior a 800 °C, el proceso de pirólisis no puede ocurrir lo suficiente. Cuando el tratamiento térmico se realiza a una temperatura superior a 1.100 °C, se forma SiC cristalino.

debido a una reacción secundaria de un precursor de carbono y nanopartículas, por ejemplo, nanopartículas de silicio, y por lo tanto se reduce la capacidad.

5 El tratamiento térmico se puede realizar durante 1 hora o más. Cuando el tratamiento térmico se lleva a cabo durante menos de 1 hora, el precursor de carbono no está suficientemente pirolizado y, por lo tanto, es difícil formar una capa de revestimiento de carbono uniforme.

10 La formación de la capa de revestimiento de carbono mediante el proceso de pirólisis se puede realizar en una atmósfera inerte. Por ejemplo, la atmósfera inerte puede ser una atmósfera de argón o nitrógeno. A través de esto, es posible formar una capa de revestimiento de carbono uniforme.

15 Un electrodo negativo para una batería secundaria de litio, según otra realización, incluye: un colector de corriente de electrodo negativo; y una capa de material activo de electrodo negativo dispuesta en al menos una superficie del colector de corriente de electrodo negativo e que incluye el material activo de electrodo negativo descrito anteriormente.

El electrodo negativo puede incluir un aglutinante entre el colector de corriente del electrodo negativo y la capa de material activo del electrodo negativo o en la capa de material activo del electrodo negativo. El aglutinante se describirá a continuación.

20 El electrodo negativo y una batería secundaria de litio que incluye el mismo pueden fabricarse utilizando los siguientes métodos.

25 El electrodo negativo incluye el material activo del electrodo negativo descrito anteriormente y, por ejemplo, puede fabricarse preparando una composición de material activo del electrodo negativo mezclando el material activo del electrodo negativo descrito anteriormente, un aglutinante y, opcionalmente, un material conductor en un disolvente, y luego moldeando la composición de material activo del electrodo negativo en una forma determinada, o aplicando la composición de material activo del electrodo negativo en un colector de corriente, tal como una lámina de cobre.

30 El aglutinante utilizado en la composición de material activo del electrodo negativo es un componente que ayuda a la unión entre un material activo del electrodo negativo y un material conductor y a la unión del material activo a un colector de corriente, puede incluirse entre el colector de corriente del electrodo negativo y la capa de material activo del electrodo negativo o en la capa de material activo del electrodo negativo, y se puede añadir en una cantidad de aproximadamente 1 parte en peso a aproximadamente 50 partes en peso con respecto a 100 partes en peso del negativo material activo del electrodo. Por ejemplo, el aglutinante se puede añadir en una cantidad de
35 aproximadamente 1 parte en peso a aproximadamente 30 partes en peso, de aproximadamente 1 parte en peso a aproximadamente 20 partes en peso, o de aproximadamente 1 parte en peso a aproximadamente 15 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso del material activo del electrodo negativo.

40 Ejemplos no limitantes del aglutinante incluyen fluoruro de polivinilideno, cloruro de polivinilideno, polibencimidazol, poliimida, acetato de polivinilo, poliacrilonitrilo, alcohol polivinílico, carboximetilcelulosa (CMC), almidón, hidroxipropilcelulosa, celulosa regenerada, polivinilpirrolidona, tetrafluoroetileno, polietileno, polipropileno, poliestireno, polimetilmetilo acrilato, polianilina, acrilonitrilo butadieno estireno, resina fenólica, resina epoxídica, tereftalato de polietileno, politetrafluoroetileno, sulfuro de polifenileno, poliamidaimida, polieterimida, polietersulfona, poliamida, poliactal, óxido de polifenileno, tereftalato de polibutileno, terpolímero de etileno-propileno-dieno (EPDM), EPDM sulfonado, caucho de estireno-butadieno (SBR), caucho de flúor y varios copolímeros.

50 El electrodo negativo puede incluir además opcionalmente un material conductor que proporcione una trayectoria conductora para el material activo del electrodo negativo descrito anteriormente para mejorar aún más la conductividad eléctrica. El material conductor puede ser cualquier material conductor que pueda usarse generalmente en baterías de litio y puede ser, por ejemplo, un material conductor que incluye: un material carbonoso tal como negro de carbono, negro de acetileno, negro de Ketjen o fibras de carbono (por ejemplo, fibras de carbono cultivadas por vapor); un material a base de metal, tal como polvo metálico o fibra metálica, que está formado por cobre, níquel, aluminio, plata o similares; un polímero conductor tal como derivados de polifenileno; o una mezcla de los mismos.

55 El disolvente puede ser N-metilpirrolidona (NMP), acetona, agua o similares. El disolvente se usa en una cantidad de 1 parte en peso a 10 partes en peso con respecto a 100 partes en peso del material activo del electrodo negativo. Cuando la cantidad del disolvente está dentro del intervalo anterior, es fácil una operación para formar una capa de material activo.

60 Además, el colector de corriente generalmente se fabrica con un espesor de 3 μm a 500 μm . El colector de corriente no está particularmente limitado siempre que no provoque un cambio químico en la batería fabricada y tenga conductividad. Por ejemplo, el material para formar el colector de corriente puede ser cobre, acero inoxidable, aluminio, níquel, titanio, carbono calcinado, cobre o acero inoxidable cuya superficie se trata con carbono, níquel, titanio, plata o similares, una aleación de aluminio-cadmio o similares. Además, el colector de corriente puede tener finas irregularidades en una superficie del mismo para mejorar la adhesión entre el material activo del electrodo
65 negativo y el colector de corriente, y puede usarse en cualquiera de las diversas formas que incluyen una película, una lámina, una lámina, una red, una estructura porosa, una espuma, una tela no tejida y similares.

La composición de material activo de electrodo negativo preparada puede recubrirse directamente sobre un colector de corriente para fabricar una placa de electrodo negativo, o puede moldearse sobre un soporte separado y una película de material activo de electrodo negativo separada del soporte se lamina sobre un colector de corriente de lámina de cobre, para obtener una placa de electrodo negativo. El electrodo negativo no se limita a las formas enumeradas anteriormente y puede tener otras formas.

La composición de material activo del electrodo negativo se puede usar en la fabricación de un electrodo de una batería de litio, y también se puede usar para fabricar una batería imprimible imprimiendo la composición de material activo del electrodo negativo en un sustrato de electrodo flexible.

A continuación, se prepara un electrodo positivo.

Por ejemplo, se mezclan un material activo de electrodo positivo, un material conductor, un aglutinante y un disolvente para preparar una composición de material activo de electrodo positivo. La composición de material activo del electrodo positivo se recubre directamente sobre un colector de corriente metálico para completar así la fabricación de una placa de electrodo positivo. En otra realización, la composición de material activo del electrodo positivo puede moldearse sobre un soporte separado y una película separada del soporte puede laminarse sobre un colector de corriente metálico para completar así la fabricación de una placa de electrodo positivo. El electrodo positivo no se limita a la forma descrita anteriormente, y puede tener una forma distinta a la forma descrita anteriormente.

El material activo del electrodo positivo puede ser cualquier óxido metálico que contenga litio que se use comúnmente en la técnica sin limitación. Por ejemplo, el material activo del electrodo positivo puede ser LiCoO_2 , $\text{LiMn}_x\text{O}_{2x}$ donde $x=1$ o 2 , $\text{LiNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{2x}$ donde $0 < x < 1$, $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ donde $0 \leq x \leq 0,5$ y $0 \leq y \leq 0,5$, LiFePO_4 , o similar.

También se pueden usar los compuestos enumerados anteriormente que tienen una capa de revestimiento en sus superficies, o se pueden usar mezclas de los compuestos enumerados anteriormente y los compuestos que tienen una capa de revestimiento. La capa de revestimiento puede incluir un compuesto de elemento de revestimiento tal como un óxido, un hidróxido, un oxihidróxido, un oxicarbonato o un hidroxicarbonato de un elemento de revestimiento. Los compuestos que constituyen la capa de revestimiento pueden ser amorfos o cristalinos. El elemento de revestimiento incluido en la capa de revestimiento puede ser Mg, Al, Co, K, Na, Ca, Si, Ti, V, Sn, Ge, Ga, B, As, Zr o una mezcla de los mismos. La capa de revestimiento se puede formar usando cualquier método de revestimiento que no afecte adversamente a las propiedades físicas del material activo del electrodo positivo usando estos elementos de revestimiento en los compuestos anteriores (por ejemplo, revestimiento por pulverización, inmersión o similares). Un experto en la materia puede entender bien los métodos de revestimiento y, por lo tanto, se omite una descripción detallada de los mismos.

El material conductor, el aglutinante y el disolvente utilizados en la composición de material activo del electrodo positivo pueden ser los mismos que los utilizados en la composición de material activo del electrodo negativo.

Las cantidades del material activo del electrodo positivo, el material conductor, el aglutinante y el disolvente son las mismas que las que se utilizan habitualmente en las baterías secundarias de litio. Se puede omitir al menos uno del material conductor, el aglutinante y el disolvente dependiendo del uso y la configuración de una batería de litio.

A continuación, se prepara un separador que se insertará entre el electrodo positivo y el electrodo negativo.

El separador puede ser cualquier separador que se use comúnmente en baterías de litio. El separador puede tener una baja resistencia a la migración de iones en un electrolito y tener una excelente capacidad de retención de electrolitos. Por ejemplo, el separador se selecciona entre fibra de vidrio, poliéster, teflón, polietileno, polipropileno, politetrafluoroetileno (PTFE) y una combinación de los mismos, cada uno de los cuales puede ser una tela no tejida o tejida. Por ejemplo, se puede usar un separador enrollable que incluye polietileno, polipropileno o similares para una batería de iones de litio, y se puede usar un separador con una excelente capacidad de retención de la solución de electrolitos orgánicos para una batería de polímero de iones de litio. Por ejemplo, el separador puede fabricarse usando el siguiente método.

Se mezclan una resina polimérica, un relleno y un disolvente para preparar una composición separadora. La composición separadora puede recubrirse directamente sobre un electrodo y luego secarse para fabricar el separador. En algunas realizaciones, la composición separadora puede moldearse sobre un soporte y luego secarse, y luego una película separadora separada del soporte puede laminarse sobre un electrodo, completando así la fabricación de un separador.

La resina polimérica utilizada para fabricar el separador no está particularmente limitada y puede ser cualquier material que se use comúnmente como aglutinante para placas de electrodos. Por ejemplo, la resina polimérica puede ser un copolímero de fluoruro de vinilideno/hexafluoropropileno, fluoruro de polivinilideno (PVDF), poliacrilonitrilo, polimetacrilato de metilo, una mezcla de los mismos o similares.

A continuación, se prepara un electrolito.

Por ejemplo, el electrolito puede ser una solución electrolítica orgánica. Por ejemplo, el electrolito puede ser un sólido. Por ejemplo, el electrolito puede ser óxido de boro, oxinitruro de litio o similares, pero la presente descripción no se limita a los mismos, y se puede usar cualquier electrolito que pueda usarse como electrolito sólido en la técnica. El electrolito sólido se puede formar en el electrodo negativo usando un método tal como la pulverización catódica.

Por ejemplo, la solución de electrolito orgánico se puede preparar disolviendo una sal de litio en un disolvente orgánico.

El disolvente orgánico puede ser cualquier disolvente orgánico que pueda usarse en la técnica. Por ejemplo, el disolvente orgánico puede ser carbonato de propileno, carbonato de etileno fluorado, carbonato de butileno, carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, carbonato de metilo, carbonato de metiletilo, carbonato de metilo, carbonato de etilo propilo, carbonato de metil isopropilo, carbonato de dipropilo, carbonato de dibutilo, benzonitrilo, acetonitrilo, tetrahidrofurano, 2-metiltetrahidrofurano, γ -butirolactona, dioxolano, 4-metil dioxolano, N,N-dimetilformamida, dimetilacetamida, dimetilsulfóxido, dioxano, 1,2-dimetoxietano, sulfolano, dicloroetano, clorobenceno, nitrobenceno, dietilenglicol, éter dimetílico, una mezcla de los mismos o similares.

La sal de litio puede ser cualquier sal de litio que pueda usarse en la técnica. La sal de litio puede ser, por ejemplo, LiPF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAsF_6 , LiClO_4 , LiCF_3SO_3 , $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$, $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, LiAlO_2 , LiAlCl_4 , $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ donde x e y son números naturales, LiCl , LiI , una mezcla de los mismos, o similares.

Como se ilustra en la Figura 12, una batería de litio 1 incluye un electrodo positivo 3, un electrodo negativo 2 y un separador 4. El electrodo positivo 3, el electrodo negativo 2 y el separador 4 descritos anteriormente están enrollados o doblados y alojados en una caja de batería 5. Posteriormente, se inyecta un electrolito en la caja de la batería 5 y la caja de la batería 5 se sella mediante un conjunto de tapas 6 para completar así la fabricación de la batería de litio 1. La caja de batería 5 puede tener una forma cilíndrica, rectangular o de película delgada, o similar. Por ejemplo, la batería de litio 1 puede ser una batería del tipo de película delgada. La batería de litio 1 puede ser una batería de iones de litio.

Se puede disponer un separador entre el electrodo positivo y el electrodo negativo para formar un conjunto de batería. Una pluralidad de conjuntos de baterías pueden apilarse en una estructura bicelda e impregnarse con una solución de electrolito orgánico, y la estructura resultante puede colocarse en una bolsa y sellarse herméticamente para completar así la fabricación de una batería de polímero de iones de litio.

Además, los conjuntos de baterías se pueden apilar para formar un paquete de baterías, y dicho paquete de baterías se puede usar en cualquier dispositivo que requiera alta capacidad y alta energía de salida. Por ejemplo, el paquete de baterías se puede usar en ordenadores portátiles, teléfonos inteligentes, vehículos eléctricos y similares.

Además, la batería secundaria de litio presenta excelentes características de vida útil y velocidad y, por lo tanto, puede usarse en vehículos eléctricos (VE). Por ejemplo, la batería secundaria de litio se puede usar en vehículos híbridos tales como vehículos eléctricos híbridos enchufables (PHEV). Además, la batería secundaria de litio se puede usar en campos que requieren una gran cantidad de almacenamiento de energía. Por ejemplo, la batería secundaria de litio puede usarse en bicicletas eléctricas, herramientas eléctricas y similares.

La presente descripción se describirá ahora con más detalle con referencia a los siguientes ejemplos de preparación, ejemplos y ejemplos comparativos. Sin embargo, estos ejemplos se proporcionan únicamente con fines ilustrativos y no pretenden limitar el alcance de la presente divulgación.

(Preparación del material activo del electrodo negativo)

Ejemplo de preparación 1

Grafito esférico se preparó como un material a base de carbono, seguido de la deposición química en vapor de SiH_4 (g) y etileno en una proporción de volumen de 10: 1,6 a 475 °C y 50 sccm durante 40 minutos, obteniendo así un material activo de electrodo negativo que tiene una capa de revestimiento amorfo que contiene silicio de 20 nm de espesor formada sobre una superficie del material a base de carbono.

En este momento, en el material activo del electrodo negativo, la relación de volumen ocupada por la matriz de carbono dispersa en la capa de revestimiento amorfo que contiene silicio era de aproximadamente el 30 %.

Ejemplo de preparación 2

El grafito esférico se preparó como material a base de carbono, seguido de una deposición química en fase vapor de SiH_4 (g) a 475 °C y 50 sccm durante 20 minutos, obteniendo así un material activo de electrodo negativo con una capa de revestimiento de silicio de 15 nm de espesor formada sobre una superficie del material a base de carbono.

Ejemplo de preparación 3

El grafito esférico se preparó como un material a base de carbono, seguido de la deposición química en vapor de SiH_4 (g) y etileno en una proporción de volumen de 10: 1,6 a 475 °C y 50 sccm durante 20 minutos, formando así una capa de revestimiento amorfo que contiene silicio de 20 nm de espesor sobre una superficie del material a base de carbono.

Posteriormente, se pusieron 10 g del material a base de carbono que tenía una capa de revestimiento amorfo que contenía silicio y 1,5 g de una fuente de brea de carbono en una mezcladora, se mezclaron a 25 °C durante 120 minutos y luego se trataron térmicamente a 900 °C durante 120 minutos, obteniendo así un material activo de electrodo negativo que incluía la capa de revestimiento amorfo que contenía silicio y una capa de revestimiento de carbono sobre el material a base de carbono.

En este momento, en el material activo del electrodo negativo, la relación de volumen ocupada por la matriz de carbono dispersa en la capa de revestimiento amorfo que contiene silicio era de aproximadamente el 30 %.

Ejemplo de preparación 4

El grafito esférico se preparó como material a base de carbono, seguido de una deposición química en fase vapor de SiH_4 (g) a 475 °C y 50 sccm durante 20 minutos, formando así una capa de revestimiento de silicio de 15 nm de espesor sobre una superficie del material a base de carbono.

Posteriormente, se pusieron 10 g del material a base de carbono que tenía la capa de revestimiento de silicio y 1,5 g de una fuente de carbono de brea en una mezcladora, se mezclaron a 25 °C durante 120 minutos y luego se trataron térmicamente a 900 °C durante 120 minutos, obteniendo así un material activo de electrodo negativo que incluía la capa de revestimiento de silicio y una capa de revestimiento de carbono sobre el material a base de carbono.

Ejemplo de preparación 5

El grafito esférico se preparó como un material a base de carbono, seguido de la deposición química en vapor de SiH_4 (g) y etileno en una proporción de volumen de 10: 0,4 a 475 °C y 50 sccm durante 20 minutos, formando así una capa de revestimiento amorfo que contiene silicio de 20 nm de espesor sobre una superficie del material a base de carbono.

Posteriormente, se pusieron 10 g del material a base de carbono que tenía una capa de revestimiento amorfo que contenía silicio y 1,5 g de una fuente de brea de carbono en una mezcladora, se mezclaron a 25 °C durante 120 minutos y luego se trataron térmicamente a 900 °C durante 120 minutos, obteniendo así un material activo de electrodo negativo que incluía la capa de revestimiento amorfo que contenía silicio y una capa de revestimiento de carbono sobre el material a base de carbono.

En este momento, en el material activo del electrodo negativo, la relación de volumen ocupada por una matriz amorfa dispersa en la capa de revestimiento amorfo que contiene silicio era de aproximadamente el 7 %.

Ejemplo de preparación 6

Grafito esférico se preparó como material a base de carbono, seguido de la deposición química en vapor de SiH_4 (g) y etileno en una proporción de volumen de 10: 0,8 a 475 °C y 50 sccm durante 20 minutos, formando así una capa de revestimiento amorfo que contiene silicio de 20 nm de espesor sobre una superficie del material a base de carbono.

Posteriormente, se pusieron 10 g del material a base de carbono que tenía una capa de revestimiento amorfo que contenía silicio y 1,5 g de una fuente de brea de carbono en una mezcladora, se mezclaron a 25 °C durante 120 minutos y luego se trataron térmicamente a 900 °C durante 120 minutos, obteniendo así un material activo de electrodo negativo que incluía la capa de revestimiento amorfo que contenía silicio y una capa de revestimiento de carbono sobre el material a base de carbono.

En este momento, en el material activo del electrodo negativo, la relación de volumen ocupada por una matriz inerte dispersa en la capa de revestimiento amorfo que contiene silicio era de aproximadamente el 13 %.

Ejemplo de preparación 7

El grafito esférico se preparó como un material a base de carbono, seguido de la deposición química en vapor de SiH_4 (g) y etileno en una proporción de volumen de 10: 1,2 a 475 °C y 50 sccm durante 20 minutos, formando así una capa de revestimiento amorfo que contiene silicio de 20 nm de espesor sobre una superficie del material a base de carbono.

Posteriormente, se pusieron 10 g del material a base de carbono que tenía una capa de revestimiento amorfo que contenía silicio y 1,5 g de una fuente de brea de carbono en una mezcladora, se mezclaron a 25 °C durante 120 minutos y luego se trataron térmicamente a 900 °C durante 120 minutos, obteniendo así un material activo de

electrodo negativo que incluía la capa de revestimiento amorfo que contenía silicio y una capa de revestimiento de carbono sobre el material a base de carbono.

5 En este momento, en el material activo del electrodo negativo, la relación de volumen ocupada por una matriz inerte dispersa en la capa de revestimiento amorfo que contiene silicio era de aproximadamente el 20 %.

Ejemplo de preparación 8

10 El grafito esférico se preparó como un material a base de carbono, seguido de la deposición química en vapor de SiH_4 (g) y etileno en una proporción de volumen de 10: 1,6 a 475 °C y 50 sccm durante 20 minutos, formando así una capa de revestimiento amorfo que contiene silicio de 20 nm de espesor sobre una superficie del material a base de carbono.

15 Posteriormente, se pusieron 10 g del material a base de carbono que tenía una capa de revestimiento amorfo que contenía silicio y 1,5 g de una fuente de brea de carbono en una mezcladora, se mezclaron a 25 °C durante 120 minutos y luego se trataron térmicamente a 900 °C durante 120 minutos, obteniendo así un material activo de electrodo negativo que incluía la capa de revestimiento amorfo que contenía silicio y una capa de revestimiento de carbono sobre el material a base de carbono.

20 En este momento, en el material activo del electrodo negativo, la relación de volumen ocupada por una matriz inerte dispersa en la capa de revestimiento amorfo que contiene silicio era de aproximadamente el 25 %.

Ejemplo de preparación 9

25 El grafito esférico se preparó como un material a base de carbono, seguido de la deposición química en vapor de SiH_4 (g) y etileno en una proporción de volumen de 10: 2 a 475 °C y 50 sccm durante 20 minutos, formando así una capa de revestimiento amorfo que contiene silicio de 20 nm de espesor sobre una superficie del material a base de carbono.

30 Posteriormente, se pusieron 10 g del material a base de carbono que tenía una capa de revestimiento amorfo que contenía silicio y 1,5 g de una fuente de brea de carbono en una mezcladora, se mezclaron a 25 °C durante 120 minutos y luego se trataron térmicamente a 900 °C durante 120 minutos, obteniendo así un material activo de electrodo negativo que incluía la capa de revestimiento amorfo que contenía silicio y una capa de revestimiento de carbono sobre el material a base de carbono.

35 En este momento, en el material activo del electrodo negativo, la relación de volumen ocupada por una matriz inerte dispersa en la capa de revestimiento amorfo que contiene silicio era de aproximadamente el 30 %.

Ejemplo de preparación 10

40 El grafito esférico se preparó como un material a base de carbono, seguido de la deposición química en vapor de SiH_4 (g) y etileno en una proporción de volumen de 10: 4 a 475 °C y 50 sccm durante 20 minutos, formando así una capa de revestimiento amorfo que contiene silicio de 20 nm de espesor sobre una superficie del material a base de carbono.

45 Posteriormente, se pusieron 10 g del material a base de carbono que tenía una capa de revestimiento amorfo que contenía silicio y 1,5 g de una fuente de brea de carbono en una mezcladora, se mezclaron a 25 °C durante 120 minutos y luego se trataron térmicamente a 900 °C durante 120 minutos, obteniendo así un material activo de electrodo negativo que incluía la capa de revestimiento amorfo que contenía silicio y una capa de revestimiento de carbono sobre el material a base de carbono.

50 En este momento, en el material activo del electrodo negativo, la relación de volumen ocupada por una matriz inerte dispersa en la capa de revestimiento amorfo que contiene silicio era de aproximadamente el 50 %.

Ejemplo de Preparación 11

55 El grafito esférico se preparó como material a base de carbono, seguido de la deposición química en vapor de SiH_4 (g) y etileno en una proporción de volumen de 10: 5 a 475 °C y 50 sccm durante 20 minutos, formando así una capa de revestimiento amorfo que contiene silicio de 20 nm de espesor sobre una superficie del material a base de carbono.

60 Posteriormente, se pusieron 10 g del material a base de carbono que tenía una capa de revestimiento amorfo que contenía silicio y 1,5 g de una fuente de brea de carbono en una mezcladora, se mezclaron a 25 °C durante 120 minutos y luego se trataron térmicamente a 900 °C durante 120 minutos, obteniendo así un material activo de electrodo negativo que incluía la capa de revestimiento amorfo que contenía silicio y una capa de revestimiento de carbono sobre el material a base de carbono.

65 En este momento, en el material activo del electrodo negativo, la relación de volumen ocupada por una matriz inerte dispersa en la capa de revestimiento amorfo que contiene silicio era de aproximadamente el 70 %.

(Análisis cristalino de la primera capa de revestimiento)

El material activo del electrodo negativo preparado de acuerdo con el Ejemplo de Preparación 2 y el material activo del electrodo negativo preparado de acuerdo con el Ejemplo de Preparación 3 se analizaron usando un analizador de difracción de rayos X, y sus resultados se muestran en la Figura 1. Además, las superficies y secciones transversales de los materiales activos del electrodo negativo se fotografiaron usando un SEM y un TEM, y las imágenes adquiridas se muestran en la Figura 2.

Con referencia a la Figura 1, se puede observar que aparece claramente un pico de cristal de silicio en el material activo del electrodo negativo del Ejemplo de Preparación 2, incluida la capa de revestimiento de silicio formada a partir de un gas silano, mientras que el pico de cristal de silicio no es distinto en el material activo del electrodo negativo del Ejemplo de Preparación 3, incluida la capa de revestimiento amorfo que contiene silicio formada por una mezcla gaseosa de silano y etileno. Esto significa que no hay cristal de silicio en el material activo del electrodo negativo del Ejemplo de Preparación 3, o que el tamaño del cristal es demasiado pequeño para analizarlo usando un analizador.

Con referencia a la Figura 2, se puede confirmar que hay una capa de revestimiento amorfo que contiene silicio en la superficie del material a base de carbono del material activo del electrodo negativo preparado de acuerdo con el Ejemplo de Preparación 3, y se puede confirmar que dicha capa de revestimiento amorfo que contiene silicio está presente de manera que las partículas de silicio cristalino se distribuyen en un material de matriz amorfo. Específicamente, las imágenes superiores izquierda y superior derecha son imágenes SEM y TEM que muestran la superficie del material activo del electrodo negativo preparado de acuerdo con el Ejemplo de Preparación 3. Las imágenes centrales de la izquierda y del centro de la derecha son imágenes SEM y TEM que muestran la sección transversal del material activo del electrodo negativo, a partir de las cuales se confirma claramente que está presente una primera capa de revestimiento. Las imágenes de la parte inferior izquierda y de la parte inferior derecha son imágenes SEM y TEM ampliadas que muestran la superficie límite de la primera capa de revestimiento en el material activo del electrodo negativo, y se puede confirmar que la primera capa de revestimiento es amorfa y que en ella hay nanopartículas de silicio.

(Análisis combinado de la capa de revestimiento amorfo que contiene silicio)

El escaneo lineal por espectroscopía de pérdida de energía electrónica (EELS) se realizó en una región desde el material a base de carbono hasta la capa de revestimiento de carbono más externa a través de la capa de revestimiento amorfo que contiene silicio en el material activo de electrodo negativo preparado de acuerdo con el Ejemplo de Preparación 3, y sus resultados se muestran en la Figura 3.

Con referencia a la Figura 3, se puede confirmar que, en el material activo del electrodo negativo preparado de acuerdo con el Ejemplo de Preparación 3, el carbono amorfo y el silicio están presentes en la capa de revestimiento amorfo que contiene silicio sobre la superficie del material a base de carbono. Además, se confirma un pico de SiC mediante análisis XPS, a partir del cual se puede confirmar que las partículas de Si, el carbono amorfo y el SiC están incluidos en la capa de revestimiento amorfo que contiene silicio.

(Análisis del contenido elemental de la capa de revestimiento amorfo que contiene silicio)

El análisis del contenido elemental se realizó en la región desde el material a base de carbono hasta la capa de revestimiento más externa a través de la capa de revestimiento amorfo que contiene silicio en el material activo de electrodo negativo preparado de acuerdo con el Ejemplo de Preparación 3 utilizando equipos TEM y EDS. Los resultados de los mismos se muestran en la Figura 4 y la tabla 1 a continuación.

[Tabla 1]

	% en peso	
	Silicio	Carbono
Espectro 1	9,07	90,9
Espectro 2	26,9	73,0
Espectro 3	89,0	10,9
Espectro 4	91,1	8,8
Espectro 5	90,2	9,7
Espectro 6	4,26	94,4
Espectro 7	3,0	97,0

Como se muestra en la Figura 4 y la Tabla 1, se puede observar que la capa de revestimiento amorfo que contiene silicio incluye tanto átomos de silicio como átomos de carbono. También se confirmó que la relación en peso de los átomos de carbono es mucho mayor que la de los átomos de silicio en la superficie límite de la capa de revestimiento amorfo que contiene silicio, mientras que la relación en peso de los átomos de silicio es mucho mayor que la de los átomos de carbono en la capa de revestimiento amorfo que contiene silicio. Esto sugiere que los átomos de silicio se distribuyen principalmente en la capa de revestimiento amorfo que contiene silicio.

(Fabricación de semiceldas)

Ejemplo 1

El material activo del electrodo negativo del Ejemplo de Preparación 1, un material conductor y un aglutinante se mezclaron en una proporción de 95,8:1:3,2 para preparar una suspensión. En este caso, se usó Super P como material conductor y se usaron carboximetilcelulosa (CMC) y caucho de estireno-butadieno (SBR) como aglutinante.

La suspensión se aplicó uniformemente sobre una lámina de cobre, luego se secó en un horno a 80 °C durante aproximadamente 2 horas, se prensó con rodillo y se secó adicionalmente en un horno de vacío a 110 °C durante aproximadamente 12 horas para completar así la fabricación de un electrodo negativo.

El electrodo negativo fabricado se usó como electrodo de trabajo, se usó lámina de Li como contraelectrodo, se insertó una membrana de polietileno como separador entre el electrodo negativo y el contraelectrodo, y se usó una solución electrolítica líquida preparada añadiendo un 10,0 % en peso de FEC a un disolvente mixto de EC/EMC/DEC en una proporción de volumen de 3:5:2 y añadiendo LiPF_6 1,3 M como sal de litio al mismo, completando así la fabricación de una semicelda CR2016 según un proceso comúnmente conocido.

Ejemplos 2 a 6

Las semiceldas se fabricaron de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que los materiales activos del electrodo negativo de los ejemplos de preparación 3, 6, 8, 10 y 11 se usaron respectivamente en lugar del material activo del electrodo negativo del Ejemplo de Preparación 1.

Ejemplos comparativos 1 a 3

Las semiceldas se fabricaron de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que los materiales activos del electrodo negativo de los ejemplos de preparación 2, 4 y 5 se usaron respectivamente en lugar del material activo del electrodo negativo del Ejemplo de Preparación 1.

Ejemplo de evaluación 1: Evaluación de las características electroquímicas

Cada una de las semiceldas fabricadas según el ejemplo 1 y el Ejemplo Comparativo 1 comenzó a cargarse a 25 °C a una velocidad de carga de 0,1 °C hasta que el voltaje alcanzó 0,01 V, de modo que la carga se realizó a una corriente constante hasta que el voltaje alcanzó un determinado voltaje, y luego se cargó a un voltaje constante hasta que la corriente alcanzó una determinada corriente (0,01 °C) o menos. Posteriormente, cada semicelda se descargó a una corriente constante de 0,1 C hasta que el voltaje alcanzó 1,5 V. Después de realizar este ciclo de carga y descarga dos veces, se realizaron 30 ciclos de carga y descarga consecutivamente a una velocidad de carga/descarga de 0,5 C y en un intervalo de voltaje de 0,01 V a 1,5 V. Algunos de los resultados experimentales de carga/descarga se muestran en la Tabla 2 a continuación, y se muestra un gráfico de los resultados experimentales de carga/descarga en la Figura 5.

La eficiencia coulombica inicial se calculó mediante la Ecuación 1 siguiente.

[Tabla 2]

	Capacidad [mAh/g]	Eficiencia coulombica inicial [%]
Ejemplo 1	598	92
Ejemplo Comparativo 1	610	91,7

Como se muestra en la Tabla 1, las semiceldas del Ejemplo 1 y del Ejemplo Comparativo 1 tenían sustancialmente la misma capacidad. Sin embargo, haciendo referencia a la Figura 5, se puede confirmar que la semicelda del ejemplo 1 mostró una eficiencia coulombica notablemente aumentada a medida que transcurrían una pluralidad de ciclos de carga y descarga, y también mostró una capacidad superior a la del Ejemplo Comparativo 1 después de 30 ciclos de carga y descarga. Se considera que estos resultados se atribuyen al efecto de mejorar las características del ciclo al suprimir la desintercalación de las partículas de silicio de un electrodo negativo de acuerdo con un cambio en el volumen de las partículas de silicio, en el caso del ejemplo 1.

Ejemplo de evaluación 2: Evaluación de las características electroquímicas (2)

Se realizó un experimento de carga/descarga en las semiceldas fabricadas de acuerdo con los ejemplos 1 y 2 de la misma manera que en el ejemplo de evaluación 1, algunos de sus resultados se muestran en la tabla 3 a continuación, y en la Figura 6 se ilustra un gráfico de los resultados experimentales de carga/descarga.

[Tabla 3]

	Capacidad [mAh/g]	Eficiencia coulombica inicial [%]
Ejemplo 2	489	90,5
Ejemplo 1	598	92

Como se muestra en la Tabla 2, la semicelda del Ejemplo 2 mostró una capacidad y una eficiencia coulombica inicial ligeramente deterioradas en comparación con las del Ejemplo 1. Sin embargo, haciendo referencia a la Figura 6, se puede confirmar que la semicelda del ejemplo 2 mostró una eficiencia coulombica notablemente mejorada a medida que avanza el ciclo de carga y descarga. Estos resultados se consideran atribuidos al hecho de que, en el ejemplo 2, al incluir la capa de revestimiento de carbono, se mejora la conductividad eléctrica y se puede evitar el contacto directo de una solución electrolítica con un material activo, y la capa de revestimiento de carbono más externa adicional ayuda a suprimir la expansión volumétrica de las partículas de silicio, mediante la matriz inerte a base de silicio.

Ejemplo de evaluación 3: Análisis de capacidad diferencial

Cada una de las semiceldas fabricadas según los ejemplos 3 a 6 y los ejemplos comparativos 2 y 3 comenzó a cargarse a 25 °C a una velocidad de carga de 0,1 °C hasta que el voltaje alcanzó los 0,005 V, de modo que la carga se realizó a una corriente constante hasta que el voltaje alcanzó un determinado voltaje, y luego se cargó a un voltaje constante hasta que la corriente alcanzó una determinada corriente (0,01 °C) o menos. Posteriormente, cada semicelda se descargó a una corriente constante de velocidad 0,1 C hasta que el voltaje alcanzó 1,5 V.

En la Figura 7 se ilustra un gráfico de capacidad diferencial obtenido diferenciando el perfil de voltaje obtenido a partir del mismo. Haciendo referencia a la Figura 7, se puede confirmar la presencia o ausencia de un pico de 0,43 V. El pico de 0,43 V significa que el litio reacciona con el silicio para formar una fase de $\text{Li}_{3,75}\text{Si}$. La fase $\text{Li}_{3,75}\text{Si}$ significa la mayor cantidad de litio que puede reaccionar con el silicio y, en este caso, la tasa de expansión del silicio teóricamente alcanza el 300 %, lo que provoca una degradación fatal del rendimiento. Sin embargo, si no se forma la fase $\text{Li}_{3,75}\text{Si}$, la tasa de expansión se reduce, lo que puede contribuir a la mejora del rendimiento.

Ejemplo de evaluación 4: Medición de nanopartículas de silicio en una capa de revestimiento amorfo que contiene silicio

El análisis de XRD se realizó en la capa de revestimiento amorfo que contiene silicio en cada uno de los materiales activos del electrodo negativo obtenidos en los ejemplos de preparación 4, 8 y 10, y los datos de XRD se muestran en la Figura 8. Además, los cristales de silicio en la capa de revestimiento amorfo que contiene silicio se analizaron sobre la base de los datos de XRD, y el tamaño del cristal de Si se calculó mediante una ecuación de Scherrer.

Tabla 4

	Diámetro (nm) de partículas de Si
Ejemplo de Preparación 2 (x=0)	20
Ejemplo de Preparación 8 (x = 0,25)	3-5
Ejemplo de Preparación 10 (x = 0,5)	<2

(Fabricación de celdas completas)

Ejemplo 7

Fabricación de electrodo negativo

El material activo del electrodo negativo preparado de acuerdo con el Ejemplo de preparación 3, super. P como agente conductor, CMC como espesante y SBR como aglutinante se mezclaron en una relación de peso de 96:1:1,5:1,5 para preparar una suspensión. La suspensión se aplicó sobre un colector de corriente de cobre que tenía un espesor de 18 μm usando un método general. El colector de corriente con la suspensión aplicada sobre el mismo se secó a temperatura ambiente, seguido de un secado secundario a 120 °C, prensado con rodillo y punzonado, completando así la fabricación de un electrodo negativo para aplicarlo a las celdas.

Fabricación de electrodo positivo

Una mezcla obtenida mezclando un material activo de electrodo positivo de óxido de cobalto y litio (LCO), un agente conductor de carbono (super.P) y fluoruro de polivinilideno (PVdF) en una relación de peso de 94:3:3 se mezcló con N-metilpirrolidona (NMP) a través de un homogeneizador para preparar una suspensión de material activo de electrodo positivo. La suspensión de material activo del electrodo positivo se aplicó sobre un colector de corriente de aluminio de 15 µm de espesor hasta un espesor de aproximadamente 120 µm utilizando una cuchilla rascadora, seguido de secado a temperatura ambiente, secado adicional a 120 °C y prensado con rodillo, completando así la fabricación de un electrodo positivo que tiene una capa de material activo del electrodo positivo dispuesta sobre el colector de corriente.

Fabricación de batería secundaria de litio

El electrodo negativo se enrolló en una forma circular de 16 mm, el electrodo positivo se enrolló en una forma circular de 15 mm y, a continuación, se colocó un separador entre el electrodo positivo y el electrodo negativo para completar así la fabricación de una moneda de celda completa tipo 2032.

Como separador, se usó un separador de copolímero de polietileno-polipropileno de 14 µm de espesor.

Como electrolito se usó una solución electrolítica obtenida disolviendo LiPF_6 1,3 M en un disolvente mixto de carbonato de etileno (EC) /carbonato de dietileno (DEC) /carbonato de etileno fluorado (FEC) en una proporción de volumen de 2:6:2.

Ejemplos 8 a 10

Celdas completas tipo moneda de tipo 2032 se fabricaron de la misma manera que en el Ejemplo 7, excepto que los materiales activos del electrodo negativo preparados de acuerdo con los ejemplos de preparación 7 a 9 se usaron respectivamente en lugar del material activo del electrodo negativo del Ejemplo de Preparación 3.

Ejemplo comparativo 4

Se fabricó una celda completa tipo moneda de tipo 2032 de la misma manera que en el Ejemplo 7, excepto que se usó el material activo del electrodo negativo preparado de acuerdo con el Ejemplo de Preparación 4 en lugar del material activo del electrodo negativo del Ejemplo de Preparación 3.

Ejemplo de evaluación 5: Evaluación de características de vida útil

Cada una de las celdas completas fabricadas según el Ejemplo 7 y el Ejemplo Comparativo 4 comenzó a cargarse a 25 °C a una velocidad de carga de 0,2 C hasta que el voltaje alcanzó los 4,2 V, de modo que la carga se realizó a una corriente constante hasta que el voltaje alcanzó un determinado voltaje, y luego se cargó a un voltaje constante hasta que la corriente alcanzó una determinada corriente (0,05 C) o menos. Posteriormente, cada celda completa se descargó a una corriente constante de una velocidad de 0,2 C hasta que el voltaje alcanzó los 2,5 V. En un ciclo de carga/descarga, la carga se realizó a una corriente constante de una tasa de 0,5 C hasta que el voltaje alcanzó un cierto voltaje, y luego la carga se realizó a un voltaje constante hasta que la corriente alcanzó una cierta corriente (0,1 C) o menos. La descarga se realizó a una velocidad de 1 C hasta que el voltaje alcanzó 2,7 V. Este ciclo de carga y descarga se repitió 100 veces. Además, se calculó la capacidad de descarga en cada ciclo con respecto a la capacidad de formación inicial, y los resultados de la misma se ilustran en la Figura 9. Además, después de 50 ciclos de carga y descarga, los electrodos negativos se cortaron para observar sus secciones transversales. Las secciones transversales de los electrodos negativos se ilustran en la Figura 10.

Con referencia a la Figura 9, se puede observar que el material activo del electrodo negativo que incluye una capa de revestimiento de silicio mostró una tasa de retención de capacidad del 64 % con respecto a la capacidad de formación inicial después de 100 ciclos de carga y descarga, mientras que el material activo del electrodo negativo que incluye una capa de revestimiento amorfo que contiene silicio mostró una tasa de retención de capacidad del 84 %, lo que muestra un excelente efecto de mejora de las características de vida útil.

Con referencia a la Figura 10, también se puede confirmar que, en 50 ciclos de carga y descarga, se encontraron grietas en el material activo del electrodo negativo, incluida una capa de revestimiento de silicio, mientras que casi no se encontraron grietas en el material activo del electrodo negativo, incluida una capa de revestimiento amorfo que contiene silicio, y la tensión debida a la expansión volumétrica se redujo suficientemente en el proceso de carga/descarga.

Ejemplo de evaluación 6: Evaluación de características de vida útil (II)

Cada una de las celdas completas fabricadas según los Ejemplos 8 a 10 comenzó a cargarse a 25 °C a una velocidad de carga de 0,2 C hasta que el voltaje alcanzó los 4,2 V, de modo que la carga se realizó a una corriente constante hasta que el voltaje alcanzó un cierto voltaje, y luego se cargó a un voltaje constante hasta que la corriente alcanzó una cierta corriente (0,05 C) o menos. Posteriormente, cada celda completa se descargó a una corriente constante de una velocidad de 0,2 C hasta que el voltaje alcanzó los 2,5 V. En un ciclo de carga/descarga, la carga se realizó a una

- 5 corriente constante de una tasa de 0,5 C hasta que el voltaje alcanzó un cierto voltaje, y luego la carga se realizó a un voltaje constante hasta que la corriente alcanzó una cierta corriente (0,1 C) o menos. La descarga se realizó a una velocidad de 1 C hasta que el voltaje alcanzó 2,7 V. Este ciclo de carga y descarga se repitió 100 veces. La capacidad y la eficiencia de formación iniciales se muestran en la siguiente tabla, se midió la retención de la capacidad según el ciclo de carga y descarga y los resultados de la misma se ilustran en la Figura 11.

[Tabla 5]

	Capacidad [mAh/g]	Eficiencia inicial [%]
Ejemplo 8	496	90,5
Ejemplo 9	508	90,0
Ejemplo 10	499,5	90,2

- 10 Como se muestra en la tabla, todos los casos de los Ejemplos 8 a 10 mostraron una buena eficacia de formación inicial. Mientras tanto, el caso del Ejemplo 9 mostró la capacidad más alta. Además, haciendo referencia a la Figura 11, a medida que avanza el ciclo de carga y descarga, el caso del Ejemplo 9 mostró una excelente retención de capacidad, en comparación con los Ejemplos 8 y 10.

REIVINDICACIONES

1. Un material activo de electrodo negativo para una batería secundaria de litio, que comprende:
 - 5 un material a base de carbono que es grafito esférico; y
una capa de revestimiento amorfo que contiene silicio dispuesta sobre el material a base de carbono y representada por SiC_x donde $0,07 < x < 0,7$,
10 en donde la capa de revestimiento amorfo que contiene silicio comprende partículas de silicio que tienen un diámetro de 5 nm o menos.
2. El material activo de electrodo negativo según la reivindicación 1, en donde, en SiC_x , $0,2 < x < 0,5$.
3. El material activo de electrodo negativo según la reivindicación 1, en donde las partículas de silicio comprenden partículas de silicio cristalino.
4. El material activo de electrodo negativo según la reivindicación 1, en donde la capa de revestimiento amorfo que contiene silicio no muestra ningún pico a 0,43 V en el análisis de capacidad diferencial (dQ/dV).
- 20 5. El material activo de electrodo negativo según la reivindicación 1, en donde las partículas de silicio tienen un diámetro de 3 nm a 5 nm.
6. El material activo de electrodo negativo según la reivindicación 1, en donde la capa de revestimiento amorfo que contiene silicio comprende partículas de silicio y una matriz de carbono,
25 en donde la matriz de carbono está incluida en una cantidad de 10 partes en peso a 60 partes en peso con respecto a 100 partes en peso de un total de la capa de revestimiento amorfo que contiene silicio.
7. El material activo de electrodo negativo según la reivindicación 1, en donde la capa de revestimiento amorfo que contiene silicio tiene un espesor de 5 nm a 4.000 nm.
- 30 8. El material activo de electrodo negativo según la reivindicación 1, en donde la capa de revestimiento amorfo que contiene silicio está dispuesta parcial o completamente sobre una superficie del material a base de carbono.
9. El material activo de electrodo negativo según la reivindicación 1, en donde el material a base de carbono comprende grafito natural, grafito artificial, carbono duro, carbono blando o una combinación de los mismos.
- 35 10. El material activo de electrodo negativo según la reivindicación 1, en donde una capa de revestimiento de carbono que comprende carbono amorfo está dispuesta sobre la capa de revestimiento amorfo que contiene silicio.
- 40 11. Un método para preparar un material activo de electrodo negativo para una batería secundaria de litio, que comprende:
 - 45 preparar un material a base de carbono que es grafito esférico; y
proporcionar, sobre una superficie del material a base de carbono, una capa de revestimiento amorfo que contiene silicio representado por SiC_x donde $0,07 < x < 0,7$,
en donde el suministro de la capa de revestimiento amorfo que contiene silicio comprende proporcionar un gas a base de silano y un gas a base de hidrocarburo y se realiza a una temperatura de 400 °C a 900 °C, y
50 en donde la relación de volumen del gas a base de silano al gas a base de hidrocarburo está en un intervalo de 1:0,01 a 1:1 como % en volumen.
12. El método según la reivindicación 11, en donde el gas a base de silano y el gas a base de hidrocarburo se proporcionan de forma secuencial o simultánea.
- 55 13. El método según la reivindicación 11, que comprende además proporcionar una capa de revestimiento de carbono que comprende carbono amorfo, después de proporcionar la capa de revestimiento amorfo que contiene silicio.
- 60 14. Una batería secundaria de litio que comprende:
 - un electrodo negativo que comprende el material activo del electrodo negativo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10;
 - un electrodo positivo; y
 - 65 un electrolito.

Figura 1

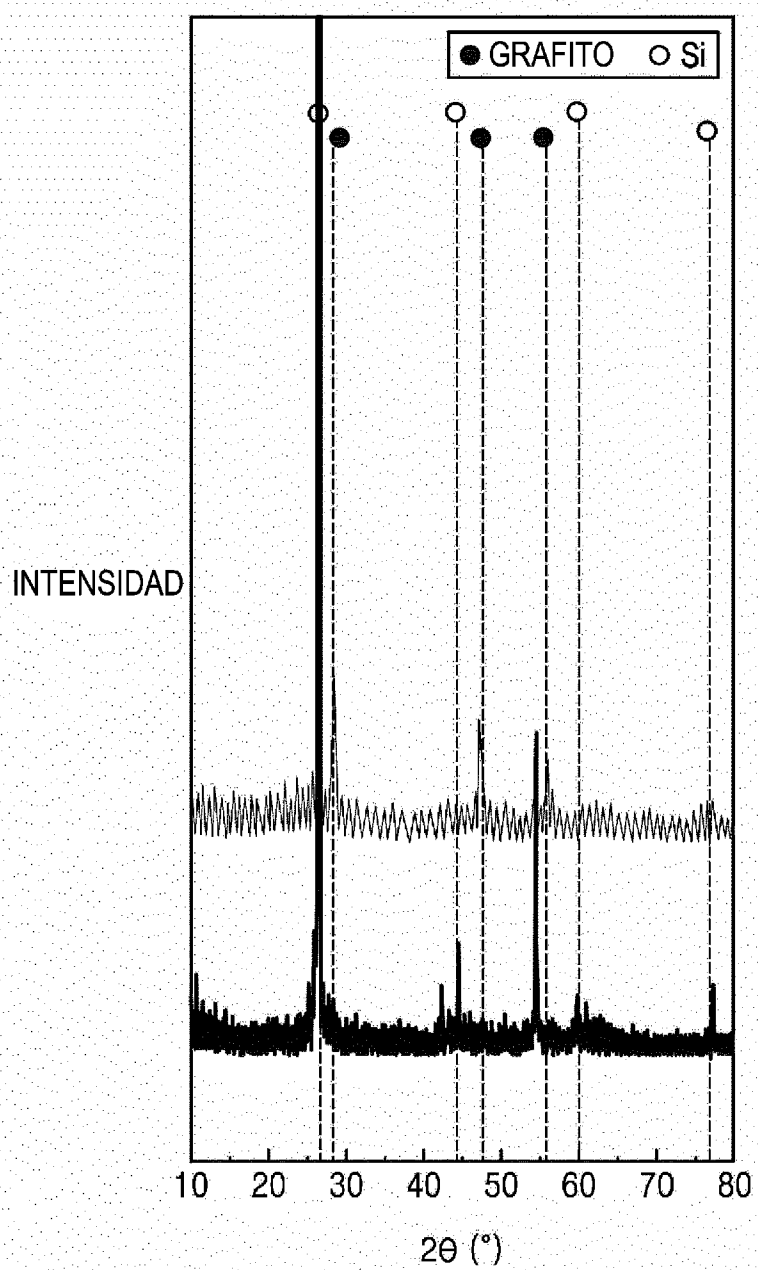


Figura 2

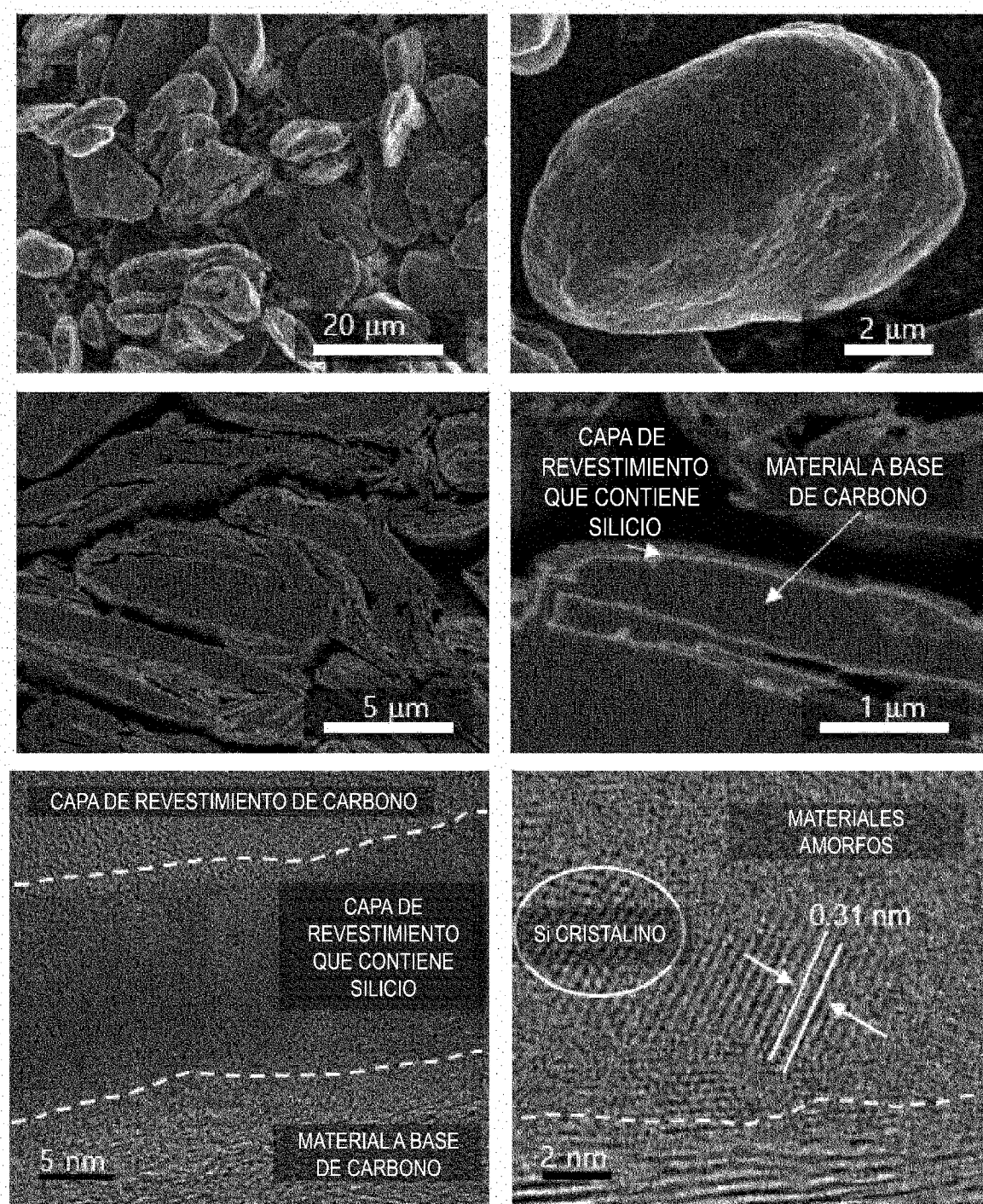


Figura 3

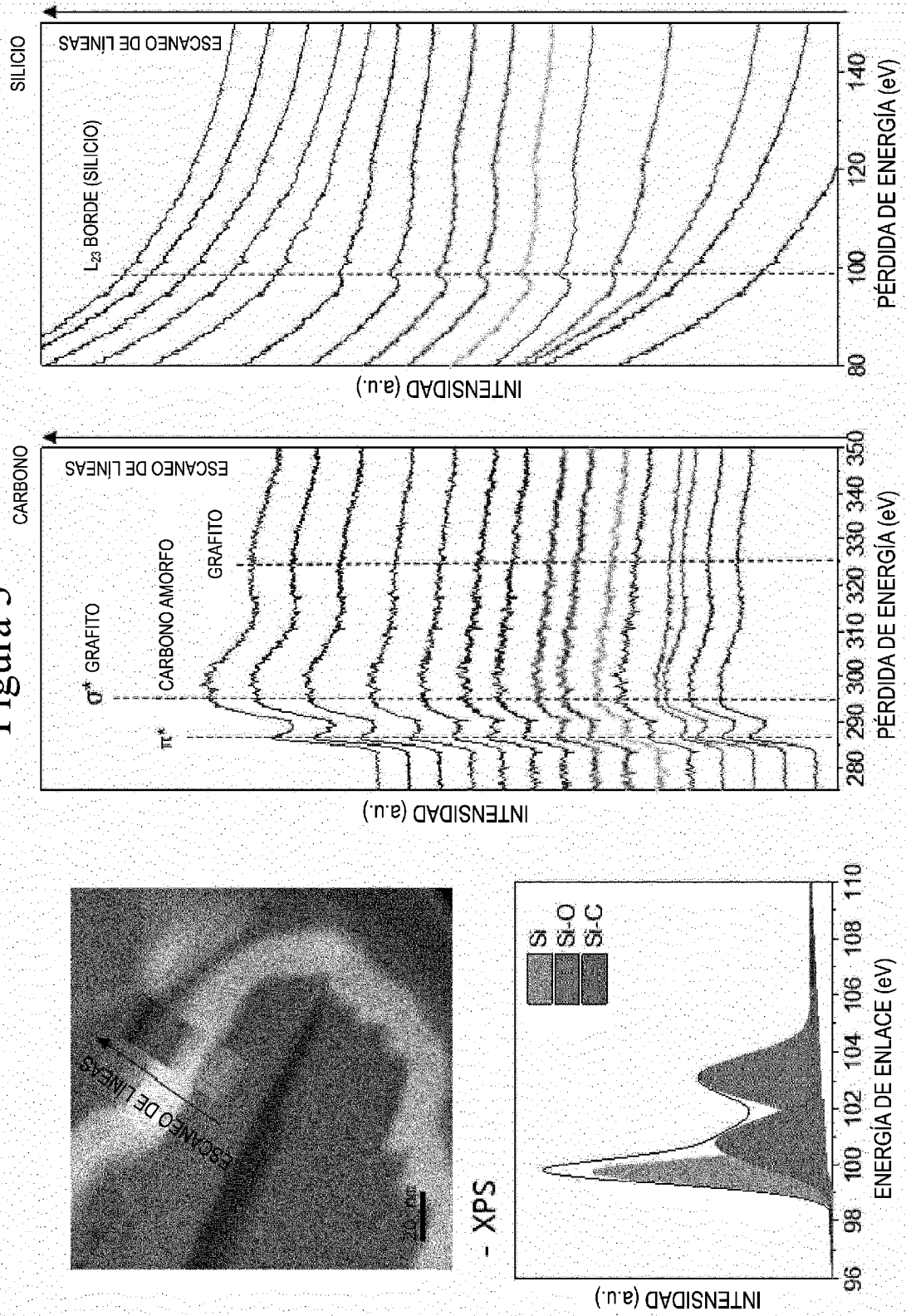


Figura 4

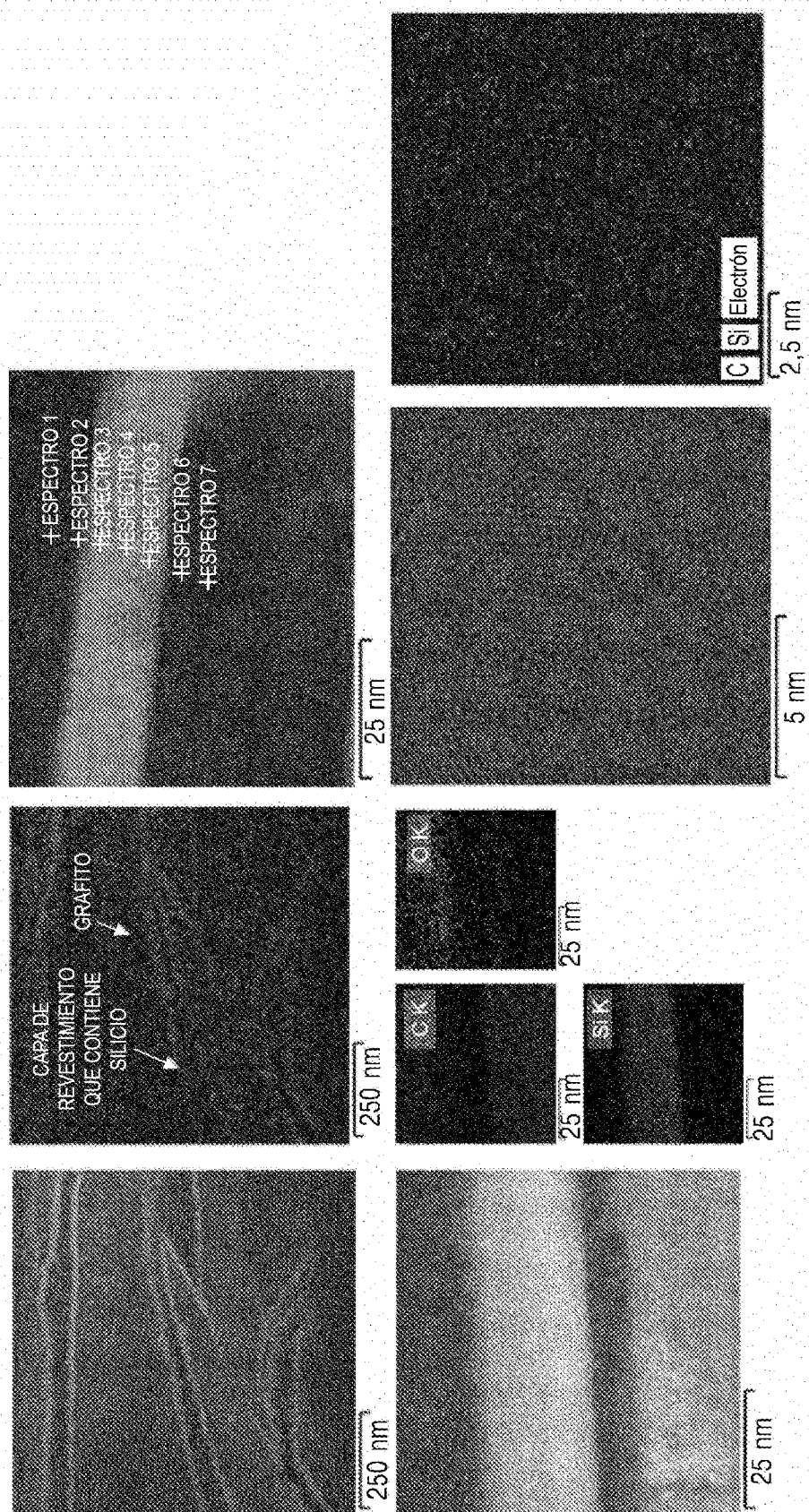


Figura 5

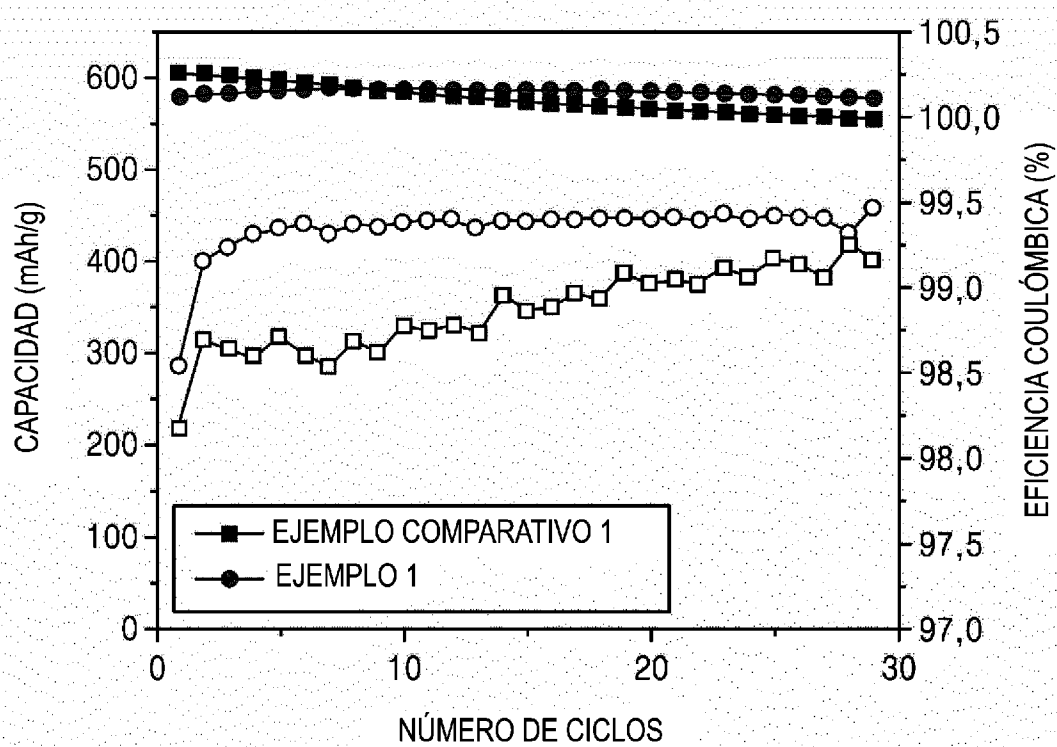


Figura 6

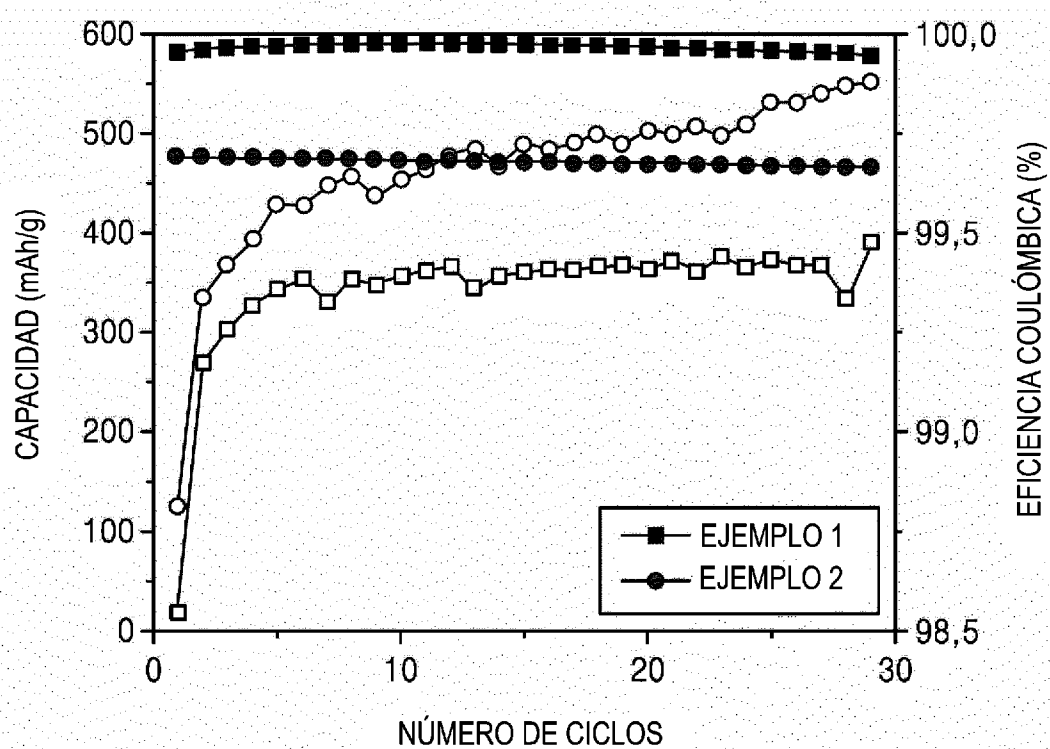


Figura 7

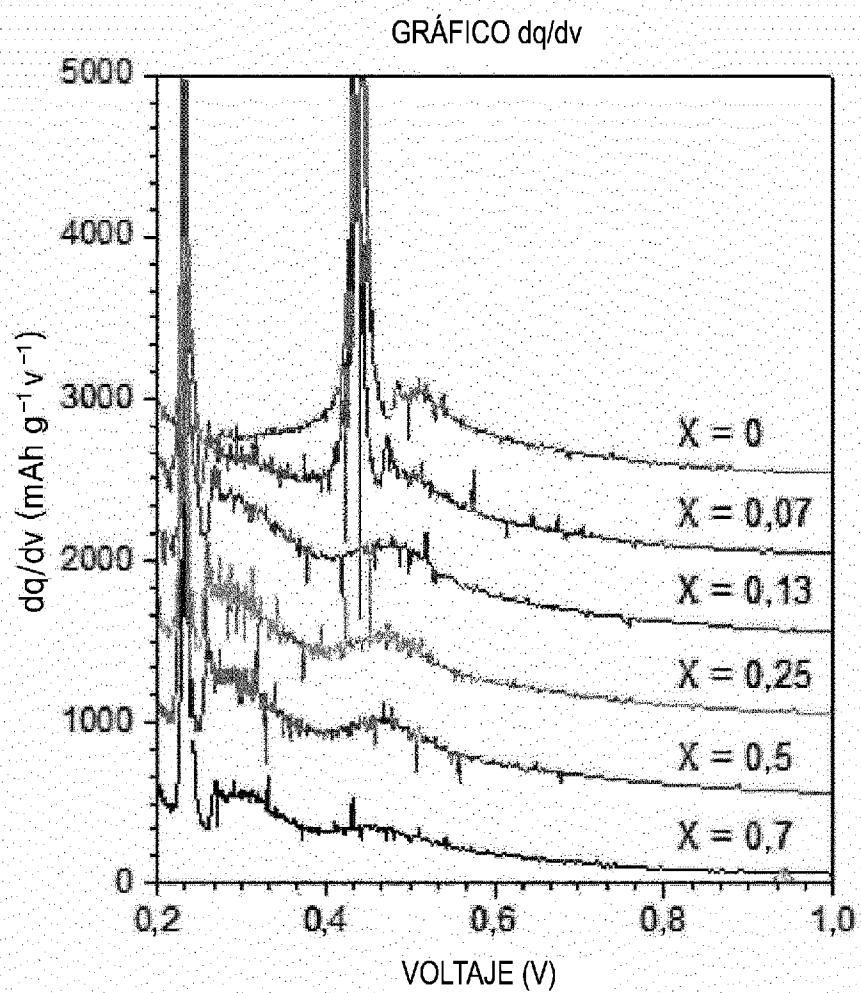


Figura 8

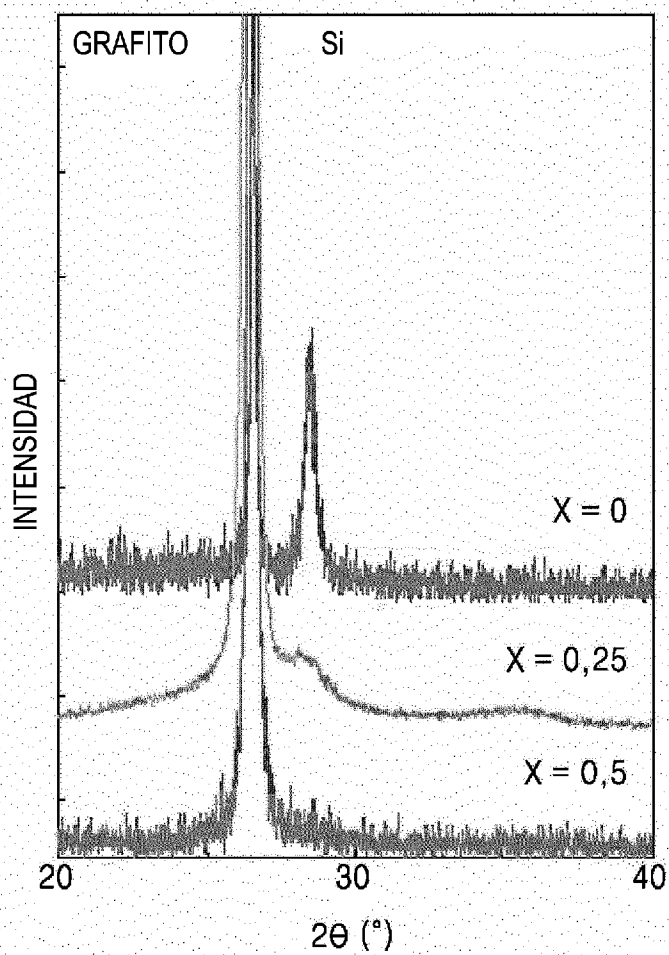


Figura 9

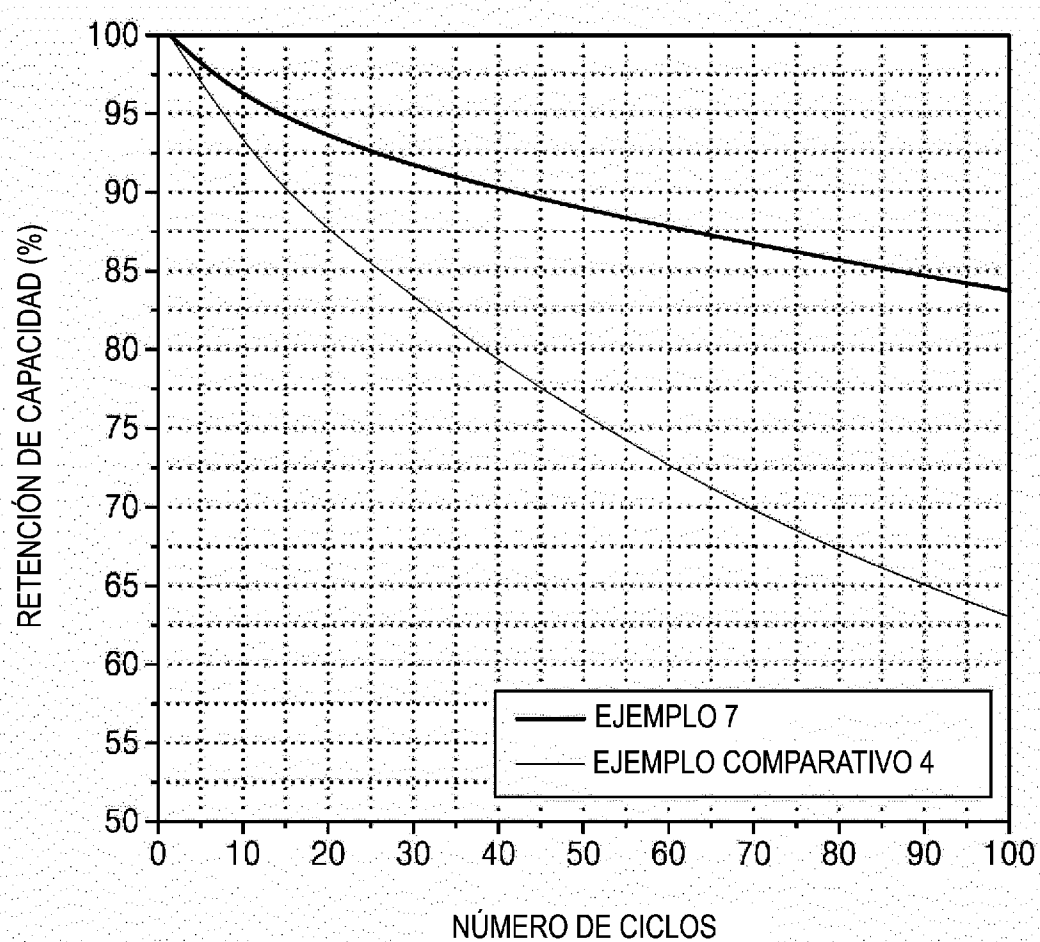


Figura 10

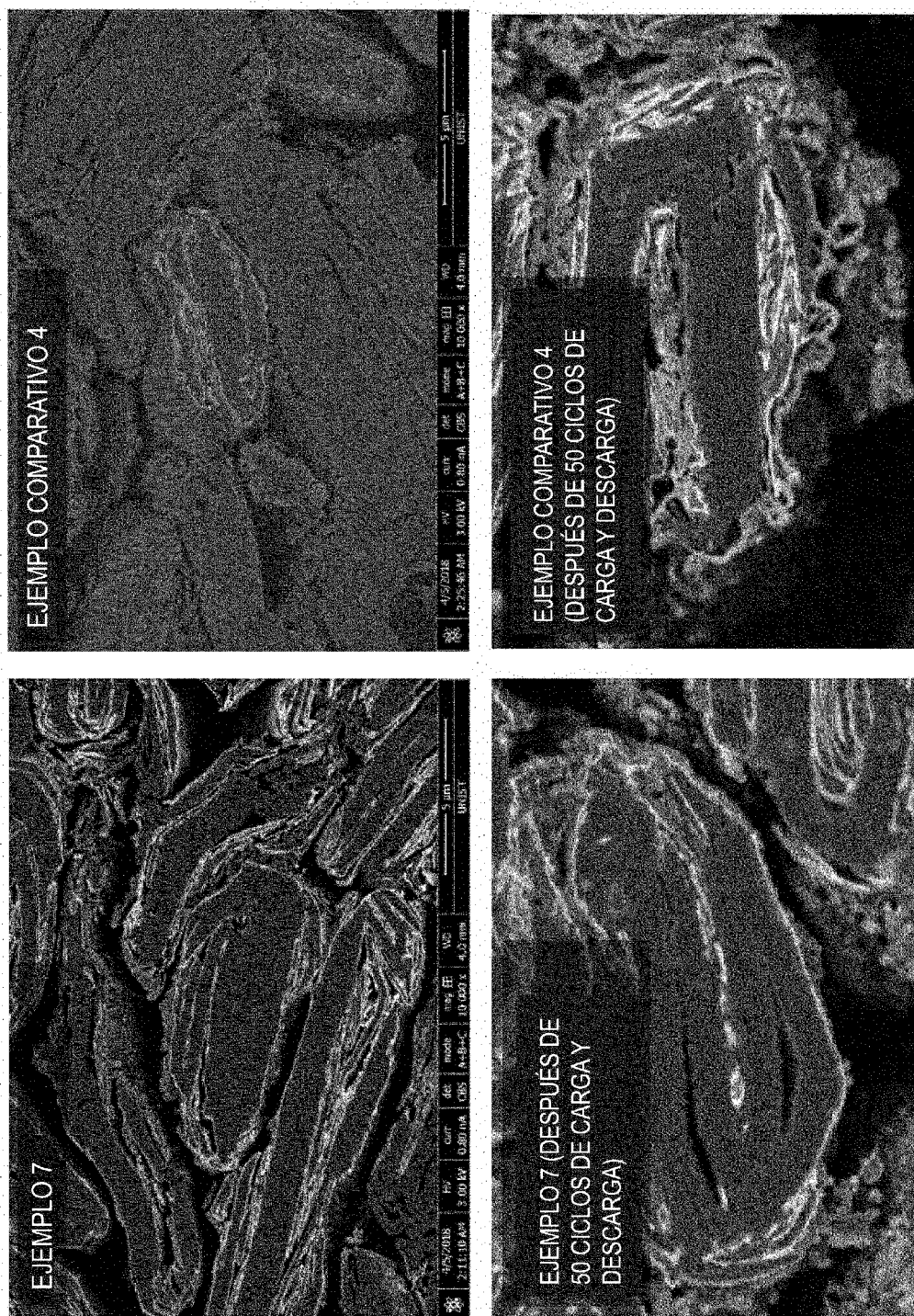


Figura 11

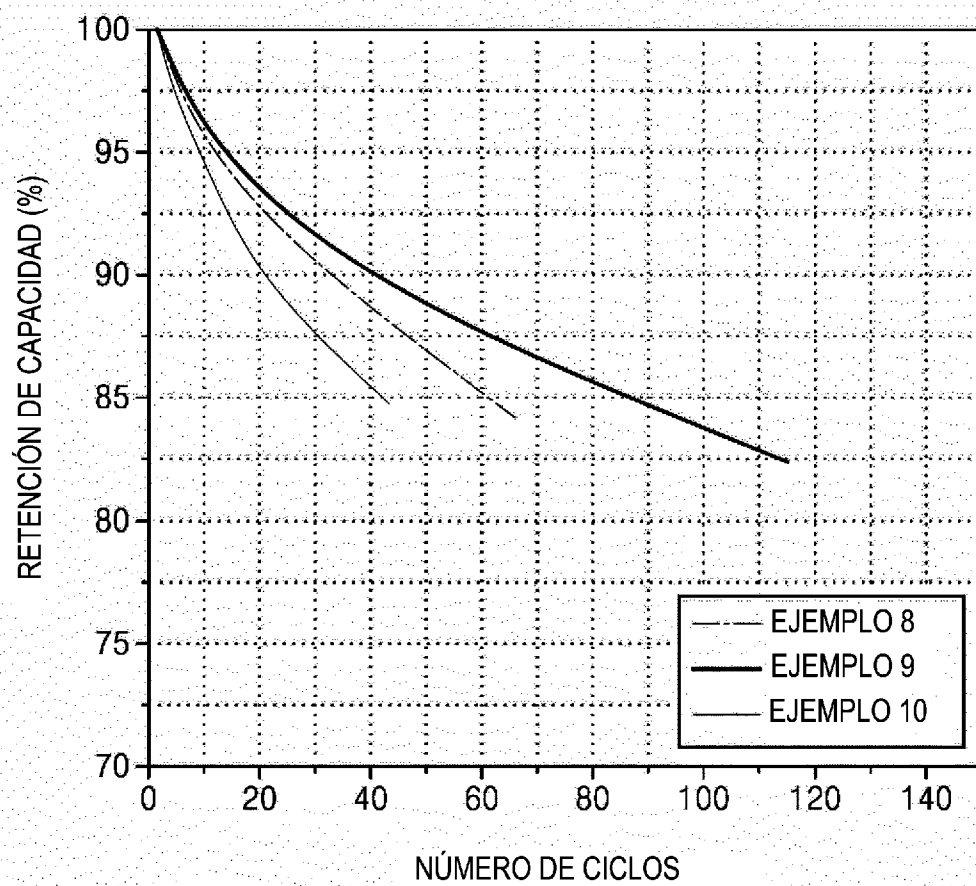


Figura 12

