

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 988 923**

51 Int. Cl.:

H01M 4/36	(2006.01)	H01M 4/02	(2006.01)
H01M 4/587	(2010.01)		
H01M 4/485	(2010.01)		
H01M 4/38	(2006.01)		
H01M 4/58	(2010.01)		
H01M 4/62	(2006.01)		
H01M 10/058	(2010.01)		
H01M 10/0525	(2010.01)		
H01M 4/583	(2010.01)		
H01M 10/052	(2010.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.01.2019 PCT/KR2019/001308**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **08.08.2019 WO19151778**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.01.2019 E 19748452 (0)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.04.2024 EP 3675251**

54 Título: **Material activo de electrodo negativo para batería secundaria de litio, electrodo negativo que incluye el mismo, y batería secundaria de iones de litio que incluye el electrodo negativo**

30 Prioridad:

30.01.2018 KR 20180011650

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
22.11.2024

73 Titular/es:

**LG ENERGY SOLUTION, LTD. (100.0%)
Tower 1, 108, Yeoui-daero, Yeongdeungpo-gu
Seoul 07335, KR**

72 Inventor/es:

**SHIN, SUN-YOUNG;
KIM, JE-YOUNG;
LEE, YONG-JU y
CHOI, JUNG-HYUN**

74 Agente/Representante:

BERTRÁN VALLS, Silvia

ES 2 988 923 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 para batería secundaria de litio, electrodo negativo que incluye el mismo, y batería secundaria de iones de litio que incluye el electrodo negativo

5 **Campo técnico**

La presente divulgación se refiere a un material activo de electrodo negativo para una batería secundaria de litio, a un electrodo negativo que incluye el mismo, y a una batería secundaria de iones de litio que incluye el electrodo negativo. La presente solicitud reivindica prioridad sobre la solicitud de patente coreana n.º 10-2018-0011650 presentada el 30 de enero de 2018 en la República de Corea.

10 **Antecedentes de la técnica**

15 Recientemente, a medida que se han desarrollado y popularizado instrumentos móviles, ordenadores personales, motores eléctricos y dispositivos condensadores modernos, se han demandado cada vez más fuentes de energía de alta capacidad. Un ejemplo típico de tales fuentes de energía incluye una batería secundaria de litio. Se ha prestado mucha atención al silicio como material de electrodo negativo para una batería secundaria de electrolito no acuoso de tipo nueva generación, ya que tiene una capacidad (aproximadamente 4200 mAh/g) correspondiente a aproximadamente 10 veces o más de la capacidad (capacidad teórica: 372 mAh/g) de un material a base de grafito usado convencionalmente como material de electrodo negativo. Por tanto, se ha sugerido el silicio que está aleado con litio y muestra una alta capacidad teórica como un nuevo material activo de electrodo negativo que sustituye a un material carbonoso. Sin embargo, el silicio experimenta un hinchamiento volumétrico durante la carga y una contracción volumétrica durante la descarga. Por esto, cuando se carga/descarga repetidamente una batería secundaria, el silicio usado como material activo de electrodo negativo se microniza y muestra un aumento de las partículas aisladas que pierden una trayectoria conductora en el electrodo, dando como resultado la degradación de la capacidad de una batería secundaria. Como métodos para mejorar las características del ciclo, se han estudiado y sugerido 1) micronización de silicio, 2) uso de óxido de silicio (SiO_x), 3) el uso de aleaciones de silicio, o similares.

30 1) En el caso de micronización de silicio, puede esperarse que las características de ciclo puedan mejorarse a medida que avanza la micronización. Sin embargo, existe una limitación en la reducción del tamaño de cristalito del silicio cristalino. Por lo tanto, es difícil resolver el problema de micronización de silicio durante la carga/descarga.

35 2) Cuando se usa óxido de silicio (SiO_x), es posible inhibir la micronización formando microcristales de silicio en SiO_y amorfo. Sin embargo, puesto que el óxido consume Li, la eficiencia de carga/descarga inicial es baja, de modo que el uso de óxido de silicio no es adecuado para proporcionar una batería secundaria con alta energía.

40 3) Las aleaciones de silicio permiten diversos diseños de materiales a través de la variación en los elementos metálicos combinados con silicio. Por tanto, es fácil formar una nanoestructura que mejore las características de ciclo y es posible inhibir el crecimiento de cristalito de silicio. Además, puede esperarse una eficiencia de carga/descarga mayor que la eficiencia obtenida a través del uso de óxido. Incluso en el caso de la estructura sugerida según la técnica relacionada, puede inhibirse la micronización de los cristalitos de silicio que tienen un tamaño (aproximadamente 5 nm o más) tal que puede determinarse por difracción de rayos X. Por tanto, es posible evitar la degradación de la capacidad ligeramente después de la carga/descarga. Sin embargo, en este caso, la razón de hinchamiento es todavía alta. Cuando se aplican aleaciones de silicio realmente a una batería secundaria, no es posible superar las causas de un cambio (particularmente, un aumento) en el grosor de una batería secundaria.

50 El documento WO 2016/085953 A1 describe combinaciones sinérgicas altamente porosas de materiales de silicio y carbono para su uso, entre otros como materiales de ánodo en baterías de iones de litio.

En estas circunstancias, ha habido una necesidad continua de estudiar un nuevo material activo de electrodo negativo.

55 **Divulgación**

Problema técnico

60 La presente divulgación se refiere a proporcionar un material activo de electrodo negativo que tiene una conductividad eléctrica y características de vida útil excelentes, a un electrodo negativo que incluye el mismo, y a una batería secundaria que incluye el electrodo negativo. Estos y otros objetos y ventajas de la presente divulgación pueden entenderse a partir de la siguiente descripción detallada y se pondrán más claramente de manifiesto a partir de las realizaciones a modo de ejemplo de la presente divulgación. Además, se entenderá fácilmente que los objetos y las ventajas de la presente divulgación pueden realizarse mediante los medios mostrados en las reivindicaciones adjuntas y combinaciones de las mismas.

Solución técnica

En un aspecto de la presente divulgación, se proporciona un material de electrodo negativo usado como material activo de electrodo negativo para un dispositivo electroquímico. Según la primera realización de la presente divulgación, hay un material de electrodo negativo que incluye las primeras partículas de material activo y las segundas partículas de material activo, en el que las primeras partículas de material activo incluyen un material de óxido de silicio ($M-SiO_x$ ($0 < x \leq 2$)) que incluye un silicato de metal (M) y óxido de silicio, y las segundas partículas de material activo incluyen un material carbonoso; el material de electrodo negativo satisface la siguiente fórmula 1, cuando el diámetro de partícula (D_{50}) de las primeras partículas de material activo es r y el diámetro de partícula (D_{50}) de las segundas partículas de material activo es R; y las segundas partículas de material activo tienen un valor de anchura máxima a media altura (FWHM) de $9 \mu m$ o más, tal como se determina representando gráficamente el valor central del experimento obtenido mediante ajuste gaussiano de la distribución de tamaño de partícula de las segundas partículas de material activo y la distribución de FWHM:

[Fórmula 1]
 $1 \mu m \leq r \leq 0,4R$

Según la segunda realización de la presente divulgación, se proporciona el material de electrodo negativo tal como se define en la primera realización, en el que el metal (M) es litio (Li), magnesio (Mg), calcio (Ca) o al menos dos de ellos, y el material de óxido de silicio puede representarse mediante $M-SiO_x$ (donde $0 < x \leq 2$).

Según la tercera realización de la presente divulgación, se proporciona el material de electrodo negativo tal como se define en la primera o la segunda realización, en el que el metal (M) es magnesio (Mg).

Según la cuarta realización de la presente divulgación, se proporciona el material de electrodo negativo tal como se define en una cualquiera de la primera a la tercera realizaciones, en el que el silicato de metal (M) es silicato de Mg, y el silicato de Mg incluye $MgSiO_3$, Mg_2SiO_4 o ambos.

Según la quinta realización de la presente divulgación, se proporciona el material de electrodo negativo tal como se define en una cualquiera de la primera a la cuarta realizaciones, en el que la primera partícula de material activo incluye una pluralidad de fases de silicio que contienen silicio cristalino, y las fases de silicio están incrustadas/enterradas en el material de óxido de silicio y dispersadas/distribuidas en formas similares a puntos.

Según la sexta realización de la presente divulgación, se proporciona el material de electrodo negativo tal como se define en una cualquiera de la primera a la quinta realizaciones, en el que la primera partícula de material activo tiene una pluralidad de poros en el interior del cuerpo de la misma y sobre la superficie exterior de la misma, y los poros tienen un diámetro de 2 nm a $1 \mu m$ basado en el diámetro de poro más grande.

Según la séptima realización de la presente divulgación, se proporciona el material de electrodo negativo tal como se define en una cualquiera de la primera a la sexta realizaciones, en el que las primeras partículas de material activo tienen una capa de recubrimiento de carbono que cubre al menos una parte de las superficies de las mismas, y la capa de recubrimiento incluye negro de carbono, negro de acetileno o negro de Ketjen, o se forma mediante un procedimiento de deposición en fase vapor usando un componente gaseoso, tal como gas de metano.

Según la octava realización de la presente divulgación, se proporciona el material de electrodo negativo tal como se define en una cualquiera de la primera a la séptima realizaciones, en el que las primeras partículas de material activo y las segundas partículas de material activo se mezclan a una razón en peso de 1:99-30:70 en el material de electrodo negativo.

En otro aspecto de la presente divulgación, también se proporciona un electrodo negativo para un dispositivo electroquímico. Según la novena realización de la presente divulgación, se proporciona un electrodo negativo que incluye el material de electrodo negativo tal como se define en una cualquiera de la primera a la octava realizaciones.

En todavía otro aspecto de la presente divulgación, también se proporciona un conjunto de electrodos que incluye el electrodo negativo. Según la décima realización de la presente divulgación, se proporciona un conjunto de electrodos que incluye un electrodo negativo, un electrodo positivo y un separador interpuesto entre el electrodo negativo y el electrodo positivo, en el que el electrodo negativo se define en la novena realización.

Efectos ventajosos

El material activo de electrodo negativo según la presente divulgación incluye un material compuesto de un material carbonoso que tiene una amplia distribución de tamaño de partícula con un silicato de metal y, por tanto, proporciona conductividad eléctrica y características de vida útil mejoradas.

Descripción de los dibujos

Los dibujos adjuntos ilustran una realización preferida de la presente divulgación y sirven para proporcionar, junto con la divulgación anterior, un entendimiento adicional de las características técnicas de la presente divulgación y, por tanto, la presente divulgación no se interpreta como limitada al dibujo. Mientras tanto, la forma, dimensión, escala o proporción de un elemento en los dibujos adjuntos puede exagerarse con el propósito de una descripción más clara.

La figura 1 es un gráfico que ilustra las características de ciclo de las baterías según los ejemplos en comparación con las baterías según los ejemplos comparativos.

Mejor modo

A continuación en el presente documento, se describirán realizaciones preferidas de la presente divulgación con detalle con referencia a los dibujos adjuntos. Antes de la descripción, debe entenderse que los términos usados en la memoria descriptiva y las reivindicaciones adjuntas no deben interpretarse como limitados a significados generales y de diccionario, sino interpretarse basándose en los significados y conceptos correspondientes a los aspectos técnicos de la presente divulgación basándose en el principio de que se permite que el inventor defina los términos de manera apropiada para la mejor explicación. Por tanto, la descripción propuesta en el presente documento es sólo un ejemplo preferible con el propósito de ilustración únicamente, no se pretende que limite el alcance de la divulgación, de modo que debe entenderse que otros equivalentes y modificaciones podrían realizarse a la misma sin apartarse del alcance de la divulgación.

Tal como se usa en el presente documento, la expresión “una porción está conectada a otra porción” cubre no sólo “una porción está conectada directamente a otra porción” sino también “una porción está conectada indirectamente a otra porción” por medio del otro elemento interpuesto entre ellas.

A lo largo de la memoria descriptiva, la expresión “una parte incluye un elemento” no excluye la presencia de ningún elemento adicional, sino que significa que la parte puede incluir además los otros elementos.

Tal como se usa en el presente documento, los términos “aproximadamente”, “sustancialmente” o similares, se usan con el significado contiguo a partir de o hasta el valor numérico indicado, cuando se sugiere una preparación aceptable y un error de material único para el significado indicado, y se usan con el propósito de evitar que un invasor no científico use indebidamente la divulgación indicada que incluye un valor numérico exacto o absoluto proporcionado para ayudar a entender la presente divulgación.

Tal como se usa en el presente documento, el término “combinación de los mismos” incluido en cualquier expresión de tipo Markush significa una combinación o mezcla de uno o más elementos seleccionados del grupo de elementos divulgados en la expresión de tipo Markush, y se refiere a la presencia de uno o más elementos seleccionados del grupo.

Tal como se usa en el presente documento, la expresión “A y/o B” significa “A, B o ambos de ellos”.

La presente divulgación se refiere a un material activo de electrodo negativo para un dispositivo electroquímico, a un electrodo negativo que incluye el mismo, y a un dispositivo electroquímico que incluye el electrodo negativo. En el presente documento, el dispositivo electroquímico incluye cualquier dispositivo que lleva a cabo una reacción electroquímica, y los ejemplos particulares del mismo incluyen todos los tipos de baterías primarias, baterías secundarias, celdas de combustible, celdas solares o condensadores. Particularmente, entre las baterías secundarias, se prefieren baterías secundarias de litio, incluyendo baterías secundarias de metal de litio, baterías secundarias de iones de litio, baterías secundarias de polímero de litio o baterías de polímero de iones de litio.

A continuación en el presente documento, se explicará con más detalle el material activo de electrodo negativo según la presente divulgación.

Material de electrodo negativo

La presente divulgación se refiere a un material de electrodo negativo que puede usarse como material activo de electrodo negativo. El material de electrodo negativo incluye un material de óxido de silicio que contiene un silicato de metal (M), y un material carbonoso. Según una realización de la presente divulgación, el material de electrodo negativo puede incluir una mezcla del material de óxido de silicio con el material carbonoso a una razón predeterminada. Según otra realización de la presente divulgación, el material de electrodo negativo significa una mezcla de una pluralidad de primeras partículas de material activo que contienen el material de óxido de silicio con una pluralidad de segundas partículas de material activo que contienen el material carbonoso. En el material de electrodo negativo, las primeras partículas de material activo pueden mezclarse con las segundas partículas de material activo a una razón de 1:99-30:70 (razón en peso). Según todavía otra realización de la presente divulgación, las primeras partículas de material activo pueden estar presentes en 10 partes en peso o menos basado

en 100 partes en peso totales del primer y el segundo material activo dentro del intervalo definido anteriormente.

Según la presente divulgación, el material de óxido de silicio puede incluir un silicato de metal (M) y óxido de silicio, en el que el metal (M) es litio (Li), magnesio (Mg), calcio (Ca) o al menos dos de ellos. Según una realización de la presente divulgación, el metal (M) incluye preferiblemente magnesio (Mg). El material de óxido de silicio puede representarse por $M-SiO_x$ (donde $0 < x \leq 2$). Según una realización de la presente divulgación, el material de óxido de silicio puede incluir $MgSiO_3$, Mg_2SiO_4 o ambos.

Según una realización de la presente divulgación, las primeras partículas de material activo incluyen una pluralidad de fases de silicio que incluyen silicio cristalino. Particularmente, las fases de silicio pueden estar incrustadas/enterradas en el material de óxido de silicio y dispersadas/distribuidas en el material de óxido de silicio en formas similares a puntos. Por ejemplo, las fases de silicio están presentes en un estado mezclado con el silicato de metal (M) y óxido de silicio. Más particularmente, las fases de silicio pueden estar dispersadas/distribuidas en una matriz que incluye el silicato de metal (M) y óxido de silicio en formas similares a puntos. La fase de silicio es un grupo formado mediante ensamblaje de uno o más cristales de silicio, y puede estar presente un único grupo o pueden estar presentes dos o más grupos.

Según una realización de la presente divulgación, las primeras partículas de material activo que incluyen el material de óxido de silicio pueden tener una pluralidad de poros presentes en el interior del cuerpo y sobre la superficie exterior de las mismas. Los poros pueden estar abiertos y/o cerrados y dos o más poros abiertos pueden estar interconectados. Además, componentes, tales como iones, gas y líquido, pueden pasar a través de las partículas a través de los poros interconectados. Según otra realización de la presente divulgación, los poros pueden tener un diámetro de 2 nm a 1 μm basado en el diámetro de poro más grande. Preferiblemente, el diámetro de poro puede ser de 500 nm o menos, 200 nm o menos, 100 nm o menos, o 50 nm o menos.

Según una realización de la presente divulgación, las primeras partículas de material activo que incluyen el material de óxido de silicio pueden estar dotadas de una capa de recubrimiento de carbono que cubre al menos una parte de la superficie de partículas. La capa de recubrimiento de carbono puede estar unida a, fijada a o recubierta sobre la superficie de partículas. La capa de recubrimiento puede incluir al menos uno seleccionado del grupo que consiste en carbono cristalino, negro de carbono, negro de acetileno, negro de Ketjen, grafito natural, grafito artificial, grafito Kish, fibras de carbono grafitizadas, microperlas de mesocarbono grafitizadas, grafeno y carbono amorfo. Además, el grafito puede incluir aquellos obtenidos mediante tratamiento térmico o coacción (grafitización) de al menos uno seleccionado del grupo que consiste en carbono blando, carbono duro, carbono pirolítico, fibras de carbono a base de brea de mesofase, microperlas de mesocarbono, breas de mesofase y coques derivados de brea de alquitrán de hulla o petróleo y carbono activado, a alta temperatura. Además, según una realización de la presente divulgación, la capa de recubrimiento de carbono puede formarse a través de un procedimiento de deposición en fase vapor, tales como deposición química en fase vapor (CVD), usando gas que contiene carbono, tales como gas de metano. Mientras tanto, debe entenderse que la descripción de los componentes de la capa de recubrimiento de carbono que cubre las primeras partículas de material activo no se refiere al material carbonoso contenido en las segundas partículas de material activo, sino que se refiere a la capa de recubrimiento de carbono como componente de las primeras partículas de material activo, independientemente del material carbonoso.

Mientras tanto, según una realización de la presente divulgación, la capa de recubrimiento puede tener un grosor de 10-150 nm. Dentro del intervalo definido anteriormente, el límite superior del grosor de la capa de recubrimiento puede ser de 100 nm, 80 nm, 70 nm o 50 nm, y el límite inferior del mismo puede ser de 15 nm, 25 nm, 35 nm o 50 nm.

Según la presente divulgación, las primeras partículas de material activo incluyen un material de óxido de silicio (que incluye silicato de metal (M) y óxido de silicio), que es un componente inactivo al Li y no provoca la intercalación/desintercalación de Li durante la carga de una batería. Aunque el Si forma un material compuesto con el Li para contribuir a la carga/descarga de una batería, tiene el problema de un cambio severo de volumen durante la carga/descarga. Para resolver el problema, se ha desarrollado un material de electrodo negativo que usa Si microcristalino o un material compuesto de Si con SiO_2 . Sin embargo, el SiO_2 forma LiO_2 o Li-S-O durante la carga inicial para generar de manera indeseable una capacidad irreversible. Por tanto, la presente divulgación ha prestado atención a reducir la generación de tal capacidad irreversible inicial incorporando un elemento metálico que tiene una fuerza de unión al oxígeno igual a o mayor que la fuerza de unión del Li al oxígeno. Tal como se describió anteriormente, las primeras partículas de material activo incluyen un material de óxido de silicio, y el material de óxido de silicio incluye un silicato de metal (M) y óxido de silicio (SiO_x ($0 < x \leq 2$)), en el que el metal (M) es al menos uno seleccionado de Mg, Li y Ca, preferiblemente Mg. Además, el silicato de metal (M) incluye silicato de magnesio (silicato de Mg), en el que el silicato de Mg incluye $MgSiO_3$, Mg_2SiO_4 o ambos de ellos. En el material compuesto a base de óxido de silicio, el silicato de metal (M) y el óxido de silicio están presentes en un estado tal que los elementos de cada fase se difunden de modo que la superficie límite de una fase está unida a la de la otra fase (es decir, las fases están unidas entre sí en un nivel atómico) y, por tanto, experimentan un cambio pequeño de volumen durante la intercalación/desintercalación de iones de litio y apenas provocan el agrietamiento de las partículas de material compuesto a base de óxido de silicio incluso después de repetir la carga/descarga.

Además, según una realización de la presente divulgación, el metal (M) puede estar presente en una cantidad del 4-20 % en peso, el 4-16 % en peso, o el 4-10 % en peso basado en el 100 % en peso del material de óxido de silicio. Cuando el contenido de metal (M) satisface el intervalo definido anteriormente, es posible mejorar la eficiencia mientras que se minimiza la disminución de capacidad.

Según una realización de la presente divulgación, el cristalito de Si puede tener un tamaño de 1-15 nm en las primeras partículas de material activo. Cuando el tamaño de cristal de Si, es decir, tamaño de cristalito de Si es mayor que el intervalo definido anteriormente, pueden degradarse las características de vida útil. Mientras tanto, se prefiere que el SiO_x esté micronizado de modo que la cristalinidad pueda no observarse a través de difracción de rayos X (XRD).

Según la presente divulgación, el material de electrodo negativo incluye un material carbonoso en combinación con el material de óxido de silicio. Dicho de otro modo, el material de electrodo negativo incluye una fase mixta de las primeras partículas que contienen el material de óxido de silicio con las segundas partículas que contienen un material carbonoso. El material carbonoso puede incluir al menos uno seleccionado del grupo que consiste en carbono cristalino, negro de carbono, negro de acetileno, negro de Ketjen, grafito natural, grafito artificial, grafito Kish, fibras de carbono grafitizadas, microperlas de mesocarbono grafitizadas, grafeno y carbono amorfo. Además, el grafito puede incluir aquellos obtenidos mediante grafitización de al menos uno seleccionado del grupo que consiste en carbono blando, carbono duro, carbono pirolítico, fibras de carbono a base de brea de mesofase, microperlas de mesocarbono, breas de mesofase y coques derivados de brea de alquitrán de hulla o petróleo y carbono activado.

Mientras tanto, según una realización de la presente divulgación, el material carbonoso puede prepararse en forma de partículas secundarias formadas por agregación de partículas primarias finas. Al menos una de las partículas primarias y las partículas secundarias puede recubrirse con una capa de recubrimiento de carbono. La capa de recubrimiento puede incluir al menos uno seleccionado del grupo que consiste en carbono cristalino, negro de carbono, negro de acetileno, negro de Ketjen, grafito natural, grafito artificial, grafito Kish, fibras de carbono grafitizadas, microperlas de mesocarbono grafitizadas, grafeno y carbono amorfo. Además, el grafito puede incluir aquellos obtenidos mediante grafitización de al menos uno seleccionado del grupo que consiste en carbono blando, carbono duro, carbono pirolítico, fibras de carbono a base de brea de mesofase, microperlas de mesocarbono, breas de mesofase y coques derivados de brea de alquitrán de hulla o petróleo y carbono activado. Además, el material carbonoso recubierto con la capa de recubrimiento de carbono puede obtenerse mezclando las partículas primarias de material carbonoso con un precursor de carbono, tal como aglutinante de brea, y formando partículas secundarias de la mezcla resultante y carbonizando el precursor de carbono. En caso contrario, la capa de recubrimiento de carbono puede formarse a través de un procedimiento de deposición en fase vapor, tales como deposición química en fase vapor (CVD), usando un gas que contiene carbono, tales como gas de metano. Mientras tanto, según una realización de la presente divulgación, la capa de recubrimiento puede tener un grosor de 10-150 nm.

Según una realización de la presente divulgación, cada uno del material de óxido de silicio y el material carbonoso puede prepararse en forma de una fase de partícula que tiene un intervalo de diámetro de partícula predeterminado. A continuación en el presente documento, las primeras partículas de material activo se denominan partículas A y las segundas partículas de material activo se denominan partículas B. Además, el diámetro de partícula D₅₀ de las partículas A se denomina "r" y el de las partículas B se denomina "R".

El diámetro de partícula D₅₀ significa el diámetro de partícula al 50 % en la distribución de tamaño de partícula acumulada en volumen. La distribución de tamaño de partícula acumulada en volumen se obtiene suponiendo un único conjunto de polvo. Cuando se representa gráficamente la curva de acumulación, mientras que el volumen total del conjunto de polvo se toma como el 100 % en la distribución de tamaño de partícula, los diámetros de partícula al 10 %, el 50 % y el 90 % de la curva de acumulación se define como el 10 % diámetro de partícula, el 50 % diámetro de partícula (mediana de diámetro acumulada en diámetro) y el 90 % de diámetro de partícula (μm), respectivamente.

En cuanto a la distribución de tamaño de partícula, el material de electrodo negativo según la presente divulgación satisface la siguiente fórmula 1:

[Fórmula 1]

$$1 \mu\text{m} \leq r \leq 0,4R$$

Cuando r es menor de 1 μm, se produce oxidación durante la etapa de pulverización, dando como resultado la degradación de la capacidad y la eficiencia. Además, cuando r es mayor de 0,4R, el electrodo muestra baja conductividad eléctrica, dando como resultado la degradación de las características de vida útil.

Según una realización de la presente divulgación, las partículas B satisfacen preferiblemente que el valor de anchura máxima a media altura (FWHM) sea de 9 μm o más en la distribución de tamaño de partícula. Según la presente

divulgación, el valor de FWHM puede determinarse representado gráficamente el valor central del experimento obtenido mediante ajuste gaussiano de la distribución de tamaño de partícula de las partículas B y la distribución de FWHM. En el presente documento, el valor de anchura máxima a media altura muestra la anchura máxima en la posición correspondiente a la mitad de la altura máxima superior en la distribución de tamaño de partícula determinada tal como se describió anteriormente (abscisa: diámetro de partícula (μm), ordenada: frecuencia (%)). Los inventores de la presente divulgación han hallado que cuando se usa un material de grafito que tiene una distribución de tamaño de partícula relativamente ancha con un valor de anchura máxima a media altura de $9\ \mu\text{m}$ o más, puede mejorarse la conductividad en comparación con un material de grafito que tiene una distribución de tamaño de partícula más pequeña.

Según una realización de la presente divulgación, r puede ser $1\text{-}6\ \mu\text{m}$, y R puede ser $15\text{-}24\ \mu\text{m}$.

Preparación de material activo de electrodo negativo

1) Partículas A que incluyen material de óxido de silicio

Según una realización de la presente divulgación, las partículas A que incluyen el material de óxido de silicio pueden prepararse mezclando un metal (M) con un óxido de silicio (SiO_x , $0 < x < 2$) en un estado gaseoso usando un procedimiento, tales como deposición química en fase vapor (CVD) o deposición de capas atómicas (ALD), depositando la mezcla sobre la superficie de un sustrato, y llevando a cabo la pulverización. Además, tal como se describió anteriormente, las partículas A pueden estar dotadas adicionalmente de una capa de recubrimiento de carbono sobre la superficie de las mismas.

Esto se explicará con más detalle a continuación en el presente documento.

El método mencionado anteriormente incluye las etapas de llevar a cabo la reacción de gas de SiO_x ($0 < x < 2$) con gas de metal (M) y enfriar la mezcla de reacción para depositar un material compuesto de óxido de silicio; y pulverizar el material compuesto de óxido de silicio depositado para obtener las partículas A.

Además de esto, el método puede incluir además una etapa de inyectar un gas de material carbonoso y llevar a cabo un tratamiento térmico para formar una capa de recubrimiento de carbono que incluye un material carbonoso sobre la superficie de las partículas A.

En el presente documento, la etapa de enfriamiento puede llevarse a cabo a $400\text{-}900\ \text{°C}$. Además, la etapa de tratamiento térmico puede llevarse a cabo a $850\text{-}1.150\ \text{°C}$ durante de 30 minutos a 8 horas. Según una realización de la presente divulgación, el gas de SiO_x ($0 < x < 2$) puede prepararse permitiendo que se evapore Si y/o SiO_2 a $1.000\text{-}1.800\ \text{°C}$, y el gas de metal (M) puede prepararse permitiendo que se evapore un metal (M) a $800\text{-}1.600\ \text{°C}$.

La reacción de gas de SiO_x ($0 < x < 2$) con gas de metal (M) puede llevarse a cabo a $800\text{-}1800\ \text{°C}$. Luego, puede llevarse a cabo la extinción hasta una temperatura de enfriamiento objetivo de $400\text{-}900\ \text{°C}$, particularmente $500\text{-}800\ \text{°C}$, en el plazo de $1\text{-}6$ horas. Cuando el tiempo de extinción satisface el intervalo definido anteriormente después de la reacción en fase vapor de gas de SiO_x ($0 < x < 2$) con gas de metal (M), tal extinción a una baja temperatura dentro de un tiempo corto puede resolver el problema de una reacción insuficiente de metal (M) gaseoso con SiO_x que da como resultado un fallo en la formación de silicato y una fase no deseada residual, tal como MgO. Por tanto, es posible mejorar significativamente la eficiencia inicial y el efecto de impedir el hinchamiento, proporcionando de ese modo una vida útil significativamente mejorada de la batería. Después de enfriar, puede llevarse a cabo un tratamiento térmico, en el que el tamaño de los cristalitos de Si y la proporción de silicato de metal (M) pueden controlarse dependiendo de la temperatura de tratamiento térmico. Por ejemplo, cuando el tratamiento térmico adicional se lleva a cabo a alta temperatura, puede aumentarse la fase de Mg_2SiO_4 y puede aumentarse el tamaño de cristalito de Si.

Según una realización de la presente divulgación, un reactor de deposición en fase vapor puede usarse para preparar las partículas A que incluyen el material de óxido de silicio. Por ejemplo, un reactor de deposición en fase vapor de este tipo puede incluir un puerto de llenado, puerto de succión de gas y un puerto de descarga conectados a una cámara de deposición. Como gas portador, puede usarse hidrógeno, helio, nitrógeno, argón o una combinación de los mismos. Mientras que el gas portador se introduce al reactor de deposición en fase vapor a través del puerto de succión de gas, también puede introducirse un compuesto precursor que forma la porción de núcleo en el reactor junto con el gas portador. Luego, mientras el compuesto precursor se adsorbe químicamente sobre la superficie del sustrato en el reactor, el material de óxido de silicio puede depositarse en un estado a granel.

Según una realización de la presente divulgación, el material compuesto de óxido de silicio depositado puede incluir una fase de silicio cristalino y una matriz en la que se dispersan las fases de silicio, en el que la matriz incluye silicato de Mg y óxido de silicio. Además, es posible formar la fase de silicio y la matriz en un tamaño correspondiente a los microcristales de aproximadamente $100\ \text{nm}$ seleccionando una composición similar a la composición en el punto eutéctico.

A continuación, el material compuesto de óxido de silicio depositado se pulveriza hasta un diámetro de partícula (D_{50}) de 0,1-20 μm a través de un procedimiento de molienda mecánica, o similar. Luego, se inyecta un gas de material carbonoso, tales como gas de metano, y se lleva a cabo un tratamiento térmico en un horno tubular rotatorio para formar una capa de recubrimiento de carbono sobre la superficie del material compuesto de óxido de silicio como porción de núcleo. La capa de recubrimiento de carbono puede incluir un componente carbonoso que resulta del tratamiento térmico del gas de material carbonoso, tales como metano. Particularmente, la capa de recubrimiento de carbono puede formarse de la siguiente manera. El polvo de material compuesto resultante se introduce en un horno tubular rotatorio, se permite fluir gas de argón, y se aumenta la temperatura hasta 850-1.150 $^{\circ}\text{C}$ a una velocidad de aproximadamente 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Mientras que se hace girar el horno tubular rotatorio y se permite fluir a través del mismo el gas de argón y el gas de material carbonoso, se lleva a cabo un tratamiento térmico durante de 30 minutos a 8 horas para formar una capa de recubrimiento de carbono.

Según una realización de la presente divulgación, puede usarse un reactor de deposición en fase vapor para preparar las partículas A que incluyen el material de óxido de silicio. Por ejemplo, un reactor de deposición en fase vapor de este tipo puede incluir un puerto de llenado, un puerto de succión de gas y un puerto de descarga conectados a una cámara de deposición. Como gas portador, puede usarse hidrógeno, helio, nitrógeno, argón o una combinación de los mismos. Mientras se introduce el gas portador en el reactor de deposición en fase vapor a través del puerto de succión de gas, también puede introducirse un compuesto precursor que forma las partículas A que incluyen un material de óxido de silicio en el reactor junto con el gas portador. Luego, mientras el compuesto precursor se adsorbe químicamente sobre la superficie del sustrato en el reactor, el material de óxido de silicio se deposita en un estado a granel. Según la presente divulgación, se introducen SiO y Mg al reactor en un estado gaseoso a través de evaporación a alta temperatura y luego se mezclan. La mezcla gaseosa resultante se deposita sobre un sustrato a una temperatura menor que la temperatura interna en un estado a granel. Luego, el producto depositado sobre el sustrato se pulveriza para preparar polvo.

Mientras tanto, el método para formar una capa de recubrimiento de carbono no se limita al método descrito anteriormente. Los expertos en la técnica pueden seleccionar cualquier método, siempre que se puedan obtener las características mencionadas anteriormente de la capa de recubrimiento de carbono.

2) Partículas B que incluyen material carbonoso

Cuando se usa grafito artificial como material carbonoso, se pulveriza coque y se mezcla con un aglutinante de brea, la mezcla resultante se conforma para dar partículas secundarias, y las partículas secundarias se grafitizan a través de un tratamiento térmico a alta temperatura (3.000 $^{\circ}\text{C}$) para obtener las partículas secundarias de grafito artificial. Mientras tanto, si es necesario, puede usarse brea para realizar el recubrimiento con un material carbonoso adicionalmente a 1.100 $^{\circ}\text{C}$. Opcionalmente, en primer lugar se lleva a cabo una etapa de grafitización, y luego pueden llevarse a cabo etapas de mezclado con un aglutinante de brea/carbonización para preparar las partículas secundarias de grafito artificial. Mientras tanto, cuando se usa grafito natural como material carbonoso, pueden llevarse a cabo la esferoidización de grafito en escamas y luego el recubrimiento superficial con brea.

Electrodo negativo

El electrodo negativo según la presente divulgación puede obtenerse aplicando y secando una mezcla de un material activo de electrodo negativo, un material conductor y un aglutinante sobre un colector de corriente de electrodo negativo. Si se desea, la mezcla puede incluir adicionalmente una carga. El material activo de electrodo negativo incluye el material de electrodo negativo descrito anteriormente.

Según la presente divulgación, el colector de corriente se forma para tener un grosor de 3-500 μm . El colector de corriente no está particularmente limitado, siempre que no provoque ningún cambio químico en la batería correspondiente y tenga alta conductividad. Los ejemplos particulares del colector de corriente pueden incluir acero inoxidable; aluminio; níquel; titanio; carbón cocido; aluminio o acero inoxidable tratado superficialmente con carbono, níquel, titanio o plata; aleación de aluminio-cadmio; o similares. Puede seleccionarse un colector de corriente adecuado dependiendo de la polaridad del electrodo positivo o el electrodo negativo.

El aglutinante es un componente que ayuda a la unión entre el material activo de electrodo y el material conductor y la unión al colector de corriente. En general, el aglutinante se añade en una cantidad del 1-50 % en peso basado en el peso de mezcla total de la mezcla de electrodo. Puede usarse poliácridonitrilo-co-ácido acrílico de alto peso molecular como aglutinante, pero el alcance de la presente divulgación no se limita al mismo. Otros ejemplos del aglutinante incluyen poli(fluoruro de vinilideno), poli(alcohol vinílico), carboximetilcelulosa (CMC), almidón, hidroxipropilcelulosa, celulosa regenerada, polivinilpirrolidona, politetrafluoroetileno, polietileno, polipropileno, terpolímero de etileno-propileno-dieno (EPDM), EPDM sulfonado, caucho de estireno-butireno, caucho fluorado, diversos copolímeros, o similares.

El material conductor es un componente que no provoca ningún cambio químico en la batería correspondiente. Los ejemplos particulares del material conductor incluyen: grafito, tal como grafito natural o grafito artificial; negro de carbono, tal como negro de carbono, negro de acetileno, negro de Ketjen, nanotubos de carbono, nanofibras de

carbono, negro de canal, negro de horno, negro de lámpara o negro térmico; fibras conductoras, tales como fibras de carbono o fibras metálicas; polvo de metal, tal como polvo de fluorocarbono, aluminio o níquel; fibra corta monocristalina conductora, tal como óxido de zinc o titanato de potasio; óxido metálico conductor, tal como óxido de titanio; y materiales conductores, tales como derivados de polifenileno.

Batería secundaria de litio

En otro aspecto, se proporciona una batería secundaria de litio que incluye un electrodo positivo, el electrodo negativo según la presente divulgación y un separador interpuesto entre el electrodo negativo y el electrodo positivo.

El electrodo positivo puede obtenerse aplicando y secando una mezcla de un material activo de electrodo positivo, un material conductor y un aglutinante sobre un colector de corriente de electrodo positivo. Si se desea, la mezcla puede incluir además una carga. Los ejemplos particulares del material activo de electrodo positivo incluyen, pero no se limita a: compuestos dispuestos en capas tales como óxido de litio-cobalto (LiCoO_2) y óxido de litio-níquel (LiNiO_2), o aquellos compuestos sustituidos con uno o más metales de transición; óxidos de litio-manganeso tales como los representados por la fórmula química de $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ (en la que x es 0-0,33), LiMnO_3 , LiMn_2O_3 y LiMnO_2 ; óxido de litio-cobre (Li_2CuO_2); óxidos de vanadio tales como LiV_3O_8 , LiV_3O_4 , V_2O_5 o $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$; óxidos de litio-níquel de tipo sitio de Ni representados por la fórmula química de $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (en la que M es Co, Mn, Al, Cu, Fe, Mg, B o Ga, y x es 0,01-0,3); óxidos compuestos de litio-manganeso representados por la fórmula química de $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (en la que $M = \text{Co, Ni, Fe, Cr, Zn o Ta}$, y $x = 0,01-0,1$) o $\text{Li}_2\text{Mn}_3\text{MO}_8$ (en la que $M = \text{Fe, Co, Ni, Cu o Zn}$); LiMn_2O_4 en el que el Li está parcialmente sustituido con un ion de metal alcalinotérreo; compuestos de disulfuro; $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$; o similares.

El material conductor, el colector de corriente y el aglutinante usados para el electrodo positivo pueden referirse a los descritos anteriormente en el presente documento con referencia al electrodo negativo.

El separador se interpone entre el electrodo positivo y el electrodo negativo, y puede ser una película delgada aislante que tiene permeabilidad a los iones y resistencia mecánica altas. En general, el separador puede tener un diámetro de poro y un grosor de 0,01-10 μm y 5-300 μm , respectivamente. Los ejemplos particulares del separador incluyen: polímeros olefinicos, tales como polipropileno que tienen resistencia química e hidrofobicidad; láminas o redes no tejidas fabricadas de fibras de vidrio o polietileno; o similares. Mientras tanto, el separador puede incluir además una capa porosa que contiene una mezcla de partículas inorgánicas con una resina aglutinante, sobre la superficie más exterior del mismo.

Según la presente divulgación, el electrolito incluye un disolvente orgánico y una cantidad predeterminada de sal de litio. Los ejemplos particulares del disolvente orgánico incluyen carbonato de propileno (PC), carbonato de etileno (EC), carbonato de butileno (BC), carbonato de dietilo (DEC), carbonato de dimetilo (DMC), carbonato de dipropilo (DPC), propionato de metilo (MP), dimetilsulfóxido, acetonitrilo, dimetoxietano, dietoxietano, tetrahidrofurano, N-metil-2-pirrolidona (NMP), carbonato de etilmetilo (EMC), gamma-butirolactona (GBL), carbonato de flouroetileno (FEC), formiato de metilo, formiato de etilo, formiato de propilo, acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de propilo, acetato de pentilo, propionato de metilo, propionato de etilo, propionato de butilo, o una combinación de los mismos. Además, también pueden usarse derivados de halógeno de los disolventes orgánicos y compuestos de éster lineal. La sal de litio es un componente fácilmente soluble en el electrolito no acuoso, y los ejemplos particulares de la misma incluyen LiCl , LiBr , LiI , LiClO_4 , LiBF_4 , $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$, LiPF_6 , LiCF_3SO_3 , LiCF_3CO_2 , LiAsF_6 , LiSbF_6 , LiAlCl_4 , $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$, cloroborato de litio, carboxilato alifático inferior de litio, tetrafenilborato de litio, imidas, o similares.

La batería secundaria según la presente divulgación puede obtenerse recibiendo y sellando un conjunto de electrodos que incluye electrodos positivos y electrodos negativos apilados alternativamente con separadores interpuestos entre los mismos en un material de carcasa, tal como una carcasa de batería, junto con un electrolito. Puede usarse cualquier método convencional para fabricar una batería secundaria sin limitación particular.

En todavía otro aspecto, se proporcionan un módulo de batería que incluye la batería secundaria como celda unitaria, y un bloque de baterías que incluye el módulo de batería. Puesto que el módulo de batería y el bloque de baterías incluyen una batería secundaria que muestra excelentes características de carga rápida a una cantidad de carga alta, pueden usarse como fuentes de alimentación para vehículos eléctricos, vehículos eléctricos híbridos, vehículos eléctricos híbridos enchufables y sistemas de almacenamiento de energía.

Mientras tanto, se hará referencia a la descripción sobre elementos usados convencionalmente en el campo de una batería, particularmente una batería secundaria de litio, sobre otros elementos de batería no descritos en el presente documento, tal como un material conductor.

A continuación en el presente documento, se explicará con detalle la presente divulgación con referencia a los ejemplos. Sin embargo, los siguientes ejemplos pueden implementarse de muchas maneras diferentes y no debe considerarse que se limitan a las realizaciones a modo de ejemplo expuestas en el presente documento. Más bien, estas realizaciones a modo de ejemplo se proporcionan de modo que la presente divulgación será más exhaustiva y

completa, y transmitirá totalmente el alcance de la presente divulgación a los expertos en la técnica.

Ejemplos

5 (1) Preparación del material de electrodo negativo

Ejemplo 1)

10 Preparación de las partículas A: Se mezclaron Si y SiO₂ en polvo a una razón (razón molar) de 1:1 y se sometieron a tratamiento térmico a presión reducida de 1 torr para permitir la mezcla en un estado gaseoso de SiO_x (0 < x < 2). También se permite que se evapore el Mg en un estado vapor a través de un tratamiento térmico de modo que pudiera reaccionar con SiO_x (0 < x < 2) a 1300 °C durante 3 horas. Luego, se enfrió el producto de reacción en una placa a 800 °C en el plazo de 4 horas de modo que pudo depositarse sobre el sustrato. La temperatura de evaporación del Si/SiO₂ fue de 1.400 °C y la del Mg fue de 900 °C. Se analizó el producto depositado mediante difracción de rayos X (XRD). Se mostró que el producto depositado incluía óxido de silicio que contenía Mg (silicato de Mg). Se pulverizó el producto depositado en estado a granel usando un molino de chorro hasta un diámetro (D₅₀) de aproximadamente 5 µm. Luego, se formó una capa de recubrimiento de carbono sobre el polvo del producto pulverizado usando un procedimiento de deposición química en fase vapor (CVD). El procedimiento de CVD se llevó a cabo inyectando gas de metano a 950 °C bajo atmósfera de argón (Ar). El tiempo de procesamiento fue de 2 horas. Después de analizar el polvo de partículas de material compuesto resultante, el polvo incluía Mg en una cantidad de aproximadamente el 6 % basado en el 100 % en peso de su peso total, en el que el contenido de carbono en la porción de cubierta fue de aproximadamente el 5 %. La cantidad de Mg se determinó mediante análisis de plasma acoplado inductivamente (ICP) y el contenido de carbono se determinó mediante análisis de carbono/azufre (C/S).

25 Preparación de las partículas B: Se pulverizó coque de petróleo hasta un diámetro (D₅₀) de aproximadamente 7 µm, y luego se grafitizó a 3.000 °C. Luego, se mezcló el producto resultante con un aglutinante de brea, se conformó para dar partículas secundarias y se carbonizó a 1.100 °C bajo atmósfera de nitrógeno (N₂) para obtener partículas secundarias de grafito artificial que tenían un diámetro (D₅₀) de 16,1 µm.

30 Luego, se mezclaron simplemente entre sí las partículas A y las partículas B a la razón en peso tal como se muestra en la siguiente tabla 1 y se usó la mezcla resultante como material activo de electrodo negativo.

Ejemplo 2)

35 Preparación de las partículas A: Se obtuvieron las partículas A de la misma manera que en el ejemplo 1.

40 Preparación de las partículas B: Se pulverizó coque en agujas de petróleo hasta un diámetro (D₅₀) de 9 µm y se mezcló con un aglutinante de brea, y luego se conformó la mezcla resultante para dar partículas secundarias y se grafitizó a 3.000 °C. Luego, se mezcló el producto resultante con brea y se carbonizó a 1.100 °C para obtener partículas secundarias de grafito artificial que tenían un diámetro (D₅₀) de 22,4 µm.

Ejemplo 3)

45 Preparación de las partículas A: Se obtuvieron las partículas A de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque la pulverización se llevó a cabo hasta un diámetro (D₅₀) de 3,2 µm.

Preparación de las partículas B: Se obtuvieron las partículas B de la misma manera que en el ejemplo 1.

50 Ejemplo comparativo 1)

Preparación de las partículas A: Se obtuvieron las partículas A de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque la pulverización se llevó a cabo hasta un diámetro (D₅₀) de 8,0 µm.

55 Preparación de las partículas B: Se obtuvieron las partículas B de la misma manera que en el ejemplo 1.

Ejemplo comparativo 2)

60 Preparación de las partículas A: Se obtuvieron las partículas A de la misma manera que en el ejemplo 1.

Preparación de las partículas B: Se obtuvieron las partículas B usando el mismo coque que en el ejemplo 1 excepto porque se pulverizaron finamente las partículas primarias hasta un diámetro (D₅₀) de 4,5 µm y el producto terminado de partículas secundarias tenía un tamaño de partícula de 11,8 µm.

65 Ejemplo comparativo 3)

Preparación de las partículas A: Se obtuvieron las partículas A de la misma manera que en el ejemplo 1.

5 Preparación de las partículas B: Se obtuvieron las partículas B de la misma manera que en el ejemplo 1. Luego, se retiró una parte de micropolvo a través de un procedimiento de clasificación por flujo de aire y se retiró una parte de macropolvo que tenía un tamaño grande a través de un tamiz.

Ejemplo comparativo 4)

10 Preparación de las partículas A: Se obtuvieron las partículas A de la misma manera que en el ejemplo 3.

Preparación de las partículas B: Se usó grafito natural esferoidizado. Se usó grafito natural en escamas como materia prima y se sometió a un procedimiento de esferoidización. Luego, se recubrió el producto resultante con brea, se carbonizó a 1.100 °C y se pulverizó hasta un diámetro (D_{50}) de 16,5 μm .

15 El material de electrodo negativo usado para cada uno de los ejemplos y ejemplos comparativos se muestra en la Tabla 1.

[Tabla 1]

20

	Partículas A D_{50} (μm)	Partículas B D_{50} (μm)	FWHM (μm)	Contenido e partículas A:B (razón en peso)	0,4R
Ej. 1	5,0	16,1	11,3	5:95	6,44
Ej. 2	5,0	22,4	13,7	5:95	8,96
Ej. 3	3,2	16,1	11,3	5:95	6,44
Ej. comp. 1	8,0	16,1	11,3	5:95	6,44
Ej. comp. 2	5,0	11,8	8,3	5:95	4,72
Ej. comp. 3	5,0	16,5	7,3	5:95	6,6
Ej. comp. 4	3,2	16,5	7,5	5:95	6,6

(2) Determinación de resistencia de lámina

25 Se mezclaron cada uno de los materiales activos de electrodo negativo según los ejemplos y los ejemplos comparativos, carboximetilcelulosa (CMC) y caucho de estireno-butadieno (SBR) con agua a una razón en peso de 95:2:3 para obtener una suspensión de electrodo negativo. Se recubrió la suspensión homogéneamente sobre una lámina de cobre que tenía un grosor de 20 μm . Se llevó a cabo el recubrimiento a una temperatura de secado de electrodo de 80 °C y una velocidad de recubrimiento de 0,2 m/min. Se prensó el electrodo resultante hasta una porosidad del 28 % usando un dispositivo de prensado con rodillo para satisfacer un grosor objetivo. Luego, se secó el electrodo en un horno de vacío a 130 °C durante 8 horas. El electrodo tenía una densidad de electrodo de 1,6 g/cm³. Como contraelectrodo, se usó una lámina de metal de litio. Se interpuso un separador (película porosa fabricada de película de polipropileno, 30 μm , Celgard Co.) entre ambos electrodos para formar un conjunto de electrodos, y se inyectó un electrolito en el mismo para obtener una semibatería secundaria de tipo botón. Se preparó el electrolito mezclando carbonato de etileno con carbonato de etilmetilo a una razón en peso de 3:7.

35 Se sometió cada batería a carga/descarga inicial a 0,1C y luego se desensambló. Se lavó cada electrodo negativo con carbonato de dimetilo (DMC) y se secó. Luego, se determinó la resistencia de lámina. Los resultados se muestran en la siguiente tabla 2. Tal como se usa en el presente documento, "resistencia de lámina" significa la resistencia específica de la lámina por unidad de grosor. En esta prueba, se midió la resistencia de lámina de una capa de material activo cinco veces usando un medidor MP (análizador de resistencia de contacto de electrodo/interfacial disponible de Multi-Hioki Co.) y se promediaron los valores medidos. Los resultados se muestran en la siguiente tabla 2.

[Tabla 2]

45

	Conductividad eléctrica de electrodo (ohm/cm ²) (electrodo desensamblado después de la primera carga/descarga)
Ej. 1	0,0508
Ej. 2	0,0488

Ej. 3	0,0497
Ej. comp. 1	0,0557
Ej. comp. 2	0,0540
Ej. comp. 3	0,0525
Ej. comp. 4	0,0528

(3) Evaluación de características de carga/descarga

5 Se mezclaron cada uno de los materiales activos de electrodo negativo según los ejemplos y los ejemplos comparativos, carboximetilcelulosa (CMC) y caucho de estireno-butadieno (SBR) con agua a una razón en peso de 95:2:3 para obtener una suspensión de electrodo negativo. Se recubrió la suspensión homogéneamente sobre una lámina de cobre que tenía un grosor de 20 μm . Se llevó a cabo el recubrimiento a una temperatura de secado de electrodo de 80 $^{\circ}\text{C}$ y una velocidad de recubrimiento de 0,2 m/min. Se prensó el electrodo resultante hasta una porosidad del 28 % usando un dispositivo de prensado con rodillo para satisfacer un grosor objetivo. Luego, se secó el electrodo en un horno de vacío a 130 $^{\circ}\text{C}$ durante 8 horas. El electrodo tenía una densidad de electrodo de 1,6 g/cm^3 .

15 Se mezclaron un material activo de electrodo positivo ($\text{LiNi}_{0,6}\text{Mn}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$), un material conductor (Super C) y poli(fluoruro de vinilideno) (PVdF) con acetona a una razón en peso de 95:2:3 para obtener una suspensión de electrodo positivo. Se recubrió la suspensión homogéneamente sobre una lámina de aluminio que tenía un grosor de 20 μm . Se llevó a cabo el recubrimiento a una temperatura de secado de electrodo de 80 $^{\circ}\text{C}$ y una velocidad de recubrimiento de 0,2 m/min. Se prensó el electrodo resultante hasta una porosidad del 28 % usando un dispositivo de prensado con rodillo para satisfacer un grosor objetivo. Luego, se secó el electrodo en un horno de vacío a 130 $^{\circ}\text{C}$.

20 Se interpuso un separador (película porosa fabricada de película de polipropileno, 30 μm , Celgard Co.) entre ambos electrodos para formar un conjunto de electrodos, y se inyectó un electrolito en el mismo para obtener una semibatería secundaria de tipo botón. Se preparó el electrolito mezclando carbonato de etileno con carbonato de etilmetilo a una razón en peso de 3:7.

25 Se determinaron las características de ciclo de cada una de las baterías según los ejemplos y los ejemplos comparativos. Los primeros 3 ciclos se llevaron a cabo en un modo de corriente constante (CC) de 0,2C. Luego, se llevaron a cabo 4-100 ciclos de carga/descarga a 0,33C en un modo de CC. Se llevó a cabo la prueba de carga/descarga a 25 $^{\circ}\text{C}$. En la prueba, se calculó el mantenimiento de capacidad según la siguiente fórmula 2. Los resultados se muestran en la figura 1.

[Fórmula 2]

35
$$\text{Mantenimiento de capacidad (\%)} = \left[\frac{\text{Capacidad de descarga en el } 100^{\text{o}} \text{ ciclo}}{\text{Capacidad de descarga en el } 2^{\text{o}} \text{ ciclo}} \right] \times 100$$

REIVINDICACIONES

1. Material de electrodo negativo usado como material activo de electrodo negativo para un dispositivo electroquímico, comprendiendo el material de electrodo negativo las primeras partículas de material activo y las segundas partículas de material activo,
- 5
- en el que las primeras partículas de material activo comprenden un material de óxido de silicio ($M-SiO_x$ ($0 < x \leq 2$)) que comprende un silicato de metal (M) y óxido de silicio, y las segundas partículas de material activo comprenden un material carbonoso;
- 10
- el material de electrodo negativo satisface la siguiente fórmula 1, cuando el diámetro de partícula (D_{50}) de las primeras partículas de material activo es r y el diámetro de partícula (D_{50}) de las segundas partículas de material activo es R ; y
- 15
- las segundas partículas de material activo tienen un valor de anchura máxima a media altura (FWHM) de $9 \mu m$ o más, tal como se determina representando gráficamente el valor central del experimento obtenido mediante ajuste gaussiano de la distribución de tamaño de partícula de las segundas partículas de material activo y la distribución de FWHM:
- 20
- [Fórmula 1]
- $$1 \mu m \leq r \leq 0,4R$$
2. Material de electrodo negativo según la reivindicación 1, en el que el metal (M) es litio (Li), magnesio (Mg), calcio (Ca) o al menos dos de ellos, y el material de óxido de silicio se representa por $M-SiO_x$ (donde $0 < x \leq 2$).
- 25
3. Material de electrodo negativo según la reivindicación 2, en el que el metal (M) es magnesio (Mg).
- 30
4. Material de electrodo negativo según la reivindicación 1, en el que el silicato de metal (M) es silicato de Mg, y el silicato de Mg comprende $MgSiO_3$, Mg_2SiO_4 o ambos.
- 35
5. Material de electrodo negativo según la reivindicación 1, en el que la primera partícula de material activo comprende una pluralidad de fases de silicio que incluyen silicio cristalino, y las fases de silicio están incrustadas/enterradas en el material de óxido de silicio y dispersadas/distribuidas en formas similares a puntos.
- 40
6. Material de electrodo negativo según la reivindicación 1, en el que la primera partícula de material activo tiene una pluralidad de poros en el interior del cuerpo de la misma y sobre la superficie exterior de la misma, y los poros tienen un diámetro de 2 nm a $1 \mu m$ basado en el diámetro de poro más grande.
- 45
7. Material de electrodo negativo según la reivindicación 1, en el que las primeras partículas de material activo tienen una capa de recubrimiento de carbono que cubre al menos una parte de las superficies de las mismas, y la capa de recubrimiento comprende negro de carbono, negro de acetileno o negro de Ketjen, o se forma mediante un procedimiento de deposición en fase vapor usando un componente gaseoso, tal como gas de metano.
- 50
8. Material de electrodo negativo según la reivindicación 1, en el que las primeras partículas de material activo y las segundas partículas de material activo se mezclan a una razón en peso de 1:99-30:70 en el material de electrodo negativo.
- 55
9. Material de electrodo negativo según la reivindicación 8, en el que el material de óxido de silicio está presente a 10 partes en peso o menor basado en 100 partes en peso totales del primer y el segundo material activo.
- 60
10. Electrodo negativo que comprende el material de electrodo negativo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.
11. Conjunto de electrodos que comprende un electrodo negativo, un electrodo positivo y un separador interpuesto entre el electrodo negativo y el electrodo positivo, en el que el electrodo negativo se define en la reivindicación 10.

FIG. 1

