

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 018 792**

51 Int. Cl.:

H01M 4/36	(2006.01) H01M 4/1391	(2010.01)
H01M 4/38	(2006.01) H01M 4/1395	(2010.01)
H01M 4/485	(2010.01) H01M 4/48	(2010.01)
H01M 4/58	(2010.01) H01M 4/587	(2010.01)
H01M 4/62	(2006.01) C01B 33/24	(2006.01)
H01M 4/131	(2010.01)	
H01M 10/0525	(2010.01)	
C01B 33/02	(2006.01)	
C01B 33/113	(2006.01)	
H01M 4/134	(2010.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **31.01.2019** **PCT/KR2019/001401**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **08.08.2019** **WO19151813**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.01.2019** **E 19748397 (7)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.03.2025** **EP 3678230**

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

30 Prioridad:

31.01.2018 KR 20180012299

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
19.05.2025

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

SHIN, SUN-YOUNG;
KIM, DONG-HYUK;
LEE, YONG-JU;
JO, RAE-HWAN y
KIM, JE-YOUNG

74 Agente/Representante:

QUIRÓS MARÍN, María

ES 3 018 792 T3

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

DESCRIPCIÓN

Material activo de electrodo negativo, electrodo negativo que incluye el mismo y batería secundaria de litio que incluye el mismo

Campo técnico

La presente divulgación se refiere a un material activo de electrodo negativo, a un electrodo negativo que incluye el mismo y a una batería secundaria de litio que incluye el mismo.

La presente solicitud reivindica la prioridad de la solicitud de patente coreana n.º 10-2018-0012299 presentada el 31 de enero de 2018 en la República de Corea.

Antecedentes de la técnica

Recientemente, con el desarrollo y la popularización de instrumentos móviles, ordenadores personales, motores eléctricos y dispositivos condensadores contemporáneos, ha aumentado la demanda de fuentes de energía de alta capacidad. Un ejemplo típico de tales fuentes de energía es la 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 nueva generación, ya que tiene una capacidad (aproximadamente 4200 mAh/g) correspondiente a aproximadamente 10 veces o más 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 que el silicio, que se somete a aleación con litio y muestra una alta capacidad teórica, se use como nuevo material activo de electrodo negativo que sustituya a un material carbonoso.

Sin embargo, el silicio experimenta expansión volumétrica durante la carga y contracción volumétrica durante la descarga. Por ello, cuando una batería secundaria se carga/descarga repetidamente, el silicio usado como material activo de electrodo negativo se microniza y muestra un aumento de partículas aisladas que pierden su trayectoria conductora en el electrodo, lo que da como resultado la degradación de la capacidad de una batería secundaria.

Se ha intentado llevar a cabo la micronización de silicio para mejorar las características de ciclo. Como resultado, 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 tanto, resulta difícil resolver suficientemente el problema de la micronización del silicio durante la carga/descarga.

Como otro método para mejorar las características de ciclo, se ha sugerido el uso de óxido de silicio (SiO_x). El óxido de silicio (SiO_x) forma una estructura en la que cristales de silicio que tienen un tamaño de varios nanómetros se dispersan homogéneamente en el óxido de silicio, mientras éste se descompone en Si y SiO_2 por desproporción a una alta temperatura de 1.000 °C o superior. Se espera que, al aplicar tal óxido de silicio a un material activo de electrodo negativo para una batería secundaria, el óxido de silicio proporcione una capacidad baja correspondiente a aproximadamente la mitad de la capacidad de un material activo de electrodo negativo de silicio, pero muestre una capacidad aproximadamente 5 veces mayor que la capacidad de un material activo de electrodo negativo carbonoso. Además, muestra un pequeño cambio de volumen estructuralmente durante la carga y descarga para proporcionar excelentes características de vida útil por ciclo. Sin embargo, el óxido de silicio experimenta reacción con litio durante la carga inicial para producir siliciuro de litio y óxido de litio (óxido de litio y silicato de litio). Particularmente, el óxido de litio no puede participar en la reacción electroquímica posterior y una parte del litio transportado a un electrodo negativo durante la carga inicial no puede retornar a un electrodo positivo y, por tanto, se produce una reacción irreversible. En el caso del óxido de silicio, éste muestra una alta capacidad irreversible en comparación con otros electrodos negativos a base de silicio y proporciona una eficiencia de carga inicial (ICE, razón de capacidad de descarga inicial con respecto a capacidad de carga) significativamente baja, del 70-75 %. Una eficiencia inicial tan baja requiere una capacidad excesiva de un electrodo positivo, al fabricar una batería secundaria, para provocar una compensación de la capacidad por unidad de peso de un electrodo negativo.

Por tanto, todavía existe la necesidad de desarrollar un material a base de óxido de silicio que reduzca la producción de óxido de litio que provoca tal irreversibilidad, cuando se usa óxido de silicio como material activo de electrodo negativo, y, por tanto, pueda satisfacer las características de vida útil, así como la capacidad/eficiencia inicial.

El documento EP 3136477 describe un material activo de electrodo negativo para una batería recargable de electrolito no acuoso, un método para preparar el mismo, y una batería recargable de electrolito no acuoso que incluye el mismo y, más específicamente, un material activo de electrodo negativo para una batería recargable de electrolito no acuoso, que incluye un material compuesto de óxido de silicio.

El documento JP 2012033317 describe un material de cátodo para una batería secundaria que usa un electrolito no acuoso que incluye: un complejo a base de silicio-óxido de silicio que tiene al menos una estructura en la que partículas de silicio que tienen diámetros de 0,5-50 nm se distribuyen en óxido de silicio en orden atómico y/o en estado microcristalino, y que tiene una razón molar Si/O de 1/0,5-1,6; y un recubrimiento de carbono aplicado sobre

la superficie del complejo a base de silicio-óxido de silicio a una cantidad de recubrimiento del 1-40 % en masa con respecto al complejo a base de silicio-óxido de silicio. Con el material de cátodo, se dopa(n) magnesio y/o calcio en el complejo a base de silicio-óxido de silicio al menos a una cantidad de dopaje del 0,1-20 % en masa, provocando la reacción de hidruro de magnesio y/o hidruro de calcio en el complejo a base de silicio-óxido de silicio.

Divulgación

Problema técnico

La presente divulgación se refiere a proporcionar un material activo de electrodo negativo que tenga una capacidad/eficiencia inicial y características de vida útil excelentes, un electrodo negativo que incluya el mismo y una batería secundaria de litio que incluya el mismo. Estos y otros objetos y ventajas de la presente divulgación pueden comprenderse a partir de la siguiente descripción detallada y resultarán más evidentes a partir de las realizaciones a modo de ejemplo de la presente divulgación. Además, se comprenderá fácilmente que los objetos y ventajas de la presente divulgación pueden lograrse mediante los medios mostrados en las reivindicaciones adjuntas y sus combinaciones.

Solución técnica

En un aspecto de la presente divulgación, se proporciona un material activo de electrodo negativo tal como se define en una cualquiera de las siguientes realizaciones.

Según la primera realización, se proporciona un material activo de electrodo negativo que incluye: un material compuesto de óxido de silicio que incluye i) Si, ii) un óxido de silicio representado por SiO_x ($0 < x \leq 2$), y iii) silicato de magnesio que contiene Si y Mg; y una capa de recubrimiento de carbono situada sobre la superficie del material compuesto de óxido de silicio y que incluye un material carbonoso,

en donde la difracción de rayos X del material activo de electrodo negativo muestra picos de Mg_2SiO_4 y MgSiO_3 al mismo tiempo y no muestra ningún pico de MgO ,

la razón de intensidad de picos, $I(\text{Mg}_2\text{SiO}_4)/I(\text{MgSiO}_3)$, que es la intensidad $I(\text{Mg}_2\text{SiO}_4)$ de picos que pertenecen a Mg_2SiO_4 con respecto a la intensidad $I(\text{MgSiO}_3)$ de picos que pertenecen a MgSiO_3 es inferior a 1, los picos que pertenecen a Mg_2SiO_4 se observan a $2\theta = 32,2 \pm 0,2^\circ$, y los picos que pertenecen a MgSiO_3 se observan a $2\theta = 30,9 \pm 0,2^\circ$, y

el material activo de electrodo negativo tiene un contenido de agua de menos de 200 ppm tal como se determina mediante el método de Karl-Fischer a 250 °C.

Según la segunda realización, se proporciona el material activo de electrodo negativo tal como se define en la primera realización, en donde la capa de recubrimiento de carbono está presente en una cantidad de 2,5-10 partes en peso basándose en 100 partes en peso del material compuesto de óxido de silicio.

Según la tercera realización, se proporciona el material activo de electrodo negativo tal como se define en la primera o la segunda realización, en donde el Mg está presente en una cantidad del 4-16 % en peso basándose en el 100 % en peso del material compuesto de óxido de silicio.

Según la cuarta realización, se proporciona el material activo de electrodo negativo tal como se define en una cualquiera de las realizaciones primera a tercera, en donde el polvo de material compuesto de óxido de silicio tiene un diámetro de partícula promedio (D_{50}) de 0,1-20 μm .

En otro aspecto de la presente divulgación, se proporciona un método para preparar un material activo de electrodo negativo tal como se define en una cualquiera de las siguientes realizaciones.

Según la quinta realización, se proporciona un método para preparar el material activo de electrodo negativo tal como se define en una cualquiera de las realizaciones primera a cuarta, incluyendo el método las etapas de:

llevar a cabo reacción de gas de SiO_x ($0 < x < 2$) con gas de Mg y enfriar la mezcla de reacción a 400-900 °C para depositar un material compuesto de óxido de silicio;

pulverizar el material compuesto de óxido de silicio depositado; e

inyectar un gas de material carbonoso en el material compuesto de óxido de silicio pulverizado y llevar a cabo tratamiento térmico a 850-1.150 °C durante de 30 minutos a 8 horas para formar una capa de recubrimiento que contiene material carbonoso sobre la superficie del material compuesto de óxido de silicio.

Según la sexta realización, se proporciona el método para preparar el material activo de electrodo negativo tal como

se define en la quinta realización, en donde el gas de SiO_x ($0 < x < 2$) se prepara permitiendo que se evaporen Si y SiO_2 a 1.000-1.800 °C, y el gas de Mg se prepara permitiendo que se evapore Mg a 800-1.600 °C.

5 Según la séptima realización, se proporciona el método para preparar el material activo de electrodo negativo tal como se define en la quinta o la sexta realización, en donde la reacción de gas de SiO_x ($0 < x < 2$) con gas de Mg se lleva a cabo a 800-1.800 °C.

10 Según la octava realización, se proporciona el método para preparar el material activo de electrodo negativo tal como se define en una cualquiera de las realizaciones quinta a séptima, en donde el gas de material carbonoso se inyecta en el material compuesto de óxido de silicio pulverizado, y luego se lleva a cabo tratamiento térmico a 800-1.150 °C.

En todavía otro aspecto, se proporciona un electrodo negativo tal como se define en la siguiente realización.

15 Según la novena realización, se proporciona un electrodo negativo que incluye un colector de corriente de electrodo negativo; y una capa de material activo de electrodo negativo que incluye el material activo de electrodo negativo tal como se define en cualquiera de las realizaciones primera a cuarta, dispuesta sobre al menos una superficie del colector de corriente de electrodo negativo.

20 En aún otro aspecto, se proporciona una batería secundaria de litio tal como se define en la siguiente realización.

Según la décima realización, se proporciona una batería secundaria de litio que incluye el electrodo negativo tal como se define en la novena realización.

25 **Efectos ventajosos**

Según la presente divulgación, es posible proporcionar un material activo de electrodo negativo que incluye un material a base de óxido de silicio que reduce la producción de óxido de litio que provoca irreversibilidad y, por tanto, puede proporcionar una capacidad inicial y una eficiencia de ciclo mejoradas y lograr características de vida útil excelentes incluso después de la carga/descarga durante un tiempo prolongado.

Además, el material activo de electrodo negativo según la presente divulgación está provisto de una capa de recubrimiento de carbono homogénea sobre el exterior del mismo y, por tanto, muestra un contenido de agua reducido, proporcionando de ese modo características de vida útil significativamente mejoradas.

35 **Descripción de los dibujos**

Los dibujos adjuntos ilustran una realización preferida de la presente divulgación y, junto con la divulgación anterior, sirven para proporcionar una comprensión adicional de las características técnicas de la presente divulgación y, por tanto, no se interpreta que la presente divulgación se limite a los dibujos. Mientras tanto, la forma, dimensión, escala o proporción de un elemento en los dibujos adjuntos puede estar exagerada para una descripción más clara.

La figura 1 es un gráfico que ilustra los resultados de difracción de rayos X de cada uno de los materiales activos de electrodo negativo según el ejemplo 1 y los ejemplos comparativos 1-4.

45 **Mejor modo**

Debe entenderse que los términos usados en la memoria descriptiva y las reivindicaciones adjuntas no deben interpretarse como limitados a significados generales o 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 el inventor puede definir los términos adecuadamente para la mejor explicación. Por tanto, la descripción propuesta en el presente documento es sólo un ejemplo preferible únicamente con propósitos ilustrativos y no pretende limitar el alcance de la divulgación, por lo que debe entenderse que podrían realizarse otros equivalentes y modificaciones sin apartarse del alcance de la divulgación.

A lo largo de la memoria descriptiva, la expresión "una parte incluye un elemento" no excluye la presencia de cualquier elemento adicional, pero significa que la parte puede incluir además los otros elementos.

60 Tal como se usan en el presente documento, los términos "aproximadamente", "sustancialmente", o similares, se usan con el significado contiguo desde o al valor numérico indicado, cuando se sugiere un error de material y preparación aceptable exclusivo del significado indicado, y se usan con el propósito de impedir que un invasor irresponsable use indebidamente la divulgación indicada que incluye un valor numérico exacto o absoluto proporcionado para ayudar a comprender la presente divulgación.

65 La presente divulgación se refiere a un electrodo negativo para un dispositivo electroquímico y a un dispositivo electroquímico que incluye el mismo. En el presente documento, el dispositivo electroquímico incluye cualquier

dispositivo que lleve a cabo una reacción electroquímica, y los ejemplos particulares del mismo incluyen todo tipo de baterías primarias, baterías secundarias, células de combustible, células solares o condensadores. Particularmente, entre las baterías secundarias, se prefieren las 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 activo de electrodo negativo

El material activo de electrodo negativo según una realización de la presente divulgación incluye: un material compuesto de óxido de silicio que incluye i) Si, ii) un óxido de silicio representado por SiO_x ($0 < x \leq 2$), y iii) silicato de magnesio que contiene Si y Mg; y una capa de recubrimiento de carbono situada sobre la superficie del material compuesto de óxido de silicio y que incluye un material carbonoso,

en donde la difracción de rayos X del material activo de electrodo negativo muestra picos de Mg_2SiO_4 y MgSiO_3 al mismo tiempo y no muestra ningún pico de MgO ,

la razón de intensidad de picos, $I(\text{Mg}_2\text{SiO}_4)/I(\text{MgSiO}_3)$, que es la intensidad $I(\text{Mg}_2\text{SiO}_4)$ de picos que pertenecen a Mg_2SiO_4 con respecto a la intensidad $I(\text{MgSiO}_3)$ de picos que pertenecen a MgSiO_3 es inferior a 1, los picos que pertenecen a Mg_2SiO_4 se observan a $2\theta = 32,2 \pm 0,2^\circ$, y los picos que pertenecen a MgSiO_3 se observan a $2\theta = 30,9 \pm 0,2^\circ$, y

el material activo de electrodo negativo tiene un contenido de agua de menos de 200 ppm tal como se determina mediante el método de Karl-Fischer a 250°C .

El material activo de electrodo negativo incluye un material compuesto de óxido de silicio correspondiente a una porción de núcleo, y una capa de recubrimiento de carbono correspondiente a una porción de cubierta, que rodea parcial o totalmente el exterior de la porción de núcleo. La porción de núcleo incluye una pluralidad de fases de silicio, incluyendo silicio cristalino, y las fases de silicio pueden dispersarse/distribuirse homogéneamente en una matriz que incluye el material compuesto de óxido de silicio que contiene Mg. Según una realización de la presente divulgación, las fases de silicio pueden estar incorporadas/enterradas en la matriz. La fase de silicio es un grupo formado por el ensamblaje de uno o más cristales de silicio, y puede estar presente un solo grupo o pueden estar presentes dos o más grupos. La fase de silicio puede tener un tamaño de cristalito de aproximadamente 15 nm o menos. Cuando el tamaño de cristal, es decir, el tamaño de cristalito de la fase de silicio (Si) es mayor de 15 nm, puede observarse una degradación de las características de vida útil.

Según una realización de la presente divulgación, el material compuesto de óxido de silicio puede tener una estructura porosa que tiene una pluralidad de poros formados en el interior del material compuesto y sobre la superficie exterior del mismo. Los poros pueden estar abiertos y/o cerrados, y dos o más poros abiertos pueden estar interconectados. Además, componentes tales como iones, gases y líquidos pueden atravesar las partículas a través de los poros interconectados.

La capa de recubrimiento de carbono correspondiente a una porción de cubierta incluye un material carbonoso que puede estar unido a, adherido a o recubierto sobre la superficie de la porción de núcleo. El material carbonoso puede incluir al menos uno seleccionado del grupo que consiste en carbono cristalino, grafito natural, grafito artificial, grafeno, grafito kish, fibras de carbono grafitizado, micropérlas de mesocarbono grafitizado, y carbono amorfo. Además, el material carbonoso puede incluir aquellos obtenidos mediante tratamiento térmico o cocción 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, micropérlas de mesocarbono, breas de mesofase y coques derivados de brea de alquitrán de hulla o petróleo y carbón activado, a alta temperatura.

Según una realización de la presente divulgación, la matriz es un componente inactivo para el Li y no provoca 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, presenta el problema de un cambio drástico de volumen durante la carga/descarga. Para resolver este 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 Li_2O o Li-S-O durante la carga inicial para generar una capacidad irreversible de manera indeseable. Por tanto, la presente divulgación se ha centrado en reducir la generación de tal capacidad irreversible inicial mediante la incorporación de un elemento metálico que tiene una fuerza de unión igual o superior a la fuerza de unión del Li al oxígeno.

Según la presente divulgación, el material compuesto de óxido de silicio incluye: i) Si, ii) un óxido de silicio representado por SiO_x ($0 < x \leq 2$); y iii) silicato de magnesio (silicato de Mg) que incluye Si y Mg. El silicato de Mg incluye Mg_2SiO_4 y MgSiO_3 . Como resultado, el material activo de electrodo negativo según la presente divulgación muestra picos de Mg_2SiO_4 y MgSiO_3 al mismo tiempo y no muestra ningún pico de MgO , tal como se determina

mediante difracción de rayos X. Cuando se observan además picos de MgO, puede producirse la generación de gas, ya que el MgO reacciona con agua tras mezclar la suspensión en un sistema acuoso. Además, dado que el MgO está presente en un estado no unido (reaccionado) con SiO₂ que provoca irreversibilidad, no es posible mejorar suficientemente la eficiencia inicial. Además, no hay ningún efecto de inhibición del hinchamiento durante la intercalación/desintercalación de Li, lo que da como resultado la degradación del rendimiento de la batería.

Además, la razón de intensidad de picos, $I(\text{Mg}_2\text{SiO}_4)/I(\text{MgSiO}_3)$, que es la intensidad $I(\text{Mg}_2\text{SiO}_4)$ de picos que pertenecen a Mg₂SiO₄ con respecto a la intensidad $I(\text{MgSiO}_3)$ de picos que pertenecen a MgSiO₃ es inferior a 1, en donde los picos que pertenecen a Mg₂SiO₄ se observan a $2\theta = 32,2 \pm 0,2^\circ$, y los picos que pertenecen a MgSiO₃ se observan a $2\theta = 30,9 \pm 0,2^\circ$.

Particularmente, la razón $I(\text{Mg}_2\text{SiO}_4)/I(\text{MgSiO}_3)$ puede ser de 0,1-0,9, y más particularmente de 0,2-0,7. El motivo por el que se usa silicato de magnesio, obtenido mediante reacción de SiO con Mg, en lugar de SiO solo, es mejorar la eficiencia inicial. El SiO muestra una mayor capacidad en comparación con el grafito, pero proporciona una eficiencia inicial más baja. Por tanto, es necesario aumentar la eficiencia inicial del SiO para maximizar la capacidad de una batería real. El grado de efecto de mejora de la eficiencia inicial puede variar con la cantidad de Mg unido a SiO_x ($0 < x < 2$). Cuando la razón de intensidad de picos, $I(\text{Mg}_2\text{SiO}_4)/I(\text{MgSiO}_3)$, satisface el intervalo definido anteriormente, es posible formar una gran cantidad de MgSiO₃ en comparación con la reacción de SiO con la misma cantidad de Mg y, por tanto, proporcionar un mayor efecto de mejora de la eficiencia inicial en comparación con la formación de Mg₂SiO₄.

Los picos que pertenecen a Mg₂SiO₄ se observan a $2\theta = 32,2 \pm 0,2^\circ$, y los picos que pertenecen a MgSiO₃ se observan a $2\theta = 30,9 \pm 0,2^\circ$. En el presente documento, los picos pueden observarse mediante difracción de rayos X (XRD) usando una fuente de Cu(rayos K α) (longitud de onda: 1,54 Å).

Además, el contenido de la capa de recubrimiento de carbono en el material activo de electrodo negativo según la presente divulgación puede ser de 2,5-10 partes en peso, de 2,5-7 partes en peso, o de 3-5 partes en peso, basándose en 100 partes en peso del material compuesto de óxido de silicio. Cuando el contenido de la capa de recubrimiento de carbono satisface el intervalo definido anteriormente, es posible cubrir adecuadamente el material compuesto de óxido de silicio que contiene SiO_x para mejorar la conductividad eléctrica. También es posible evitar que el material compuesto de óxido de silicio que contiene SiO_x (es decir, el núcleo) reaccione con el agua, y evitar los problemas de degradación de la capacidad y eficiencia iniciales provocados por la formación de una cantidad excesiva de capa de recubrimiento de carbono.

Además, el material activo de electrodo negativo según la presente divulgación puede tener un contenido de agua de menos de 200 ppm, particularmente de 5-100 ppm, y más particularmente de 5-50 ppm, tal como se determina mediante el método de Karl-Fischer a 250 °C. Cuando el contenido de agua satisface el intervalo definido anteriormente, es posible evitar los problemas de aumento de la resistencia provocado por un aumento de las reacciones secundarias con un electrolito cuando el contenido de agua en el material activo de electrodo negativo es alto, deterioro acelerado de una batería y disminución de las características de vida útil.

En el material compuesto de óxido de silicio, el Mg, el silicato de magnesio 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 otra fase (es decir, las fases están unidas entre sí a nivel atómico) y, por tanto, experimentan pocos cambios de volumen durante la intercalación/desintercalación de iones de litio y no provocan agrietamiento de las partículas de material compuesto a base de óxido de silicio ni siquiera después de repetir la carga/descarga.

Según una realización de la presente divulgación, el Mg puede estar presente en una cantidad del 4-16 % en peso, particularmente del 4-10 % en peso, basándose en el 100 % en peso del material compuesto de óxido de silicio. Cuando el contenido de Mg satisface el intervalo definido anteriormente, es posible mejorar la eficiencia a la vez que se minimiza la disminución de la capacidad.

Según una realización de la presente divulgación, el polvo de material compuesto de óxido de silicio puede tener un diámetro de partícula promedio (D_{50}), es decir, el diámetro de partícula al 50 % en la distribución de tamaño de partícula acumulativa en volumen del polvo, de 0,1-20 μm , particularmente de 0,5-10 μm . Además, el polvo de material compuesto de óxido de silicio puede tener un diámetro de partícula (D_{90}) al 90 % en la distribución de tamaño de partícula acumulativa en volumen de 30 μm o menos, particularmente de 15 μm o menos, y más particularmente de 10 μm o menos. Además, el polvo de material compuesto de óxido de silicio puede tener un diámetro de partícula máximo en la distribución de tamaño de partícula acumulativa en volumen de 35 μm o menos, particularmente de 25 μm o menos. Por ejemplo, el diámetro de partícula al 50 %, el diámetro de partícula al 90 % y el diámetro de partícula máximo en la distribución de tamaño de partícula acumulativa en volumen pueden obtenerse a partir de la frecuencia acumulada, tal como se determina usando un analizador de distribución de tamaño de partícula por difracción láser actualmente usado.

A continuación en el presente documento, se explicará el método para preparar el material activo de electrodo

negativo según la presente divulgación.

Método para preparar un material activo de electrodo negativo

- 5 El método para preparar un material activo de electrodo negativo según una realización de la presente divulgación incluye las etapas de:

llevar a cabo reacción de gas de SiO_x ($0 < x < 2$) con gas de Mg y enfriar la mezcla de reacción a 400-900 °C para depositar un material compuesto de óxido de silicio;

- 10 pulverizar el material compuesto de óxido de silicio depositado; e

- inyectar un gas de material carbonoso en el material compuesto de óxido de silicio pulverizado y llevar a cabo tratamiento térmico a 850-1.150 °C durante de 30 minutos a 8 horas para formar una capa de recubrimiento que contiene material carbonoso sobre la superficie del material compuesto de óxido de silicio.

- 15 Según una realización de la presente divulgación, el gas de SiO_x ($0 < x < 2$) puede prepararse permitiendo que se evaporen Si y SiO_2 a 1.000-1.800 °C, y el gas de Mg puede prepararse permitiendo que se evapore Mg a 800-1.600 °C.

- 20 La reacción de gas de SiO_x ($0 < x < 2$) con gas de Mg puede llevarse a cabo a 800-1800 °C. Luego, la extinción puede llevarse a cabo hasta una temperatura de enfriamiento objetivo de 400-900 °C, particularmente de 500-800 °C, en el plazo de 1-6 horas. Cuando el tiempo de extinción satisface el intervalo definido anteriormente después de la reacción en fase de vapor de gas de SiO_x ($0 < x < 2$) con gas de Mg, tal extinción hasta una temperatura baja en el plazo de un corto periodo tiempo puede resolver el problema de reacción insuficiente de Mg con SiO_x , lo que da como resultado un fallo en la formación de silicato y una fase residual no deseada, tal como MgO. Por tanto, es posible mejorar significativamente la eficiencia inicial y evitar la expansión, proporcionando de ese modo una vida útil de la batería significativamente mejorada.

- 25 Después del enfriamiento, puede llevarse a cabo adicionalmente un tratamiento térmico, en donde el tamaño de los cristallitos de Si y la proporción de silicato de Mg 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.

- 30 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 donde la matriz incluye silicato de Mg y óxido de silicio. Además, es posible formar la fase de silicio y la matriz para dar un tamaño correspondiente a microcristales de aproximadamente 100 nm seleccionando una composición similar a la composición en el punto eutéctico.

- 35 A continuación, el material compuesto de óxido de silicio puede pulverizarse a través de un procedimiento de molienda mecánica, o similar, para obtener un polvo de material compuesto de óxido de silicio como porción de núcleo que tiene un diámetro de partícula (D_{50}) de 0,1-20 μm . Luego, se inyecta un gas de material carbonoso, tal como gas de metano, y se lleva a cabo un tratamiento térmico en un horno tubular giratorio para formar una capa de recubrimiento de carbono como porción de cubierta sobre la superficie del material compuesto de óxido de silicio como porción de núcleo. La porción de cubierta incluye un material carbonoso resultante del tratamiento térmico del gas de material carbonoso, tal como metano. Particularmente, la capa de recubrimiento de carbono como porción de cubierta puede formarse introduciendo partículas de porción de núcleo en un horno tubular giratorio, aumentando la temperatura hasta 800-1.150 °C, 900-1.050 °C, o 950-1.000 °C, a una velocidad de aproximadamente 3-10 °C/min, o de aproximadamente 5 °C/min, y llevando a cabo tratamiento térmico durante de 30 minutos a 8 horas, mientras se hace girar el horno tubular giratorio y se permite que el gas de argón y el gas de material carbonoso fluyan a través del mismo, formando de ese modo la porción de cubierta.

Electrodo negativo

- 40 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 además un material de relleno. El material activo de electrodo negativo incluye el material de electrodo negativo descrito anteriormente que tiene una estructura de núcleo-cubierta.

- 45 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 incluyen acero inoxidable, aluminio, níquel, titanio, carbono cocido, aluminio o acero inoxidable tratado en su superficie con carbono, níquel, titanio o plata, o similares. Puede seleccionarse un colector de corriente adecuado dependiendo de

la polaridad de un electrodo positivo o electrodo negativo.

El aglutinante es un componente que facilita 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 basándose en el peso total de la mezcla de electrodo. Los ejemplos particulares del aglutinante incluyen poliacrilonitrilo-co-acrilato, 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-butadieno (SBR), poli(ácido acrílico), poli(ácido acrílico) sustituido con un catión alcalino o ion amonio, poli(alquilen-co-anhídrido maleico) sustituido con un catión alcalino o ion amonio, poli(alquilen-co-ácido maleico) sustituido con un catión alcalino o ion amonio, poli(óxido de etileno), caucho fluorado, o una combinación de los mismos. Más particularmente, el poli(ácido acrílico) sustituido con un catión alcalino o ion amonio puede ejemplificarse mediante poli(ácido acrílico) de litio (Li-PAA, poli(ácido acrílico) sustituido con litio), y el poli(alquilen-co-anhídrido maleico) sustituido con un catión alcalino o ion amonio puede ejemplificarse mediante poli(isobutileno-co-anhídrido maleico) sustituido con litio.

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, Ketjenblack (nombre comercial), 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 fluorocarbono, polvo de metal tal como polvo de aluminio o níquel; fibras cortas monocristalinas conductoras, tales como óxido de zinc o titanato de potasio; óxido de metal conductor, tal como óxido de titanio; y materiales conductores, tales como derivados de polifenileno.

Según una realización de la presente divulgación, al fabricar un electrodo negativo aplicando una mezcla del material activo de electrodo negativo, el material conductor y el aglutinante sobre el colector de corriente de electrodo negativo, el electrodo negativo puede obtenerse mediante un procedimiento en seco, aplicando directamente una mezcla sólida que incluye el material activo de electrodo negativo, el material conductor y el aglutinante. De lo contrario, el electrodo negativo puede obtenerse mediante un procedimiento en húmedo, añadiendo el material activo de electrodo negativo, el material conductor y el aglutinante a un medio de dispersión, seguido de agitación, aplicando la mezcla resultante en forma de suspensión, y retirando el medio de dispersión mediante secado, o similar. En el presente documento, los ejemplos específicos del medio de dispersión usado para un procedimiento en húmedo pueden incluir un medio acuoso, tal como agua (agua desionizada, o similar), o un medio orgánico, tal como N-metil-2-pirrolidona (NMP) o acetona.

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 un material de relleno. Los ejemplos particulares del material activo de electrodo positivo incluyen, pero no se limitan a: compuestos en capas tales como óxido de litio-cobalto (LiCoO_2) y óxido de níquel-litio (LiNiO_2), o esos 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 donde x es 0-0,33), LiMnO_3 , LiMn_2O_3 y LiMnO_2 ; óxido de cobre-litio (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 donde 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 donde M = Co, Ni, Fe, Cr, Zn o Ta, y x = 0,01-0,1) o $\text{Li}_2\text{Mn}_3\text{MO}_8$ (en donde M = Fe, Co, Ni, Cu o Zn); LiMn_2O_4 en el que el Li está parcialmente sustituido por 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 alta permeabilidad iónica y resistencia mecánica. En general, el separador puede tener un diámetro de poro y un grosor de 0,01-10 μm y de 5-300 μm , respectivamente. Los ejemplos particulares del separador incluyen: polímeros olefinicos, tales como polipropileno que tiene resistencia química e hidrofobia; películas, láminas o bandas no tejidas 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 externa 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, tetrahidrofuran, N-

metil-2-pirrolidona (NMP), carbonato de etilmetilo (EMC), carbonato de vinileno (VC), gamma-butirolactona (GBL), carbonato de fluoroetileno (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 halogenados de los disolventes orgánicos y compuestos de ésteres lineales. 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, LiClO₄, LiBF₄, LiB₁₀Cl₁₀, LiPF₆, LiCF₃SO₃, LiCF₃CO₂, LiAsF₆, LiSbF₆, LiAlCl₄, CH₃SO₃Li, (CF₃SO₂)₂NLi, cloroborato de litio, carboxilato de litio alifático inferior, tetrafenilborato de litio, imidas de litio, o similares.

La batería secundaria según la presente divulgación puede obtenerse mediante la recepción y el sellado de 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 ninguna limitación particular.

En todavía otro aspecto, se proporciona un módulo de batería que incluye la batería secundaria como celda unitaria, y un bloque de baterías que incluye el módulo de batería. Dado 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 energía para vehículos eléctricos, vehículos híbridos eléctricos, vehículos híbridos eléctricos 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, tales como un material conductor.

A continuación en el presente documento, la presente divulgación se explicará en detalle con referencia a los ejemplos. Sin embargo, los siguientes ejemplos pueden realizarse de muchas formas diferentes y no deben interpretarse como limitados a las realizaciones a modo de ejemplo expuestas en los mismos. Más bien, estas realizaciones a modo de ejemplo se proporcionan para que la presente divulgación sea exhaustiva y completa, y para transmitir totalmente el alcance de la presente divulgación a los expertos en la técnica.

Ejemplo 1

(1) Preparación de material activo de electrodo negativo

Se mezclaron homogéneamente polvo de silicio y polvo de dióxido de silicio (SiO₂) a una razón molar de 1:1 y se trató térmicamente la mezcla resultante a 1.400 °C bajo una atmósfera de presión reducida de 1 torr para preparar gas de SiO_x (0 < x < 2), y se trató térmicamente Mg a 900 °C para preparar gas de Mg.

Se permitió que reaccionaran el gas de SiO_x (0 < x < 2) y el gas de Mg resultantes a 1.300 °C durante 3 horas y luego se enfriaron hasta 800 °C en el plazo de 4 horas para depositar el producto. Luego, se pulverizó el producto resultante mediante un molino de chorro para recuperar polvo de material compuesto de óxido de silicio que contiene Mg que tenía un diámetro de partícula promedio (D₅₀) de 5 μm.

Se calentó el polvo de material compuesto de óxido de silicio recuperado a una velocidad de 5 °C/min usando un horno eléctrico tubular y luego se sometió a deposición química en fase de vapor (CVD) en presencia de un gas mixto de argón (Ar) con metano (CH₄) a 950 °C durante 2 horas para obtener un material activo de electrodo negativo que incluía un material compuesto de óxido de silicio que contiene Mg y una capa de recubrimiento de carbono sobre el mismo. En el presente documento, el contenido de la capa de recubrimiento de carbono fue de 5 partes en peso basándose en 100 partes en peso del material compuesto de óxido de silicio que contiene Mg.

Se analizó el material activo de electrodo negativo mediante espectroscopía de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP-AES). Se mostró que el material activo de electrodo negativo tenía una concentración de Mg del 9 % en peso. Después de llevar a cabo difracción de rayos X (CuKα), el tamaño de cristalito fue de 9 nm.

(2) Fabricación de batería

Se introdujeron el material activo de electrodo negativo resultante : grafito artificial : material conductor (negro de carbono) : carboximetilcelulosa (CMC) : caucho de estireno-butadieno (SBR) en agua como medio de dispersión a una razón en peso de 9,6:86,4:1:1:2 para preparar una suspensión de capa de mezcla de electrodo negativo. Se recubrió uniformemente la suspensión de capa de mezcla de electrodo negativo sobre ambas superficies de una lámina de cobre que tenía un grosor de 20 μm. Se llevó a cabo el recubrimiento a una temperatura de secado de 70 °C y una velocidad de recubrimiento de 0,2 m/min. Luego, se prensó la capa de mezcla de electrodo negativo hasta una porosidad del 28 % usando un dispositivo de prensa de rodillos para lograr un grosor objetivo. Luego, se llevó a cabo el secado en un horno de vacío a 130 °C durante 8 horas para obtener un electrodo negativo.

Luego, se dispersaron 96,7 partes en peso de $\text{Li}[\text{Ni}_{0,6}\text{Mn}_{0,2}\text{Co}_{0,2}]\text{O}_2$ como material activo de electrodo positivo, 1,3 partes en peso de grafito como material conductor, y 2,0 partes en peso de poli(fluoruro de vinilideno) (PVdF) como aglutinante en 1-metil-2-pirrolidona como medio de dispersión para preparar una suspensión de capa de mezcla de electrodo positivo. Se recubrió la suspensión sobre ambas superficies de una lámina de aluminio que tenía un grosor de 20 μm . Se llevó a cabo el recubrimiento a una temperatura de secado de 80 °C y una velocidad de recubrimiento de 0,2 m/min. Luego, se prensó la capa de mezcla de electrodo positivo hasta una porosidad del 24 % mediante un dispositivo de prensa de rodillos para lograr un grosor objetivo. Luego, se llevó a cabo el secado en un horno de vacío a 130 °C durante 8 horas para obtener un electrodo positivo.

Se interpuso una película porosa (30 μm , Celgard) fabricada de polipropileno entre el electrodo negativo y el electrodo positivo resultantes para formar un conjunto de electrodos, se inyectó un electrolito en el mismo, y luego se dejó reposar el conjunto de electrodos durante 30 horas para que el electrolito pudiera infiltrarse suficientemente en el electrodo. Se preparó el electrolito disolviendo LiPF_6 en un disolvente orgánico que contenía una mezcla 3:7 (razón en volumen) de carbonato de etileno con carbonato de etilmetilo hasta una concentración de 1,0 M, y añadiendo carbonato de vinileno (VC) al mismo a una concentración del 2 % en peso.

Ejemplo comparativo 1

Se obtuvo un material activo de electrodo negativo de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se formó la capa de recubrimiento de carbono, después de llevar a cabo enfriamiento y luego llevar a cabo tratamiento térmico adicional a 1.200 °C, al preparar el material compuesto de óxido de silicio que contiene Mg.

Se obtuvieron un electrodo negativo y una batería secundaria de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se usó el material activo de electrodo negativo obtenido tal como se describió anteriormente.

Ejemplo comparativo 2

Se obtuvo un material activo de electrodo negativo de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se lleva a cabo la etapa de enfriamiento a 300 °C durante 30 minutos después de la reacción en fase de vapor.

Se obtuvieron un electrodo negativo y una batería secundaria de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se usó el material activo de electrodo negativo obtenido tal como se describió anteriormente.

Ejemplo comparativo 3

Se obtuvo un material activo de electrodo negativo de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se formó la capa de recubrimiento de carbono a una temperatura de 800 °C.

Se obtuvieron un electrodo negativo y una batería secundaria de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se usó el material activo de electrodo negativo obtenido tal como se describió anteriormente.

Ejemplo comparativo 4

Se obtuvo un material activo de electrodo negativo de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque el contenido de la capa de recubrimiento de carbono fue de 2 partes en peso.

Se obtuvieron un electrodo negativo y una batería secundaria de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se usó el material activo de electrodo negativo obtenido tal como se describió anteriormente.

Ejemplos de prueba

Ejemplo de prueba 1: Difractometría de rayos X (XRD)

Se analizó cada uno de los materiales activos de electrodo negativo según el ejemplo 1 y los ejemplos comparativos 1-4 mediante XRD usando una fuente de $\text{Cu}(K\alpha)$ (longitud de onda: 1,54 Å). Los resultados del análisis se muestran en la figura 1, y los tipos de picos cristalinos determinados a partir del análisis se muestran en la tabla 1.

Haciendo referencia a la figura 1, los picos que pertenecen a Mg_2SiO_4 se observan a $2\theta = 32,2 \pm 0,2^\circ$, y los picos que pertenecen a MgSiO_3 se observan a $2\theta = 30,9 \pm 0,2^\circ$. En el presente documento, el valor de $I(\text{Mg}_2\text{SiO}_4)/I(\text{MgSiO}_3)$, que es la intensidad $I(\text{Mg}_2\text{SiO}_4)$ de picos que pertenecen a Mg_2SiO_4 con respecto a la intensidad $I(\text{MgSiO}_3)$ de picos que pertenecen a MgSiO_3 , se muestra en la tabla 1.

— Objetivo: dispositivo de monocromación de grafito con $\text{Cu}(\text{rayos } K\alpha)$

- Ranura: ranura de divergencia = 1°, ranura de recepción = 0,1 mm, ranura de dispersión = 1°

Ejemplo de prueba 2: Determinación del contenido de agua

- 5 Se determinó el contenido de agua de cada uno de los materiales activos de electrodo negativo según el ejemplo 1 y los ejemplos comparativos 1-4.

10 Se determinó el contenido de agua usando un analizador de contenido de agua de Karl-Fischer (dispositivo para determinar cantidades traza de agua disponible de Mitsubishi Chemical Analytic Co., CA-200). En el presente documento, se usó 1 g de cada uno de los materiales activos de electrodo negativo según el ejemplo 1 y los ejemplos comparativos 1-4, y se trató a una temperatura de 250 °C para determinar su contenido de agua mediante el método de valoración de Karl-Fischer (valoración coulombimétrica). Los resultados de prueba se muestran en la tabla 1.

Ejemplo de prueba 3: Características de vida útil (mantenimiento de la capacidad (%)) después de 50 ciclos)

15 Se cargó cada una de las baterías según el ejemplo 1 y los ejemplos comparativos 1-4 a una tasa de 0,1 C en modo de corriente constante (CC)-tensión constante (CV) (cargada con una tensión constante de 4,2 V, corte de 0,05 C) a temperatura ambiente (25 °C), y se descargó a una tasa de 0,1 C en modo CC (corte de 2,5 V). Se repitió dos veces el procedimiento anterior. Luego, se cargó cada batería a una tasa de 0,5 C en modo CC-CV (cargada con una tensión constante de 4,2 V, corte de 0,05 C) y se descargó a una tasa de 0,5 C en modo CC (corte de 2,5 V). Se repitió 48 veces el procedimiento anterior. Luego, se determinó el mantenimiento de la capacidad según la siguiente fórmula. Los resultados se muestran en la tabla 1.

- 25 Mantenimiento de la capacidad (%) = [Capacidad de descarga en el 50º ciclo / Capacidad de descarga en el 2º ciclo] x 100

[Tabla 1]

	Tipos de picos cristalinos determinados a partir de XRD	Contenido de agua (ppm)	Mantenimiento de la capacidad después de 50 ciclos (%)	Valor de $I(\text{Mg}_2\text{SiO}_4)/I(\text{MgSiO}_3)$
Ej. 1	Si, MgSiO_3 , Mg_2SiO_4	16	91,3	0,42
Ej. comp. 1	Si, MgSiO_3 , Mg_2SiO_4	17	87,7	2,32
Ej. comp. 2	Si, MgO, MgSiO_3 , Mg_2SiO_4	21	85,4	5,37
Ej. comp. 3	Si, MgSiO_3 , Mg_2SiO_4	950	75,9	0,18
Ej. comp. 4	Si, MgSiO_3 , Mg_2SiO_4	1.380	67,8	0,14

30 Haciendo referencia a la tabla 1, el material activo de electrodo negativo según el ejemplo 1 muestra picos de Mg_2SiO_4 y MgSiO_3 al mismo tiempo y no muestra ningún pico de MgO. Además, puede observarse que, dado que tiene un contenido de agua de menos de 200 ppm y un valor de $I(\text{Mg}_2\text{SiO}_4)/I(\text{MgSiO}_3)$ de menos de 1, la batería secundaria que usa el material activo de electrodo negativo según el ejemplo 1 para un electrodo negativo tiene un mantenimiento de la capacidad significativamente mayor y, por tanto, muestra excelentes características de vida útil, en comparación con las baterías secundarias que usan un material activo de electrodo negativo que no satisface al menos una de las condiciones mencionadas anteriormente según los ejemplos comparativos 1-4.

35 Tal como se describió anteriormente, el motivo por el que se recubre el material compuesto de óxido de silicio con un material carbonoso es mejorar la conductividad eléctrica del material compuesto de óxido de silicio a través del recubrimiento con un material carbonoso, ya que el material compuesto de óxido de silicio tiene una conductividad eléctrica deficiente, y evitar reacciones secundarias con el agua, ya que el material compuesto de óxido de silicio reacciona fácilmente con el agua. En el caso del ejemplo comparativo 4, el contenido de la capa de recubrimiento de carbono es de 2 partes en peso, que es menor que el contenido de la capa de recubrimiento de carbono en el material activo de electrodo negativo según la presente divulgación. Como resultado, puede observarse que la capa de recubrimiento de carbono no puede cubrir suficientemente el material compuesto de óxido de silicio y, por tanto, el material compuesto de óxido de silicio situado en el núcleo del material activo de electrodo negativo reacciona fácilmente con el agua provocando deterioro cuando se llevan a cabo el mezclado y el recubrimiento en un sistema acuoso, tal como SBR/CMC, aplicado a la fabricación de un electrodo negativo. También puede observarse que la batería que usa el material activo de electrodo negativo según el ejemplo comparativo 4 muestra un rendimiento significativamente bajo.

REIVINDICACIONES

1. Material activo de electrodo negativo que comprende: un material compuesto de óxido de silicio que comprende i) Si, ii) un óxido de silicio representado por SiO_x ($0 < x \leq 2$), y iii) silicato de magnesio que contiene Si y Mg; y una capa de recubrimiento de carbono situada sobre la superficie del material compuesto de óxido de silicio y que comprende un material carbonoso,
 en donde la difracción de rayos X del material activo de electrodo negativo muestra picos de Mg_2SiO_4 y MgSiO_3 al mismo tiempo y no muestra ningún pico de MgO ,
 la razón de intensidad de picos, $I(\text{Mg}_2\text{SiO}_4)/I(\text{MgSiO}_3)$, que es la intensidad $I(\text{Mg}_2\text{SiO}_4)$ de picos que pertenecen a Mg_2SiO_4 con respecto a la intensidad $I(\text{MgSiO}_3)$ de picos que pertenecen a MgSiO_3 es inferior a 1, los picos que pertenecen a Mg_2SiO_4 se observan a $2\theta = 32,2 \pm 0,2^\circ$, y los picos que pertenecen a MgSiO_3 se observan a $2\theta = 30,9 \pm 0,2^\circ$, y
 el material activo de electrodo negativo tiene un contenido de agua de menos de 200 ppm tal como se determina mediante el método de Karl-Fischer a 250°C .
2. Material activo de electrodo negativo según la reivindicación 1, en donde la capa de recubrimiento de carbono está presente en una cantidad de 2,5-10 partes en peso basándose en 100 partes en peso del material compuesto de óxido de silicio.
3. Material activo de electrodo negativo según la reivindicación 1, en donde el Mg está presente en una cantidad del 4-16 % en peso basándose en el 100 % en peso del material compuesto de óxido de silicio.
4. Material activo de electrodo negativo según la reivindicación 1, en donde el polvo de material compuesto de óxido de silicio tiene un diámetro de partícula promedio (D_{50}) de $0,1\text{-}20\ \mu\text{m}$, determinado usando un analizador de distribución de tamaño de partícula por difracción láser.
5. Método para preparar el material activo de electrodo negativo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, comprendiendo el método las etapas de:
 llevar a cabo reacción de gas de SiO_x ($0 < x < 2$) con gas de Mg y enfriar la mezcla de reacción a $400\text{-}900^\circ\text{C}$ para depositar un material compuesto de óxido de silicio;
 pulverizar el material compuesto de óxido de silicio depositado; e
 inyectar un gas de material carbonoso en el material compuesto de óxido de silicio pulverizado y llevar a cabo tratamiento térmico a $850\text{-}1.150^\circ\text{C}$ durante de 30 minutos a 8 horas para formar una capa de recubrimiento que contiene material carbonoso sobre la superficie del material compuesto de óxido de silicio.
6. Método para preparar el material activo de electrodo negativo según la reivindicación 5, en donde el gas de SiO_x ($0 < x < 2$) se prepara permitiendo que se evaporen Si y SiO_2 a $1.000\text{-}1.800^\circ\text{C}$, y el gas de Mg se prepara permitiendo que se evapore Mg a $800\text{-}1.600^\circ\text{C}$.
7. Método para preparar el material activo de electrodo negativo según la reivindicación 5, en donde la reacción de gas de SiO_x ($0 < x < 2$) con gas de Mg se lleva a cabo a $800\text{-}1.800^\circ\text{C}$.
8. Método para preparar el material activo de electrodo negativo según la reivindicación 5, en donde el gas de material carbonoso se inyecta en el material compuesto de óxido de silicio pulverizado, y luego se lleva a cabo tratamiento térmico a $800\text{-}1.150^\circ\text{C}$.
9. Electrodo negativo que comprende: un colector de corriente de electrodo negativo; y una capa de material activo de electrodo negativo que comprende el material activo de electrodo negativo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, dispuesta sobre al menos una superficie del colector de corriente de electrodo negativo.
10. Batería secundaria de litio que comprende el electrodo negativo según la reivindicación 9.

FIG. 1

