

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 012 973**

51 Int. Cl.:

**H01M 4/36** (2006.01)  
**H01M 4/485** (2010.01)  
**H01M 10/0525** (2010.01)  
**C01B 33/20** (2006.01)  
**C01B 33/113** (2006.01)  
**C01B 32/05** (2007.01)  
**H01M 4/131** (2010.01)  
**H01M 4/1391** (2010.01)  
**H01M 4/48** (2010.01)  
**H01M 4/62** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.11.2018 PCT/KR2018/014473**  
 87 Fecha y número de publicación internacional: **31.05.2019 WO19103499**  
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.11.2018 E 18881108 (7)**  
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.01.2025 EP 3696893**

54 Título: **Material activo de ánodo para batería secundaria de litio, y método de preparación del mismo**

30 Prioridad:

**24.11.2017 KR 20170158624**

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

**10.04.2025**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**LEE, YONG JU;  
JO, RAE HWAN;  
LEE, SU MIN;  
KIM, DONG HYUK y  
PARK, SE MI**

74 Agente/Representante:

**BERTRÁN VALLS, Silvia**

ES 3 012 973 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 ánodo para batería secundaria de litio, y método de preparación del mismo

5 **Campo técnico****Referencia cruzada a la solicitud relacionada**

10 Esta solicitud reivindica la prioridad y el beneficio de la solicitud de patente coreana n.º 10-2017-0158624, presentada el 24 de noviembre de 2017.

**Campo técnico**

15 La presente invención se refiere a un material activo de electrodo negativo para una batería secundaria de litio que comprende una partícula a base de silicio que contiene un metal y que tiene determinados intervalos de contenido de fases cristalinas y amorfas de la partícula a base de silicio, exhibiendo así un excelente rendimiento de vida útil y eficiencia inicial, y a un método de preparación del mismo.

**Antecedentes de la técnica**

20 Con el rápido aumento del uso de combustibles fósiles, existe una creciente demanda de uso de energía alternativa o energía limpia. El campo de la generación y acumulación de electricidad mediante una reacción electroquímica se ha estudiado más activamente para satisfacer la creciente demanda.

25 Como ejemplo representativo de dispositivos electroquímicos que usan tal energía electroquímica, actualmente se usan baterías secundarias, y gradualmente se ha aumentado su área de aplicación. Recientemente, con el aumento en el desarrollo de la tecnología y la demanda de dispositivos portátiles, tales como ordenadores portátiles, teléfonos móviles, cámaras, y similares, la demanda de baterías secundarias como fuentes de energía está aumentando rápidamente. Entre tales baterías secundarias, se han realizado muchas investigaciones sobre baterías secundarias de litio de alta densidad energética, es decir, baterías secundarias de litio de alta capacidad, y tales baterías secundarias de litio están disponibles comercialmente y son ampliamente usadas.

35 Generalmente, una batería secundaria se compone de un electrodo positivo, un electrodo negativo, un electrolito, y un separador. El electrodo negativo incluye un material activo de electrodo negativo en donde los iones de litio que salen del electrodo positivo se intercalan y desintercalan, y como material activo de electrodo negativo, pueden usarse partículas a base de silicio que tengan una gran capacidad de descarga. Sin embargo, las partículas a base de silicio, tales como  $\text{SiO}_x$  ( $0 \leq x < 2$ ), tienen una eficiencia inicial baja y su volumen cambia excesivamente en un procedimiento de carga y descarga. Por tanto, existe una limitación en cuanto a que la vida útil de la batería se reduce.

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

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

55 Por consiguiente, existe una necesidad de desarrollar un material activo de electrodo negativo capaz de exhibir excelentes características de vida útil al controlar eficazmente un cambio de volumen en un procedimiento de carga y descarga de una batería secundaria, y exhibir una excelente eficiencia inicial al minimizar los cambios estructurales internos tales como el tamaño de grano de Si.

60 El documento KR 2005 0087147 A describe un material activo negativo para una batería secundaria de litio elaborada de un material compuesto de óxido de silicio y carbono que comprende un material de núcleo que está dopado con un elemento seleccionado del grupo que consiste en magnesio, calcio o una mezcla de los mismos en óxido de silicio, y un material de carbono que está presente en la superficie del material de núcleo. El material activo negativo puede tener un grado de amorfización del 70 al 99 %, en donde el grado de amorfización se define como un valor relativo del material amorfo después del enfriamiento rápido con respecto a antes del enfriamiento rápido.

65 El documento US 2005/0233213 A1 describe un material activo negativo para una batería de litio recargable, que incluye un material compuesto a base de silicio que tiene un óxido de silicio de la forma  $\text{SiO}_x$  donde  $x = 1,5$  y al

menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en B, P, Li, Ge, Al, y V, y un material carbonoso. El material puede tener determinados grados de amorfización, que nuevamente se definen como un valor relativo después del enfriamiento rápido en relación con antes del enfriamiento rápido.

- 5 El documento EP 3 136 477 A1 describe un material activo de electrodo negativo para una batería recargable de electrolito no acuoso que incluye un material compuesto de óxido de silicio, conteniendo el material compuesto de óxido de silicio silicosa, un óxido de silicio representado por la fórmula general  $\text{SiO}_x$  ( $0 < x < 2$ ), y un óxido que incluye silicosa y M (M es cualquier elemento seleccionado del grupo que consiste en Mg, Li, Na, K, Ca, Sr, Ba, Ti, Zr, B, y Al), un método para preparar el mismo, y una batería recargable de electrolito no acuoso que incluye el mismo.

10

## Divulgación de la invención

### Problema técnico

- 15 Un aspecto de la presente invención es proporcionar un material activo de electrodo negativo para una batería secundaria de litio que exhibe una eficiencia inicial mejorada al minimizar los cambios estructurales internos, tales como el tamaño de grano de Si, y que tiene excelentes características de vida útil.

Otro aspecto de la presente invención es proporcionar un método para preparar el material activo de electrodo negativo para una batería secundaria de litio.

20

Otro aspecto adicional de la presente invención es proporcionar una batería secundaria que comprende el electrodo negativo.

### Solución técnica

- Un aspecto de la presente invención proporciona un material activo de electrodo negativo para una batería secundaria de litio que comprende una partícula a base de silicio representada por  $\text{M-SiO}_x$  (donde M es Li, Mg, Ca, Al, o Ti, y  $0 \leq x < 2$ ), en donde el  $\text{M-SiO}_x$  incluye una fase cristalina y una fase amorfa, e incluye la fase amorfa a del 20 % en peso al 70 % en peso basándose en el peso total del  $\text{M-SiO}_x$ .

30

Otro aspecto de la presente invención proporciona un método para preparar el material activo de electrodo negativo que comprende 1) calentar a vacío una mezcla de polvo de Si y  $\text{SiO}_2$  para formar vapor de  $\text{SiO}_x$  ( $0 \leq x < 2$ ), 2) calentar a vacío un metal M (donde M es Li, Mg, Ca, Al, o Ti) para formar vapor de M, y 3) mezclar el vapor de  $\text{SiO}_x$  ( $0 \leq x < 2$ ) y el vapor de M y condensar en fase sólida la mezcla de vapor de  $\text{SiO}_x$  y vapor de M, en donde el procedimiento de condensación en fase sólida incluye controlar la temperatura para ajustar un contenido de fase amorfa del  $\text{M-SiO}_x$  al intervalo del 20 % en peso al 70 % en peso basándose en el peso total del  $\text{M-SiO}_x$ .

35

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

40

### Efectos ventajosos

- Un material activo de electrodo negativo según la presente invención incluye una partícula a base de silicio que contiene Li, Mg, Ca, Al, o Ti de modo que el Li, Mg, Ca, Al, o Ti reacciona en primer lugar con el óxido de silicio de la partícula a base de silicio para minimizar los cambios estructurales internos, tales como el tamaño de grano del silicio, y reducir una reacción irreversible inicial entre el litio y el oxígeno en la partícula a base de silicio en el momento de la carga inicial, exhibiendo así excelentes características de vida útil y eficiencia inicial.

45

### Modo para llevar a cabo la invención

A continuación en el presente documento, se describirá en detalle la presente invención con el fin de facilitar la comprensión de la presente invención.

- 55 Los términos o expresiones usados en la presente memoria descriptiva y reivindicaciones no deben interpretarse como limitados a significados habituales o de diccionario y deben interpretarse como significados y conceptos coherentes con el espíritu de la presente invención basándose en el principio de que un inventor puede definir apropiadamente conceptos y términos para explicar la invención del inventor de la mejor manera.

60 La terminología proporcionada en el presente documento se usa únicamente con el propósito de describir realizaciones particulares y no se pretende que limite las realizaciones a modo de ejemplo de la presente invención. Se pretende que las formas singulares "un" y "uno/a" incluyan también las formas plurales, a menos que el contexto indique claramente lo contrario.

65 Debe entenderse que los términos "comprende", "que comprende", "incluye", "que incluye", "tiene" y/o "que tiene", cuando se usan en el presente documento, especifican la presencia de características, números enteros,

etapas, operaciones, elementos, componentes y/o combinaciones de los mismos establecidos, pero no excluyen la presencia o adición de una o más de otras características, números enteros, etapas, operaciones, elementos, componentes y/o combinaciones de los mismos.

- 5 Un material activo de electrodo negativo para una batería secundaria de litio de la presente invención incluye partículas a base de silicio representadas por  $M-SiO_x$  (donde M es Li, Mg, Ca, Al, o Ti, y  $0 \leq x < 2$ ), y el  $M-SiO_x$  incluye una fase cristalina y una fase amorfa, e incluye la fase amorfa a del 20 % en peso al 70 % en peso basándose en el peso total del  $M-SiO_x$ .
- 10 La partícula a base de silicio puede incluir  $SiO_x$  ( $0 \leq x < 2$ ), y  $SiO_x$  ( $0 \leq x < 2$ ) puede tener una forma en la que se incluyen Si y  $SiO_2$ . Es decir, x corresponde a una fracción numérica de O con respecto a Si incluido en el  $SiO_x$  ( $0 \leq x < 2$ ). Cuando el material activo de electrodo negativo incluye  $SiO_x$  ( $0 \leq x < 2$ ), puede mejorarse la capacidad de descarga de la batería secundaria.
- 15 Un diámetro de partícula promedio  $D_{50}$  de las partículas a base de silicio puede estar en el intervalo de  $0,1 \mu m$  a  $20 \mu m$ , y específicamente, en el intervalo de  $0,5 \mu m$  a  $10 \mu m$ . Cuando las partículas a base de silicio satisfacen el intervalo de diámetro de partícula promedio descrito anteriormente de  $0,1 \mu m$  a  $20 \mu m$ , se suprimen las reacciones secundarias con un electrolito y se controla la oxidación de un núcleo, evitando así un deterioro en la eficiencia inicial.
- 20 En la presente memoria descriptiva, el diámetro de partícula promedio  $D_{50}$  puede definirse como un diámetro de partícula basándose en el 50 % de una distribución de diámetro de partícula de partículas. El diámetro de partícula promedio  $D_{50}$  puede medirse usando, por ejemplo, un método de difracción láser. En el método de difracción láser, pueden medirse diámetros de partículas que oscilan desde un intervalo submicrométrico hasta varios milímetros, y
- 25 pueden obtenerse una alta reproducibilidad y alta resolubilidad.
- Las partículas a base de silicio están representadas por  $M-SiO_x$  ( $0 \leq x < 2$ ), que representan una forma en la que un metal que puede estar representado por M, específicamente Li, Mg, Ca, Al, o Ti, está dopado o incluido y unido a  $SiO_x$ .
- 30 El  $M-SiO_x$  puede incluir una fase amorfa a del 20 % en peso al 70 % en peso basándose en el peso total del  $M-SiO_x$ , específicamente, del 25 % en peso al 65 % en peso, y más específicamente, del 30 % en peso al 60 % en peso, y la fase amorfa puede incluir Si,  $SiO_2$ , o ambos de los mismos.
- 35 Cuando el  $M-SiO_x$  incluye la fase amorfa en el intervalo descrito anteriormente del 20 % en peso al 70 % en peso, puede exhibirse un excelente rendimiento de vida útil y eficiencia inicial. Cuando el contenido de la fase amorfa es menor que el intervalo descrito anteriormente del 20 % en peso al 70 % en peso, la cristalinidad puede ser excesiva y, por tanto, las características de vida útil pueden deteriorarse. Cuando el contenido de la fase amorfa excede el intervalo descrito anteriormente del 20 % en peso al 70 % en peso, el efecto de mejora de la eficiencia inicial puede ser insuficiente debido a la unión insuficiente entre el metal representado por M y el oxígeno.
- 40 El  $M-SiO_x$  puede incluir una fase cristalina además de la fase amorfa. La fase cristalina puede incluir uno o más seleccionados del grupo que consiste en una fase de Si, una fase de  $SiO_2$ , una fase de óxido de metal y una fase de silicato de metal.
- 45 La fase de Si puede estar presente en la partícula a base de silicio en una forma cristalina que tiene un tamaño de partícula con un diámetro de tamaño nanométrico. La fase cristalina de Si puede tener un tamaño de partícula con un diámetro de partícula promedio que oscila desde 1 nm hasta 70 nm, y específicamente, desde 3 nm hasta 50 nm.
- 50 La batería secundaria de litio de una realización de la presente invención puede prepararse mediante un procedimiento que incluye la formación de vapor de  $SiO_x$  mediante el calentamiento a vacío de un polvo mixto de Si y  $SiO_2$ , y un procedimiento de mezclado y reacción del vapor de  $SiO_x$  y el vapor del metal M (Li, Mg, Ca, Al, o Ti) para condensarse en una fase sólida, y el oxígeno en el vapor de  $SiO_x$  reacciona y se une al vapor del metal M para formar un óxido de metal ( $M_xO_y$ ) y un silicato de metal ( $M_xSi_yO_z$ ) (donde  $x'$ ,  $x''$ ,  $y'$ ,  $y''$  y  $z$  se determinan según un
- 55 número de oxidación de M). Específicamente, el Si se cristaliza en el interior del  $SiO_x$ , y se forman el óxido de metal y el silicato de metal. En este caso, el grado de cristalización del Si, el óxido de metal, y el silicato de metal cambia dependiendo de la condición de condensación y, por tanto, cambia la cantidad de la fase amorfa que queda en el  $M-SiO_x$ .
- 60 En una realización de la presente invención, el silicato de metal puede formarse combinando Li o Mg con  $SiO_2$ .
- En el material activo de electrodo negativo para una batería secundaria de litio según una realización de la presente invención, la partícula a base de silicio puede incluir una fase de Si, una fase de  $SiO_x$ , una fase de  $M_xO_y$ , una fase de  $M_xSi_yO_z$ , y una fase de  $SiO_2$ , cada una de las cuales puede intercalar y desintercalar litio.
- 65 Las partículas a base de silicio pueden incluir M a del 1 % en peso al 40 % en peso, específicamente, del 7 % en

5 peso al 30 % en peso, más específicamente, del 10 % en peso al 30 % en peso, e incluso más específicamente, del 10 % en peso al 20 % en peso, basándose en el peso total de las partículas a base de silicio. Cuando el contenido de M en las partículas a base de silicio satisface el intervalo descrito anteriormente del 1 % en peso al 40 % en peso, la eficiencia inicial del material activo de electrodo negativo puede mejorarse adicionalmente y, al mismo tiempo, pueden exhibirse excelentes características de vida útil.

10 Mientras tanto, la partícula a base de silicio puede incluir además una capa de recubrimiento de carbono sobre una superficie de la partícula a base de silicio. La capa de recubrimiento de carbono puede cubrir al menos una parte de la superficie de la partícula a base de silicio y puede cubrir toda la superficie del núcleo. Debido a la capa de recubrimiento de carbono, la expansión excesiva del volumen de la partícula a base de silicio puede controlarse de manera más efectiva en el procedimiento de carga y descarga de la batería, y puede aumentarse la conductividad del material activo de electrodo negativo de modo que la resistencia del electrodo negativo puede reducirse adicionalmente. Además, cuando se incluye la capa de recubrimiento de carbono, la dureza de la superficie de la partícula a base de silicio puede aumentarse adicionalmente y la conductividad eléctrica de la partícula a base de silicio puede mejorarse de modo que se permita una carga y descarga uniforme, controlando así de manera más efectiva los cambios de volumen durante la carga y descarga.

20 La partícula a base de silicio puede incluir la capa de recubrimiento de carbono sobre la superficie de la partícula a base de silicio en una cantidad del 1 % en peso al 30 % en peso, específicamente, del 2 % en peso al 10 % en peso, y más específicamente, del 4 % en peso al 6 % en peso basándose en el peso total del material activo de electrodo negativo para una batería secundaria de litio. Cuando la capa de recubrimiento de carbono satisface el intervalo descrito anteriormente del 1 % en peso al 30 % en peso, puede mejorarse la conductividad eléctrica de las partículas a base de silicio de modo que pueda permitirse una carga y descarga uniforme, controlando así de manera más efectiva los cambios de volumen durante la carga y descarga.

25 El grosor de la capa de recubrimiento de carbono puede estar en el intervalo de 1 nm a 200 nm, y específicamente, en el intervalo de 5 nm a 100 nm. Cuando se satisface el intervalo descrito anteriormente de 1 nm a 200 nm, puede mejorarse la conductividad eléctrica del electrodo negativo mientras se mantienen las trayectorias conductoras en el material activo de electrodo negativo.

30 La razón en peso de las partículas a base de silicio con respecto a la capa de recubrimiento de carbono puede ser de 99:1 a 70:30 y, específicamente, de 98:2 a 90:10. Cuando se satisface la razón en peso descrita anteriormente de 99:1 a 70:30, los cambios de volumen de las partículas a base de silicio pueden controlarse de manera más efectiva y puede mejorarse adicionalmente la conductividad del material activo de electrodo negativo.

35 La presente invención proporciona un método para preparar un material activo de electrodo negativo.

40 El método para preparar un material activo de electrodo negativo representado por  $M-SiO_x$  de una realización de la presente invención incluye 1) calentar a vacío una mezcla de polvo de Si y  $SiO_2$  para formar vapor de  $SiO_x$ ; 2) calentar a vacío un metal M para formar vapor de M; y 3) mezclar el vapor de  $SiO_x$  y el vapor de M y condensar en fase sólida la mezcla de vapor de  $SiO_x$  y vapor de M, y el procedimiento de condensación en fase sólida incluye controlar una temperatura para ajustar un intervalo de contenido amorfo del  $M-SiO_x$  a del 20 % en peso al 70 % en peso basándose en el peso total del  $M-SiO_x$  (donde M es Li, Mg, Ca, Al, o Ti, y  $0 \leq x < 2$ ).

45 En el procedimiento 1), Si y  $SiO_2$  pueden mezclarse en una razón molar de 0,8:1,2 a 1,2:0,8, específicamente, de 0,9:1,1 a 1,1:0,9, y más específicamente, de 1:1, y el vapor de  $SiO_x$  ( $0 \leq x < 2$ ) se forma a través de la etapa de calentamiento a vacío.

50 La etapa de calentamiento a vacío en el procedimiento 1) puede realizarse a de 1.200 °C y 1.800 °C, específicamente, de 1.250 °C a 1.700 °C, y más específicamente, de 1.300 °C a 1.500 °C. Cuando la temperatura de calentamiento a vacío satisface el intervalo descrito anteriormente de 1.200 °C a 1.800 °C, la mezcla de Si y  $SiO_2$  puede formar apropiadamente  $SiO_x$  ( $0 \leq x < 2$ ).

55 En el procedimiento 2), el metal M se calienta a vacío para formar el vapor de M. El metal M puede ser uno o más seleccionados del grupo que consiste en Li, Mg, Ca, Al, y Ti, y cuando el vapor de M tiene dos o más tipos, cada tipo de vapor puede prepararse a través de un procedimiento separado. Además, cuando el vapor de M tiene dos o más tipos, cada metal M puede calentarse en diferentes intervalos de temperatura.

60 En el procedimiento 2), el calentamiento a vacío puede realizarse a de 700 °C a 1.600 °C, específicamente, de 800 °C a 1.500 °C, y más específicamente, de 900 °C a 1.400 °C. Cuando la temperatura de calentamiento a vacío satisface el intervalo descrito anteriormente de 700 °C a 1.600 °C, el metal M se puede transformar apropiadamente en una forma de vapor.

65 En el procedimiento (3), el vapor de  $SiO_x$  y el vapor de M se mezclan y se condensan en fase sólida. El vapor de  $SiO_x$  y el vapor de M se mezclan y hacen reaccionar para formar  $M-SiO_x$ . El mezclado y la condensación en fase sólida pueden realizarse en una zona de enfriamiento con temperatura controlada y, en particular, la condensación

en fase sólida en el procedimiento 3) puede realizarse a de 340 °C a 810 °C, específicamente, de 350 °C a 800 °C, y más específicamente, de 400 °C a 750 °C.

5 Los contenidos cristalino y amorfo de las partículas a base de silicio pueden controlarse según la temperatura de condensación en fase sólida en el procedimiento 3).

10 Específicamente, cuando la temperatura de condensación en fase sólida satisface el intervalo descrito anteriormente de 340 °C a 810 °C, puede prepararse el material activo de electrodo negativo que satisface la razón en peso de las fases cristalina y amorfa sugerida en el material activo de electrodo negativo de la presente invención, y pueden exhibir excelentes características de vida útil y eficiencia inicial. Cuando la temperatura de condensación en fase sólida es inferior al intervalo descrito anteriormente de 340 °C a 810 °C, el contenido amorfo se vuelve demasiado grande, de modo que se reduce la eficiencia inicial, y cuando la temperatura de condensación en fase sólida es superior al intervalo descrito anteriormente de 340 °C a 810 °C, el contenido amorfo se reduce excesivamente, de modo que se deterioran las características de vida útil.

15 El método de preparación de la presente invención puede incluir además una etapa de formación de una capa de recubrimiento de carbono sobre una superficie del material activo de electrodo negativo representado por  $M-SiO_x$  después del procedimiento 3). La capa de recubrimiento de carbono puede formarse carbonizando un precursor de carbono que constituye la capa de recubrimiento de carbono. Por ejemplo, la capa de recubrimiento de carbono puede formarse a través de un método de deposición química de vapor (CVD) de un gas precursor de carbono.

20 Además, una realización de la presente invención proporciona un electrodo negativo que incluye el material activo de electrodo negativo descrito anteriormente. El electrodo negativo puede incluir un colector de corriente y una capa de material activo de electrodo negativo dispuesta sobre el colector de corriente. La capa de material activo de electrodo negativo puede incluir el material activo de electrodo negativo y puede incluir además un material activo a base de grafito además del material activo de electrodo negativo. Además, la capa de material activo de electrodo negativo puede incluir además un aglutinante y/o un material conductor.

25 Cuando el material activo a base de grafito se usa junto con el material activo de electrodo negativo, pueden mejorarse las características de carga y descarga de la batería. El material activo a base de grafito puede ser uno o más seleccionados del grupo que consiste en grafito, tal como grafito artificial y grafito natural, fibras de carbono grafitizadas y microperlas de mesocarbono grafitizadas.

30 El colector de corriente no está particularmente limitado siempre que tenga conductividad sin provocar cambios químicos adversos en la batería. Los ejemplos del colector de corriente incluyen cobre, acero inoxidable, aluminio, níquel, titanio, carbono calcinado, o aluminio o acero inoxidable cuya superficie está tratada con carbono, níquel, titanio, plata, o similares. Específicamente, puede usarse como colector de corriente un metal de transición que adsorba carbono, tal como cobre o níquel. El colector de corriente puede tener un grosor de 6  $\mu m$  a 20  $\mu m$ , pero el grosor del colector de corriente no está limitado a los mismos.

35 El aglutinante puede incluir al menos uno seleccionado del grupo que consiste en un copolímero de poli(fluoruro de vinilideno)-hexafluoropropileno (PVDF-co-HFP), poli(fluoruro de vinilideno), poli(acrilonitrilo), polimetilmetacrilato, poli(alcohol vinílico), carboximetilcelulosa (CMC), almidón, hidroxipropilcelulosa, celulosa regenerada, polivinilpirrolidona, politetrafluoroetileno, polietileno, polipropileno, monómeros de etileno-propileno-dieno (EPDM), EPDM sulfonados, caucho de estireno-butadieno (SBR), caucho de flúor, ácido poliacrílico y materiales obtenidos sustituyendo el hidrógeno de los materiales mencionados anteriormente con Li, Na, Ca, o similares, y puede incluir diversos copolímeros de los mismos.

40 El material conductor no está particularmente limitado siempre que no provoque un cambio químico en la batería y tenga conductividad. Por ejemplo, puede usarse como material conductor grafito, tal como grafito natural, grafito artificial o similares; un negro de carbono, tal como negro de carbono, negro de acetileno, negro de Ketjen, negro de canal, negro de horno, negro de lámpara, negro térmico o similares; una fibra conductora, tal como una fibra de carbono, una fibra metálica o similar; un tubo conductor, tal como nanotubos de carbono o similar; polvo metálico, tal como polvo de fluoruro de carbono, polvo de aluminio, polvo de níquel o similar; una fibra corta monocristalina conductora, tal como óxido de zinc, titanato de potasio o similar; un óxido de metal conductor, tal como óxido de titanio o similar; o un material conductor, tal como un derivado de polifenileno o similar.

45 Además, una realización de la presente invención proporciona una batería secundaria que incluye el electrodo negativo descrito anteriormente. La batería secundaria puede incluir el electrodo negativo, un electrodo positivo, un separador interpuesto entre el electrodo negativo y el electrodo positivo, y un electrolito. Dado que el electrodo negativo ya se ha descrito anteriormente, se omitirá una descripción detallada del mismo.

50 El electrodo positivo puede incluir un colector de corriente de electrodo positivo, y una capa de material activo de electrodo positivo formada sobre el colector de corriente de electrodo positivo y que incluye un material activo de electrodo positivo.

55

En el electrodo positivo, el colector de corriente del electrodo positivo no está particularmente limitado siempre que no provoque un cambio químico en la batería y tenga conductividad. Por ejemplo, puede usarse como colector de corriente del electrodo positivo acero inoxidable, aluminio, níquel, titanio, carbono calcinado o aluminio o acero inoxidable cuya superficie está tratada con carbono, níquel, titanio, plata o similar. Además, el colector de corriente del electrodo positivo puede tener convencionalmente un grosor de 3 μm a 500 μm, y la fuerza adhesiva del material activo de electrodo positivo puede aumentarse formando irregularidades finas sobre la superficie del colector de corriente. Por ejemplo, puede usarse un colector de corriente de electrodo positivo en diversas formas, tales como una película, una hoja, una lámina, una red, un cuerpo poroso, un cuerpo espumado, y un material textil no tejido.

Los ejemplos del material activo de electrodo positivo pueden incluir, pero no se limitan a, un compuesto en capas, tal como un óxido de cobalto y litio (LiCoO<sub>2</sub>), un óxido de níquel y litio (LiNiO<sub>2</sub>), Li[Ni<sub>a</sub>Co<sub>b</sub>Mn<sub>c</sub>M<sup>1</sup><sub>d</sub>]O<sub>2</sub> (donde M<sup>1</sup> es uno cualquiera o una combinación de dos o más elementos seleccionados del grupo que consiste en Al, Ga, e In, y 0,3≤a<1,0, 0≤b≤0,5, 0≤c≤0,5, 0≤d≤0,1, a+b+c+d=1), Li(Li<sub>e</sub>M<sup>2</sup><sub>f-e-f</sub>M<sup>3</sup><sub>f</sub>)O<sub>2-g</sub>A<sub>g</sub> (donde 0≤e≤0,2, 0,6≤f≤1, 0≤g≤0,2, 0≤g≤0,2 y M<sup>2</sup> incluye Mn y uno o más seleccionados del grupo que consiste en Ni, Co, Fe, Cr, V, Cu, Zn, y Ti, M<sup>3</sup> es uno o más seleccionados del grupo que consiste en Al, Mg, y B, y A es uno o más seleccionados del grupo que consiste en P, F, S, y N)), o similares, o un compuesto sustituido con uno o más metales de transición; un óxido de litio y manganeso, tal como Li<sub>1+h</sub>Mn<sub>2-h</sub>O<sub>4</sub> (donde 0≤h≤0,33), LiMnO<sub>3</sub>, LiMn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, o LiMnO<sub>2</sub>; un óxido de litio y cobre (Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub>); un óxido de vanadio, tal como LiV<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, o Cu<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>; un óxido de litio y níquel de tipo sitio Ni representado por LiNi<sub>1-i</sub>M<sup>4</sup>O<sub>2</sub> (donde M<sup>4</sup> es Co, Mn, Al, Cu, Fe, Mg, B, o Ga, y 0,01≤i≤0,3); un óxido compuesto de litio y manganeso representado por LiMn<sub>2-j</sub>M<sup>5</sup>O<sub>2</sub> (donde M<sup>5</sup> es Co, Ni, Fe, Cr, Zn, o Ta, y 0,01≤j≤0,1) o Li<sub>2</sub>Mn<sub>3</sub>M<sup>6</sup>O<sub>8</sub> (donde M<sup>6</sup> es Fe, Co, Ni, Cu, o Zn); LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> en donde algunos iones de Li en la fórmula química están sustituidos con iones de metales alcalinotérreos; un compuesto disulfuro; LiFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, o similares.

La capa de material activo de electrodo positivo puede incluir un material conductor de electrodo positivo y un aglutinante de electrodo positivo además del material activo de electrodo positivo descrito anteriormente.

En este caso, el material conductor de electrodo positivo es un componente para impartir conductividad al electrodo y no está particularmente limitado siempre que no provoque un cambio químico en la batería y tenga conductividad electrónica. Los ejemplos específicos del material conductor de electrodo positivo pueden incluir grafito, tal como grafito natural o artificial; un material a base de carbono, tal como negro de carbono, negro de acetileno, negro de Ketjen, negro de canal, negro de horno, negro de lámpara, negro térmico o fibra de carbono; un polvo metálico o fibra metálica formada de cobre, níquel, aluminio o plata; una fibra corta monocristalina conductora, tal como óxido de zinc o titanato de potasio; un óxido de metal conductor, tal como óxido de titanio; o un polímero conductor, tal como un derivado de polifenileno, que puede usarse solo o en una mezcla de dos o más de los mismos.

Además, el aglutinante de electrodo positivo puede servir para mejorar la cohesión entre las partículas de material activo de electrodo positivo y la adhesión entre el material activo de electrodo positivo y el colector de corriente de electrodo positivo. Los ejemplos específicos del aglutinante de electrodo positivo pueden incluir poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), un copolímero de fluoruro de vinilideno-hexafluoropropileno (PVDF-co-HFP), poli(alcohol vinílico), poli(acrilonitrilo), carboximetilcelulosa (CMC), almidón, hidroxipropilcelulosa, celulosa regenerada, polivinilpirrolidona, politetrafluoroetileno, polietileno, polipropileno, monómero de etileno-propileno-dieno (EPDM), EPDM sulfonados, caucho de estireno butadieno (SBR), caucho fluorado, y diversos copolímeros de los mismos, que pueden usarse solos o en una mezcla de dos o más de los mismos.

El separador puede servir para separar un electrodo negativo y un electrodo positivo y proporcionar un paso de transporte para iones de litio, y no está particularmente limitado siempre que se use como separador en una batería secundaria común, y particularmente, es preferible un separador que exhiba baja resistencia a la migración de iones de electrolito y tenga una excelente capacidad de absorber un electrolito. Específicamente, puede usarse una película de polímero poroso, por ejemplo, una película de polímero poroso preparada a partir de un polímero a base de poliolefina, tal como un homopolímero de etileno, un homopolímero de propileno, un copolímero de etileno/buteno, un copolímero de etileno/hexeno y un copolímero de etileno/metacrilato, o una estructura laminada que tenga dos o más capas de la misma. Además, como separador puede usarse un tejido no tejido poroso convencional, por ejemplo, una fibra de poli(tereftalato de etileno) o fibra de vidrio con un alto punto de fusión. Además, con el fin de garantizar la resistencia al calor o la resistencia mecánica, puede usarse un separador recubierto que incluya componentes cerámicos o materiales poliméricos, y el separador puede tener una estructura de una sola capa o de múltiples capas.

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

Específicamente, el electrolito puede incluir un disolvente orgánico no acuoso y una sal de metal.

Como disolvente orgánico no acuoso, por ejemplo, puede usarse un disolvente orgánico aprótico tal como N-metil-2-pirrolidinona, carbonato de propileno, carbonato de etileno, carbonato de fluoroetileno, carbonato de butileno,

5 carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo,  $\gamma$ -butirolactona, 1,2-dimetoxietano, tetrahidrofurano, 2-metiltetrahidrofurano, dimetilsulfóxido, 1,3-dioxolano, formamida, dimetilformamida, dioxolano, acetonitrilo, nitrometano, formiato de metilo, acetato de metilo, un triéster de ácido fosfórico, trimetoximetano, un derivado de dioxolano, sulfolano, metilsulfolano, 1,3-dimetil-2-imidazolidinona, un derivado de carbonato de propileno, un derivado de tetrahidrofurano, éter, propionato de metilo, propionato de etilo, o similares.

10 Particularmente, entre los disolventes orgánicos a base de carbonato, se usan preferiblemente el carbonato de etileno y el carbonato de propileno, que son compuestos de carbonato cíclicos, porque son disolventes orgánicos de alta viscosidad y disocian una sal de litio de manera efectiva debido a su alta constante dieléctrica. Puede ser más preferible que dicho compuesto de carbonato cíclico se use en combinación con un compuesto de carbonato lineal que tenga baja viscosidad y una constante dieléctrica baja, tal como carbonato de dimetilo y carbonato de dietilo en una proporción apropiada porque puede formarse un electrolito que tenga alta conductividad eléctrica.

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

20 Además de los componentes del electrolito, con el fin de mejorar las características de vida útil de la batería, suprimir una disminución en la capacidad de la batería, mejorar la capacidad de descarga de la batería y similares, el electrolito puede incluir además uno o más aditivos tales como un compuesto a base de carbonato de haloalquileo tal como carbonato de difluoroetileno o similar, piridina, fosfito de trietilo, trietanolamina, éter cíclico, etilendiamina, n-glima, triamida hexafosfórica, derivados de nitrobenzeno, azufre, colorantes de quinoneimina, oxazolidinona N-sustituída, imidazolidina N,N-sustituída, éteres dialquílicos de etilenglicol, sales de amonio, pirrol, 2-metoxietanol, carbonato de vinileno (VC), propanosulfona (PS) o tricloruro de aluminio, y similares.

25 Según otra realización de la presente invención, se proporciona un módulo de batería que incluye la batería secundaria como una celda unitaria y un paquete de baterías que la incluye. Dado que el módulo de batería y el paquete de batería incluyen la batería secundaria que tiene alta capacidad, excelente rendimiento de tasa y excelentes características de ciclo, el paquete de batería puede usarse como fuente de energía para dispositivos de tamaño mediano a grande seleccionados del grupo que consiste en un vehículo eléctrico, un vehículo eléctrico híbrido, un vehículo eléctrico híbrido enchufable, y un sistema de almacenamiento de energía.

### 35 **Mejor modo para llevar a cabo la invención**

#### **Ejemplos**

40 A continuación en el presente documento, se muestran realizaciones preferidas para facilitar la comprensión de la presente invención, pero será evidente para los expertos en la técnica que las realizaciones son meramente ilustrativas de la presente invención y pueden realizarse diversos cambios y modificaciones dentro del alcance y el concepto técnico de la presente invención, y tales cambios y modificaciones están, por supuesto, dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas.

#### 45 Ejemplo 1: Preparación de material activo de electrodo negativo

Se calentó a vacío un polvo de Si y  $SiO_2$  mezclado en una razón molar de 1:1 a 1400 °C para formar vapor de SiO. Además, se calentó a vacío Li a 190 °C para formar vapor de Li.

50 Se mezclaron el vapor de SiO y el vapor de Li en una razón en peso de 99:1 y se hicieron reaccionar en una zona de enfriamiento a 500 °C para preparar Li-SiO condensado en una fase sólida, que se molió usando un molino de bolas para preparar un polvo que tiene un diámetro de partícula promedio de 5  $\mu m$ .

55 Se formó una capa de recubrimiento de carbono del 5 % en peso basándose en el peso total de un material activo de electrodo negativo sobre una superficie del polvo mediante deposición química de vapor (750 °C) usando gas etileno para preparar el material activo de electrodo negativo.

#### Ejemplos 2 a 26 y ejemplos comparativos 1 a 4: Preparación de material activo de electrodo negativo

60 Tal como se muestra en la tabla 1 a continuación, se preparó Li-SiO o Mg-SiO y se formó una capa de recubrimiento de carbono de la misma manera que en el ejemplo 1 para preparar un material activo de electrodo negativo, excepto que se cambiaron al menos uno de un tipo de elemento dopante M, una razón en peso de vapor de SiO y vapor de elemento dopante M, una temperatura de evaporación de un polvo mixto de Si y  $SiO_2$ , una temperatura de calentamiento a vacío del elemento dopante M, una temperatura de condensación en fase sólida y un contenido de capa de recubrimiento de carbono en cada uno de los ejemplos y los ejemplos comparativos.

[Tabla 1]

	M (Li o Mg)	Razón en peso (SiO:M)	Temperatura de evaporación (polvo mezclado de Si y SiO <sub>2</sub> )	Temperatura de calentamiento a vacío (M)	Temperatura de condensación en fase sólida	Contenido de capa de recubrimiento de carbono
			(°C)	(°C)	(°C)	(% en peso)
Ejemplo 1	Li	99:1	1.400	190	500	4
Ejemplo 2	Li	98:2	1.400	195	500	5
Ejemplo 3	Li	97:3	1.400	198	500	4
Ejemplo 4	Li	90:10	1.420	205	500	4
Ejemplo 5	Li	80:20	1.450	210	500	5
Ejemplo 6	Li	70:30	1.480	220	500	5
Ejemplo 7	Mg	99:1	1.400	670	500	5
Ejemplo 8	Mg	98:2	1.400	680	500	4
Ejemplo 9	Mg	97:3	1.400	690	500	4
Ejemplo 10	Mg	90:10	1.420	705	500	5
Ejemplo 11	Mg	80:20	1.450	730	500	5
Ejemplo 12	Mg	70:30	1.480	755	500	5
Ejemplo 13	Li	90:10	1.420	205	350	4
Ejemplo 14	Li	90:10	1.420	205	400	5
Ejemplo 15	Li	90:10	1.420	205	450	4
Ejemplo 16	Li	90:10	1.420	205	550	5
Ejemplo 17	Li	90:10	1.420	205	600	5
Ejemplo 18	Li	90:10	1.420	205	750	4
Ejemplo 19	Li	90:10	1.420	205	800	4
Ejemplo 20	Mg	90:10	1.420	705	350	5
Ejemplo 21	Mg	90:10	1.420	705	400	5
Ejemplo 22	Mg	90:10	1.420	705	450	6
Ejemplo 23	Mg	90:10	1.420	705	550	4
Ejemplo 24	Mg	90:10	1.420	705	600	6
Ejemplo 25	Mg	90:10	1.420	705	750	6
Ejemplo 26	Mg	90:10	1.420	705	800	5
Ejemplo comparativo 1	Li	90:10	1.420	205	320	5
Ejemplo comparativo 2	Li	90:10	1.420	205	850	6
Ejemplo comparativo 3	Mg	90:10	1.420	705	310	4
Ejemplo comparativo 4	Mg	90:10	1.420	705	840	4

Ejemplo experimental 1: Medición del contenido amorfo

5

Se analizó la cantidad de M-SiO<sub>x</sub> amorfo incluida en el material activo de electrodo negativo preparado en cada uno

de los ejemplos 1 a 26 y los ejemplos comparativos 1 a 4 mediante un método de adición conocida. El método de adición conocida es un método para analizar cuantitativamente la proporción de una porción amorfa de una muestra que va a analizarse realizando un análisis de difracción de rayos X (XRD) después de mezclar un determinado porcentaje de un material de referencia con muy buena cristalinidad con un material que va a analizarse.

5 Se mezcló el 10 % en peso de un material de referencia en el polvo de material activo de electrodo negativo preparado en cada uno de los ejemplos 1 a 26 y los ejemplos comparativos 1 a 4, y luego, se mezcló uniformemente la mezcla en un mortero, y se realizó una medición de XRD. El aparato usado en este ejemplo experimental es Bruker AXS D4 Endeavor XRD, y la tensión y la corriente en el momento de la medición son de 40 kV y 40 mA, y se usaron radiación Cu K (longitud de onda: 1,54 Å) y un detector sensible a la posición LynxEye (rendija de 3,7).  
10 Posteriormente, se realizó un análisis de Rietveld para determinar con precisión una fracción de una fase cristalina y un material de referencia presente en el material, y luego se determinó a partir de ello una fracción de una fase amorfa.

15 Cuando el polvo de material activo de electrodo negativo que iba a analizarse era Li-SiO, se usó MgO como material de referencia, y cuando el polvo de material activo de electrodo negativo que iba a analizarse era Mg-SiO, se usó Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como material de referencia.

#### 20 Ejemplo experimental 2: Evaluación de eficiencia inicial

<Preparación de la batería secundaria>

25 Se preparó una suspensión de electrodo negativo mezclando el material activo de electrodo negativo preparado en cada uno de los ejemplos 1 a 26 y los ejemplos comparativos 1 a 4, Super-C65 como material conductor y ácido poliacrílico sustituido con litio (Li-PAA) como aglutinante en agua como disolvente en una razón en peso de 80:10:10. Se aplicó la suspensión de electrodo negativo preparada a una película delgada de cobre (Cu) como un colector de corriente de electrodo negativo que tiene un grosor de aproximadamente 65 µm, y se secó y luego se prensó con rodillo para preparar un electrodo negativo.

30 Se interpuso un separador de polipropileno entre cada uno de los electrodos negativos preparados y el metal de litio como contraelectrodo, y luego se inyectó un electrolito para fabricar una semicelda, en donde el electrolito se preparó disolviendo LiPF<sub>6</sub> 1 M en una mezcla de solventes preparada añadiendo el 1 % en peso de carbonato de vinileno (VC) y el 0,5 % en peso de propanosulfona (PS) en un disolvente en donde se mezclaron carbonato de fluoroetileno (FEC), carbonato de etileno (EC), y carbonato de etilo y metilo (EMC) en una razón en volumen de  
35 10:20:70.

<Evaluación de eficiencia inicial>

40 Cada una de las semiceldas fabricadas usando los electrodos negativos preparados en los ejemplos 1 a 26 y los ejemplos comparativos 1 a 4 se cargó y descargó para evaluar la eficiencia inicial y los resultados se muestran en la tabla 2 a continuación.

45 Cada batería fabricada se cargó a una corriente constante (CC) de 0,1 C a 25 °C hasta que la tensión alcanzó 5 mV, y luego, se realizó una primera carga a una tensión constante (CV) hasta que la corriente de carga alcanzó 0,005 C (corriente de corte). Posteriormente, se dejó reposar cada batería durante 20 minutos y se descargó a una corriente constante (CC) de 0,1 C hasta que la tensión alcanzó 1,5 V para confirmar la eficiencia inicial.

#### 50 Ejemplo experimental 3: Evaluación de las características de vida útil

<Preparación de la batería secundaria>

55 Se mezcló el material activo de electrodo negativo preparado en cada uno de los ejemplos 1 a 26 y los ejemplos comparativos 1 a 4 con grafito natural que tiene una capacidad de 355 mAh/g de modo que la mezcla tiene una capacidad de 500 mAh/g.

60 Se mezclaron la mezcla mezclada a una capacidad de 500 mAh/g, Super-C 65, carboximetilcelulosa (CMC), y caucho de estireno butadieno (SBR) en una razón en peso de 95,3:1,5:1,2:2 en agua como disolvente para preparar una suspensión de electrodo negativo. Se aplicó la suspensión de electrodo negativo preparada a una película delgada de cobre (Cu) como un colector de corriente de electrodo negativo que tiene un grosor de aproximadamente 65 µm, que se laminó, para tener una densidad de electrodo de 1,6 g/cm<sup>3</sup> realizando un prensado con rodillo, y se secó para producir un electrodo negativo.

65 Se interpuso un separador de polipropileno entre cada uno de los electrodos negativos preparados y el metal de litio como contraelectrodo, y luego se inyectó un electrolito en el separador para fabricar una semicelda, en donde se preparó el electrolito disolviendo LiPF<sub>6</sub> 1 M en una mezcla de disolventes preparada añadiendo el 1 % en peso de carbonato de vinileno (VC) y el 0,5 % en peso de propanosulfona (PS) en un disolvente en donde se mezclaron

## ES 3 012 973 T3

carbonato de fluoroetileno (FEC), carbonato de etileno (EC), y carbonato de etilo y metilo (EMC) en una razón en volumen de 10:20:70.

<Evaluación de las características de vida útil>

- 5 Se cargó y descargó cada una de las semiceldas fabricadas usando los materiales activos de electrodo negativo preparados en los ejemplos 1 a 26 y los ejemplos comparativos 1 a 4 para evaluar la eficiencia inicial y los resultados se muestran en la tabla 2 a continuación.
- 10 Se cargó cada batería fabricada a una corriente constante (CC) de 0,1 C a 25 °C hasta que la tensión alcanzó 5 mV, y luego, se realizó una primera carga a una tensión constante (CV) hasta que la corriente de carga alcanzó 0,005 C (corriente de corte). Posteriormente, se dejó reposar cada batería durante 20 minutos y se descargó a una corriente constante (CC) de 0,1 C hasta que la tensión alcanzó 1,5 V para confirmar la eficiencia inicial. Posteriormente, se realizó una segunda carga y descarga a 0,1 °C y, luego, se repitió la carga y descarga a 0,5 °C hasta 50 ciclos para evaluar la tasa de retención de capacidad.
- 15

[Tabla 2]

	Elemento dopante y contenido (M, % en peso)	Contenido de capa de recubrimiento de carbono (% en peso)	Temperatura de condensación en fase sólida (°C)	Contenido amorfo (% en peso)	Capacidad de descarga inicial (mAh)	Eficiencia inicial (%)	Características de vida útil (a 50 ciclos)
Ejemplo 1	Li, 1	4	500	68	1.510	75,2	91,8
Ejemplo 2	Li, 2	5	500	66	1.485	77,1	92
Ejemplo 3	Li, 3	4	500	63	1.452	78,4	91,6
Ejemplo 4	Li, 10	4	500	54	1.387	85,2	95,7
Ejemplo 5	Li, 20	5	500	36	1.243	90,9	94,1
Ejemplo 6	Li, 30	5	500	21	1.081	97,7	91
Ejemplo 7	Mg, 1	5	500	67	1.507	74,9	93,5
Ejemplo 8	Mg, 2	4	500	63	1.472	76,5	93,2
Ejemplo 9	Mg, 3	4	500	59	1.448	77,8	96,3
Ejemplo 10	Mg, 10	5	500	52	1.371	84,4	95,9
Ejemplo 11	Mg, 20	5	500	37	1.239	89,2	95,8
Ejemplo 12	Mg, 30	5	500	23	1.066	95,3	91,5
Ejemplo 13	Li, 10	4	350	70	1.298	83,1	91,1
Ejemplo 14	Li, 10	5	400	68	1.352	83,8	92,1
Ejemplo 15	Li, 10	4	450	62	1.377	84,9	91,8
Ejemplo 16	Li, 10	5	550	46	1.388	85,3	94,4
Ejemplo 17	Li, 10	5	600	39	1.372	85,1	94,1
Ejemplo 18	Li, 10	4	750	31	1.375	84,9	92,1
Ejemplo 19	Li, 10	4	800	32	1.363	82,7	89,8
Ejemplo 20	Mg, 10	5	350	69	1.343	82,6	91,5
Ejemplo 21	Mg, 10	5	400	66	1.365	83,8	91,9
Ejemplo 22	Mg, 10	6	450	61	1.369	84,3	93
Ejemplo 23	Mg, 10	4	550	44	1.373	84,2	94,9
Ejemplo 24	Mg, 10	6	600	38	1.365	84,3	93,1
Ejemplo 25	Mg, 10	6	750	29	1.370	83,6	91,5
Ejemplo 26	Mg, 10	5	800	21	1.357	82,7	91,2

### ES 3 012 973 T3

Ejemplo comparativo 1	Li, 10	5	320	72	1.085	78,1	74,5
Ejemplo comparativo 2	Li, 10	6	850	18	1.124	79,6	79,7
Ejemplo comparativo 3	Mg, 10	4	310	73	1.077	77,9	76,6
Ejemplo comparativo 4	Mg, 10	4	840	19	1.131	78,1	80,3

5 Con referencia a la tabla 2, se confirmó que las semiceldas fabricadas usando los materiales activos de electrodo negativo preparados en los ejemplos 1 a 26 exhibieron características de vida útil significativamente superiores en comparación con las semiceldas fabricadas usando los materiales activos de electrodo negativo preparados en los ejemplos comparativos 1 a 4. Además, la eficiencia inicial se aumentó a medida que se aumentó el contenido del elemento dopante, y se exhibieron características de vida útil más excelentes cuando el contenido de la fase amorfa de las partículas a base de silicio satisface un determinado intervalo, específicamente, el intervalo del 20 % en peso al 70 % en peso, más específicamente del 30 % en peso al 60 % en peso basándose en el peso total de  $M-SiO_x$ .

10

REIVINDICACIONES

1. Material activo de electrodo negativo para una batería secundaria de litio, que comprende:
 

5 una partícula a base de silicio representada por  $M-SiO_x$ , en donde M es Li, Mg, Ca, Al, o Ti, y  $0 \leq x < 2$ ,  
 en donde el  $M-SiO_x$  comprende una fase cristalina y una fase amorfa, y  
 en donde la fase amorfa está presente en una cantidad del 20 % en peso al 70 % en peso basándose en el  
 10 peso total de  $M-SiO_x$   
 en donde la cantidad de la fase amorfa se determina tal como se describe en la memoria descriptiva.
2. Material activo de electrodo negativo según la reivindicación 1, en donde la fase cristalina comprende uno o  
 15 más seleccionados del grupo que consiste en una fase de Si, una fase de  $SiO_2$ , una fase de óxido de metal,  
 y una fase de silicato de metal.
3. Material activo de electrodo negativo según la reivindicación 1, en donde la partícula a base de silicio  
 20 comprende M presente en una cantidad del 1 % en peso al 40 % en peso basándose en el peso total de la  
 partícula a base de silicio.
4. Material activo de electrodo negativo según la reivindicación 1, en donde la partícula a base de silicio  
 25 comprende M presente en una cantidad del 10 % en peso al 30 % en peso basándose en el peso total de la  
 partícula a base de silicio.
5. Material activo de electrodo negativo según la reivindicación 1, en donde la partícula a base de silicio  
 comprende además una capa de recubrimiento de carbono sobre una superficie de la partícula a base de  
 silicio.
6. Material activo de electrodo negativo según la reivindicación 1, en donde la partícula a base de silicio  
 30 comprende además una capa de recubrimiento de carbono sobre una superficie de la partícula a base de  
 silicio en una cantidad del 1 % en peso al 30 % en peso basándose en el peso total del material activo de  
 electrodo negativo para la batería secundaria de litio.
7. Electrodo negativo para una batería secundaria de litio que comprende el material activo de electrodo  
 35 negativo según la reivindicación 1.
8. Electrodo negativo según la reivindicación 7, que comprende además un material activo a base de grafito  
 como material activo de electrodo negativo.
9. Batería secundaria de litio que comprende el electrodo negativo según la reivindicación 7.
10. Método para preparar el material activo de electrodo negativo representado por  $M-SiO_x$  según la  
 45 reivindicación 1, comprendiendo el método:  
 calentar a vacío una mezcla de polvo de Si y  $SiO_2$  para formar vapor de  $SiO_x$ ,  
 en donde  $0 \leq x < 2$ ;  
 50 calentar a vacío un metal M para formar vapor de M,  
 en donde M es Li, Mg, Ca, Al, o Ti;  
 mezclar el vapor de  $SiO_x$  y el vapor de M; y  
 55 condensar en fase sólida la mezcla de vapor de  $SiO_x$  y vapor de M,  
 en donde el procedimiento de condensación en fase sólida comprende una etapa de controlar una  
 temperatura para ajustar un contenido de fase amorfa del  $M-SiO_x$  a un intervalo del 20 % en peso al 70 %  
 60 en peso basándose en el peso total del  $M-SiO_x$ .
11. Método según la reivindicación 10, en donde la temperatura en el procedimiento de condensación en fase  
 sólida se controla en un intervalo de 340 °C a 810 °C.
- 65 12. Método según la reivindicación 10, en donde la temperatura en el procedimiento de condensación en fase  
 sólida se controla en un intervalo de 400 °C a 750 °C.

- 5
13. Método según la reivindicación 10, que comprende además formar una capa de recubrimiento de carbono sobre una superficie del material activo de electrodo negativo representado por  $M-SiO_x$  después de condensar en fase sólida la mezcla de vapor de  $SiO_x$  y vapor de M.
  14. Método según la reivindicación 13, en donde la capa de recubrimiento de carbono se forma carbonizando un precursor de carbono.