

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 970 937**

51 Int. Cl.:

H01M 4/36	(2006.01) H01M 4/58	(2010.01)
H01M 4/485	(2010.01) H01M 4/136	(2010.01)
H01M 4/62	(2006.01) H01M 4/1397	(2010.01)
H01M 4/131	(2010.01) H01M 4/48	(2010.01)
H01M 10/0525	(2010.01)	
C01B 33/113	(2006.01)	
C01B 33/32	(2006.01)	
C01D 15/04	(2006.01)	
C01B 32/05	(2007.01)	
H01M 4/38	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.12.2018 PCT/KR2018/015566**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **13.06.2019 WO19112390**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.12.2018 E 18885947 (4)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.01.2024 EP 3675250**

54 Título: **Material activo de electrodo negativo para batería secundaria de litio y método para preparar el mismo**

30 Prioridad:

08.12.2017 KR 20170168436

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
31.05.2024

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**OH, IL-GEUN;
CHOI, JUNG-HYUN;
KIM, JE-YOUNG y
LEE, YONG-JU**

74 Agente/Representante:

BERTRÁN VALLS, Silvia

ES 2 970 937 T3

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

DESCRIPCIÓN

Material activo de electrodo negativo para batería secundaria de litio y método para preparar el mismo

5 **Campo técnico**

La presente divulgación se refiere a un material activo de electrodo negativo para una batería secundaria de litio y a un método para preparar el mismo. Más particularmente, la presente divulgación se refiere a un material activo de electrodo negativo para una batería secundaria de litio que confiere excelentes características de vida útil, y a un método para preparar el mismo.

Antecedentes de la técnica

15 A medida que ha ido aumentando el desarrollo tecnológico y la demanda de instrumentos móviles, las baterías secundarias recargables han tenido una demanda cada vez mayor como fuente de energía. Entre tales baterías secundarias, se han comercializado y usado ampliamente baterías secundarias de litio que tienen alta densidad de energía y tensión, una larga vida útil de ciclos y una baja tasa de descarga.

20 Una batería secundaria de litio tiene una estructura en la que se inyecta un electrolito que contiene sal de litio en un conjunto de electrodos que incluye un electrodo positivo y un electrodo negativo formados aplicando material activo de cada electrodo sobre un colector de corriente de electrodo, y un separador poroso interpuesto entre ambos electrodos. En este caso, cada electrodo se obtiene aplicando una suspensión que incluye un material activo, un aglutinante y un material conductor a un colector de corriente, seguido de secado y prensado.

25 Las características fundamentales, tales como la capacidad, el rendimiento y la vida útil, de una batería secundaria de litio se ven significativamente afectadas por el material para el electrodo negativo. Para maximizar el rendimiento de una batería, se requiere que el material activo de electrodo negativo tenga un potencial de reacción electroquímica cercano al potencial del metal de litio y una alta reversibilidad a la reacción con iones de litio y que muestre una alta tasa de difusión de iones de litio en el material activo. Como material que satisface tales requisitos, se ha usado con frecuencia un material carbonoso.

35 Aunque tales materiales activos carbonosos tienen una alta estabilidad y reversibilidad, están limitados en lo que se refiere a la capacidad. Por tanto, recientemente se han aplicado en el campo materiales a base de Si con una alta capacidad teórica que requieren una batería de alta capacidad, tales como vehículos eléctricos, vehículos híbridos eléctricos o similares. Sin embargo, el Si tiene problemas porque provoca la degradación de las características de vida útil durante la carga/descarga repetida y muestra una rápida expansión volumétrica. Por tanto, se han realizado algunos estudios para mejorar las características de vida útil y aliviar la expansión volumétrica mediante el uso de óxidos de silicio (SiO_x). Sin embargo, los óxidos de silicio tienen una alta capacidad de descarga, pero forman una fase irreversible después de la intercalación del litio que provoca el agotamiento del litio, dando como resultado una baja eficiencia inicial.

45 Mientras tanto, se han realizado algunos intentos por mejorar las características de vida útil mediante el uso de carbonato de fluoroetileno (FEC) como aditivo para un electrolito, cuando se aplican electrodos que incluyen óxidos de silicio. Sin embargo, esto no se prefiere en términos de coste y provoca un problema de generación de gas durante el almacenamiento a alta temperatura.

Como resultado, todavía existe la necesidad de mejorar los materiales activos de electrodo negativo basados en Si.

50 El documento US 2016/0336592 proporciona un electrodo negativo proporcionando una pluralidad de materiales activos de electrodo negativo que incluyen al menos un material activo a base de silicio expresado por SiO_x, donde 0,5 < x < 1,6 y un material activo a base de carbono, conteniendo el material activo a base de silicio al menos uno de Li₂SiO₃ y Li₄SiO₄ en el mismo, estando recubierto el material activo a base de silicio con al menos uno de Li₂CO₃, LiF y carbono.

55 **Divulgación**

Problema técnico

60 La presente divulgación se diseña para resolver los problemas de la técnica relacionada y, por tanto, la presente divulgación se refiere a proporcionar un material activo de electrodo negativo para una batería secundaria de litio que tiene características de eficiencia inicial y vida útil mejoradas, y a un método para preparar el mismo.

La presente divulgación también se refiere a proporcionar un electrodo negativo que incluye el material activo de electrodo negativo y una batería secundaria dotada del electrodo negativo.

Solución técnica

En un aspecto de la presente divulgación, se proporciona un material activo de electrodo negativo que incluye un núcleo, una capa intermedia y una capa de cubierta, en el que el núcleo incluye un óxido de silicio de SiO_x ($0 < x < 2$); la capa intermedia es una capa que contiene silicato de litio dispuesta sobre la superficie del óxido de silicio; la capa de cubierta es una capa de recubrimiento de LiF dispuesta sobre la superficie de la capa que contiene silicato de litio, y la capa que contiene silicato de litio está presente en una cantidad del 5-15 % en peso basado en el peso total del material activo de electrodo negativo. Según una realización de la presente divulgación, el material activo de electrodo negativo tiene una forma similar a la de una partícula.

El óxido de silicio de SiO_x ($0 < x < 2$) se refiere a una estructura de nanomaterial compuesto en la que el Si está presente en combinación con SiO_2 y puede estar representado por SiO_x ($0 < x < 2$) o SiO en el presente documento con el fin de una descripción sencilla, y x en SiO_x ($0 < x < 2$) puede determinarse mediante la razón de mezclado de Si con SiO_2 . Por tanto, una realización del material activo de electrodo negativo que consiste sustancialmente en SiO_x ($0 < x < 2$) solo, no una combinación de Si con SiO_2 , tal como una realización de material activo de electrodo negativo que tiene un núcleo que consiste sustancialmente en SiO alone, no está incluido en el alcance de la presente divulgación.

La capa que contiene silicato de litio puede incluir silicato de litio representado por la fórmula de $\text{Li}_a\text{Si}_b\text{O}_c$ ($2 < a \leq 4,0 < b \leq 2, 2 < c \leq 5$) y SiO_y ($0 < y < 2$), y el silicato de litio puede incluir $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, Li_2SiO_3 y Li_4SiO_4 . El oxígeno en SiO_y ($0 < y < 2$) presente en la capa que contiene silicato de litio se deriva del SiO_2 presente en el núcleo. Por tanto, y en SiO_y ($0 < y < 2$) satisface la relación de $0 < y < x$ y es menor que x en SiO_x ($0 < x < 2$) determinado a partir de Si y SiO_2 presentes en combinación en el núcleo.

La capa que contiene silicato de litio puede tener un grosor de 1-1.000 nm, 10-800 nm o 100-500 nm.

La capa de recubrimiento de LiF puede estar presente en una cantidad del 0,1-3 % en peso basado en el peso total del material activo de electrodo negativo.

La capa de recubrimiento de LiF puede tener un grosor de 10-200 nm, 20-150 nm o 30-150 nm.

El material activo de electrodo negativo según una realización de la presente divulgación puede incluir además una capa de recubrimiento de carbono sobre la capa de recubrimiento de LiF.

En otro aspecto de la presente divulgación, se proporciona un método para preparar el material activo de electrodo negativo descrito anteriormente, que incluye las etapas de:

(S1) dispensar partículas de un óxido de silicio de SiO_x ($0 < x < 2$) en un medio de dispersión para preparar una suspensión;

(S2) añadir una disolución de fluoruro de litio a la suspensión para obtener una mezcla, y agitar y filtrar la mezcla para obtener partículas de SiO_x que tienen una capa de recubrimiento de LiF formada sobre ellas; y

(S3) tratar térmicamente las partículas de SiO_x que tienen una capa de recubrimiento de LiF para formar una capa que contiene silicato de litio en la interfase entre las partículas de SiO_x y la capa de recubrimiento de LiF,

en el que el tratamiento térmico en la etapa (S3) se lleva a cabo a una temperatura inferior al punto de fusión del LiF.

Todavía en otro aspecto de la presente divulgación, se proporciona un electrodo negativo que incluye un colector de corriente y una capa de electrodo formada sobre al menos una superficie del colector de corriente, en el que la capa de electrodo incluye el material activo de electrodo negativo descrito anteriormente, y una batería secundaria de litio que incluye el electrodo negativo.

Efectos ventajosos

El material activo de electrodo negativo según una realización de la presente divulgación está formado por partículas que incluyen un núcleo que consiste en un óxido de silicio de SiO_x ($0 < x < 2$), y una capa que contiene silicato de litio y una capa de recubrimiento de LiF formada sobre la superficie de la misma. Es posible proporcionar una eficiencia inicial excelente en virtud de la capa que contiene silicato de litio, al tiempo que se minimiza el colapso estructural del material activo de electrodo negativo. Además, es posible aliviar la expansión volumétrica del SiO_x ($0 < x < 2$) en virtud de la capa de recubrimiento de LiF, al tiempo que se impide el agotamiento de un electrolito durante la descomposición del electrolito que se produce sobre la superficie del electrodo negativo durante la carga. Por tanto, es posible ayudar a la formación de una capa estable de interfase de electrolito sólido (SEI) para mejorar las características de vida útil de las baterías.

Mejor modo

A continuación en el presente documento, debe entenderse que los términos usados en la memoria descriptiva y las reivindicaciones adjuntas no deben interpretarse como limitados a significados generales y de diccionario, sino que deben interpretarse basándose en los significados y conceptos correspondientes a los aspectos técnicos de la presente divulgación según el principio de que al inventor se le permite definir los términos de manera apropiada para facilitar la mejor explicación.

En un aspecto de la presente divulgación, se proporciona un material activo de electrodo negativo que incluye un núcleo, una capa intermedia y una capa de cubierta, en el que el núcleo incluye un óxido de silicio de SiO_x ($0 < x < 2$); la capa intermedia es una capa que contiene silicato de litio dispuesta sobre la superficie del óxido de silicio; la capa de cubierta es una capa de recubrimiento de LiF dispuesta sobre la superficie de la capa que contiene silicato de litio, y la capa que contiene silicato de litio está presente en una cantidad del 5-15 % en peso basado en el peso total del material activo de electrodo negativo.

Según una realización de la presente divulgación, el óxido de silicio de SiO_x ($0 < x < 2$) puede incluir una estructura de nanomaterial compuesto en la que el Si está presente en combinación con SiO_2 , en el que la composición (x) puede determinarse mediante la razón entre silicio y oxígeno. Por ejemplo, cuando el Si está presente en combinación con SiO_2 en el óxido de silicio de SiO_x ($0 < x < 2$) a una razón molar de 1:1, el óxido de silicio puede estar representado por SiO en el que $x = 1$.

El Si contenido en el óxido de silicio de SiO_x ($0 < x < 2$) es un componente sustancialmente capaz de provocar una reacción electroquímica cuando se intercalan/desintercalan iones de litio liberados de un material activo de electrodo positivo durante la carga. El Si puede ser cristalino o amorfo. Cuando el Si es cristalino, el tamaño del cristal de Si puede ser de 500 nm o menos, preferiblemente 300 nm o menos, y más preferiblemente 0,05-20 nm. En el presente documento, el tamaño del cristal de Si puede determinarse mediante difracción de rayos X (XRD) o microscopía electrónica (microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía electrónica de transmisión (TEM)) en general.

Además, el SiO_2 contenido en el óxido de silicio de SiO_x ($0 < x < 2$) puede ser cristalino o amorfo. Los ejemplos de SiO_2 cristalino incluyen cuarzo, cristobalita o tridimita y pueden tener un tamaño de cristal de 1-100 nm, preferiblemente 1-80 nm y más preferiblemente 1-50 nm. Cuando el SiO_2 es amorfo, aparece en la estructura amorfa cuando se realiza XRD.

Según una realización de la presente divulgación, la capa que contiene silicato de litio es una capa intermedia formada al menos parcialmente, de manera preferible totalmente, sobre la superficie del núcleo que incluye un óxido de silicio de SiO_x ($0 < x < 2$), y significa una capa en la que está presente silicato de litio en combinación con un óxido de silicio como producto resultante de la reacción del óxido de silicio de SiO_x ($0 < x < 2$) con litio.

El silicato de litio está representado por $\text{Li}_a\text{Si}_b\text{O}_c$ ($2 < a \leq 4$, $0 < b \leq 2$, $2 < c \leq 5$) y ejemplos particulares del mismo incluyen $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, Li_2SiO_3 y Li_4SiO_4 . Tal silicato de litio se forma a un nivel tal que puede reducir la irreversibilidad inicial, y por tanto puede mejorar la eficiencia inicial al tiempo que se minimiza el colapso estructural del material activo de electrodo negativo.

El silicato de litio puede estar presente en una cantidad del 5-15 % en peso, preferiblemente el 5-12 % en peso, y más preferiblemente el 6-10 % en peso basado en el peso total de las partículas de material activo de electrodo negativo. Cuando el contenido del silicato de litio es menor del 5 % en peso, no es posible mejorar la eficiencia inicial suficientemente. Cuando el contenido del silicato de litio es mayor del 15 % en peso, una fase inactiva reacciona en exceso produciendo un colapso estructural, un aumento en la resistencia a la difusión y una disminución en la capacidad de descarga por peso unitario, y el material activo de electrodo negativo puede estar en un estado inestable.

El óxido de silicio presente en la capa que contiene silicato de litio significa el óxido de silicio que queda después de la formación de silicato de litio a través de la reacción del óxido de silicio de SiO_x ($0 < x < 2$) con litio. Dado que se consume oxígeno durante la formación de silicato de litio, el óxido de silicio está presente en forma de óxido de silicio de SiO_y ($0 < y < 2$).

Además, la capa que contiene silicato de litio puede tener un grosor de 1-1.000 nm, 10-800 nm o 50-500 nm. Cuando se satisface el intervalo de grosor definido anteriormente, es posible garantizar de manera deseable una tasa de difusión de iones de litio.

Según una realización de la presente divulgación, la capa de recubrimiento de LiF puede formarse como una capa de recubrimiento de LiF uniforme mezclando y tratando térmicamente el óxido de silicio de SiO_x ($0 < x < 2$), una disolución de sal de litio y una disolución de sal de fluoruro y llevando a cabo secado (por ejemplo, a 150 °C) a vacío o bajo atmósfera inerte de modo que los iones de Li puedan concentrarse alrededor de los grupos funcionales OH en sobre la superficie de SiO_x . Además, la superficie de SiO_x reacciona con LiF a través del tratamiento térmico para formar silicato de litio y puede formarse una capa de recubrimiento de LiF que tiene una gran fuerza de unión a través de la unión química de SiO_x -silicato de litio-LiF. Una capa de recubrimiento de LiF de este tipo puede funcionar como una capa de SEI artificial y proporcionar un efecto similar al efecto del carbonato de fluoroetileno

(FEC) usado convencionalmente como aditivo para electrolitos con el fin de mejorar las características de vida útil de una batería. Dicho de otro modo, la capa de recubrimiento de LiF evita el agotamiento de un electrolito durante la descomposición del electrolito que se produce sobre la superficie de un electrodo negativo durante la carga para ayudar a la formación de una capa de interfase de electrolito sólido (SEI) estable, mejorando de ese modo las características de vida útil de las baterías. Además, la capa de recubrimiento de LiF puede ayudar a aliviar la expansión volumétrica del SiO_x .

La capa de recubrimiento de LiF puede formarse sobre la superficie de SiO_x en una cantidad del 0,1-3 % en peso, preferiblemente el 0,3-1 % en peso, y más preferiblemente el 0,4-1 % en peso basado en el peso total del material activo de electrodo negativo. Cuando el contenido de la capa de recubrimiento de LiF satisface el intervalo definido anteriormente, es posible proporcionar un efecto de mejorar significativamente las características de vida útil de las baterías y minimizar una disminución en la capacidad de descarga por peso unitario. Además, teniendo en cuenta esto, es aconsejable que la capa de recubrimiento de LiF tenga un grosor de 10-200 nm, 20-150 nm o 30-100 nm.

Las partículas de material activo de electrodo negativo según una realización de la presente divulgación pueden tener un diámetro de partícula promedio (D50) de 1-10 μm , preferiblemente 3-7 μm , en las que el diámetro de partícula promedio (D50) de las partículas de material activo de electrodo negativo significa el diámetro del 50 % en volumen acumulado en la distribución de tamaño de partícula determinado mediante el método de dispersión láser o el método del contador Coulter.

Además, las partículas de material activo de electrodo negativo según una realización de la presente divulgación pueden incluir además una capa de recubrimiento de carbono sobre la capa de recubrimiento de LiF para conferir conductividad según sea necesario.

La capa de recubrimiento de carbono puede incluir una capa de recubrimiento de carbono cristalina o amorfa

La capa de recubrimiento de carbono cristalino puede formarse mezclando partículas inorgánicas o partículas de óxido inorgánico con carbono cristalino en una fase sólida o líquida y llevando a cabo un tratamiento térmico. La capa de recubrimiento de carbono amorfo puede formarse recubriendo la superficie de las partículas inorgánicas o partículas de óxido inorgánico con un precursor de carbono amorfo y llevando a cabo un tratamiento térmico y carbonización.

Los ejemplos típicos de carbono cristalino pueden incluir grafeno y grafito. Los ejemplos típicos del precursor de carbono amorfo pueden incluir resinas, tales como una resina fenólica, resina de naftaleno, resina de poli(alcohol vinílico), resina de uretano, resina de poliimida, resina de furano, resina de celulosa, resina epoxídica y resina de poliestireno, brea a base de carbón, alquitrán, aceite pesado de bajo peso molecular, o similares.

La capa de recubrimiento de carbono puede estar presente en una cantidad del 20 % en peso o menos, particularmente del 1-10 % en peso, basado en el peso total de las partículas de material activo de electrodo negativo. Cuando el contenido de la capa de recubrimiento de carbono es mayor del 20 % en peso, la capa de recubrimiento de carbono tiene un grosor excesivamente grande como para interrumpir la intercalación/desintercalación de litio, provocando de ese modo una disminución en la capacidad de descarga. Además, en este caso, eficiencia inicial disminuye de manera indeseable debido a la reacción irreversible entre el carbono amorfo y el Li.

El material activo de electrodo negativo según una realización de la presente divulgación se obtiene mediante el método que incluye las siguientes etapas:

(S1) dispensar partículas de un óxido de silicio de SiO_x ($0 < x < 2$) en un medio de dispersión para preparar una suspensión;

(S2) añadir una disolución de fluoruro de litio a la suspensión para obtener una mezcla, y agitar y filtrar la mezcla para obtener partículas de SiO_x que tienen una capa de recubrimiento de LiF formada sobre ellas; y

(S3) tratar térmicamente las partículas de SiO_x que tienen una capa de recubrimiento de LiF a vacío o bajo atmósfera inerte para formar una capa que contiene silicato de litio en la interfase entre las partículas de SiO_x y la capa de recubrimiento de LiF.

En la etapa (S1), se dispersan partículas de un óxido de silicio de SiO_x ($0 < x < 2$) en un medio de dispersión, tal como etanol, para preparar una suspensión. Por ejemplo, pueden dispersarse partículas de un óxido de silicio de SiO_x ($0 < x < 2$) en un medio de dispersión, tal como etanol, al 10 % en peso para preparar una suspensión. Incluso cuando se usa LiF en una cantidad de aproximadamente 10 veces el peso de las partículas de un óxido de silicio de SiO_x ($0 < x < 2$), la mayor parte del LiF se retira a través de filtración. Por tanto, se forma una capa que contiene una pequeña cantidad de LiF sobre la superficie de las partículas de un óxido de silicio de SiO_x ($0 < x < 2$). Según una realización de la presente divulgación, cuando el Si y SiO_2 están presentes en combinación a una razón molar de 1:1, es posible para preparar una suspensión en la que se dispersan las partículas de óxido de silicio de SiO ($x = 1$).

- 5 En la etapa (S2), se añade una disolución de fluoruro de litio a la suspensión de partículas de óxido de silicio para obtener una mezcla. Entonces, después de agitar y filtrar la mezcla, puede formarse una capa de recubrimiento de LiF mientras que la superficie de las partículas de SiO_x está en contacto con el LiF formado a partir de la reacción de la sal de litio con la sal de fluoruro. En el presente documento, en la mezcla, la suspensión de partículas de óxido de silicio y disolución de fluoruro de litio puede usarse a una razón en peso de 1:1-1:10, 1: 1-1:2 o 1:1. Cuando se satisface la razón definida anteriormente, es posible proporcionar una cantidad suficiente de LiF y realizar un recubrimiento más perfecto de la superficie de óxido de silicio con LiF.
- 10 La agitación puede llevarse a cabo a 25-100 °C, preferiblemente a 25-60 °C, durante 0,5-1 horas, preferiblemente 0,6-1 horas, para formar la capa de recubrimiento de LiF.
- 15 La disolución de fluoruro de litio puede obtenerse mezclando una disolución de sal de litio con una disolución de sal de fluoruro.
- La disolución de sal de litio puede incluir una sal de litio, tal como acetato de litio (LiCH_3COO), trifluoroacetato de litio (LiCF_3COO) u octanoato de litio, disuelta en agua o etanol al 1-5 % en peso, el 1-3 % en peso o el 1 % en peso.
- 20 La disolución de sal de fluoruro puede incluir una sal de fluoruro, tal como fluoruro de amonio, fluoruro de tetrametilamonio o fluoruro de tetrabutilamonio disuelta en agua al 1-5% en peso, el 1-3% en peso o el 1% en peso.
- 25 En las partículas de material activo de electrodo negativo obtenidas tal como se describió anteriormente, el contenido de la capa de recubrimiento de LiF puede ser del 0,1-3 % en peso, el 0,1-2 % en peso o el 0,1-1 % en peso. Cuando la capa de recubrimiento de LiF se forma en una cantidad dentro del intervalo definido anteriormente, es posible proporcionar un efecto de mejora significativa de las características de vida útil de las baterías y minimizar una disminución en la capacidad de descarga por peso unitario.
- 30 En la etapa (S3), las partículas de óxido de silicio que tienen la capa de recubrimiento de LiF formada a partir de la etapa (S2) se tratan térmicamente a vacío o bajo atmósfera inerte, tal como nitrógeno o argón. Es posible inducir la aleación de un óxido de silicio (SiO_x) a través del tratamiento térmico para formar silicato de litio en la interfase entre las partículas de óxido de silicio (SiO_x) y la capa de recubrimiento de LiF. En el presente documento, una parte del Li que forma la capa de recubrimiento de LiF participa en la aleación del litio.
- 35 El tratamiento térmico puede llevarse a cabo a una temperatura inferior al punto de fusión del LiF, por ejemplo, de menos de 800 °C, preferiblemente a una temperatura de 700-780 °C, durante 1-3 horas para garantizar la reactividad a través del contacto entre las partículas de óxido de silicio (SiO_x) y el LiF, al tiempo que se controla la reactividad a un nivel deseado. Cuando el tratamiento térmico se lleva a cabo a una temperatura igual o superior al punto de fusión del LiF, la reactividad aumenta excesivamente, dificultando de ese modo la retención de la capa de recubrimiento de LiF. En este caso, los cristales de Si contenidos en las partículas de SiO_x pueden crecer y provocar la degradación de la vida útil de una batería. Por ejemplo, mientras que el Si cristalino se convierte en Si amorfo durante la carga/descarga, puede producirse un colapso estructural que provoque una degradación de la vida útil de la batería. Por este motivo, el tratamiento térmico se lleva a cabo a una temperatura relativamente baja según la presente divulgación y, por tanto, es posible retener la capa de recubrimiento de LiF a un nivel deseado y minimizar el crecimiento de cristales de Si. Mientras tanto, cuando el tratamiento térmico se lleva a cabo a una temperatura excesivamente baja, por ejemplo a una temperatura inferior a 750 °C, no se produce ninguna reacción entre LiF y SiO_x y no se forma silicato de litio. Entonces, la capa de recubrimiento de LiF que tiene poca fuerza de unión permanece de manera indeseable como un material sin reaccionar.
- 40
- 45
- 50 Dicho de otro modo, según el método de la presente divulgación, el tratamiento térmico de la etapa (S3) se lleva a cabo a una temperatura relativamente baja para formar silicato de litio a un nivel tal que puede reducirse la irreversibilidad inicial al tiempo que se minimiza el crecimiento de cristales de Si, es decir, para formar silicato de litio en una cantidad del 5-15% en peso basado en el peso total del material activo de electrodo negativo. De esta manera, es posible mejorar la eficiencia inicial al tiempo que se minimiza el colapso estructural del material activo de electrodo negativo.
- 55
- 60 Además, cuando la capa de recubrimiento de LiF formada en la etapa (S2) queda retenida sobre la superficie de óxido de silicio (SiO_x) en una cantidad del 0,1-1% en peso basado en el peso de óxido de silicio, la capa de recubrimiento de LiF puede funcionar como una SEI artificial para proporcionar un efecto similar al efecto del carbonato de fluoroetileno (FEC) usado convencionalmente como aditivo para electrolitos para mejorar las características de vida útil de una batería. Por tanto, la capa de recubrimiento de LiF no solo alivia la expansión volumétrica de SiO_x , sino que también ayuda a la formación de una interfase de electrolito sólido (SEI) estable al evitar el agotamiento de un electrolito durante la descomposición del electrolito que se produce sobre la superficie de electrodo negativo durante la carga, mejorando así las características de vida útil.
- 65 Mientras tanto, el método según la presente divulgación puede incluir además una etapa de formar una capa de recubrimiento de carbono sobre la capa de recubrimiento de LiF después de la etapa (S3).

La capa de recubrimiento de carbono puede formarse usando carbono blando, carbono duro, grafeno, carbono amorfo o carbono cristalino a través de un procedimiento de deposición química en fase de vapor (CVD) o un procedimiento de recubrimiento de brea.

5 La capa de recubrimiento de carbono puede estar presente en una cantidad del 5 % en peso o menos, particularmente del 1-3 % en peso, basado en el peso total del material activo de electrodo negativo. Cuando el contenido de la capa de recubrimiento de carbono es mayor del 5 % en peso, la capa de recubrimiento de carbono tiene un grosor excesivamente grande, y por tanto interrumpe la intercalación/desintercalación de litio. Como resultado, disminuye la capacidad de descarga y se reduce la eficiencia inicial debido a la reacción irreversible entre el carbono amorfo y el Li.

En otro aspecto de la presente divulgación, se proporciona un electrodo negativo que incluye el material activo de electrodo negativo obtenido tal como se describió anteriormente.

15 Particularmente, el electrodo negativo según una realización de la presente divulgación incluye un colector de corriente y una capa de electrodo que incluye el material activo de electrodo negativo según la presente divulgación y formada sobre al menos una superficie del colector de corriente.

20 La capa de electrodo puede obtenerse aplicando una suspensión de electrodo negativo, preparada dispersando el material activo de electrodo negativo según la presente divulgación, un aglutinante y un material conductor en un disolvente, a al menos una superficie de un colector de corriente, seguido por secado y prensado.

25 El colector de corriente no está particularmente limitado, siempre que tenga conductividad sin provocar ningún cambio químico en la batería correspondiente. Los ejemplos particulares del colector de corriente incluyen cobre, acero inoxidable, aluminio, níquel, titanio, carbono cocido, cobre o acero inoxidable tratado en superficie con carbono, níquel, titanio, plata o similares, aleación de aluminio-cadmio o similares. Aunque no existe ninguna limitación particular en el grosor del colector de corriente, el colector de corriente puede tener un grosor de 3-500 μm en general.

30 El material activo de electrodo negativo incluye un óxido de silicio de SiO_x ($0 < x < 2$) y silicato de litio, e incluye además una capa de recubrimiento de LiF formada sobre la superficie de óxido de silicio, y por tanto mejora la eficiencia inicial al tiempo que minimiza el colapso estructural del material activo de electrodo negativo, impide el agotamiento de un electrolito durante la descomposición del electrolito que se produce en la superficie del electrodo negativo durante la carga para ayudar en la formación de una interfase de electrolito sólido (SEI) estable, mejorando de ese modo las características de vida útil.

35 El material activo de electrodo negativo puede usarse en una cantidad del 80-99 % en peso basado en el peso total de la composición de suspensión de electrodo negativo.

40 El aglutinante es un componente que ayuda a la unión entre un material activo con un material conductor y la unión a un colector de corriente. En general, el aglutinante se añade en una cantidad del 0,1-20% en peso basado en el peso total de la composición de suspensión de electrodo negativo. Los ejemplos particulares del aglutinante incluyen polivinilideno-co-hexafluoropropileno (PVDF-co-HFP), poli(fluoruro de vinilideno), poliacrilonitrilo, polimetacrilato de metilo, poli(alcohol vinílico), carboximetilcelulosa (CMC), almidón, hidroxipropilcelulosa, celulosa regenerada, polivinilpirrolidona, tetrafluoroetileno, polietileno, polipropileno, poliacrilato, caucho de estireno-butadieno (SBR) o similares.

45 El material conductor no está particularmente limitado, siempre que tenga conductividad sin provocar ningún cambio químico en la batería correspondiente. Los ejemplos particulares del material conductor incluyen: negro de carbono, tal como negro de carbono, negro de acetileno, negro de Ketjen, negro de canal, negro de horno, negro de lámpara o negro térmico; fibras conductoras, tales como fibras de carbono o fibras de metal; polvo de metal, tal como polvo de fluoruro de carbono, aluminio o níquel; fibras cortas conductoras, tal 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.

50 El material conductor puede añadirse en una cantidad del 0,1-20 % en peso basado en el peso total de la composición de suspensión de electrodo negativo.

55 El disolvente puede incluir agua o un disolvente orgánico, tal como N-metil-2-pirrolidona (NMP), y puede usarse en una cantidad tal que la suspensión de electrodo negativo que incluye el material activo de electrodo negativo opcionalmente con un aglutinante y un material conductor pueda tener un nivel deseado de viscosidad. Por ejemplo, la suspensión de electrodo negativo puede tener un contenido de sólidos del 50 al 95 % en peso, preferiblemente del 70 al 90 % en peso.

60 Además, no existe ninguna limitación particular en el procedimiento de recubrimiento de la suspensión de electrodo negativo, siempre que sea un método usado actualmente en la técnica. Por ejemplo, puede usarse un procedimiento de recubrimiento que utiliza una boquilla ranurada, o puede usarse un procedimiento de recubrimiento con barra de

Mayer, un procedimiento de recubrimiento por huecogrado, un proceso de recubrimiento por inmersión, un proceso de recubrimiento por pulverización, etc.

5 Todavía en otro aspecto de la presente divulgación, se proporciona una batería secundaria de litio que incluye el electrodo negativo. Particularmente, la batería secundaria de litio puede obtenerse inyectando un electrolito que contiene sal de litio en un conjunto de electrodos que incluye un electrodo positivo, el electrodo negativo descrito anteriormente y un separador interpuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo.

10 El electrodo positivo puede obtenerse mezclando un material activo de electrodo positivo, un material conductor, un aglutinante y un disolvente para preparar la suspensión, y recubriendo directamente la suspensión sobre un colector de corriente de metal, o vertiendo la suspensión sobre un soporte independiente y laminando una película de material activo de electrodo positivo despegada del soporte sobre un colector de corriente de metal.

15 El material activo usado para el electrodo positivo puede ser un tipo cualquiera de partículas de material activo seleccionado del grupo que consiste en LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMn_2O_4 , LiCoPO_4 , LiFePO_4 y $\text{LiNi}_{1-x-y-z}\text{Co}_x\text{M}_1\text{M}_2\text{O}_2$ (en los que cada uno de M1 y M2 representa independientemente uno cualquiera seleccionado del grupo que consiste en Al, Ni, Co, Fe, Mn, V, Cr, Ti, W, Ta, Mg y Mo, y cada uno de x, y y z representa independientemente la proporción atómica de un elemento que forma óxido, en los que $0 \leq x < 0,5$, $0 \leq y < 0,5$, $0 \leq z < 0,5$ y $0 < x + y + z \leq 1$), y combinaciones de los mismos.

20 Mientras tanto, puede usarse el mismo material conductor, aglutinante y disolvente que los usados para fabricar el electrodo negativo.

25 El separador puede ser una película de polímero poroso convencional usada actualmente como separador, y ejemplos particulares del mismo incluyen una película de polímero poroso compuesta por un polímero de poliolefina, tal como homopolímero de etileno, homopolímero de propileno, copolímero de etileno/buteno, copolímero de etileno/hexeno o copolímero de etileno/metacrilato. Tales películas de polímero poroso pueden usarse solas o en forma de material laminado. Además, puede usarse una película delgada aislante que tenga alta permeabilidad iónica y resistencia mecánica. El separador puede incluir un separador reforzado de seguridad (SRS) que incluye un material cerámico recubierto sobre la superficie del separador con un grosor pequeño. Además, puede usarse una tela no tejida porosa convencional, tal como una tela no tejida compuesta por fibras de vidrio de alto punto de fusión o fibras de poli(tereftalato de etileno), pero el alcance de la presente divulgación no se limita a las mismas.

35 El electrolito incluye una sal de litio como electrolito y un disolvente orgánico para disolver el electrolito.

40 No hay limitación particular en la sal de litio, siempre que se use actualmente para un electrolito para una batería secundaria. Por ejemplo, el anión de la sal de litio puede ser uno cualquiera seleccionado del grupo que consiste en F^- , Cl^- , I^- , NO_3^- , $\text{N}(\text{CN})_2^-$, BF_4^- , ClO_4^- , PF_6^- , $(\text{CF}_3)_2\text{PF}_4^-$, $(\text{CF}_3)_3\text{PF}_3^-$, $(\text{CF}_3)_4\text{PF}_2^-$, $(\text{CF}_3)_5\text{PF}^-$, $(\text{CF}_3)_6\text{P}^-$, CF_3SO_3^- , $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_3^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$, $(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$, $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_3)_2\text{CO}^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{CH}^-$, $(\text{SF}_5)_3\text{C}^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$, CF_3CO_2^- , CH_3CO_2^- , SCN^- y $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-$.

45 Puede usarse cualquier disolvente orgánico convencional como el disolvente orgánico contenido en el electrolito sin limitación particular. Los ejemplos típicos del disolvente orgánico incluyen al menos uno seleccionado del grupo que consiste en carbonato de propileno, carbonato de etileno, carbonato de dietilo, carbonato de dimetilo, carbonato de etilmetilo, carbonato de metilpropilo, carbonato de dipropilo, dimetilsulfóxido, acetonitrilo, dimetoxietano, dietoxietano, carbonato de vinileno, sulfurano, γ -butirolactona, sulfito de propileno y tetrahidrofurano.

50 En particular, el carbonato de etileno y el carbonato de propileno, que son carbonatos cíclicos entre los disolventes orgánicos de carbonato, tienen una constante dieléctrica alta y disocian la sal de litio en un electrolito. Además, es posible preparar un electrolito que tenga una alta conductividad eléctrica, más preferiblemente, cuando se usan tales carbonatos cíclicos en combinación con carbonatos lineales de baja viscosidad y baja constante dieléctrica, tales como carbonato de dimetilo y carbonato de dietilo, en una razón adecuada.

55 Opcionalmente, el electrolito usado según la presente divulgación puede incluir además un aditivo, tal como un agente que impida la sobrecarga, contenido en el electrolito convencional.

60 La batería secundaria de litio según una realización de la presente divulgación puede obtenerse interponiendo el separador entre el electrodo positivo y el electrodo negativo para formar un conjunto de electrodos, introduciendo el conjunto de electrodos en una carcasa de batería cilíndrica, de tipo bolsa o una carcasa de batería prismática, y luego inyectando el electrolito para terminar una batería secundaria. En cualquier caso, la batería secundaria de litio puede obtenerse apilando los conjuntos de electrodos, impregnando el apilamiento con el electrolito e introduciendo el producto resultante en una carcasa de batería, seguido de sellado.

65 Según una realización de la presente divulgación, la batería secundaria de litio puede ser una batería apilada, enrollada, apilada y plegada o de tipo cable.

La batería secundaria de litio según la presente divulgación puede usarse para una celda de batería usada como fuente de alimentación para un dispositivo compacto, y puede usarse preferiblemente como una batería unitaria para un módulo de batería de tamaño mediano o grande que incluye una pluralidad de celdas de baterías. Los ejemplos particulares de tales dispositivos de tamaño mediano o grande incluyen vehículos eléctricos, vehículos híbridos eléctricos, vehículos híbridos eléctricos enchufables, sistemas de almacenamiento de energía o similares. En particular, la batería secundaria de litio puede ser útil para baterías de vehículos híbridos eléctricos y baterías de almacenamiento de energía nuevas y renovables, que requieren un alto rendimiento.

Modo de divulgación

Los ejemplos se describirán con más detalle a continuación en el presente documento de modo que la presente divulgación pueda entenderse con facilidad. Sin embargo, los siguientes ejemplos pueden realizarse de muchas formas diferentes y no deben considerarse limitados a las realizaciones a modo de ejemplo expuestas en ellos. Más bien, estas realizaciones a modo de ejemplo se proporcionan para que la presente divulgación sea minuciosa y completa, y transmita completamente el alcance de la presente divulgación a los expertos en la técnica.

Ejemplo 1

Etapa 1

En primer lugar, se añadió SiO (Aldrich) a una disolución que contenía el 1 % en peso de acetato de litio (LiCH_3COO) y fluoruro de amonio (NH_4HF) en etanol hasta una concentración del 1 % en peso. Se agitó la mezcla resultante a 50 °C durante 1 hora y se filtró para obtener partículas de SiO que tenían una capa de recubrimiento de LiF. El contenido de la capa de recubrimiento de LiF en las partículas resultantes es el 1 % en peso.

Etapa 2

Las partículas de SiO recubiertas con una capa de recubrimiento de LiF obtenidas de la etapa 1 se trataron térmicamente bajo atmósfera de Ar a 750 °C durante 1 hora para formar una capa que contenía silicato de litio que incluía silicato de litio ($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, Li_2SiO_3 y Li_4SiO_4) en combinación con SiO_y ($y < 1$) en la interfase entre las partículas de SiO partículas y la capa de recubrimiento de LiF. De esta manera, se obtuvieron partículas de material de electrodo negativo (diámetro de partícula promedio (D50): 5-6 μm).

Ejemplo 2

Se obtuvieron materiales activos de electrodo negativo de la misma manera que se describe en el ejemplo 1, excepto que el material activo de electrodo negativo obtenido en la etapa 2 del ejemplo 1 se mezcló con el 2 % en peso de brea basado en el peso total del material activo de electrodo negativo y se llevó a cabo tratamiento térmico a 1.000 °C durante 1 minuto para formar una capa de recubrimiento de carbono sobre la capa de recubrimiento de LiF.

Ejemplo comparativo 1

Se mezclaron partículas de SiO recubiertas en superficie con carbono (razón de recubrimiento de carbono: 2 % en peso basado en el peso de las partículas de SiO) y LiF a una razón en peso de 100:1 en un estado en polvo y la mezcla resultante se trató térmicamente bajo atmósfera de Ar a 800 °C durante 10 horas. Tras analizar el material activo de electrodo negativo con patrones de XRD, se demostró que el material activo de electrodo negativo obtenido a partir del ejemplo comparativo 1 incluía una capa que contenía silicato de litio sobre la superficie de las partículas de SiO y una capa de carbono formada sobre la capa que contenía silicato de litio y no tenía ninguna capa de recubrimiento de LiF.

Ejemplo comparativo 2

Se obtuvo un material activo de electrodo negativo de la misma manera que se describe en el ejemplo 1, excepto que se usaron partículas de SiO recubiertas en superficie con carbono en lugar del SiO usado en el ejemplo 1. Tras analizar el material activo de electrodo negativo con patrones de XRD, se demostró que las partículas de material activo de electrodo negativo obtenidas a partir del ejemplo comparativo 2 tenían una estructura que incluía un núcleo de SiO con recubrimiento en superficie - capa que contenía silicato de litio - capa de carbono - capa de LiF.

Ejemplo de prueba: Evaluación del rendimiento de una batería secundaria de litio

Se obtuvo una batería secundaria de litio usando cada uno de los materiales activos de electrodo negativo según los ejemplos 1 y 2 y los ejemplos comparativos 1 y 2 para evaluar el rendimiento de cada batería secundaria de litio.

<Fabricación del electrodo negativo>

Se mezclaron cualquiera de los materiales activos de electrodo negativo según los ejemplos 1 y 2 y los ejemplos comparativos 1 y 2, grafito, negro de carbono como material conductor, y carboximetilcelulosa (CMC) y caucho de estireno-butadieno (SBR) como aglutinantes a una razón en peso de 4,8: 91: 1: 1,7: 1,5 para obtener 5 g de una mezcla. A continuación, se añadieron 28,9 g de agua destilada a la mezcla para obtener una suspensión de electrodo negativo. La suspensión de electrodo negativo se aplicó sobre una lámina metálica de cobre (Cu) (grosor: 20 µm) como colector de corriente de electrodo negativo, seguido por secado. En el presente documento, la temperatura del aire circulante era de 60 °C. Entonces se llevó a cabo prensado con rodillo y se realizó el secado en un horno de vacío a 130 °C durante 12 horas. Después de eso, se llevó a cabo el corte para dar una forma circular que tenía un área de 1,4875 cm² para obtener un electrodo negativo.

<Fabricación de la batería secundaria de litio>

Se usó lámina metálica de litio (Li) cortada en forma circular que tenía un área de 1,7671 cm² como electrodo positivo, y se interpuso un separador realizado de polietileno poroso entre el electrodo positivo y el electrodo negativo descrito anteriormente. Entonces se inyectó un electrolito, que incluía LiPF₆ 1 M disuelto en una disolución mixta de carbonato de metileno (EMC) y carbonato de etileno (EC) a una razón en volumen de 7:3 y que contenía carbonato de vinileno disuelto en una cantidad del 0,5 % en peso, para obtener una media celda de litio de tipo botón.

Ejemplo de evaluación 1: Grosor de la capa de recubrimiento

Se determinó el grosor de la capa que contenía silicato de litio y el de la capa de recubrimiento de LiF en cada uno de los materiales activos de electrodo negativo según los ejemplos 1 y 2 y los ejemplos comparativos 1 y 2 mediante perfiles de profundidad de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X. Después de la determinación, se demostró que cada una de la capa que contenía silicato de litio y la capa de recubrimiento de LiF en cada uno de los materiales activos de electrodo negativo según los ejemplos 1 y 2 y los ejemplos comparativos 1 y 2 tenía el grosor tal como se muestra en la tabla 1 siguiente.

[Tabla 1]

	Grosor de la capa que contiene silicato de litio (nm)	Grosor de la capa de recubrimiento de LiF (nm)
Ej. 1	450	80
Ej. 2	480	70
Ej. comp. 1	570	0
Ej. comp. 2	100	150

Ejemplo de evaluación 2: Contenido de la capa de recubrimiento

Se determinó el contenido de la capa que contiene silicato de litio y el de la capa de recubrimiento de LiF en cada uno de los materiales activos de electrodo negativo según los ejemplos 1 y 2 y los ejemplos comparativos 1 y 2 mediante plasma acoplado inductivamente (ICP)-XPS. Después de la determinación, se demostró que cada una de la capa que contenía silicato de litio y la capa de recubrimiento de LiF en cada uno de los materiales activos de electrodo negativo según los ejemplos 1 y 2 y los ejemplos comparativos 1 y 2 tenía el contenido tal como se muestra en la tabla 2 siguiente, basándose en el peso del material activo de electrodo negativo.

[Tabla 2]

	Contenido de la capa que contiene silicato de litio basado en el peso del material activo de electrodo negativo (% en peso)	Contenido de la capa de recubrimiento de LiF basado en el peso del material activo de electrodo negativo (% en peso)
Ej. 1	6,1	0,52
Ej. 2	7,4	0,48
Ej. comp. 1	8,6	0,00
Ej. comp. 2	2,4	1,43

Ejemplo de evaluación 3: Evaluación del rendimiento de la batería

Cada una de las baterías secundarias de litio se sometió a carga/descarga. En particular, en el primer ciclo y en el segundo ciclo, la carga/descarga se llevó a cabo a 0,1 °C. Luego, desde el tercer ciclo hasta el ciclo 49º, la carga/descarga se llevó a cabo a 0,5 °C. El ciclo 50º se terminó en un estado cargado (estado en el que el litio se intercala en el electrodo negativo).

Condición de carga: corriente constante (CC)/tensión constante (CV) (punto de corte de corriente de 5 mV/0,005 °C)

ES 2 970 937 T3

Condición de descarga: condición de CC, 1,5 V

Como resultado, se calcularon la capacidad inicial (mAh/g), la eficiencia inicial (%) y el mantenimiento de capacidad (%) según las fórmulas matemáticas siguientes. Los resultados se muestran en la tabla 3 siguiente.

- 5 Capacidad inicial (mAh/g) = capacidad de descarga en el primer ciclo
- Eficiencia inicial (%) = (capacidad de descarga en el primer ciclo / capacidad de carga en el primer ciclo) x 100
- 10 Mantenimiento de capacidad (%) = (capacidad de descarga en el ciclo 49º / capacidad de descarga en el primer ciclo) x 100

[Tabla 3]

	Capacidad inicial (mAh/g)	Eficiencia inicial (%)	Mantenimiento de capacidad después de 50 ciclos (%)
Ej. 1	407,6	90,3	72,8
Ej. 2	405,3	90,6	76,1
Ej. comp. 1	399,8	90,4	69,9
Ej. comp. 2	402,4	89,2	70,9

- 15 Tal como puede observarse a partir de la tabla 3, las baterías que usan los materiales activos de electrodo negativo según los ejemplos 1 y 2 y el ejemplo comparativo 1 muestran resultados similares en lo que se refiere a la eficiencia inicial. Sin embargo, los ejemplos 1 y 2 dotados de una capa de recubrimiento de LiF muestran un rendimiento de batería superior en lo que se refiere a la capacidad inicial y las características de vida útil, en comparación con el ejemplo comparativo 1 que no tiene capa de recubrimiento de LiF. En el caso del ejemplo comparativo 1, LiF como fuente de litio se convierte en silicato de litio y muestra una alta eficiencia inicial. Sin embargo, se cree que la expansión volumétrica de SiO_x y el agotamiento de un electrolito se agravan en comparación con los ejemplos 1 y 2 debido a la ausencia de una capa de recubrimiento de LiF, y el silicio activo que contribuye a la carga/descarga durante la formación de silicato de litio resulta dañado provocando una disminución en la capacidad.

- 25 En el caso del ejemplo comparativo 2, una pequeña cantidad de LiF reacciona sobre la superficie de SiO para formar silicato de LiF, proporcionando de ese modo la eficiencia más baja. Además, se forma una gruesa capa de recubrimiento de LiF provocando una alta resistencia, dando como resultado un rendimiento deficiente de la batería en lo que se refiere a la capacidad y las características de vida útil.
- 30

REIVINDICACIONES

1. Material activo de electrodo negativo que comprende un núcleo, una capa intermedia y una capa de cubierta,
 5 en el que el núcleo incluye un óxido de silicio de SiO_x ($0 < x < 2$);
 la capa intermedia es una capa que contiene silicato de litio dispuesta sobre la superficie del óxido de silicio;
 10 la capa de cubierta es una capa de recubrimiento de LiF dispuesta sobre la superficie de la capa que contiene silicato de litio; y
 la capa que contiene silicato de litio está presente en una cantidad del 5-15 % en peso basado en el peso total del material activo de electrodo negativo.
 15
2. Material activo de electrodo negativo según la reivindicación 1, en el que el óxido de silicio comprende una estructura de nanomaterial compuesto en la que el Si está presente en combinación con SiO_2 .
- 20 3. Material activo de electrodo negativo según la reivindicación 1, en el que la capa que contiene silicato de litio comprende silicato de litio representado por la fórmula de $\text{Li}_a\text{Si}_b\text{O}_c$ ($2 < a \leq 4$, $0 < b \leq 2$, $2 < c \leq 5$) y SiO_y ($0 < y < 2$).
- 25 4. Material activo de electrodo negativo según la reivindicación 3, en el que el silicato de litio comprende $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, Li_2SiO_3 y Li_4SiO_4 .
5. Material activo de electrodo negativo según la reivindicación 1, en el que la capa que contiene silicato de litio tiene un grosor de 1-1.000 nm.
- 30 6. Material activo de electrodo negativo según la reivindicación 1, en el que la capa de recubrimiento de LiF está presente en una cantidad del 0,1-3 % en peso basado en el peso total del material activo de electrodo negativo.
- 35 7. Material activo de electrodo negativo según la reivindicación 1, en el que la capa de recubrimiento de LiF tiene un grosor de 10-200 nm.
8. Material activo de electrodo negativo según la reivindicación 1, que comprende además una capa de recubrimiento de carbono sobre la capa de recubrimiento de LiF.
- 40 9. Método para preparar el material activo de electrodo negativo según la reivindicación 1, que comprende las etapas de:
 (S1) dispensar partículas de un óxido de silicio de SiO_x ($0 < x < 2$) en un medio de dispersión para preparar una suspensión;
 45 (S2) añadir una disolución de fluoruro de litio a la suspensión para obtener una mezcla, y agitar y filtrar la mezcla para obtener partículas de SiO_x que tienen una capa de recubrimiento de LiF formada sobre ellas; y
 (S3) tratar térmicamente las partículas de SiO_x que tienen una capa de recubrimiento de LiF para formar una capa que contiene silicato de litio en la interfase entre las partículas de SiO_x y la capa de recubrimiento de LiF,
 50 en el que el tratamiento térmico en la etapa (S3) se lleva a cabo a una temperatura inferior al punto de fusión del LiF.
 55
10. Método para preparar un material activo de electrodo negativo según la reivindicación 9, en el que la agitación en la etapa (S2) se lleva a cabo a 25-100 °C durante 0,5-1 horas.
- 60 11. Método para preparar un material activo de electrodo negativo según la reivindicación 9, en el que el tratamiento térmico en la etapa (S3) se lleva a cabo a 700-780 °C.
12. Método para preparar un material activo de electrodo negativo según la reivindicación 9, que comprende además una etapa de formar una capa de recubrimiento de carbono sobre la capa de recubrimiento de LiF, después de la etapa (S3).
 65
13. Electrodo negativo que comprende un colector de corriente y una capa de electrodo formada sobre al

ES 2 970 937 T3

menos una superficie del colector de corriente, en el que la capa de electrodo comprende el material activo de electrodo negativo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.

14. Batería secundaria de litio que comprende el electrodo negativo según la reivindicación 13.