

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 019 389**

51 Int. Cl.:

H01M 4/36	(2006.01) H01M 4/1397	(2010.01)
H01M 4/38	(2006.01) H01M 4/58	(2010.01)
H01M 4/48	(2010.01) C01B 33/18	(2006.01)
H01M 4/62	(2006.01) H01M 4/02	(2006.01)
H01M 10/052	(2010.01)	
C01B 33/02	(2006.01)	
C01B 33/113	(2006.01)	
C01B 33/22	(2006.01)	
H01M 4/1391	(2010.01)	
H01M 4/1395	(2010.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.01.2020** **PCT/KR2020/000961**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **23.07.2020** **WO20149724**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.01.2020** **E 20740917 (8)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.03.2025** **EP 3902035**

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

30 Prioridad:

18.01.2019 KR 20190007121

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
20.05.2025

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

OH, IL-GEUN;
KIM, DONG-HYUK y
LEE, YONG-JU

74 Agente/Representante:

QUIRÓS MARÍN, María

ES 3 019 389 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 batería secundaria de litio que comprende el mismo

Campo técnico

La presente solicitud reivindica prioridad sobre la solicitud de patente coreana n.º 10-2019-0007121 presentada el 18 de enero de 2019 en la República de Corea. La presente divulgación se refiere a un material activo de electrodo negativo para una batería secundaria de litio y a una batería secundaria de litio que incluye el mismo.

Antecedentes de la técnica

Como materiales de electrodo negativo para baterías de electrolito no acuoso, los materiales carbonosos obtenidos por cocción de grafito o materiales orgánicos tienen una alta eficiencia de carga/descarga y excelentes características de vida útil por ciclo y, por tanto, se han comercializado ampliamente. Sin embargo, dado que los dispositivos de comunicación electrónica portátiles o las herramientas eléctricas se han reducido de tamaño, se han aligerado de peso y se han dotado de alta calidad, y que se ha aumentado la necesidad de alta capacidad para la comercialización de vehículos eléctricos, ha surgido la necesidad de un material de electrodo negativo que sustituya a tales materiales carbonosos que tienen baja capacidad de batería debido a sus características estructurales.

Recientemente, se han realizado estudios activos sobre metales, tales como el Si y el Sn, a pesar de varios problemas de los electrodos negativos metálicos. Particularmente, dado que un electrodo negativo a base de silicio tiene una capacidad teórica de 4200 mAh/g correspondiente a aproximadamente 10 veces o más la capacidad teórica de 370 mAh/g de un electrodo negativo carbonoso, se han realizado intensamente estudios sobre electrodos negativos a base de silicio.

El silicio, como material de electrodo negativo, experimenta hinchamiento volumétrico hasta el 300 % o más a través de la reacción con litio durante la carga y luego se contrae durante la descarga. Debido a tal rápido fenómeno de hinchamiento y contracción, las partículas del material de electrodo negativo provocan grietas o la separación del electrodo de manera indeseable, lo que da como resultado un grave problema de rápida degradación de la vida útil por ciclo.

Un electrodo negativo a base de óxido de silicio sugerido para resolver el problema mencionado anteriormente proporciona una capacidad baja en comparación con el silicio, pero muestra una mayor capacidad en comparación con la capacidad de un electrodo negativo carbonoso y una razón de hinchamiento volumétrico más baja en comparación con los metales y, por tanto, se ha destacado como un material avanzado que tiene excelentes características de vida útil por ciclo. Cuando se usa tal óxido de silicio como material de electrodo negativo para una batería secundaria, es posible obtener una capacidad aproximadamente 5 veces superior a la capacidad de un material activo de electrodo negativo carbonoso, pero que corresponde aproximadamente a la mitad de la capacidad de un material activo de electrodo negativo de silicio. Sin embargo, cuando se usa óxido de silicio como material de electrodo negativo para una batería secundaria, todavía existe el problema de que muestra un mayor cambio de volumen durante la carga/descarga en comparación con un material de electrodo negativo carbonoso.

Además, cuando se usa óxido de silicio como material de electrodo negativo para una batería secundaria, el óxido de silicio reacciona con el litio tras la carga inicial para producir siliciuro de litio y óxido de litio (óxido de litio y silicato de litio). Particularmente, el óxido de litio no puede participar en la reacción electroquímica posterior y una parte del litio transportado a un electrodo negativo tras la carga inicial no puede devolverse a un electrodo positivo y, por tanto, se produce una reacción irreversible, lo que da como resultado el agotamiento del litio de manera indeseable.

En el caso del óxido de silicio, muestra una alta capacidad irreversible en comparación con los demás electrodos negativos a base de silicio y proporciona una eficiencia de carga inicial (ICE, razón de capacidad de descarga inicial con respecto a la capacidad de carga) significativamente baja del 70-75 %. Una eficiencia inicial tan baja requiere una capacidad excesiva de un electrodo positivo al fabricar una batería secundaria, provocando de ese modo una compensación de la capacidad por unidad de peso de un electrodo negativo.

Para resolver los problemas mencionados anteriormente, se han preparado en la técnica materiales compuestos de silicio-óxido de silicio dopados con magnesio. Sin embargo, todavía existe la necesidad de una mejora en cuanto a las características de ciclo. Los documentos US2018/0269475A1, US2016/0372753A1 y JP2017224600A divulgan materiales de óxido de silicio para baterías secundarias de litio.

Divulgación

Problema técnico

La presente divulgación está diseñada para resolver los problemas de la técnica relacionada y, por tanto, la presente

divulgación se refiere a proporcionar un material activo de electrodo negativo capaz de mejorar la eficiencia inicial, la capacidad y las características de ciclo de una batería secundaria de litio. El material activo de electrodo negativo para una batería secundaria de litio incluye un material compuesto de silicio-óxido de silicio-silicato de magnesio (Si-SiO_x -silicato de Mg), en donde dos tipos de silicatos de magnesio comprendidos en el material compuesto tienen una composición y un contenido predeterminados.

La presente divulgación también se refiere a proporcionar un método para fabricar el material activo de electrodo negativo para una batería secundaria de litio.

Solución técnica

Según la primera realización de la presente divulgación, se proporciona un material activo de electrodo negativo para una batería secundaria de litio que incluye un material compuesto de silicio-óxido de silicio-silicato de magnesio que comprende una matriz de óxido de silicio (SiO_x , $0 < x \leq 2$); y granos de cristal de silicio (Si), granos de cristal de MgSiO_3 y granos de cristal de Mg_2SiO_4 presentes en la matriz de óxido de silicio, en donde la razón de contenido de granos de cristal de MgSiO_3 con respecto a granos de cristal de Mg_2SiO_4 es de 2:1-1:1 en una base en peso.

Según la segunda realización de la presente divulgación, se proporciona el material activo de electrodo negativo para una batería secundaria de litio tal como se define en la primera realización, en donde la razón de contenido de granos de cristal MgSiO_3 con respecto a granos de cristal Mg_2SiO_4 es 1,5:1-1:1 en una base en peso.

Según la tercera realización de la presente divulgación, se proporciona el material activo de electrodo negativo para una batería secundaria de litio tal como se define en la primera o segunda realización, en donde los granos de cristal de MgSiO_3 en el material compuesto de silicio-óxido de silicio-silicato de magnesio tienen un tamaño de cristal de 5-30 nm.

Según la cuarta realización de la presente divulgación, se proporciona el material activo de electrodo negativo para una batería secundaria de litio tal como se define en una cualquiera de las realizaciones primera a tercera, en donde los granos de cristal de Mg_2SiO_4 en el material compuesto de silicio-óxido de silicio-silicato de magnesio tienen un tamaño de cristal de 20-50 nm.

Según la quinta realización de la presente divulgación, se proporciona el material activo de electrodo negativo para una batería secundaria de litio tal como se define en una cualquiera de las realizaciones primera a cuarta, en donde los granos de cristal de Mg_2SiO_4 tienen un tamaño de cristal correspondiente a 1-2 veces el tamaño de cristal de los granos de cristal de MgSiO_3 .

Según la sexta realización de la presente divulgación, se proporciona el material activo de electrodo negativo para una batería secundaria de litio tal como se define en una cualquiera de las realizaciones primera a quinta, en donde el contenido total de metal de Mg es del 4-20 % en peso basándose en el peso de las partículas de material compuesto de silicio-óxido de silicio-silicato de magnesio.

Según la séptima realización de la presente divulgación, se proporciona el material activo de electrodo negativo para una batería secundaria de litio tal como se define en una cualquiera de las realizaciones primera a sexta, en donde la razón de contenido de granos de cristal de MgSiO_3 con respecto a los granos de cristal de Mg_2SiO_4 es de 1,5:1-1:1 en una base en peso.

Según la octava realización de la presente divulgación, se proporciona un electrodo negativo para una batería secundaria de litio que incluye el material activo de electrodo negativo para una batería secundaria de litio tal como se define en una cualquiera de las realizaciones primera a séptima.

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

Según la décima realización de la presente divulgación, se proporciona un método para preparar el material compuesto de silicio-óxido de silicio-silicato de magnesio tal como se define en la primera realización, que incluye las etapas de: (S1) introducir una mezcla que comprende polvo de silicio, polvo de dióxido de silicio (SiO_2) y polvo de Mg en una razón molar de polvo de silicio con respecto a polvo de dióxido de silicio (SiO_2) de 1:0,5-1:1,5 y una razón molar de polvo de silicio con respecto a polvo de Mg de 1:0,01-1:1 a un reactor; (S2) calentar la mezcla que comprende el polvo de silicio, el polvo de dióxido de silicio (SiO_2) y el polvo de Mg hasta 1.000-1.800 °C a vacío de modo que puedan generarse al mismo tiempo vapor de óxido de silicio resultante de un polvo mixto de polvo de silicio y polvo de dióxido de silicio (SiO_2) y vapor de magnesio para llevar a cabo la reacción en fase de vapor, y luego enfriar la mezcla de reacción para precipitar un material compuesto de silicio-óxido de silicio-silicato de magnesio a 650-900 °C; y (S3) pulverizar el material compuesto de silicio-óxido de silicio-silicato de magnesio precipitado hasta un diámetro de partícula promedio de 0,1-20 μm . 1-20 μm .

Efectos ventajosos

La batería secundaria no acuosa que incluye un material compuesto de Si-SiO_x-silicato de Mg como material activo de electrodo negativo según la presente divulgación puede satisfacer una alta capacidad de batería, excelentes características de ciclo y alta eficiencia de carga/descarga al mismo tiempo.

Los efectos de la presente divulgación no se limitan al efecto mencionado anteriormente y debe entenderse que los efectos de la presente divulgación incluyen cualquier efecto deducible de la constitución de la presente divulgación tal como se describe en la siguiente descripción detallada y reivindicaciones.

Mejor modo

A continuación en el presente documento, se describirán en detalle las realizaciones preferidas de la presente divulgación.

Antes de la descripción, debe entenderse que los términos usados en la memoria descriptiva y en las reivindicaciones adjuntas no deben interpretarse como limitados a significados generales y de diccionario, sino interpretados basándose en los significados y conceptos correspondientes a aspectos técnicos de la presente divulgación basándose en el principio de que el inventor está autorizado a definir los términos adecuadamente para su mejor explicación.

La terminología usada en el presente documento tiene el propósito de describir únicamente realizaciones particulares y no se pretende que sea limitativa de la presente divulgación. Tal como se usan en el presente documento, se pretende que las formas singulares "un(o)", "una" y "el/la" incluyan también las formas plurales, a menos que el contexto indique claramente lo contrario.

Se entenderá además que los términos "comprende" y/o "que comprende", o "incluye" y/o "que incluye", cuando se usan en esta memoria descriptiva, especifican la presencia de características, números, etapas, elementos o combinaciones de los mismos declarados, pero no excluyen la presencia o adición de una o más características, números, etapas, elementos o combinaciones de los mismos.

Tal como se usa en el presente documento, "diámetro de partícula promedio D₅₀" significa un valor medido como D₅₀ medio en peso (diámetro de partícula cuando el peso acumulado alcanza el 50 % del peso total, o diámetro mediano) en el análisis de distribución de tamaño de partícula mediante difracción de luz láser.

En un aspecto de la presente divulgación, se proporciona un material activo de electrodo negativo para una batería secundaria de litio que incluye un material compuesto de silicio-óxido de silicio-silicato de magnesio que comprende una matriz de óxido de silicio (SiO_x, 0 < x ≤ 2); y granos de cristal de silicio (Si), granos de cristal de MgSiO₃ y granos de cristal de Mg₂SiO₄ presentes en la matriz de óxido de silicio, en donde la razón de contenido de granos de cristal de MgSiO₃ con respecto a granos de cristal de Mg₂SiO₄ es de 2:1-1:1 en una base en peso.

Tal como se usa en el presente documento, el "tamaño de cristal" se determina analizando la razón de intensidades de picos de difracción mediante difractometría de rayos X, y se hace referencia al método de análisis particular en el ejemplo de prueba 1 a continuación.

Preferiblemente, los granos de cristal de silicio, los granos de cristal de MgSiO₃ y los granos de cristal de Mg₂SiO₄ están distribuidos homogéneamente en el material compuesto de silicio-óxido de silicio-silicato de magnesio. Más preferiblemente, los granos de cristal de silicio, los granos de cristal de MgSiO₃ y los granos de cristal de Mg₂SiO₄ están dispersos y distribuidos homogéneamente en la matriz de óxido de silicio e incorporados/incrustados en la misma.

Según una realización de la presente divulgación, en los granos de cristal de MgSiO₃ y los granos de cristal de Mg₂SiO₄, los elementos de cada fase se fusionan entre sí de modo que las superficies límite de cada fase pueden estar unidas entre sí. En otras palabras, cada fase está unida a nivel atómico. Como resultado, incluso cuando se intercalan/desintercalan iones de litio, el cambio de volumen del silicio-óxido de silicio-silicato de magnesio es pequeño, y el agrietamiento de las partículas apenas se produce incluso después de repetidas cargas/descargas.

Según una realización de la presente divulgación, los granos de cristal de MgSiO₃ tienen un tamaño de cristal de 5-30 nm, 5-25 nm, 8-17 nm, u 11-17 nm. Cuando los granos de cristal de MgSiO₃ tienen el intervalo de tamaño de cristal definido anteriormente, es posible obtener un efecto de aumento de la eficiencia inicial y de mejora de las características de vida útil. El tamaño de cristal puede determinarse según la ecuación de Scherrer (véase la siguiente fórmula matemática 1) basándose en la anchura total a media altura (FWHM) del pico de difracción de MgSiO₃ (310) en difractometría de rayos X, y se basa en un material compuesto de silicio-óxido de silicio-silicato de magnesio obtenido a una temperatura de precipitación de 25 °C durante el procedimiento de preparación. La difractometría de rayos X puede llevarse a cabo según el método convencional de XRD. Según una realización de la presente divulgación, la XRD puede llevarse a cabo en un intervalo 2θ de 10-90° usando rayos CuKα (por ejemplo, longitud de onda de la fuente de luz: 1,5406 Å). En el presente documento, la velocidad de exploración puede

seleccionarse adecuadamente.

[Fórmula matemática 1]

$$C.S. [nm] = K \cdot \lambda / B \cdot \cos\theta$$

en donde $K = 0,9$, $\lambda = 0,154$ nm, B = anchura total a media altura (FWHM, rad), y θ = posición del pico (ángulo).

Según una realización de la presente divulgación, los granos de cristal de Mg_2SiO_4 tienen un tamaño de cristal de 20-100 nm, 22-50 nm, 22-40 nm, o 22-33 nm. Cuando los granos de cristal de Mg_2SiO_4 tienen el intervalo definido anteriormente de diámetro de partícula promedio D_{50} , es posible obtener un efecto de aumento de la eficiencia inicial y de mejora de las características de vida útil. El tamaño de cristal puede determinarse según la ecuación de Scherrer (véase la siguiente fórmula matemática 1) basándose en la anchura total a media altura (FWHM) del pico de difracción del Mg_2SiO_4 (130) en difracción de rayos X, y se basa en un material compuesto de silicio-óxido de silicio-silicato de magnesio obtenido a una temperatura de precipitación de 25 °C durante el procedimiento de preparación.

[Fórmula matemática 1]

$$C.S. [nm] = K \cdot \lambda / B \cdot \cos\theta$$

en donde $K = 0,9$, $\lambda = 0,154$ nm, B = anchura total a media altura (FWHM, rad), y θ = posición del pico (ángulo).

Según una realización de la presente divulgación, cada uno de los granos de cristal de $MgSiO_3$ y los granos de cristal de Mg_2SiO_4 tiene el intervalo definido anteriormente de diámetro de partícula promedio D_{50} , mientras que los granos de cristal de Mg_2SiO_4 tienen un tamaño de cristal correspondiente a 1 vez o más, o 1-2 veces el tamaño de cristal de los granos de cristal de $MgSiO_3$. Aunque cada uno de los granos de cristal de $MgSiO_3$ y los granos de cristal de Mg_2SiO_4 tiene el intervalo de tamaño de cristal definido anteriormente, es posible obtener un efecto de mejora de la conductividad eléctrica y un efecto de mejora de las características de vida útil mediante la mejora de la resistencia física sólo cuando los granos de cristal de Mg_2SiO_4 tienen un diámetro de partícula promedio D_{50} correspondiente a 1 vez o más el tamaño de cristal de los granos de cristal de $MgSiO_3$.

Según la presente divulgación, los granos de cristal de $MgSiO_3$ y los granos de cristal de Mg_2SiO_4 están distribuidos en la matriz de óxido de silicio. Tal como se usa en el presente documento, el término "óxido de silicio" se refiere a compuestos generales representados por la fórmula de SiO_x ($0 < x \leq 2$). Según una realización de la presente divulgación, la matriz de óxido de silicio incluye óxido de silicio SiO_x ($0 < x \leq 2$), y es un componente inactivo al Li de modo que la intercalación/desintercalación del Li no pueda producirse durante la carga de una batería.

Según la presente divulgación, además de los granos de cristal de $MgSiO_3$ y los granos de cristal de Mg_2SiO_4 , hay granos de cristal de Si dispersos y distribuidos en la matriz de óxido de silicio. Los granos de cristal de Si tienen preferiblemente un tamaño de cristal de 1-15 nm, 5-12 nm, o 10-12 nm. Cuando el tamaño de cristal de Si es mayor que el intervalo definido anteriormente, las características de vida útil pueden degradarse. El tamaño de los granos de cristal de Si puede determinarse según la ecuación de Scherrer (véase la siguiente fórmula matemática 1) basada en la anchura total a media altura (FWHM) del pico de difracción de Si (111) en difracción de rayos X, y se basa en un material compuesto de silicio-óxido de silicio-silicato de magnesio obtenido a una temperatura de precipitación de 25 °C durante el procedimiento de preparación.

[Fórmula matemática 1]

$$C.S. [nm] = K \cdot \lambda / B \cdot \cos\theta$$

en donde $K = 0,9$, $\lambda = 0,154$ nm, B = anchura total a media altura (FWHM, rad), y θ = posición del pico (ángulo).

Según una realización de la presente divulgación, el contenido total de metal de Mg es de 4-20 % en peso, del 6-16 % en peso, o del 8-12 % en peso, basándose en el peso del material compuesto de silicio-óxido de silicio-silicato de magnesio. Cuando el contenido de metal de Mg satisface el intervalo definido anteriormente, es posible proporcionar un efecto de mejora de la eficiencia de una batería secundaria de litio usando el material compuesto de silicio-óxido de silicio-silicato de magnesio como material activo de electrodo negativo, minimizando al mismo tiempo una disminución de la capacidad de la batería.

Según una realización de la presente divulgación, la razón de contenido de los granos de cristal de $MgSiO_3$ con respecto a los granos de cristal de Mg_2SiO_4 en las partículas de material compuesto de silicio-óxido de silicio-silicato de magnesio puede ser de 2:1-1:1, 1,5:1-1:1, o 1,4:1-1:1, en una base en peso. Cuando la razón de los granos de cristal de $MgSiO_3$ con respecto a los granos de cristal de Mg_2SiO_4 satisface el intervalo definido anteriormente, es posible proporcionar un efecto de aumento de la eficiencia inicial y de mejora de las características de vida útil.

Según una realización de la presente divulgación, las partículas de material compuesto de silicio-óxido de silicio-silicato de magnesio pueden tener un diámetro de partícula promedio (D_{50}) de 0,1-20 μm , o 0,5-15 μm . Cuando el material compuesto de silicio-óxido de silicio-silicato de magnesio tiene el intervalo de diámetro de partícula promedio definido anteriormente, puede distribuirse homogéneamente en la suspensión para formar un electrodo negativo durante la preparación de la suspensión, sólo se requiere una cantidad adecuada de aglutinante, y puede minimizarse el problema de la hinchamiento de los granos de cristal de silicio durante la carga/descarga y la separación de las partículas de material compuesto de silicio-óxido de silicio-silicato de magnesio del colector de corriente.

Según una realización de la presente divulgación, las partículas de material compuesto de silicio-óxido de silicio-silicato de magnesio pueden tener un área de superficie específica BET de 1-50 m^2/g tal como se determina mediante adsorción de nitrógeno. Cuando las partículas de material compuesto de silicio-óxido de silicio-silicato de magnesio tienen el intervalo de área de superficie específica BET definido anteriormente, es posible formar un electrodo negativo que tenga una capa de recubrimiento uniforme de suspensión para formar un electrodo negativo y minimizar las reacciones secundarias en una batería secundaria de litio durante la carga/descarga.

Según una realización de la presente divulgación, las partículas de material compuesto de silicio-óxido de silicio-silicato de magnesio pueden incluir además una capa de recubrimiento o capa de deposición que comprende un material carbonoso sobre las superficies de las mismas. Cuando se usa un material a base de silicio como material activo de electrodo negativo para una batería secundaria de litio, puede aumentarse la resistencia eléctrica. Por tanto, es posible mejorar la conductividad recubriendo las superficies de las partículas que comprenden un material a base de silicio con un material carbonoso.

No existe ninguna limitación particular en cuanto al material carbonoso. Por ejemplo, el material carbonoso puede incluir grafito, tal como grafito natural, grafito artificial o grafito expandible, negro de carbono, tal como negro de acetileno o negro de Ketjen, y fibras de carbono. Además, pueden usarse materiales hidrocarbonados, tales como metano, etano, propano, butano, acetileno, monóxido de carbono, benceno, tolueno o xileno. Preferiblemente, las superficies de las partículas pueden incluir una capa de recubrimiento o capa de deposición que incluya un material carbonoso con vistas a mejorar la conductividad de las partículas de material compuesto de silicio-óxido de silicio-silicato de magnesio.

Según una realización de la presente divulgación, el material carbonoso puede usarse en una cantidad de 1-20 partes en peso, o de 1-10 partes en peso, basándose en 100 partes en peso de las partículas de material compuesto de silicio-óxido de silicio-silicato de magnesio. Cuando el material carbonoso se usa en el intervalo definido anteriormente, es posible evitar el problema de un aumento no deseado de área de superficie específica de un electrodo, mejorando al mismo tiempo la conductividad del electrodo y las características de carga/descarga y las características de ciclo de una batería.

En otro aspecto de la presente divulgación, se proporciona un método para preparar las partículas de material compuesto de silicio-óxido de silicio-silicato de magnesio que van a usarse como material activo de electrodo negativo para una batería secundaria de litio. Una realización del método incluye las etapas de: (S1) introducir una mezcla que comprende polvo de silicio, polvo de dióxido de silicio (SiO_2) y polvo de Mg a una razón molar de polvo de silicio con respecto a polvo de dióxido de silicio (SiO_2) de 1:0,5-1:1,5 y una razón molar de polvo de silicio con respecto a polvo de Mg de 1:0,01-1:1 a un reactor; (S2) calentar la mezcla que comprende el polvo de silicio, el polvo de dióxido de silicio (SiO_2) y el polvo de Mg hasta 1.000-1.800 $^\circ\text{C}$ a vacío de modo que puedan generarse al mismo tiempo vapor de óxido de silicio resultante de un polvo mixto de polvo de silicio y polvo de dióxido de silicio (SiO_2) y vapor de magnesio para llevar a cabo la reacción en fase de vapor, y luego enfriar la mezcla de reacción para precipitar un material compuesto de silicio-óxido de silicio-silicato de magnesio a 650-900 $^\circ\text{C}$; y (S3) pulverizar el material compuesto de silicio-óxido de silicio-silicato de magnesio precipitado hasta un diámetro de partícula promedio de 0,1-20 μm .

Cuando la temperatura de calentamiento de la mezcla que comprende polvo mixto de silicio con dióxido de silicio (SiO_2) y Mg es inferior a 1.000 $^\circ\text{C}$, es difícil mejorar la eficiencia inicial mediante tratamiento térmico. Cuando la temperatura de calentamiento es superior a 1.800 $^\circ\text{C}$, los cristales de silicio crecen excesivamente y provocan grietas en la estructura del material compuesto de óxido de silicio debido al hinchamiento y contracción volumétricos de los cristales de silicio según la intercalación de iones de litio, lo que da como resultado la degradación de las características de ciclo.

Cada uno de óxido de silicio gaseoso (SiO_x) y Mg gaseoso puede formarse mediante un procedimiento de calentamiento bajo una atmósfera de presión reducida de -50 a -200 torr.

La temperatura a la que se precipita el material compuesto de silicio-óxido de silicio-silicato de magnesio enfriando la mezcla que comprende un polvo mixto de silicio con dióxido de silicio (SiO_2) y Mg una vez calentada puede ser de 650-900 $^\circ\text{C}$. Según una realización de la presente divulgación, la temperatura a la que se precipita el material compuesto de silicio-óxido de silicio-silicato de magnesio puede controlarse a 650-900 $^\circ\text{C}$. Cuando la temperatura de enfriamiento y precipitación del material compuesto de silicio-óxido de silicio-silicato de magnesio es inferior a 650

°C, el óxido de silicio y el Mg pueden enfriarse rápidamente después de experimentar la reacción en fase de vapor para producir nanopulvo y provocar un rápido aumento del área de superficie específica del material compuesto de silicio-óxido de silicio-silicato de magnesio, lo que da como resultado la degradación de las características de la batería. Cuando la temperatura de enfriamiento y precipitación del material compuesto de silicio-óxido de silicio-silicato de magnesio es superior a 900 °C, el tamaño de cristal de silicio puede aumentar hasta varias decenas de nanómetros o más, lo que da como resultado una rápida degradación de las características de vida útil de una batería.

No existe ninguna limitación particular en el método para formar una capa de recubrimiento o una capa de deposición que comprenda un material carbonoso sobre la superficie del material compuesto de silicio-óxido de silicio-silicato de magnesio. Por ejemplo, puede formarse una película de recubrimiento de polímero orgánico sobre la superficie del material compuesto de silicio-óxido de silicio-silicato de magnesio y pirolizarse a continuación bajo una atmósfera inerte. De lo contrario, una capa de recubrimiento o capa de deposición que comprende un material carbonoso puede formarse mediante tratamiento térmico de hidrocarburo o gas orgánico a través de un procedimiento de deposición química en fase vapor. Según una realización preferida de la presente divulgación, no se lleva a cabo ningún tratamiento térmico adicional después de formar la capa de recubrimiento o la capa de deposición.

Cuando se usa el procedimiento de deposición química, en el caso de a una temperatura de 600-1200 °C, puede producirse un material carbonoso a un ritmo adecuado, mientras que la descomposición de los gases de materia prima no se produce con excesiva rapidez.

El gas de materia prima carbonosa puede incluir un material a base de hidrocarburos, tales como benceno, tolueno, xileno, metano, etano, etileno, propano, butano, acetileno o monóxido de carbono. Además, puede usarse gas más económico, tal como gas licuado de petróleo (GLP) o gas natural licuado (GNL).

El material carbonoso formado sobre las superficies de las partículas de material compuesto de silicio-óxido de silicio-silicato de magnesio puede incluir uno cualquiera seleccionado de carbono cristalino, carbono amorfo, fibras de carbono, fibras cortas monocristalinas de carbono, nanofibras de carbono, nanotubos de carbono, grafeno, grafeno oxidado y grafeno reducido, o una mezcla de los mismos.

En todavía otro aspecto de la presente divulgación, se proporciona una batería secundaria de litio que incluye un electrodo negativo que incluye las partículas de material compuesto de silicio-óxido de silicio-silicato de magnesio como material activo de electrodo negativo, un electrodo positivo, un separador interpuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo, y un electrolito.

El electrodo positivo puede incluir un colector de corriente de electrodo positivo y una mezcla de un material activo de electrodo positivo, un material conductor y un aglutinante, dispuestos sobre el colector de corriente de electrodo positivo.

El colector de corriente de electrodo positivo debe tener una alta conductividad, permitir una fácil adhesión de la mezcla mencionada anteriormente, y no mostrar reactividad en el intervalo de tensión de la batería correspondiente. Los ejemplos particulares del colector de corriente de electrodo positivo incluyen aluminio, níquel, aleaciones de los mismos, o similares. El colector de corriente de electrodo positivo puede tener un grosor de 3-500 µm.

Los ejemplos particulares del material activo de electrodo positivo incluyen: óxidos de litio-cobalto tales como Li_xCoO_2 ($0,5 < x < 1,3$); óxidos de litio-níquel tales como Li_xNiO_2 ($0,5 < x < 1,3$); óxidos de litio-manganeso, tales como $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ (en donde x es 0-0,33), LiMnO_3 , LiMn_2O_3 , LiMn_2O_4 o Li_xMnO_2 ($0,5 < x < 1,3$); óxidos de litio-cobre tales como Li_2CuO_2 ; óxidos de litio-hierro tales como LiFe_3O_4 ; óxidos de litio-níquel-cobalto-manganeso tales como $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z]\text{O}_2$ ($x + y + z = 1$, $0 < x < 1$, $0 < y < 1$, $0 < z < 1$); óxidos de litio-níquel-cobalto-aluminio tales como $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Al}_z]\text{O}_2$ ($x + y + z = 1$, $0 < x < 1$, $0 < y < 1$, $0 < z < 1$); compuestos de litio-vanadio tales como LiV_3O_8 ; óxidos de litio-níquel de tipo Ni-sitio representados por la fórmula química $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (en donde M es Co, Mn, Al, Cu, Fe, Mg, B o Ga, y x es 0,01-0,3); óxidos compuestos de litio-manganeso representados por la fórmula química $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (en donde $M = \text{Co, Ni, Fe, Cr, Zn o Ta}$, y $x = 0,01-0,1$) o $\text{Li}_2\text{Mn}_3\text{MO}_8$ (en donde $M = \text{Fe, Co, Ni, Cu o Zn}$); óxidos compuestos de litio-manganeso en los que el Li está parcialmente sustituido por un ion de metal alcalinotérreo; compuestos disulfuro; óxidos de vanadio tales como V_2O_5 o $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$; $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$; o similares. Más particularmente, el material activo de electrodo positivo puede incluir óxidos de litio-níquel-cobalto-manganeso tales como $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z]\text{O}_2$ ($x + y + z = 1$, y cada uno de x , y y z representa independientemente un número de 0,3-0,4) u óxidos de litio-níquel-cobalto-aluminio tales como $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Al}_z]\text{O}_2$ ($x + y + z = 1$, y cada uno de x , y y z representa independientemente un número de 0,3-0,4). Tales materiales activos de electrodo positivo pueden usarse solos o en combinación.

El material conductor es un material que tiene conductividad sin provocar ningún cambio químico en la batería secundaria de litio según la presente divulgación. Los ejemplos particulares del material conductor incluyen: grafito, tal como grafito natural o grafito artificial; negro de carbono, tal como negro de carbono, negro de acetileno, negro de Ketjen, negro de canal, negro de horno, negro de lámpara o negro térmico; fibras conductoras, tales como fibras de

carbono o fibras metálicas; fluoruro de carbono; polvo metálico, tal como polvo de aluminio o níquel; fibra corta monocristalina conductora, tal como óxido de zinc o titanato de potasio; óxido metálico conductor, tal como óxido de titanio; materiales conductores, tales como derivados de polifenileno; o similares.

El aglutinante es un componente que ayuda a la unión entre el material activo de electrodo positivo y el material conductor y a la unión con el colector de corriente. Los ejemplos particulares del aglutinante incluyen poli(fluoruro de vinilideno), poli(alcohol vinílico), carboximetilcelulosa (CMC), almidón, hidroxipropilcelulosa, celulosa regenerada, polivinilpirrolidona, politetrafluoroetileno, polietileno, polipropileno, caucho de monómero de etileno-propileno-dieno (EPDM), caucho de nitrilo-butadieno hidrogenado (HNBR), caucho de etileno-propileno-dieno sulfonado, caucho de estireno-butadieno (SBR), caucho fluorado, diversos copolímeros, o similares.

El electrodo negativo incluye un colector de corriente de electrodo negativo y un material activo de electrodo negativo dispuesto sobre el colector de corriente de electrodo negativo.

El colector de corriente de electrodo negativo debe tener una alta conductividad, permitir una fácil adhesión del material activo de electrodo negativo y no mostrar reactividad en el intervalo de tensión de la batería correspondiente. Los ejemplos particulares del colector de corriente de electrodo negativo incluyen cobre, oro, níquel, aleaciones de los mismos, o similares.

La descripción del material activo de electrodo negativo es la misma que la descripción anterior de las realizaciones del material activo de electrodo negativo.

El separador evita un cortocircuito entre el electrodo positivo y el electrodo negativo y proporciona un canal de transporte de iones de litio. El separador puede incluir una película delgada aislante que tenga una permeabilidad iónica y una resistencia mecánica elevadas. Los ejemplos particulares del separador incluyen membranas poliméricas a base de poliolefinas, tales como polipropileno y polietileno, o películas multicapa, películas microporosas, materiales textiles tejidos o materiales textiles no tejidos de los mismos, o similares. Cuando se usa un electrolito sólido, tal como el polímero descrito a continuación en el presente documento, también puede usarse como separador.

El electrolito puede ser un electrolito que comprende sales de litio. Los ejemplos particulares del anión de la sal de litio incluyen F^- , Cl^- , Br^- , 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^- , $(CF_3CF_2SO_2)_2N^-$, o similares. Tales aniones pueden incorporarse al electrolito solos o en combinación.

La batería secundaria de litio según una realización de la presente divulgación puede proporcionarse en forma de batería cilíndrica usando una lata, una batería prismática, una batería de tipo bolsa o una batería de tipo botón, pero su forma exterior no se limita a las mismas.

La batería secundaria de litio según una realización de la presente divulgación puede aplicarse no sólo a una celda de batería usada como fuente de energía para dispositivos de tipo compacto, sino también como celda unitaria en un módulo de batería de mediana o gran escala que incluya una pluralidad de celdas de batería. Los ejemplos particulares de dispositivos de mediana o gran escala incluyen vehículos eléctricos, vehículos eléctricos híbridos, vehículos eléctricos híbridos enchufables o sistemas de almacenamiento de energía, pero no se limitan a los mismos.

Los ejemplos se describirán más detalladamente a continuación en el presente documento para que la presente divulgación pueda entenderse con facilidad.

<Ejemplo 1>

Se introdujo en un reactor una mezcla que comprendía polvo de silicio, polvo de dióxido de silicio (SiO_2) y polvo de Mg a una razón molar de polvo de silicio con respecto a polvo de dióxido de silicio (SiO_2) de 1:1 y una razón molar de polvo de silicio con respecto a polvo de Mg de 1:0,5. Se calentó la mezcla que comprendía polvo de silicio, polvo de dióxido de silicio (SiO_2) y polvo de Mg hasta 1.500 °C bajo una atmósfera de presión reducida de -100 torr y a vacío para llevar a cabo la reacción en fase de vapor generando al mismo tiempo vapor de óxido de silicio resultante de un polvo mixto de polvo de silicio con polvo de dióxido de silicio (SiO_2) y vapor de magnesio, y luego se enfrió para precipitar un material compuesto de óxido-óxido de silicio-silicato de magnesio a 800 °C. Luego, se pulverizó el material compuesto de silicio-óxido de silicio-silicato de magnesio con un molino de chorro hasta un diámetro de partícula promedio (D_{50}) de 5 μm , recuperando así polvo de partículas de material compuesto de silicio-óxido de silicio-silicato de magnesio. En el presente documento, el contenido de Mg fue del 10,2 % basándose en el peso de las partículas de material compuesto de silicio-óxido de silicio-silicato de magnesio.

Se sometieron las partículas de material compuesto de silicio-óxido de silicio-silicato de magnesio recuperadas a deposición química en fase de vapor (CVD) usando un horno eléctrico en forma de tubo a 1.000 °C durante 2 horas

en presencia de un gas mixto de argón (Ar) con metano (CH₄) para obtener partículas de material compuesto de silicio-óxido de silicio-silicato de magnesio que tenían una capa de recubrimiento de carbono con un contenido de carbono del 5 % en peso. Las partículas de material compuesto de silicio-óxido de silicio-silicato de magnesio resultantes que tenían una capa de recubrimiento de carbono no se sometieron a tratamiento térmico adicional.

Después de analizar el polvo de partículas de material compuesto de silicio-óxido de silicio-silicato de magnesio (muestra 1) con espectroscopía de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP-AES), se demostró que la concentración de magnesio era del 10,2 % en peso. Después de llevar a cabo difracción de rayos X (CuK α), se demostró que los granos de cristal de Si tenían un tamaño de 10,8 nm.

El material compuesto de silicio-óxido de silicio-silicato de magnesio resultante incluye una matriz de óxido de silicio (SiO_x, 0 < x $\leq$ 2); y granos de cristal de silicio (Si), granos de cristal de MgSiO₃ y granos de cristal de Mg₂SiO₄ presentes en la matriz de óxido de silicio. Cada uno de los tamaños de cristal de los granos de cristal de MgSiO₃ y de los granos de cristal de Mg₂SiO₄ en el material compuesto de silicio-óxido de silicio-silicato de magnesio, y la razón del tamaño de cristal de los granos de cristal de Mg₂SiO₄ con respecto al tamaño de cristal de los granos de cristal de MgSiO₃ se muestran en la siguiente tabla 1.

<Ejemplo 2>

Se obtuvo el polvo de partículas de material compuesto de silicio-óxido de silicio-silicato de magnesio de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que se trató térmicamente el polvo mixto a una temperatura de 1.400 °C.

<Ejemplo comparativo 1>

Se obtuvo el polvo de partículas de material compuesto de silicio-óxido de silicio-silicato de magnesio de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que la temperatura de enfriamiento después de llevar a cabo la reacción en fase de vapor generando vapor de óxido de silicio y vapor de magnesio al mismo tiempo se fijó en 600 °C.

<Ejemplo comparativo 2>

Se introdujo en un reactor una mezcla que comprendía polvo de silicio, polvo de dióxido de silicio (SiO₂) y polvo de Mg a una razón molar de polvo de silicio con respecto a polvo de dióxido de silicio (SiO₂) de 1:1 y una razón molar de polvo de silicio con respecto a polvo de Mg de 1:0,5. Se calentó la mezcla que comprendía polvo de silicio, polvo de dióxido de silicio (SiO₂) y polvo de Mg hasta 1.500 °C bajo una atmósfera de presión reducida de -100 torr y a vacío para llevar a cabo la reacción en fase de vapor generando al mismo tiempo vapor de óxido de silicio resultante de un polvo mixto de polvo de silicio con polvo de dióxido de silicio (SiO₂) y vapor de Mg, y luego se enfrió para precipitar un material compuesto de silicio-óxido de silicio-silicato de magnesio a 400 °C.

Se sometieron las partículas de material compuesto de silicio-óxido de silicio-silicato de magnesio recuperadas a deposición química en fase de vapor (CVD) usando un horno eléctrico en forma de tubo a 1.000 °C durante 2 horas en presencia de un gas mixto de argón (Ar) con metano (CH₄) para obtener partículas de material compuesto de silicio-óxido de silicio-silicato de magnesio que tenían una capa de recubrimiento de carbono con un contenido de carbono del 5 % en peso.

Luego, se sometió a tratamiento térmico adicional a 1.000 °C el polvo de partículas de material compuesto de silicio-óxido de silicio-silicato de magnesio que tenían una capa de recubrimiento de carbono durante 5 horas bajo una atmósfera de argón (Ar) para obtener polvo de partículas de material compuesto de silicio-óxido de silicio-silicato de magnesio como producto final.

<Ejemplo comparativo 3>

Se obtuvo el polvo de partículas de material compuesto de silicio-óxido de silicio-silicato de magnesio de la misma manera que en el ejemplo comparativo 1, excepto que en la última etapa se llevó a cabo un tratamiento térmico adicional a 1.200 °C durante 5 horas bajo una atmósfera de argón (Ar).

<Ejemplo de fabricación: Fabricación de celda de tipo botón>

Se usó cada una de las muestras obtenidas de los ejemplos 1 y 2 y los ejemplos comparativos 1-3 como material activo de electrodo negativo, y se mezcló con negro Super-P como material conductor y ácido poliacrílico (PAA) como aglutinante en una razón en peso de 80:10:10 para obtener una composición similar a una suspensión.

Se aplicó la composición a una superficie de una lámina de cobre que tenía un grosor de 18 μ m, seguido de secado, para formar una capa de material activo que tenía un grosor de 30 μ m sobre una superficie de la lámina de cobre, y luego se realizó el punzonado para dar una forma circular que tenía un diámetro de 14 Φ para obtener un electrodo de prueba. Como contraelectrodo se usó una lámina de litio que tenía un grosor de 0,3 mm.

Como separador se usó una lámina porosa de polietileno que tenía un grosor de 0,1 mm. Como electrolito, se usó LiPF_6 como sal de litio disuelta en un disolvente mixto de carbonato de etileno (EC) con carbonato de dietilo (DEC) (razón en volumen 1:1) hasta una concentración de aproximadamente 1 mol/l. Se introdujeron los elementos mencionados anteriormente en una carcasa fabricada de acero inoxidable para obtener una celda de tipo botón de forma convencional para evaluación que tenía un grosor de 2 mm y un diámetro de 32 mm (denominada celda de tipo botón 2032).

Ejemplo de prueba 1: Análisis de la razón de intensidad de los picos de difracción mediante difracción de rayos X

Cada una de las muestras obtenidas de los ejemplos 1 y 2 y de los ejemplos comparativos 1-3 se analizó por difracción de rayos X. Los resultados se muestran en la tabla 1 a continuación.

El tamaño de los granos de cristal de MgSiO_3 puede determinarse según la ecuación de Scherrer (véase la siguiente fórmula matemática 1) basándose en la anchura total a media altura (FWHM) del pico de difracción de MgSiO_3 (310) en difracción de rayos X, y se basa en un material compuesto de silicio-óxido de silicio-silicato de magnesio obtenido a una temperatura de precipitación de 25 °C durante el procedimiento de preparación.

[Fórmula matemática 1]

$$\text{C.S. [nm]} = K \cdot \lambda / B \cdot \cos\theta$$

en donde $K = 0,9$, $\lambda = 0,154 \text{ nm}$, $B =$ anchura total a media altura (FWHM, rad), y $\theta =$ posición del pico (ángulo).

Además, el tamaño de los granos de cristal de Mg_2SiO_4 puede determinarse según la ecuación de Scherrer (véase la siguiente fórmula matemática 1) basándose en la anchura total a media altura (FWHM) del pico de difracción de Mg_2SiO_4 (130) en difracción de rayos X, y se basa en un material compuesto de silicio-óxido de silicio-silicato de magnesio obtenido a una temperatura de precipitación de 25 °C durante el procedimiento de preparación.

[Fórmula matemática 1]

$$\text{C.S. [nm]} = K \cdot \lambda / B \cdot \cos\theta$$

en donde $K = 0,9$, $\lambda = 0,154 \text{ nm}$, $B =$ anchura total a media altura (FWHM, rad), y $\theta =$ posición del pico (ángulo).

El tamaño de los granos de cristal de Si puede determinarse según la ecuación de Scherrer (véase la siguiente fórmula matemática 1) basándose en la anchura total a media altura (FWHM) del pico de difracción de Si (111) en difracción de rayos X, y se basa en un material compuesto de silicio-óxido de silicio-silicato de magnesio obtenido a una temperatura de precipitación de 25 °C durante el procedimiento de preparación.

[Fórmula matemática 1]

$$\text{C.S. [nm]} = K \cdot \lambda / B \cdot \cos\theta$$

en donde $K = 0,9$, $\lambda = 0,154 \text{ nm}$, $B =$ anchura total a media altura (FWHM, rad), y $\theta =$ posición del pico (ángulo).

El contenido de cada uno de Mg, MgSiO_3 y Mg_2SiO_4 se determinó mediante plasma acoplado inductivamente (ICP).

[Tabla 1]

	Contenido de Mg (% en peso)	Tamaño de los granos de cristal de Si	Tamaño de cristal de los granos de cristal de MgSiO_3 (nm)	Tamaño de cristal de los granos de cristal de Mg_2SiO_4 (nm)	Razón de tamaño de cristal de los granos de cristal de Mg_2SiO_4 /tamaño de cristal de los granos de cristal de MgSiO_3	Contenido de granos de cristal de MgSiO_3 (% en peso)	Contenido de granos de cristal de Mg_2SiO_4 (% en peso)	Razón de contenido de los granos de cristal de MgSiO_3 /contenido de los granos de cristal de Mg_2SiO_4 (en peso)
Ej. 1	10,2	10,8	16,2	32,4	2	24,7	17,3	1,4
Ej. 2	10,6	11,2	11,2	22,4	2	24,3	17,5	1,4

Ej. comp. 1	10,5	10,7	Sin granos de cristal de MgSiO_3	32,1	No disponible	No disponible	18,0	No disponible
Ej. comp. 2	10,1	10,3	5,4	10,9	2	14,8	24,3	0,6
Ej. comp. 3	10,4	10,1	21,1	23,4	1,1	17,8	22,2	0,8

Ejemplo de prueba 2: Evaluación de las características de la batería

Se cargó la celda de tipo botón obtenida usando cada uno de los polvos de partículas de material compuesto de silicio-óxido de silicio-silicato de magnesio obtenidos de los ejemplos 1 y 2 y los ejemplos comparativos 1-3 a una tensión de 0,01 V a una corriente constante de 0,05 C y se descargó hasta una tensión de 1,5 V a una corriente constante de 0,05 C para evaluar la capacidad de descarga y la eficiencia inicial.

Además, se cargó la celda de tipo botón obtenida según el ejemplo de fabricación anterior usando cada muestra hasta una tensión de 0,01 V a una corriente constante de 0,2 C y se descargó hasta una tensión de 1,5 V a una corriente constante de 0,2 C para evaluar las características de ciclo durante 50 ciclos después de la primera carga/descarga.

Se obtuvieron la capacidad de descarga, la eficiencia inicial y las características de ciclo tal como sigue. Los resultados se muestran en la tabla 2 a continuación.

Capacidad de descarga inicial: capacidad de descarga en el primer ciclo

Eficiencia inicial: $100 \times (\text{capacidad de descarga en el primer ciclo}) / (\text{capacidad de carga en el primer ciclo})$

[Tabla 2]

	Eficiencia inicial (%)	Capacidad mAh/g	Características de vida útil (% 50º ciclo)
Ej. 1	90,8	405,2	82
Ej. 2	90,6	404,8	80
Ej. comp. 1	88,1	401,9	77
Ej. comp. 2	85,1	392,7	62
Ej. comp. 3	87,2	398,4	70

Tal como se muestra en la tabla 2, el caso de las baterías de celda de tipo botón que usan las partículas de material compuesto de silicio-óxido de silicio-silicato de magnesio según los ejemplos 1 y 2 de la presente divulgación como materiales activos de electrodo negativo proporcionan una eficiencia de carga/descarga inicial mejorada y unas características de capacidad y ciclo excelentes, en comparación con las baterías de celda de tipo botón que usan las partículas de material compuesto de silicio-óxido de silicio-silicato de magnesio según los ejemplos comparativos 1-3.

La presente divulgación se ha descrito en detalle. Sin embargo, debe entenderse que la descripción detallada y los ejemplos específicos, si bien indican realizaciones preferidas de la divulgación, se dan únicamente a título ilustrativo, dado que diversos cambios y modificaciones dentro del alcance de la divulgación resultarán evidentes para los expertos en la técnica a partir de esta descripción detallada. Por ejemplo, cada uno de los elementos constitucionales descritos en forma singular puede realizarse en división y los elementos constitucionales descritos en división pueden realizarse en forma combinada.

REIVINDICACIONES

1. Material activo de electrodo negativo para una batería secundaria de litio que comprende:
 - 5 un material compuesto de silicio-óxido de silicio-silicato de magnesio que comprende:
una matriz de óxido de silicio (SiO_x , $0 < x \leq 2$); y
 - 10 granos de cristal de silicio (Si), granos de cristal de MgSiO_3 y granos de cristal de Mg_2SiO_4 presentes en la matriz de óxido de silicio;
 - 15 en donde los granos de cristal de MgSiO_3 tienen un tamaño de cristal de 5-30 nm y los granos de cristal de Mg_2SiO_4 tienen un tamaño de cristal de 20-100 nm en el material compuesto de silicio-óxido de silicio-silicato de magnesio, determinándose el tamaño de cristal tal como se describe en la memoria descriptiva, y
 - la razón de contenido de granos de cristal de MgSiO_3 con respecto a los granos de cristal de Mg_2SiO_4 es de 2:1-1:1 en una base en peso.
2. Material activo de electrodo negativo para una batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en donde los granos de cristal de silicio, los granos de cristal de MgSiO_3 y los granos de cristal de Mg_2SiO_4 están incrustados en la matriz de óxido de silicio.
3. Material activo de electrodo negativo para una batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en donde los granos de cristal de MgSiO_3 tienen un tamaño de cristal de 5-25 nm.
4. Material activo de electrodo negativo para una batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en donde los granos de cristal de Mg_2SiO_4 tienen un tamaño de cristal de 20-50 nm.
5. Material activo de electrodo negativo para una batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en donde los granos de cristal de Mg_2SiO_4 tienen un tamaño de cristal correspondiente a 1-2 veces el tamaño de cristal de los granos de cristal de MgSiO_3 .
6. Material activo de electrodo negativo para una batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en donde el contenido total de metal de Mg es del 4-20 % en peso basándose en el peso de las partículas de material compuesto de silicio-óxido de silicio-silicato de magnesio.
7. Material activo de electrodo negativo para una batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en donde la razón de contenido de granos de cristal de MgSiO_3 con respecto a granos de cristal de Mg_2SiO_4 es de 1,4:1-1:1 en una base en peso.
8. Electrodo negativo para una batería secundaria de litio que comprende el material activo de electrodo negativo para una batería secundaria de litio según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.
9. Batería secundaria de litio que comprende el electrodo negativo para una batería secundaria de litio según la reivindicación 8.
10. Método para preparar el material compuesto de silicio-óxido de silicio-silicato de magnesio según la reivindicación 1, que comprende las etapas de:
 - 50 (S1) introducir en un reactor una mezcla que comprende polvo de silicio, polvo de dióxido de silicio (SiO_2) y polvo de Mg a una razón molar de polvo de silicio con respecto a polvo de dióxido de silicio (SiO_2) de 1:0,5-1:1,5 y una razón molar de polvo de silicio con respecto a polvo de Mg de 1:0,01-1:1;
 - 55 (S2) calentar la mezcla que comprende polvo de silicio, polvo de dióxido de silicio (SiO_2) y polvo de Mg hasta 1.000-1.800 °C a vacío, de modo que puedan generarse al mismo tiempo vapor de óxido de silicio resultante de un polvo mixto de polvo de silicio y polvo de dióxido de silicio (SiO_2) y vapor de magnesio para llevar a cabo la reacción en fase de vapor, y luego enfriar la mezcla de reacción para precipitar un material compuesto de silicio-óxido de silicio-silicato de magnesio a 650-900 °C; y
 - 60 (S3) pulverizar el material compuesto de silicio-óxido de silicio-silicato de magnesio precipitado hasta un diámetro de partícula promedio de 0,1-20 μm , determinándose el diámetro de partícula promedio tal como se describe en la memoria descriptiva.