

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 978 369**

51 Int. Cl.:

H01M 4/36 (2006.01)
H01M 4/38 (2006.01)
H01M 4/485 (2010.01)
H01M 4/587 (2010.01)
H01M 10/0525 (2010.01)
H01M 4/583 (2010.01)
H01M 4/04 (2006.01)
H01M 4/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.10.2018** **PCT/KR2018/012858**
87 Fecha y número de publicación internacional: **02.05.2019** **WO19083332**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.10.2018** **E 18871357 (2)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.04.2024** **EP 3683872**

54 Título: **Material compuesto de silicio-carbono y batería secundaria de litio que comprende el mismo**

30 Prioridad:

27.10.2017 KR 20170140767

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente:
11.09.2024

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

BERTRÁN VALLS, Silvia

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o
Bemerkungen) en el folleto original publicado por la
Oficina Europea de Patentes

ES 2 978 369 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 compuesto de silicio-carbono y batería secundaria de litio que comprende el mismo

5 **Campo técnico**Referencia cruzada a solicitudes relacionadas

10 Esta solicitud reivindica el beneficio de la solicitud de patente coreana n.º 10-2017-0140767, presentada el 27 de octubre de 2017, ante la Oficina Surcoreana de Propiedad Intelectual.

Campo técnico

15 La presente invención se refiere a un complejo de silicio-carbono y a una batería secundaria de litio que comprende el mismo, y más específicamente, a un complejo de silicio-carbono con una eficiencia inicial, una expansión volumétrica y propiedades de vida útil mejoradas y a una batería secundaria de litio que comprende el mismo.

Antecedentes de la técnica

20 A medida que el desarrollo tecnológico y la demanda de dispositivos móviles han aumentado, la demanda de baterías secundarias como fuente de energía ha aumentado significativamente. Entre tales baterías secundarias, las baterías secundarias de litio que tienen una densidad de energía y un potencial de funcionamiento altos, una vida útil larga y una tasa de autodescarga baja se han comercializado y usado ampliamente.

25 Normalmente, se ha usado un metal de litio como electrodo negativo de una batería secundaria. Sin embargo, dado que se ha conocido el riesgo de cortocircuito de la batería debido a la formación de dendritas y la explosión de la batería provocada por ello, el metal de litio se ha sustituido por un compuesto a base de carbono capaz de realizar la intercalación y desintercalación de iones de litio reversibles mientras se mantienen las propiedades estructurales y eléctricas del mismo.

30 El compuesto a base de carbono tiene un potencial de descarga muy bajo de aproximadamente -3 V con respecto a un potencial de electrodo de hidrógeno convencional, y muestra excelentes propiedades de vida útil por ciclo del electrodo debido a un comportamiento de carga y descarga altamente reversible provocado por la orientación uniaxial de una capa de placa de grafito. Además, cuando se cargan los iones de Li, el potencial del electrodo es
35 $\text{Li/Li}^+ 0 \text{ V}$, mostrando un potencial prácticamente similar al de un metal de litio puro, de modo que existe la ventaja de que, cuando se forman un electrodo positivo a base de óxido y una batería, puede obtenerse una mayor energía.

40 El grafito natural que se usa normalmente como electrodo negativo tiene una gran capacidad por peso unitario, pero el grado de orientación se aumenta cuando se prensa con rodillo un electrodo, deteriorando de ese modo las propiedades de entrada/salida de los iones de litio, de modo que existe la desventaja de que se deterioran las propiedades de carga rápida de una batería. En comparación, el grafito artificial tiene un grado de orientación relativamente más bajo que el grafito natural cuando se prensa con rodillo un electrodo, teniendo de ese modo buenas propiedades de entrada/salida de los iones de litio, de modo que existen las ventajas de que se mejoran las propiedades de carga rápida de una batería y se muestran propiedades de larga vida útil debido a la baja expansión.
45 Aunque se han intentado garantizar las propiedades de larga vida útil de una batería secundaria de litio al aplicar grafito artificial que tiene tales ventajas, el grafito artificial tiene la desventaja de que tiene una baja fuerza de adhesión a un colector de corriente de electrodo negativo.

50 Mientras tanto, dado que el silicio (Si) tiene una alta capacidad teórica (4.200 mAh/g) para un material activo de electrodo negativo, se han llevado a cabo una variedad de estudios para sustituir el compuesto a base de carbono por el mismo.

55 Sin embargo, en la mayoría de los materiales de electrodo negativo de silicio, el volumen de silicio se expande hasta un 300 % debido a la intercalación de litio, destruyendo de ese modo un electrodo negativo, de modo que existe la desventaja de que no se muestran altas características de ciclo. Además, en el caso del silicio, el volumen del mismo se expande debido a la intercalación de litio a medida que continúa un ciclo, y pueden mostrarse un mecanismo de desvanecimiento tal como pulverización, pérdidas de contacto con los agentes conductores y un colector de corriente y la formación inestable de una interfase sólido-electrolito (SEI).

60 Por consiguiente, se requiere el desarrollo de una nueva tecnología capaz de maximizar las ventajas de superar las desventajas provocadas por el uso de compuestos a base de carbono convencionales y silicio.

65

Divulgación de la invención**Problema técnico**

Un aspecto de la presente invención proporciona un complejo de silicio-carbono que muestra una eficiencia inicial, una expansión volumétrica y propiedades de vida útil excelentes cuando se usa como material activo de electrodo negativo al tener partículas a base de silicio dopadas con un elemento metálico dispersado sobre las superficies de las partículas a base de carbono.

Otro aspecto de la presente invención proporciona una composición de suspensión de electrodo negativo para una batería secundaria de litio que comprende el complejo de silicio-carbono y que muestra una eficiencia inicial, una expansión volumétrica y propiedades de vida útil excelentes.

Otro aspecto de la presente invención proporciona una batería secundaria de litio que comprende el complejo de silicio-carbono.

Solución técnica

Según un aspecto de la presente invención, se proporciona un complejo de silicio-carbono que comprende partículas a base de carbono y partículas a base de silicio, en el que las partículas a base de silicio se dispersan y posicionan sobre las superficies de las partículas a base de carbono, las partículas a base de carbono tienen un área de superficie específica de 0,4 m²/g a 1,5 m²/g y las partículas a base de silicio están dopadas con uno o más elementos seleccionados del grupo que consiste en Mg, Li, Ca y Al.

Según otro aspecto de la presente invención, se proporciona una composición de suspensión de electrodo negativo para una batería secundaria de litio que comprende el complejo de silicio-carbono.

Según aún otro aspecto de la presente invención, se proporciona una batería secundaria de litio que comprende el complejo de silicio-carbono.

Efectos ventajosos

Un aspecto de la presente invención proporciona un complejo de silicio-carbono que muestra una eficiencia inicial, una expansión volumétrica y propiedades de vida útil excelentes cuando se usa como material activo de electrodo negativo al tener partículas a base de silicio dopadas con un elemento metálico dispersado sobre las superficies de las partículas a base de carbono.

Breve descripción de los dibujos

Los siguientes dibujos adjuntos en el presente documento ilustran realizaciones preferidas de la presente invención a modo de ejemplo, y sirven para permitir que se entiendan adicionalmente los conceptos técnicos de la presente invención junto con la descripción detallada de la invención proporcionada a continuación y, por tanto, la presente invención no debe interpretarse únicamente con el contenido en tales dibujos.

La figura 1 es una vista en sección transversal de un material activo de electrodo negativo para una batería secundaria de litio según una realización de la presente invención.

Mejor modo de llevar a cabo la invención

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

Se entenderá que no debe interpretarse que las expresiones o los términos usados en la memoria descriptiva y las reivindicaciones tienen el significado definido en los diccionarios comúnmente usados. Se entenderá además que debe interpretarse que las expresiones o los términos tienen un significado que es compatible con su significado en el contexto de la técnica relevante y la idea técnica de la invención, basándose en el principio de que un inventor puede definir de manera apropiada el significado de las expresiones o los términos para explicar mejor la invención.

Un complejo de silicio-carbono según la presente invención comprende partículas a base de carbono y partículas a base de silicio, en el que las partículas a base de silicio se dispersan y posicionan sobre las superficies de las partículas a base de carbono, las partículas a base de carbono tienen un área de superficie específica de 0,4 m²/g a 1,5 m²/g y las partículas a base de silicio están dopadas con uno o más elementos seleccionados del grupo que consiste en Mg, Li, Ca y Al.

Las partículas a base de carbono tienen un área de superficie específica de 0,4 m²/g a 1,5 m²/g, específicamente de 0,4 m²/g a menos de 1,5 m²/g, más específicamente de 0,9 m²/g a 1,0 m²/g. Cuando las partículas a base de carbono tienen un área de superficie específica en el intervalo anterior, puede mostrarse un nivel apropiado de conductividad debido a un área de superficie específica por encima de un nivel predeterminado, puede impedirse un aumento en la capacidad irreversible inicial en el momento de la carga y descarga debido al área de superficie específica y se produce una reacción secundaria con un electrolito en una medida apropiada, de modo que una

batería que comprende las mismas puede mostrar propiedades de vida útil excelentes.

Además, las partículas a base de carbono pueden tener una densidad de compactación de $0,7 \text{ g/cm}^3$ a $1,0 \text{ g/cm}^3$, específicamente de $0,75 \text{ g/cm}^3$ a $0,95 \text{ g/cm}^3$, más específicamente de $0,8 \text{ g/cm}^3$ a menos de $0,9 \text{ g/cm}^3$. Cuando las partículas a base de carbono tienen una densidad de compactación en el intervalo anterior, un material activo de electrodo negativo puede tener una excelente densidad de energía, y cuando se fabrica un electrodo que comprende las mismas, puede mostrarse una excelente procesabilidad.

Además, las partículas a base de carbono pueden tener un tamaño de cristal en la dirección del eje c de 60 nm a 90 nm, específicamente de 65 nm a 85 nm, más específicamente de 70 nm a 80 nm. Cuando el tamaño de cristal de las partículas a base de carbono es pequeño, se reduce la capacidad de un material activo debido a la baja cristalinidad y se aumenta la dureza de las partículas, de modo que puede ser difícil formar un complejo con las partículas a base de silicio. Además, cuando el tamaño de cristal de las partículas a base de carbono es grande, la longitud de difusión de los iones de litio después de intercalarse entre las capas de grafito de las partículas a base de carbono es larga, de modo que no pueden lograrse fácilmente la intercalación y la desintercalación de los iones de litio. Por tanto, aumenta la resistencia a la difusión y se produce la precipitación de litio durante la carga y descarga a alta tasa, de modo que se deterioran las propiedades de vida útil. Al tener un tamaño de cristal en el intervalo anterior, las partículas a base de carbono pueden mostrar una capacidad apropiada y propiedades de salida y propiedades de vida útil excelentes.

En un ejemplo de la presente invención, las partículas a base de carbono pueden ser partículas secundarias de grafito artificial esféricas en las que las partículas primarias a base de carbono están ensambladas.

Las partículas primarias a base de carbono pueden tener un diámetro de partícula promedio (D_{50}) de $1 \mu\text{m}$ a $10 \mu\text{m}$, específicamente de $2 \mu\text{m}$ a $9 \mu\text{m}$, más específicamente de $3 \mu\text{m}$ a $8 \mu\text{m}$. En el caso en el que el diámetro de partícula promedio (D_{50}) de las partículas primarias a base de carbono satisfaga el intervalo anterior, cuando las partículas primarias a base de carbono se agrupan para formar partículas secundarias, el contacto entre las partículas primarias es uniforme, de modo que puede aumentarse la resistencia de las partículas secundarias y las partículas secundarias pueden mostrar de manera apropiada una forma de partícula esférica.

Las partículas secundarias de grafito artificial esféricas pueden tener un diámetro de partícula promedio (D_{50}) de $10 \mu\text{m}$ a $30 \mu\text{m}$, específicamente de $15 \mu\text{m}$ a $25 \mu\text{m}$, más específicamente de $17 \mu\text{m}$ a $22 \mu\text{m}$. Cuando las partículas secundarias de grafito artificial esféricas tienen un diámetro de partícula promedio (D_{50}) en el intervalo anterior, puede obtenerse una densidad de electrodo más apropiada, de modo que un electrodo que comprende las mismas puede tener una capacidad por volumen apropiada, y cuando se forma el electrodo, puede recubrirse de manera apropiada con una suspensión de electrodo con un grosor uniforme.

Las partículas secundarias de grafito artificial esféricas no son partículas secundarias de grafito artificial en una forma lineal, forma de placa, forma de escama o similar, y comprenden partículas secundarias de grafito artificial en una forma de esfera, forma ovalada, forma de bloque o similar.

Además, en otro ejemplo de la presente invención, las partículas a base de carbono pueden ser partículas de grafito artificial de tipo escama en las que las partículas primarias a base de carbono de tipo placa están ensambladas.

Las partículas primarias a base de carbono de tipo placa pueden tener una longitud de eje largo promedio (D_{50}) de $1 \mu\text{m}$ a $20 \mu\text{m}$, específicamente de $14 \mu\text{m}$ a $18 \mu\text{m}$, más específicamente de $15 \mu\text{m}$ a $17 \mu\text{m}$, y pueden tener una relación de aspecto de 0,01 a 0,5, específicamente de 0,1 a 0,3, más específicamente de 0,15 a 0,25.

En el caso en el que las partículas primarias a base de carbono de tipo placa satisfagan el intervalo de longitud de eje largo promedio (D_{50}) anterior, cuando las partículas primarias a base de carbono se agrupan para formar partículas de grafito artificial de tipo escama, el contacto entre las partículas primarias es uniforme, de modo que puede aumentarse la resistencia de las partículas secundarias y las partículas secundarias pueden garantizar de manera apropiada un espacio de aire. Además, cuando la relación de aspecto de las partículas satisface el intervalo anterior, las partículas primarias a base de carbono de tipo placa pueden agruparse para formar de manera apropiada partículas de grafito artificial de tipo escama.

Las partículas de grafito artificial de tipo escama pueden tener una longitud de eje largo promedio (D_{50}) de $10 \mu\text{m}$ a $30 \mu\text{m}$, específicamente de $15 \mu\text{m}$ a $25 \mu\text{m}$, más específicamente de $17 \mu\text{m}$ a $22 \mu\text{m}$, y pueden tener una relación de aspecto de 0,4 a 0,8, específicamente de 0,5 a 0,7, más específicamente de 0,55 a 0,65.

Cuando las partículas de grafito artificial de tipo escama satisfacen la longitud de eje largo promedio (D_{50}) anterior, pueden mostrarse propiedades de salida y propiedades de vida útil excelentes junto con propiedades de capacidad apropiadas.

Cuando el diámetro de partícula promedio (D_{50}) o la longitud de eje largo promedio (D_{50}) de las partículas a base de

carbono es menor del intervalo anterior, puede reducirse la conductividad eléctrica y pueden deteriorarse las propiedades de vida útil. Cuando es mayor del intervalo anterior, aumenta la distancia entre la que se intercalan y desintercalan los iones de litio y, por tanto, aumenta la resistencia a la difusión y se produce la precipitación de litio durante la carga y descarga a alta tasa, de modo que pueden deteriorarse las propiedades de vida útil.

En el complejo de silicio-carbono de la presente invención, las partículas a base de silicio se dispersan y posicionan sobre la superficie de las partículas a base de carbono.

Las partículas a base de silicio tienen una capacidad mayor que las partículas de grafito artificial y, por tanto, pueden aumentar la densidad de energía.

Además, cuando las partículas a base de carbono son partículas de grafito artificial de tipo escama en las que las partículas secundarias de grafito artificial esféricas o partículas primarias a base de carbono de tipo placa están ensambladas, se reduce el contenido de un grupo funcional tal como -OH presente sobre la superficie de las mismas durante un procedimiento de cocción de un procedimiento de fabricación de las mismas, deteriorándose de ese modo la fuerza de acoplamiento con un aglutinante negativo, de modo que cuando se recubre un colector de corriente de electrodo negativo mediante la formación de una suspensión de electrodo negativo, la fuerza de adhesión entre las partículas a base de carbono y el colector de corriente de electrodo negativo y la fuerza de adhesión entre las partículas a base de carbono no son suficientes. Las partículas a base de silicio se posicionan sobre la superficie de las partículas secundarias de grafito artificial para mejorar la fuerza de acoplamiento de las partículas a base de carbono, de modo que puede superarse el problema de baja fuerza de adhesión.

Las partículas a base de silicio se dispersan y posicionan sobre la superficie de las partículas a base de carbono y, por tanto, no están presentes sólo en algunas regiones de toda la superficie de las partículas a base de carbono y pueden distribuirse uniformemente sin agregarse o acoplarse entre sí.

La figura 1 es una vista en sección transversal de un material activo de electrodo negativo para una batería secundaria de litio según una realización de la presente invención. Haciendo referencia a la figura 1, en un material activo de electrodo negativo para una batería secundaria de litio según una realización de la presente invención, las partículas 200 a base de silicio pueden dispersarse y distribuirse sobre la superficie de las partículas 100 a base de carbono.

Las partículas a base de silicio pueden tener un diámetro de partícula promedio (D_{50}) de 10 nm a 3.000 nm, específicamente de 50 nm a 500 nm, más específicamente de 100 nm a 300 nm. Cuando el diámetro de partícula promedio (D_{50}) de las partículas a base de silicio es demasiado pequeño, se produce una reacción secundaria con un electrolito a gran escala, de modo que puede deteriorarse el rendimiento de vida útil. Cuando el diámetro de partícula promedio (D_{50}) es demasiado grande, se produce la expansión volumétrica a gran escala durante la carga y descarga provocando una grieta en las partículas, de modo que puede deteriorarse el rendimiento de vida útil. Por consiguiente, cuando las partículas a base de silicio satisfacen el intervalo anterior, pueden mantenerse la reacción secundaria con el electrolito y la expansión volumétrica de las partículas a base de silicio en un grado apropiado, de modo que una batería que comprende las mismas puede mostrar propiedades de vida útil excelentes.

Las partículas a base de silicio pueden ser partículas de Si, partículas de óxido de silicio (SiO_x , $0 < x \leq 2$) o una mezcla de las mismas, y pueden ser específicamente partículas de Si.

Las partículas a base de silicio pueden doparse con uno o más elementos seleccionados del grupo que consiste en Mg, Li, Ca y Al en una cantidad del 0,5 % en peso al 30 % en peso basada en el peso total de las partículas a base de silicio, específicamente del 5 % en peso al 21 % en peso, más específicamente del 6 % en peso al 15 % en peso. Cuando las partículas a base de silicio contienen el elemento dopante en el intervalo anterior, puede aumentarse la eficiencia inicial y pueden mostrarse propiedades de vida útil y propiedades de hinchamiento excelentes.

En un ejemplo de la presente invención, las partículas a base de silicio pueden doparse o bien con Mg o bien con Li, o ambos. En este caso, las partículas a base de silicio pueden comprender el Mg en una cantidad del 0,5 % en peso al 20 % en peso basada en el peso total de las partículas a base de silicio y el Li en una cantidad del 0,1 % en peso al 10 % en peso basada en el peso total de las partículas a base de silicio, específicamente, el Mg en una cantidad del 4 % en peso al 15 % en peso y el Li en una cantidad del 2 % en peso al 6 % en peso, más específicamente el Mg en una cantidad del 4,5 % en peso al 10 % en peso y el Li en una cantidad del 2,5 % en peso al 5 % en peso. Cuando las partículas a base de silicio contienen el Mg y el Li como elementos dopantes en el intervalo anterior, pueden mostrarse una eficiencia inicial, propiedades de vida útil y propiedades de hinchamiento excelentes adicionales.

El complejo de silicio-carbono puede comprender las partículas a base de silicio en una cantidad del 1 % en peso al 5 % en peso basada en el peso total del complejo de silicio-carbono, específicamente del 1 % en peso al 4 % en peso, más específicamente del 1 % en peso al 2 % en peso. Cuando las partículas a base de silicio se incluyen en el intervalo anterior, pueden mantenerse de manera apropiada las propiedades de hinchamiento de un electrodo negativo y pueden mostrarse una fuerza de adhesión y una eficiencia inicial excelentes.

En la presente invención, el área de superficie específica de las partículas a base de carbono puede medirse mediante el método de Brunauer-Emmett-Teller (BET). Por ejemplo, usando un analizador de porosimetría (Bell Japan Inc., Belsorp-II mini), puede medirse el área de superficie específica mediante el método de BET de 6 puntos mediante el método adsorción/distribución de gas de nitrógeno.

Además, la densidad de compactación puede obtenerse rellenando un recipiente con las partículas a base de carbono y midiendo la densidad aparente de las partículas obtenida haciendo vibrar las partículas en condiciones predeterminadas.

Además, el tamaño de cristal en la dirección del eje c representa $L_c(002)$, que es el tamaño de un cristalito en la dirección del eje c cuando se mide mediante difracción de rayos X de polvo (XRD), y puede calcularse mediante la ecuación de Scherrer de la ecuación 1.

[Ecuación 1]

$$L_c = \frac{K\lambda}{\beta_{(2\theta)} \cos \beta}$$

K = constante de Scherrer ($K=0,9$)

β = anchura media

λ = longitud de onda (0,154056 nm)

θ = ángulo en el pico máximo

Además, la longitud de eje largo promedio (D_{50}) de las partículas a base de carbono puede definirse como la longitud de eje largo al 50 % de la distribución de diámetro de partícula, y el diámetro de partícula promedio (D_{50}) de las partículas a base de carbono y las partículas a base de silicio puede definirse como el diámetro de partícula al 50 % de la distribución de diámetro de partícula. La longitud de eje largo promedio (D_{50}) y el diámetro de partícula promedio (D_{50}) de las partículas a base de carbono no están particularmente limitados, pero pueden medirse mediante un método de difracción láser o usando un dispositivo de fotografías de SEM. Cuando se usa el método de difracción láser, es posible medir el diámetro de partícula desde la región submicrométrica hasta varios milímetros y, por tanto, es posible obtener resultados con alta reproducibilidad y alta degradabilidad.

En la memoria descriptiva de la presente invención, el término "partícula primaria" representa una partícula original cuando una clase diferente de partícula se forma a partir de una determinada partícula, y una pluralidad de partículas primarias pueden agruparse, acoplarse o ensamblarse para formar partículas secundarias.

En la memoria descriptiva de la presente invención, el término "partícula secundaria" representa una partícula grande que es físicamente distinguible y se forma mediante agrupamiento, acoplamiento y ensamblaje de una partícula primaria individual.

En la memoria descriptiva de la presente invención, el término "ensamblaje" de las partículas primarias se refiere a un procedimiento en el que una pluralidad de partículas primarias se agregan o unen de manera espontánea o artificial para formar un compuesto agregado de partículas primarias, formando de ese modo partículas secundarias, y puede usarse con el mismo significado que el término agrupamiento o acoplamiento.

La fabricación del complejo de silicio-carbono de la presente invención puede realizarse, por ejemplo, mezclando las partículas a base de carbono y las partículas a base de silicio y moliendo mecánicamente la mezcla, o mezclando las partículas a base de carbono y las partículas a base de silicio en un disolvente y secando la mezcla.

La molienda mecánica puede realizarse sometiendo a frotamiento mecánico las partículas secundarias de grafito artificial y las nanopartículas de SiO_2 usando un molino de rodillos, un molino de bolas, un molino de bolas de alta energía, un molino planetario, un molino de bolas con agitación, un molino vibratorio o un molino de chorro. Por ejemplo, puede aplicarse mecánicamente una tensión de compresión haciendo girar con revoluciones por minuto de 100 rpm a 1.000 rpm. A través de la molienda mecánica, las nanopartículas de SiO_2 pueden unirse a la superficie de las partículas secundarias de grafito artificial.

El mezclado en un disolvente comprende un procedimiento de dispersar y mezclar las partículas a base de carbono y las partículas a base de silicio en un disolvente y luego secar la mezcla, y después del mezclado en un disolvente, las partículas a base de silicio pueden unirse a la superficie de las partículas a base de carbono a través del secado.

El disolvente puede ser, por ejemplo, un alcohol tal como metanol, etanol, propanol, butanol y heptanol, agua y una mezcla de los mismos, y no está particularmente limitado siempre que no afecte a las partículas a base de carbono ni a las partículas a base de silicio.

5 El uno o más elementos seleccionados del grupo que consiste en Mg, Li, Ca y Al que va a doparse sobre las partículas a base de silicio puede doparse sobre las partículas a base de silicio mediante un método de mezclar y cocer un compuesto que contiene las partículas a base de silicio y el uno o más elementos seleccionados del grupo que consiste en Mg, Li, Ca y Al.

10 La cocción puede realizarse a una temperatura de 200 °C a 1.300 °C, específicamente de 400 °C a 1.200 °C, y puede realizarse durante de 1 a 20 horas, específicamente de 3 a 17 horas.

Un complejo de silicio-carbono de este tipo según un ejemplo de la presente invención puede usarse útilmente como material activo de electrodo negativo para una batería secundaria de litio y, por consiguiente, la presente invención
15 proporciona una composición de material activo de electrodo negativo para una batería secundaria de litio que contiene el complejo de silicio-carbono y una batería secundaria de litio que contiene el complejo de silicio-carbono.

La batería secundaria de litio puede comprender un electrodo positivo, un electrodo negativo y un separador interpuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo.
20

La batería secundaria de litio puede comprender un electrodo positivo, un electrodo negativo para la batería secundaria de litio y un separador interpuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo.

El electrodo positivo puede fabricarse mediante un método típico conocido en la técnica. Por ejemplo, un electrodo
25 positivo puede fabricarse mezclando y agitando un material activo de electrodo positivo con un disolvente, si es necesario, un aglutinante, un agente conductor y un dispersante para preparar una suspensión, y aplicando (recubriendo) la suspensión sobre un colector de corriente de un material metálico seguido de prensado y secado.

El colector de corriente de un material metálico es un metal que tiene alta conductividad, y no está particularmente
30 limitado siempre que sea un metal al que pueda unirse fácilmente la suspensión del material activo de electrodo positivo y que tenga alta conductividad sin provocar ningún cambio químico en la batería. Por ejemplo, puede usarse acero inoxidable, aluminio, níquel, titanio, carbono cocido, o aluminio o acero inoxidable cuya superficie se trata con uno de carbono, níquel, titanio, plata, y similares. Además, pueden formarse irregularidades microscópicas sobre la superficie del colector de corriente para mejorar la fuerza de adhesión del material activo de electrodo positivo. El
35 colector de corriente puede usarse en diversas formas tales como la de una película, una lámina, una hoja, una red, un cuerpo poroso, un cuerpo de espuma, un cuerpo de material textil no tejido, y similares, y puede tener un grosor de 3 µm a 500 µm.

El material activo de electrodo positivo puede ser, por ejemplo, un compuesto en capas tal como un óxido de litio-cobalto (LiCoO₂), un óxido de litio-níquel (LiNiO₂), Li[Ni_xCo_yMn_zM'_v]O₂ (en el que M es uno cualquiera o dos o más
40 elementos seleccionados del grupo que consiste en Al, Ga e In; y 0,3 ≤ x < 1,0, 0 ≤ y, z ≤ 0,5, 0 ≤ v ≤ 0,1, x+y+z+v=1) y Li(Li_aM_{b-a-b}M'_b)O_{2-c}A_c (en el que 0 ≤ a ≤ 0,2, 0,6 ≤ b ≤ 1, 0 ≤ b' ≤ 0,2, 0 ≤ c ≤ 0,2; M comprende uno o más seleccionados del grupo que consiste en Mn, Ni, Co, Fe, Cr, V, Cu, Zn y Ti; M' es uno o más seleccionados del grupo que consiste en Al, Mg y B, y A es uno o más seleccionados del grupo que consiste en P, F, S y N) o un compuesto sustituido con
45 uno o más metales de transición; un óxido de litio-manganeso representado por la fórmula Li_{1+y}Mn_{2-y}O₄ (en la que y es de 0 a 0,33), LiMnO₃, LiMn₂O₃ y LiMnO₂; un óxido de litio-cobre (Li₂CuO₂); un óxido de vanadio tal como LiV₃O₈, LiFe₃O₄, V₂O₅ y Cu₂V₂O₇; un óxido de litio-níquel de tipo sitio de Ni representado por la fórmula LiNi_{1-y}M_yO₂ (en la que M es uno cualquiera de Co, Mn, Al, Cu, Fe, Mg, B o Ga e y es de 0,01 a 0,3); un óxido complejo de litio-manganeso representado por la fórmula LiMn_{2-y}M_yO₂ (en la que M es uno cualquiera de Co, Ni, Fe, Cr, Zn o Ta e y es de 0,01 a 0,1) o la fórmula Li₂Mn₃MO₈ (en la que M es uno cualquiera de Fe, Co, Ni, Cu o Zn); LiMn₂O₄ en el que
50 una parte del Li en la fórmula se sustituye por un ion de metal alcalinotérreo; un compuesto de disulfuro; Fe₂(MoO₄)₃, y similares, pero no se limita a los mismos.

Los ejemplos del disolvente para formar el electrodo positivo pueden comprender disolventes orgánicos tales como N-metilpirrolidona (NMP), dimetilformamida (DMF), acetona y dimetilacetamida, o agua, y estos disolventes pueden
55 usarse solos o en combinación de dos o más de los mismos. La cantidad del disolvente que va a usarse es suficiente si el disolvente puede disolver y dispersar el material activo de electrodo positivo, el aglutinante y el agente conductor teniendo en cuenta el grosor de aplicación de una suspensión y el rendimiento de preparación.

Los ejemplos del aglutinante pueden comprender un copolímero de poli(fluoruro de vinilideno)-hexafluoropropileno (PVDF-co-HFP), poli(fluoruro de vinilideno), poli(acrilonitrilo), poli(metacrilato de metilo), poli(alcohol vinílico),
60 carboximetilcelulosa (CMC), almidón, hidroxipropilcelulosa, celulosa regenerada, polivinilpirrolidona, tetrafluoroetileno, polietileno, polipropileno, un monómero de etileno-propileno-dieno (EPDM), un EPDM sulfonado, caucho de estireno-butadieno (SBR), caucho fluorado y poli(ácido acrílico), o un polímero que tiene el hidrógeno del mismo sustituido por Li, Na o Ca, y similares, o diversas clases de polímeros aglutinantes tales como diversos
65 copolímeros de los mismos.

El material conductor no está particularmente limitado siempre que tenga conductividad sin provocar ningún cambio químico en la batería. Por ejemplo, puede usarse grafito tal como grafito natural o grafito artificial; un material a base de carbono tal como negro de carbono, negro de acetileno, negro de Ketjen, negro de canal, negro de horno, negro de lámpara y negro térmico; fibra conductora tal como fibra de carbono y fibra de metal; un tubo conductor tal como un nanotubo de carbono; polvo de metal tal como polvo de fluorocarbono, polvo de aluminio y polvo de níquel; una fibra corta monocristalina conductora tal como óxido de zinc y titanato de potasio; un óxido de metal conductor tal como óxido de titanio; un material conductor tal como un derivado de polifenileno, y similares. El material conductor puede usarse en una cantidad del 1 % en peso al 20 % en peso basada en el peso total de la suspensión de electrodo positivo.

El dispersante puede ser un dispersante acuoso o un agente dispersante orgánico tal como N-metil-2-pirrolidona.

El electrodo negativo puede fabricarse mediante un método típico conocido en la técnica. Por ejemplo, el electrodo negativo puede fabricarse mezclando y agitando el material activo de electrodo negativo con aditivos tales como un aglutinante y un agente conductor para preparar una suspensión de electrodo negativo, y aplicando (recubriendo) la suspensión sobre un colector de corriente de electrodo negativo seguido de secado y prensado.

Los ejemplos del disolvente para formar el electrodo negativo pueden comprender disolventes orgánicos tales como N-metilpirrolidona (NMP), dimetilformamida (DMF), acetona y dimetilacetamida, o agua, y estos disolventes pueden usarse solos o en combinación de dos o más de los mismos. La cantidad del disolvente que va a usarse es suficiente si el disolvente puede disolver y dispersar el material activo de electrodo negativo, el aglutinante y el agente conductor teniendo en cuenta el grosor de aplicación de una suspensión y el rendimiento de preparación.

El aglutinante puede usarse para unir las partículas de material activo de electrodo negativo para mantener un cuerpo moldeado, y no está particularmente limitado siempre que sea un aglutinante normalmente usado en la fabricación de una suspensión para un material activo de electrodo negativo. Por ejemplo, pueden usarse aglutinantes no acuosos tales como poli(alcohol vinílico), carboximetilcelulosa, hidroxipropilcelulosa, diacetilcelulosa, poli(cloruro de vinilo), polivinilpirrolidona, politetrafluoroetileno (PTFE), poli(fluoruro de vinilideno) (PVdF), polietileno o polipropileno. Además, puede usarse uno cualquiera seleccionado del grupo que consiste en caucho de acrilonitrilo-butadieno, caucho de estireno-butadieno y caucho acrílico, que son aglutinantes acuosos, o una mezcla de dos o más de los mismos. Un aglutinante acuoso es económico y respetuoso con el medioambiente en comparación con un aglutinante no acuoso, y también es inocuo para la salud de un operario. Dado que un aglutinante acuoso tiene un efecto de unión excelente en comparación con un aglutinante no acuoso, puede aumentarse la razón del material activo por volumen unitario, permitiendo de ese modo una alta capacidad. Preferiblemente, como aglutinante acuoso puede usarse caucho de estireno-butadieno.

El aglutinante puede incluirse en una cantidad del 10 % en peso o menos basada en el peso total de la suspensión para un material activo de electrodo negativo, específicamente en una cantidad del 0,1 % en peso al 10 % en peso. Si el contenido del aglutinante es menor del 0,1 % en peso, el efecto de usar el aglutinante es insignificante, y si es mayor del 10 % en peso, no es preferible dado que existe la preocupación de que puede deteriorarse la capacidad por volumen debido a una disminución relativa en el contenido del material activo con un aumento en el contenido del aglutinante.

El agente conductor no está particularmente limitado siempre que tenga conductividad sin provocar ningún cambio químico en la batería. Los ejemplos del agente conductor pueden comprender grafito tal como grafito natural o grafito artificial; un material a base de carbono tal como negro de carbono, negro de acetileno, negro de Ketjen, negro de canal, negro de horno, negro de lámpara y negro térmico; fibra conductora tal como fibra de carbono y fibra de metal; un tubo conductor tal como un nanotubo de carbono; polvo de metal tal como polvo de fluorocarbono, polvo de aluminio y polvo de níquel; una fibra corta monocristalina conductora tal como óxido de zinc y titanato de potasio; un óxido de metal conductor tal como óxido de titanio; o un material conductor tal como un derivado de polifenileno, y similares. El agente conductor puede usarse en una cantidad del 1 % en peso al 9 % en peso basada en el peso total de la suspensión para un material activo de electrodo negativo.

Un colector de corriente de electrodo negativo usado en el electrodo negativo según una realización de la presente invención puede tener un grosor de 3 μm a 500 μm . El colector de corriente de electrodo negativo no está particularmente limitado siempre que tenga conductividad sin provocar ningún cambio químico en la batería. Por ejemplo, puede usarse cobre, oro, acero inoxidable, aluminio, níquel, titanio, carbono cocido, cobre o acero inoxidable cuya superficie se trata con uno de carbono, níquel, titanio, plata, y similares, y una aleación de aluminio-cadmio. Además, pueden formarse irregularidades microscópicas sobre la superficie del colector de corriente de electrodo negativo para mejorar la adhesión de un material activo de electrodo negativo, y el colector de corriente de electrodo negativo puede usarse en diversas formas tales como una película, una lámina, una hoja, una red, un cuerpo poroso, un cuerpo de espuma y un cuerpo de material textil no tejido.

Además, como separador, puede usarse sola una película polimérica porosa típica usada como separador, por ejemplo, una película polimérica porosa preparada con un polímero a base de poliolefina, tal como un homopolímero

de etileno, un homopolímero de propileno, un copolímero de etileno/buteno, un copolímero de etileno/hexeno y un copolímero de etileno/metacrilato, o puede usarse una estructura laminada de la misma. Alternativamente, puede usarse un material textil no tejido poroso típico, por ejemplo, un material textil no tejido formado de fibras de poli(tereftalato de etileno) o fibras de vidrio de alto punto de fusión, pero la realización de la presente invención no se limita a los mismos.

Puede usarse sin limitación una sal de litio que puede incluirse como electrolito usado en la presente invención siempre que se use normalmente como electrolito para una batería secundaria de litio. Por ejemplo, el anión de la sal de litio puede ser uno cualquiera seleccionado del grupo que consiste en 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^- y $(CF_3CF_2SO_2)_2N^-$.

Puede usarse sin limitación un disolvente orgánico incluido en el electrolito usado en la presente invención siempre que se use normalmente en un electrolito para una batería secundaria. Ejemplos representativos del mismo pueden ser uno cualquiera seleccionado del grupo que consiste en carbonato de propileno (PC), carbonato de etileno (EC), carbonato de dietilo (DEC), carbonato de dimetilo (DMC), carbonato de etilmetilo (EMC), carbonato de metilpropilo, carbonato de dipropilo, dimetilsulfóxido, acetonitrilo, dimetoxietano, dietoxietano, carbonato de vinileno, sulfolano, gamma-butirolactona, sulfito de propileno y tetrahidrofurano, o una mezcla de dos o más de los mismos. Específicamente, entre los disolventes orgánicos a base de carbonato, el carbonato de etileno y el carbonato de propileno, que son carbonatos cíclicos, son disolventes orgánicos de alta viscosidad y tienen una alta constante dieléctrica para disociar bien una sal de litio en un electrolito y, por tanto, pueden usarse preferiblemente. Cuando se mezcla un carbonato cíclico de este tipo con un carbonato lineal de baja viscosidad y baja constante dieléctrica tal como carbonato de dimetilo y carbonato de dietilo en una razón apropiada, puede prepararse un electrolito que tiene una alta conductividad eléctrica y, por tanto, puede usarse más preferiblemente. Específicamente, una batería secundaria de litio que contiene el material activo de electrodo negativo para una batería secundaria de litio de la presente invención contiene grafito que tiene una capa de carbonato de álcali formada sobre la superficie del mismo, teniendo de ese modo las excelentes propiedades del carbonato de propileno y, por tanto, puede contener preferiblemente el carbonato de propileno de manera que la batería secundaria de litio puede mostrar un excelente rendimiento a baja temperatura.

Opcionalmente, el electrolito almacenado según la presente invención puede comprender además un aditivo tal como un agente de protección frente a la sobrecarga contenido en un electrolito típico.

La forma externa de la batería secundaria de litio de la presente invención no está particularmente limitada, pero puede ser una forma cilíndrica que usa una lata, una forma cuadrada, una forma de bolsa, una forma de botón, o similares.

La batería secundaria de litio según la presente invención puede usarse en una celda de batería usada como fuente de alimentación de un dispositivo de tamaño pequeño, y también puede usarse preferiblemente como celda unitaria en un módulo de batería de tamaño mediano y grande que comprende una pluralidad de celdas de batería.

Los ejemplos preferibles de los dispositivos de tamaño mediano y grande anteriores comprenden vehículos eléctricos, vehículos eléctricos híbridos, vehículos eléctricos híbridos enchufables y sistemas de almacenamiento de energía eléctrica, pero no se limitan a los mismos.

Modo de llevar a cabo la invención

Ejemplos

A continuación en el presente documento, la presente invención se describirá en más detalle con referencia a los ejemplos y los ejemplos experimentales. Sin embargo, la presente invención no está limitada por estos ejemplos y ejemplos experimentales. Las realizaciones según la presente invención pueden modificarse de diversas formas diferentes, y no debe interpretarse que el alcance de la presente invención se limita a las realizaciones descritas a continuación. Las realizaciones de la presente invención se proporcionan para describir más completamente la presente invención a los expertos en la técnica.

Ejemplo 1

Se mezclaron 90 partes en peso de partículas de Si que tenían un diámetro de partícula promedio (D_{50}) de 300 nm, 10 partes en peso de $Mg(OH)_2$ y 10 partes en peso de LiOH y luego se cocieron en un horno de cocción de alta temperatura, cuya temperatura podía controlarse, a una temperatura de 800 °C durante 12 horas para preparar partículas de Si dopadas con Mg y Li en una cantidad del 6 % en peso y del 4 % en peso, respectivamente.

Se sometieron a molienda mecánica 98 partes en peso de partículas de grafito artificial que tenían un área de superficie específica de 0,9 m²/g, una densidad de compactación de 1,0 g/cm³, un tamaño de cristal en la dirección

del eje c de 80 nm y un diámetro de partícula promedio (D_{50}) de 22 μm y 2 partes en peso de partículas de Si que tenían un diámetro de partícula promedio (D_{50}) de 300 nm y dopadas con Mg y Li en una cantidad del 6 % en peso y del 4 % en peso, respectivamente, para preparar un material activo de electrodo negativo que tenía las partículas de Si unidas a las superficies de las partículas secundarias de grafito artificial.

Se mezclaron el material activo de electrodo negativo, Super c65 (fabricante) como agente conductor y poli(fluoruro de vinilideno) (PVdF) como aglutinante en N-metilpirrolidona (NMP) como disolvente en una razón en peso de 94:1:5 para preparar una suspensión de electrodo negativo uniforme.

Se añadieron negro de carbono como agente conductor y carboximetilcelulosa y caucho de estireno-butadieno (SBR) como aglutinantes a agua destilada en una razón en peso de 95,3:1,0:1,2:2,5 y se mezclaron para preparar una suspensión de electrodo negativo que tenía un contenido de sólidos del 45 % en peso. Se aplicó la suspensión de electrodo negativo sobre un colector de corriente de cobre que tenía un grosor de 20 μm a una cantidad de carga de 380 mg/25 cm^2 y luego se secó para preparar un electrodo preliminar. En este momento, la temperatura del aire de circulación era de 70 °C. Después de eso, se prensó con rodillo el electrodo preliminar, se secó en un horno de vacío a 130 °C durante 12 horas y luego se perforó hasta un tamaño de celda de botón de 1,4875 cm^2 para preparar un electrodo negativo.

<Fabricación de batería secundaria de litio>

Se usó un metal de Li como contraelectrodo y, después de interponer un separador de poliolefina entre el electrodo negativo y el metal de Li, se inyectó un electrolito en el que se disolvió LiPF_6 1 M en un disolvente en el que se mezclaron carbonato de etileno (EC), carbonato de propileno (PC) y carbonato de etilmetilo (EMC) en una razón en volumen de 20:10:70.

Ejemplo 2

Se fabricaron un electrodo negativo y una batería secundaria de litio de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque, como grafito artificial, se usó grafito artificial que tenía un área de superficie específica de 1,0 m^2/g , una densidad de compactación de 0,8 g/cm^3 , un tamaño de cristal en la dirección del eje c de 70 nm y un diámetro de partícula promedio (D_{50}) de 17 μm .

Ejemplo 3

Se mezclaron 70,8 partes en peso de partículas de Si que tenían un diámetro de partícula promedio (D_{50}) de 300 nm, 16,7 partes en peso de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ y 12,5 partes en peso de LiOH y luego se cocieron en un horno de cocción de alta temperatura, cuya temperatura podía controlarse, a una temperatura de 800 °C durante 12 horas para preparar partículas de Si dopadas con Mg y Li en una cantidad del 10 % en peso y del 5 % en peso, respectivamente.

Se fabricaron un electrodo negativo y una batería secundaria de litio de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se usaron partículas de Si dopadas con Mg y Li en una cantidad del 10 % en peso y del 5 % en peso, respectivamente.

Ejemplo 4

Se mezclaron 90 partes en peso de partículas de Si que tenían un diámetro de partícula promedio (D_{50}) de 300 nm y 10 partes en peso de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ y luego se cocieron en un horno de cocción de alta temperatura, cuya temperatura podía controlarse, a una temperatura de 800 °C durante 12 horas para preparar partículas de Si dopadas con Mg en una cantidad del 6 % en peso.

Se fabricaron un electrodo negativo y una batería secundaria de litio de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se usaron partículas de Si dopadas con Mg en una cantidad del 6 % en peso.

Ejemplo 5

Se mezclaron 90 partes en peso de partículas de Si que tenían un diámetro de partícula promedio (D_{50}) de 300 nm y 10 partes en peso de LiOH y luego se cocieron en un horno de cocción de alta temperatura, cuya temperatura podía controlarse, a una temperatura de 800 °C durante 12 horas para preparar partículas de Si dopadas con Li en una cantidad del 4 % en peso.

Se fabricaron un electrodo negativo y una batería secundaria de litio de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se usaron partículas de Si dopadas con Li en una cantidad del 4 % en peso.

Ejemplo comparativo 1

Como material activo de electrodo negativo se usó el grafito artificial usado en el ejemplo 1 y que tenía un área de superficie específica de 0,9 m²/g, una densidad de compactación de 1,0 g/cm³, un tamaño de cristal en la dirección del eje c de 85 nm y un diámetro de partícula promedio (D₅₀) de 23 μm, y no se realizó ningún procedimiento de unión de las partículas de Si sobre las superficies de las partículas secundarias de grafito artificial.

Se fabricaron un electrodo negativo y una batería secundaria de litio de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque, como material activo de electrodo negativo, se usó el grafito artificial.

Ejemplo comparativo 2

Se sometieron a molienda mecánica 98 partes en peso de grafito artificial que tenía un área de superficie específica de 3,5 m²/g, una densidad de compactación de 0,8 g/cm³, un tamaño de cristal en la dirección del eje c de 150 nm y un diámetro de partícula promedio (D₅₀) de 20 μm y 2 partes en peso de partículas de Si que tenían un diámetro de partícula promedio (D₅₀) de 200 nm para preparar un material activo de electrodo negativo que tenía las partículas de Si unidas a las superficies de las partículas secundarias de grafito artificial.

Se fabricaron un electrodo negativo y una batería secundaria de litio de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se usó el material activo de electrodo negativo.

Ejemplo comparativo 3

Se fabricaron un electrodo negativo y una batería secundaria de litio de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque, en lugar del grafito artificial, se usó grafito artificial que tenía un área de superficie específica de 3,5 m²/g, una densidad de compactación de 0,8 g/cm³, un tamaño de cristal en la dirección del eje c de 150 nm y un diámetro de partícula promedio (D₅₀) de 20 μm.

Ejemplo experimental 1: Evaluación de la eficiencia inicial y las propiedades de ciclo

Se cargaron las baterías fabricadas respectivamente en los ejemplos 1 a 5 y los ejemplos comparativos 1 a 3 a 25 °C con una corriente constante (CC) de 0,8 C hasta alcanzar 4,25 V. Después de eso, se cargaron las baterías por primera vez con una tensión constante (CV) hasta que la corriente de carga alcanzó 0,005 C (corriente de corte). Después de eso, después de dejarse durante 20 minutos, se descargaron las baterías con una corriente constante (CC) de 0,8 C hasta alcanzar 2,5 V. Esto se repitió en los ciclos 1 a 300. Los resultados se muestran en la tabla 1 a continuación.

Ejemplo experimental 2: Evaluación del rendimiento de hinchamiento

Se repitieron la carga y descarga tal como se describió en el ejemplo experimental 1 y, después de la 50ª carga, se desmontó la celda y se lavó en DMC para medir el grosor del electrodo. Se comparó el grosor del electrodo negativo fabricado respectivamente en los ejemplos 1 a 5 y los ejemplos comparativos 1 a 3 con el grosor del electrodo negativo en el momento de la 50ª carga, y la tasa de cambio de grosor se mostró en la tabla 1.

[Tabla 1]

	Eficiencia inicial	Tasa de retención de capacidad (a los 300 ciclos)	Hinchamiento (basado en 50 ciclos, %)
Ejemplo 1	91	82	56
Ejemplo 2	91	81	56
Ejemplo 3	92	80	56
Ejemplo 4	89	81	56
Ejemplo 5	90	80	56
Ejemplo comparativo 1	93	48	43
Ejemplo comparativo 2	85	70	71
Ejemplo comparativo 3	89	72	67

Haciendo referencia a la tabla 1, puede confirmarse que la eficiencia inicial, la tasa de retención después del 300º ciclo y las propiedades de hinchamiento de la batería secundaria que comprende el complejo de silicio-carbono de los ejemplos 1 a 5 son todas ellas excelentes.

Por otro lado, la batería secundaria del ejemplo comparativo 1 que comprende el material activo de electrodo negativo de grafito artificial sin Si unido a la superficie de las partículas de grafito artificial tenía una eficiencia inicial y

propiedades de hinchamiento excelentes, pero una tasa de retención después del 300° ciclo deficiente. Por consiguiente, puede confirmarse que el material activo de electrodo negativo de grafito artificial sin Si unido al mismo presenta un problema con respecto a las propiedades de vida útil debido a la baja fuerza de adhesión.

5 Mientras tanto, la batería secundaria del ejemplo comparativo 2 que comprende el material activo de electrodo negativo con partículas de Si unidas a las superficies de las partículas de grafito artificial que tienen un área de superficie específica de 3,5 m²/g tenía una eficiencia inicial, una tasa de retención después del 300° ciclo y propiedades de hinchamiento deficientes en comparación con la batería secundaria de los ejemplos 1 a 5. La batería secundaria del ejemplo comparativo 2 tenía mejores resultados con respecto a las propiedades de vida útil en
10 comparación con la batería secundaria del ejemplo comparativo 1, pero tenía una eficiencia inicial y propiedades de hinchamiento deficientes debido a una reacción con un electrolito provocada por el área de superficie específica de las partículas a base de carbono.

15 Además, la batería secundaria del ejemplo comparativo 3 que comprende el material activo de electrodo negativo con Si que se ha dopado con Mg y Li en una cantidad del 6 % en peso y del 4 % en peso, respectivamente, unidos a las superficies de las partículas de grafito artificial que tienen un área de superficie específica de 3,5 m²/g tenía una eficiencia inicial, una tasa de retención después del 300° ciclo y propiedades de hinchamiento mejoradas debido al efecto del dopaje con Mg y Li de las partículas a base de silicio en comparación con la batería secundaria del ejemplo comparativo 2 sin dopaje con Mg y Li de las mismas. Sin embargo, la batería secundaria del ejemplo
20 comparativo 3 comprende las partículas de grafito artificial que tienen un área de superficie específica de 3,5 m²/g como en el caso del ejemplo comparativo 2 y, por tanto, tenía una eficiencia inicial, una tasa de retención después del 300° ciclo y propiedades de hinchamiento deficientes debido a una reacción con un electrolito provocada por el área de superficie específica de las partículas a base de carbono en comparación con la batería secundaria de los ejemplos 1 a 5.

25

REIVINDICACIONES

1. Complejo de silicio-carbono, que comprende:
5 partículas a base de carbono; y
 partículas a base de silicio,
10 en el que las partículas a base de silicio se dispersan y posicionan sobre las superficies de las partículas a base de carbono,
 las partículas a base de carbono tienen un área de superficie específica, medida según la metodología mencionada en la descripción, de 0,4 m²/g a 1,5 m²/g, y
15 las partículas a base de silicio están dopadas con uno o más elementos seleccionados del grupo que consiste en Mg, Li, Ca y Al.
2. Complejo de silicio-carbono según la reivindicación 1, en el que las partículas a base de carbono tienen una densidad de compactación de 0,7 g/cm³ a 1,0 g/cm³.
3. Complejo de silicio-carbono según la reivindicación 1, en el que las partículas a base de carbono tienen un tamaño de cristal en la dirección del eje c Lc(002) de 60 nm a 90 nm cuando se mide mediante difracción de rayos X de polvo (XRD).
4. Complejo de silicio-carbono según la reivindicación 1, en el que las partículas a base de carbono son partículas secundarias de grafito artificial esféricas ensambladas de partículas primarias a base de carbono.
5. Complejo de silicio-carbono según la reivindicación 4, en el que las partículas primarias a base de carbono tienen un diámetro de partícula promedio (D₅₀) de 1 µm a 10 µm y las partículas secundarias de grafito artificial esféricas tienen un diámetro de partícula promedio (D₅₀) de 10 µm a 30 µm, medido según la metodología mencionada en la descripción.
6. Complejo de silicio-carbono según la reivindicación 1, en el que las partículas a base de carbono son partículas de grafito artificial de tipo escama ensambladas de partículas primarias a base de carbono de tipo placa.
7. Complejo de silicio-carbono según la reivindicación 6, en el que las partículas primarias a base de carbono de tipo placa tienen una longitud de eje largo promedio (D₅₀) de 1 µm a 20 µm, medida según la metodología mencionada en la descripción, y una relación de aspecto de 0,01 a 0,5.
8. Complejo de silicio-carbono según la reivindicación 6, en el que las partículas de grafito artificial de tipo escama tienen una longitud de eje largo promedio (D₅₀) de 10 µm a 30 µm, medida según la metodología mencionada en la descripción, y una relación de aspecto de 0,4 a 0,8.
9. Complejo de silicio-carbono según la reivindicación 1, en el que las partículas a base de silicio tienen un diámetro de partícula promedio (D₅₀) de 10 nm a 3.000 nm, medido según la metodología mencionada en la descripción.
10. Complejo de silicio-carbono según la reivindicación 1, en el que las partículas a base de silicio comprenden un elemento dopante en una cantidad del 0,5 % en peso al 30 % en peso basada en el peso total de las partículas a base de silicio.
11. Complejo de silicio-carbono según la reivindicación 1, en el que las partículas a base de silicio están dopadas con Mg y Li.
12. Complejo de silicio-carbono según la reivindicación 11, en el que las partículas a base de silicio comprenden el Mg en una cantidad del 0,5 % en peso al 20 % en peso y comprenden el Li en una cantidad del 0,1 % en peso al 10 % en peso basada en el peso total de las partículas a base de silicio.
13. Complejo de silicio-carbono según la reivindicación 1, en el que las partículas a base de silicio están presentes en una cantidad del 1 % en peso al 5 % en peso basada en el peso total del complejo de silicio-carbono.
14. Composición de suspensión de electrodo negativo para una batería secundaria de litio que comprende el complejo de silicio-carbono según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13.

15. Bateria secundaria de litio que comprende el complejo de silicio-carbono según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13.

FIG. 1

