

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 001 637**

51 Int. Cl.:

**H01M 4/38** (2006.01)

**H01M 4/60** (2006.01)

**H01M 10/052** (2010.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.03.2017 PCT/KR2017/002531**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.09.2017 WO17155312**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.03.2017 E 17763573 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.11.2024 EP 3352260**

54 Título: **Material compuesto de polímero-material activo a base de silicio y método de preparación del mismo**

30 Prioridad:

**08.03.2016 KR 20160027782**

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

**05.03.2025**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**JO, RAE HWAN;  
KIM, EUN KYUNG;  
LEE, YONG JU;  
PARK, SU JIN;  
KIM, HYUN CHUL y  
CHOI, JUNG HYUN**

74 Agente/Representante:

**BERTRÁN VALLS, Silvia**

ES 3 001 637 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 polímero-material activo a base de silicio y método de preparación del mismo

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a un material compuesto de polímero-material activo a base de silicio y a un método para preparar el mismo, y más particularmente, a un material compuesto de polímero-material activo a base de silicio que tiene un efecto amortiguador frente a las tensiones provocadas por cambios volumétricos de las partículas a base de silicio de manera que las partículas a base de silicio y las partículas de polímero conductor se mezclan uniformemente, y a un método para preparar el mismo.

**Antecedentes de la técnica**

15 A medida que aumentan el desarrollo técnico y las demandas de aparatos móviles, la demanda de una batería secundaria como fuente de energía está aumentando rápidamente, y entre tales baterías secundarias, se comercializa y usa ampliamente una batería secundaria de litio que muestra una alta densidad de energía y una tensión de funcionamiento y que tiene una larga vida útil por ciclo y una baja tasa de autodescarga.

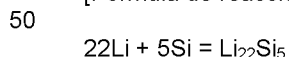
20 Además, recientemente, a medida que aumenta el interés por los problemas medioambientales, se han llevado a cabo diversas investigaciones sobre vehículos eléctricos (EV) y vehículos híbridos eléctricos (HEV) que pueden sustituir a vehículos tales como vehículos de gas y vehículos de diésel que usan combustibles fósiles y que son una de las principales causas de la contaminación del aire.

25 Estos vehículos eléctricos (EV), vehículos híbridos eléctricos (HEV), y similares, usan, como fuente de alimentación, una batería secundaria de níquel-hidruro de metal (Ni-MH) o una batería secundaria de litio que tiene una alta densidad de energía, una alta tensión de descarga y una alta estabilidad de salida. Cuando la batería secundaria de litio se usa para un vehículo eléctrico, la batería secundaria de litio debe tener, además de una alta densidad de energía y una propiedad de mostrar un gran rendimiento en un corto tiempo, durabilidad para usarse durante 30 10 años o más incluso en condiciones severas. Por tanto, se demandan inevitablemente una densidad de energía, una estabilidad y características de larga vida útil mucho mejores que las baterías secundarias de litio de pequeño tamaño existentes.

35 Mientras tanto, como material activo de electrodo positivo que constituye un electrodo positivo de la batería secundaria de litio, está usándose un óxido de metal tal como  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiMnO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  o  $\text{LiCrO}_2$ , y como material activo de electrodo negativo que constituye un electrodo negativo de la batería secundaria de litio, está usándose un metal tal como litio metálico, un material a base de carbono tal como grafito o carbono activado, u óxido de silicio ( $\text{SiO}_x$ ). Entre los materiales activos de electrodo negativo, el litio metálico se usa principalmente en la etapa inicial, pero a medida que se repiten los ciclos de carga y descarga, se produce un fenómeno en el que los átomos de litio crecen sobre las superficies del litio metálico, dañan el separador, y rompen la batería. Por tanto, recientemente, 40 están usándose principalmente materiales a base de carbono. Sin embargo, los materiales a base de carbono tienen el inconveniente de tener una pequeña capacidad, de manera que su capacidad teórica es sólo de aproximadamente 400 mAh/g.

45 Por consiguiente, se han llevado a cabo diversas investigaciones para sustituir el material a base de carbono mediante el uso de silicio (Si) que tiene una alta capacidad teórica de 4.200 mAh/g como material activo de electrodo negativo. Cuando se inserta litio en silicio, la fórmula de reacción es la siguiente.

[Fórmula de reacción 1]



Sin embargo, la mayoría de los materiales activos de electrodo negativo de silicio tienen inconvenientes porque el volumen de silicio se expande hasta un máximo del 300 % mediante la inserción de litio, y el electrodo negativo se rompe de este modo y no puede mostrar una alta característica de ciclo. Además, en el caso del silicio, a medida 55 que continúan los ciclos, se produce una expansión de volumen debido a la inserción de litio, y puede aparecer un mecanismo de desvanecimiento, tal como pulverización, pérdidas de contacto con agentes conductores y un colector de corriente, y formación de una interfase sólido-electrolito (SEI) inestable.

60 Por consiguiente, para resolver tales problemas, se ha notificado investigación en la que se usan una nanoestructura de silicio con estructura controlada, tal como nanohilos, nanotubos o nanopartículas, y la conformación compuesta de estructuras porosas y materiales a base de carbono. Por ejemplo, se estudiaron nanoestructuras de silicio recubiertas de carbono, pero una batería secundaria de litio que usaba esto como material activo de electrodo negativo tenía el inconveniente de que a medida que se repiten los ciclos de carga y descarga, no puede 65 mantenerse la capacidad del material activo de electrodo negativo. Como otro ejemplo, se ha llevado a cabo investigación sobre la síntesis de materiales compuestos porosos de carbono-silicio, pero las técnicas para la

síntesis de materiales compuestos exponen un límite debido a problemas de la técnica de control de forma para estructuras complicadas, un alto coste de procedimiento, y similares. Además, dado que las partículas de silicio con tamaños nanométricos tienen áreas de superficie específica muy grandes, no es fácil el cambio de las mismas a una suspensión cuando se aplican directamente a un electrodo, de modo que no sólo hay una limitación en que el electrodo no se fabrica fácilmente, sino también una limitación en que se provoca un deterioro de la eficiencia inicial por reacciones entre el electrolito y las partículas de silicio debido a las grandes áreas de superficie específica de las partículas de silicio.

Por tanto, se demanda el desarrollo de un material compuesto que contenga silicio y un método para fabricar el mismo que puedan resolver las limitaciones mencionadas anteriormente debido al convencional uso del silicio.

Los documentos EP 2 869 A1, EP 2 843 739 A1, EP 2 978 051 A1, EP 2 860 802 A1 y US 2014/370378 A1 divulgan composiciones de electrodo que comprenden partículas de silicio y un polímero.

## **Divulgación de la invención**

### **Problema técnico**

Un aspecto de la presente invención proporciona un material compuesto de polímero-material activo a base de silicio en el que puede suprimirse la rotura de partículas a base de silicio a través de una acción amortiguadora frente a la tensión generada por cambios volumétricos de las partículas a base de silicio, y puede suplementarse una baja conductividad eléctrica de las partículas a base de silicio.

Otro aspecto de la presente invención proporciona un método para preparar el material compuesto de polímero-material activo a base de silicio.

### **Solución técnica**

Según un aspecto de la presente invención, se proporciona un material compuesto de polímero-material activo a base de silicio que son partículas secundarias en las que se mezclan partículas a base de silicio como partículas primarias y partículas de polímero conductor, en el que las partículas de polímero conductor tienen un módulo de elasticidad de 10 Pa a 100 Pa a una temperatura de 25 °C.

Según otro aspecto de la presente invención, se proporciona un método para preparar el material compuesto de polímero-material activo a base de silicio, comprendiendo el método las etapas de:

(1) añadir preliminarmente, a partículas a base de silicio que son partículas primarias, un polímero conductor que tiene un módulo volumétrico de elasticidad de 10 Pa a 100 Pa a una temperatura de 25 °C y preparar una mezcla de las partículas a base de silicio y el polímero conductor; y

(2) moler mecánicamente la mezcla y preparar partículas secundarias en las que se mezclan uniformemente las partículas a base de silicio y el polímero conductor.

### **Efectos ventajosos**

Un material compuesto de polímero-material activo a base de silicio según la presente invención son partículas secundarias en las que se mezclan partículas a base de silicio como partículas primarias y partículas de polímero conductor. Dado que las partículas a base de silicio y las partículas de polímero conductor se mezclan uniformemente, puede suprimirse la rotura de las partículas a base de silicio a través de una acción amortiguadora frente a la tensión generada por cambios volumétricos de las partículas a base de silicio, puede suplementarse una baja conductividad eléctrica de las partículas a base de silicio, y mediante la reducción de una gran área de superficie específica de las partículas a base de silicio, pueden formarse fácilmente los electrodos y puede suprimirse la reactividad de los mismos con un electrolito. Por tanto, el material compuesto de polímero-material activo a base de silicio puede usarse útilmente para preparar baterías secundarias de litio.

### **Breve descripción de los dibujos**

La figura 1 es una vista que ilustra resultados medidos de eficiencia coulombica de semiceldas de botón obtenidas respectivamente a partir del ejemplo 1-1 y el ejemplo comparativo 1.

la figura 2 es una vista que ilustra resultados medidos de tasas de mantenimiento de capacidad de semiceldas de botón obtenidas respectivamente a partir del ejemplo 1-1 y el ejemplo comparativo 1.

### **Modo de llevar a cabo la invención**

A continuación en el presente documento, se explicará con más detalle la presente invención para ayudar a la

comprensión de la presente invención.

Los términos o expresiones usados en la memoria descriptiva y las reivindicaciones no deben interpretarse como limitados a un significado habitualmente usado ni a un significado definido en diccionarios, y debe interpretarse que tienen un significado que es compatible con su significado en el contexto de la idea técnica de la invención, basándose en el principio de que un inventor puede definir apropiadamente el significado de los términos o expresiones para explicar mejor la invención.

Un material compuesto de polímero-material activo a base de silicio según la presente invención son partículas secundarias formadas mezclando partículas a base de silicio y partículas de polímero conductor que son partículas primarias.

El material compuesto de polímero-material activo a base de silicio según la presente invención puede mostrar un efecto de que una partícula a base de silicio y una partícula de polímero conductor que son partículas primarias que tienen tamaños de partícula más pequeños forman segundas partículas que tienen tamaños de partícula más grandes, de modo que se reduce la gran área de superficie específica de la partícula a base de silicio y puede suprimirse la reactividad de las partículas secundarias con un electrolito, y un material activo en suspensión se dispersa fácilmente debido a los tamaños de partícula aumentados de las partículas secundarias cuando se fabrica un electrodo.

Un material compuesto de polímero-material activo a base de silicio puede incluir partículas a base de silicio y partículas de polímero conductor que son partículas primarias y mezcladas uniformemente. En este caso, el significado de "mezcladas uniformemente" es que un componente cualquiera se mezcla para tener un contenido relativamente uniforme en todas las porciones de las partículas secundarias, y el significado no sólo incluye la característica en la que la partícula a base de silicio y la partícula de polímero conductor se mezclan completamente para formar una partícula secundaria, sino también la característica en la que una partícula componente cualquiera de la partícula a base de silicio o la partícula de polímero conductor forma la estructura principal de la partícula secundaria y la otra partícula componente se distribuye uniformemente en poros incluidos en la estructura principal.

Por consiguiente, en un ejemplo de la presente invención, las partículas a base de silicio pueden posicionarse en poros formados por las partículas de polímero conductor. Es decir, las partículas de polímero conductor que son partículas primarias forman partículas compuestas que son partículas secundarias, y mientras que las partículas a base de silicio se posicionan en poros formados entre las partículas de polímero conductor, las partículas de polímero conductor y las partículas a base de silicio pueden entrar en contacto entre sí, y en este caso, los tamaños de partícula de las partículas de polímero conductor pueden ser mayores que los tamaños de partícula de las partículas a base de silicio.

Además, en un ejemplo de la presente invención, las partículas de polímero conductor pueden posicionarse en poros formados por las partículas a base de silicio. Es decir, las partículas a base de silicio que son partículas primarias forman partículas compuestas que son partículas secundarias, y mientras que las partículas de polímero conductor se posicionan en poros formados entre las partículas a base de silicio, las partículas de polímero conductor y las partículas a base de silicio pueden entrar en contacto entre sí, y en este caso, los tamaños de partícula de las partículas a base de silicio pueden ser mayores que los tamaños de partícula de las partículas de polímero conductor.

Las partículas a base de silicio pueden incluir uno o más seleccionados del grupo que consiste en Si, una partícula de óxido de silicio ( $\text{SiO}_x$ ,  $0 < x \leq 2$ ), una aleación de Si-metal, y una aleación de Si y una partícula de óxido de silicio ( $\text{SiO}_x$ ,  $0 < x \leq 2$ ), y específicamente, las partículas a base de silicio pueden incluir uno o más seleccionados del grupo que consiste en Si, una partícula de óxido de silicio ( $\text{SiO}_x$ ,  $0 < x \leq 2$ ), y una aleación de los mismos. En este caso, la partícula de óxido de silicio ( $\text{SiO}_x$ ,  $0 < x \leq 2$ ) puede ser un material compuesto que incluye un  $\text{SiO}_2$  cristalino y Si amorfo.

El diámetro de partícula promedio (D50) de las partículas a base de silicio puede ser de 5 nm a 30  $\mu\text{m}$ , específicamente de 10 nm a 20  $\mu\text{m}$ , y más específicamente de 50 nm a 5  $\mu\text{m}$ .

Las partículas de polímero conductor pueden ser partículas de polímero conductor elásticas. Cuando las partículas de polímero conductor tienen elasticidad, las partículas de polímero conductor pueden mostrar un efecto de que las partículas de polímero conductor reciben la tensión generada por cambios volumétricos de las partículas a base de silicio, y realizan una acción amortiguadora frente a la tensión y, por tanto, suprimen la rotura de las partículas a base de silicio. Además, dado que las partículas de polímero conductor tienen conductividad, las partículas de polímero conductor pueden entrar en contacto con las partículas a base de silicio y, por tanto, suplementar la baja conductividad eléctrica de las partículas a base de silicio.

Las partículas de polímero conductor tienen un módulo volumétrico de elasticidad de 10 Pa a 100 Pa a una temperatura de 25 °C, específicamente de 20 Pa a 80 Pa, y más específicamente de 40 Pa a 50 Pa.

Cuando las partículas de polímero conductor tienen un módulo volumétrico de elasticidad de 10 Pa a 100 Pa a una temperatura de 25 °C, puede absorberse eficazmente la tensión provocada por el cambio volumétrico de las partículas primarias a base de silicio incluidas en el material compuesto de polímero-material activo a base de silicio que son partículas secundarias. Cuando las partículas de polímero conductor tienen un módulo volumétrico de elasticidad excesivamente pequeño, es difícil mantener apropiadamente la elasticidad de las partículas de polímero conductor incluidas en el material compuesto de polímero-material activo a base de silicio, y cuando las partículas de polímero conductor tienen un módulo volumétrico de elasticidad excesivamente grande, es difícil que las partículas de polímero conductor absorban eficazmente la tensión provocada por el cambio volumétrico de las partículas primarias a base de silicio.

Las partículas de polímero conductor pueden incluir, pero no se limitan particularmente a, polímeros conductores generales, por ejemplo, uno o más seleccionados del grupo que consiste en polipirrol, politiofeno, polianilina, poliacetileno, poli(sulfuro de fenileno), poli(fenileno-vinileno), poliindol, polipireno, polivinilcarbazol, poliajulreno, poliazepina, polifluoreno, y polinaftaleno.

En este caso, polipirrol, politiofeno, polianilina, poliacetileno, poli(sulfuro de fenileno), poli(fenileno-vinileno), poliindol, polipireno, polivinilcarbazol, poliajulreno, poliazepina, polifluoreno, y polinaftaleno pueden estar sustituidos o no con uno o más grupos sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en alquilo, alqueno, alquino, alcanoilo, alcoxilo, alcocarbonilo, alquilamino, alquilamino-carbonilo, dialquilamino-carbonilo, alquilsulfonilo, alquilsulfino, sulfonilamino-alquilo, alquilsulfonil-aminocarbonilo, aminoalquilo, cianoalquilo, halógeno, haloalquilo, haloalqueno, haloalquino, haloalcanoilo, haloalcoxilo, haloalcocarbonilo, hidroxialquilo, oxoalquilo, cicloalquilo, arilo, arilalquilo, heteroarilalquilo, arilalcanoilo, heteroaril-alcanoilo, arilalqueno, heteroarilalqueno, arilalquino, heteroarilalquino, arilalcoxilo, heteroarilalcoxilo, ariloxilo, heteroariloxilo, ariloxi-carbonilo, heteroariloxi-carbonilo, aril-alcocarbonilo, heteroaril-alcocarbonilo, e hidroxilo.

El diámetro de partícula promedio (D50) de las partículas de polímero conductor puede ser de 10 nm a 20 µm, específicamente de 20 nm a 10 µm, y más específicamente de 50 nm a 5 µm.

En una realización de la presente invención, las partículas a base de silicio pueden incluirse en una cantidad de 5 partes en peso a 90 partes en peso con respecto a 100 partes en peso del material compuesto de polímero-material activo a base de silicio, específicamente de 10 partes en peso a 80 partes en peso, y más específicamente de 20 partes en peso a 60 partes en peso.

Cuando las partículas a base de silicio incluyen de 5 partes en peso a 90 partes en peso con respecto a 100 partes en peso del material compuesto de polímero-material activo a base de silicio, puede mostrarse una capacidad de batería apropiada, y las partículas de polímero conductor incluidas conjuntamente pueden amortiguar apropiadamente el cambio volumétrico de las partículas a base de silicio.

En una realización de la presente invención, las partículas de polímero conductor pueden incluirse en una cantidad de 10 partes en peso a 95 partes en peso con respecto a 100 partes en peso del material compuesto de polímero-material activo a base de silicio, específicamente de 20 partes en peso a 90 partes en peso, y más específicamente de 40 partes en peso a 80 partes en peso.

Cuando las partículas de polímero conductor incluyen más de 10 partes en peso con respecto a 100 partes en peso del material compuesto de polímero-material activo a base de silicio, las partículas de polímero conductor pueden amortiguar apropiadamente el cambio volumétrico de las partículas a base de silicio, suprimir la rotura de las partículas a base de silicio, suplementar y mejorar la baja conductividad eléctrica de las partículas a base de silicio, y cuando las partículas de polímero conductor incluyen menos de 95 partes en peso, puede mostrarse una capacidad de batería apropiada.

Las partículas a base de silicio y las partículas de polímero conductor pueden mezclarse en una razón en peso de 5:95 a 90:10, específicamente de 10:80 a 80:20, y más específicamente de 20:80 a 60:40.

Cuando las partículas a base de silicio y las partículas de polímero conductor se mezclan en una razón en peso de 5:95 a 90:10, una batería secundaria de litio que incluye el material compuesto de polímero-material activo a base de silicio no sólo puede garantizar una alta capacidad de batería, sino también suprimir apropiadamente el cambio volumétrico de las partículas a base de silicio que supone un problema cuando se incluyen las partículas a base de silicio, suprimir la rotura de las partículas a base de silicio, y suplementar y mejorar la baja conductividad eléctrica de las partículas a base de silicio.

El material compuesto de polímero-material activo a base de silicio puede tener un diámetro de partícula promedio (D50) de 0,05 µm a 50 µm, específicamente de 0,1 µm a 30 µm, y más específicamente de 1 µm a 20 µm.

Cuando el diámetro de partícula promedio del material compuesto de polímero-material activo a base de silicio es superior o igual a 0,05 µm, la densidad de un electrodo no se vuelve excesivamente baja y puede tener una

capacidad por volumen apropiada, y cuando el diámetro de partícula promedio es inferior o igual a 50  $\mu\text{m}$ , puede aplicarse apropiadamente una suspensión para formar el electrodo en un grosor uniforme.

En la presente invención, los diámetros de partícula promedio (D50) de las partículas a base de silicio, las partículas de polímero conductor, y el material compuesto de polímero-material activo a base de silicio se definen como un diámetro de partícula en una referencia del 50 % de la distribución de diámetro de partícula. El diámetro de partícula promedio se mide mediante un método de difracción láser. El método de difracción láser puede medir diámetros de partícula de un grado desde un intervalo submicrométrico hasta varios mm, y puede obtener un resultado que tiene repetibilidad y resolución altas.

En el material compuesto de polímero-material activo a base de silicio, unas partículas componente cualesquiera entre las partículas a base de silicio y las partículas de polímero conductor forman una estructura principal de las partículas secundarias, y las otras partículas componente se distribuyen uniformemente en poros incluidos en la estructura principal.

El material compuesto de polímero-material activo a base de silicio puede tener un área de superficie específica de 0,5  $\text{m}^2/\text{g}$  a 100  $\text{m}^2/\text{g}$ , específicamente de 1  $\text{m}^2/\text{g}$  a 50  $\text{m}^2/\text{g}$ , y más específicamente de 2  $\text{m}^2/\text{g}$  a 10  $\text{m}^2/\text{g}$ . Como tal, el material compuesto de polímero-material activo a base de silicio según una realización de la presente invención tiene un área de superficie específica de 0,5  $\text{m}^2/\text{g}$  a 100  $\text{m}^2/\text{g}$ , y tiene un área de superficie específica más pequeña que el área de superficie específica muy grande de las partículas a base de silicio que son las partículas primarias y, por tanto, puede suprimir la dificultad a la hora de preparar una suspensión provocada por el área de superficie específica muy grande de las partículas a base de silicio, que son las partículas primarias, e impide una disminución de la eficiencia inicial debido a una reacción con el electrolito.

Además, la presente invención proporciona un método para preparar el material compuesto de polímero-material activo a base de silicio.

Un método para preparar el material compuesto de polímero-material activo a base de silicio incluye las etapas de (1) añadir preliminarmente, a partículas a base de silicio que son partículas primarias, un polímero conductor que tiene un módulo volumétrico de elasticidad de 10 Pa a 100 Pa a una temperatura de 25  $^{\circ}\text{C}$  y preparar una mezcla de las partículas a base de silicio y el polímero conductor; y (2) moler mecánicamente la mezcla y preparar partículas secundarias en las que se mezclan uniformemente las partículas a base de silicio y el polímero conductor.

En la etapa (1), el polímero conductor se añade preliminarmente a las partículas a base de silicio, que son las partículas primarias, y, por tanto, se prepara una mezcla de las partículas a base de silicio y el polímero conductor.

Las partículas a base de silicio pueden ser las partículas primarias que tienen diámetros de partícula promedio (D50) de 50 nm a 30  $\mu\text{m}$ , específicamente de 10 nm a 20  $\mu\text{m}$ , y más específicamente de 50 nm a 5  $\mu\text{m}$ , y mezclarse preliminarmente con el polímero conductor.

En la etapa (1), el polímero conductor puede ser partículas de polímero conductor que tienen formas de partícula, o alternativamente, también puede ser un polímero conductor que no tiene forma de partícula.

En este caso, cuando el polímero conductor son partículas de polímero conductor, las partículas de polímero conductor pueden tener diámetros de partícula promedio (D50) de 10 nm a 20  $\mu\text{m}$ , específicamente de 20 nm a 10  $\mu\text{m}$ , y más específicamente de 50 nm a 5  $\mu\text{m}$ .

En la etapa (2), se muele mecánicamente la mezcla preparada en la etapa (1) para preparar las partículas secundarias en las que se mezclan uniformemente las partículas a base de silicio y el polímero conductor.

A través de la molienda mecánica, se mezclan uniformemente las partículas a base de silicio y el polímero conductor incluidos en la mezcla, y la partícula a base de silicio y el polímero conductor pueden mezclarse completamente para formar una partícula secundaria, o unas partículas componente cualesquiera entre las partículas a base de silicio y el polímero conductor pueden formar una estructura principal de las partículas secundarias y las otras partículas componente pueden distribuirse uniformemente en poros incluidos en la estructura principal.

La molienda mecánica puede realizarse frotando mecánicamente las partículas a base de silicio y el polímero conductor mediante el uso de 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, haciendo girar las partículas a base de silicio y el polímero conductor a una velocidad de 100 rpm a 1.000 rpm y aplicando mecánicamente de ese modo una tensión de compresión.

En este caso, cuando el polímero conductor que se ha añadido preliminarmente en la etapa (1) es un polímero conductor que no tiene forma de partícula, el polímero conductor puede tener una forma de partícula a través de la molienda en la etapa (2), y las partículas de polímero conductor que tienen formas de partícula a través de la

molienda pueden tener diámetros de partícula promedio (D50) de 10 nm a 20  $\mu\text{m}$ , específicamente de 20 nm a 10  $\mu\text{m}$ , y más específicamente de 50 nm a 5  $\mu\text{m}$ .

Además, la presente invención proporciona un material activo de electrodo negativo que es para una batería secundaria de litio e incluye el material compuesto de polímero-material activo a base de silicio preparado a través del método para preparar el material compuesto de polímero-material activo a base de silicio, y una batería secundaria de litio que incluye el material activo de electrodo negativo.

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

El electrodo negativo puede prepararse de manera que la suspensión de material activo de electrodo negativo se prepara mediante la adición y agitación del material activo de electrodo negativo y aditivos tales como un aglutinante y un conductor, y luego se aplica el resultante sobre un colector de corriente de electrodo negativo y luego se seca y comprime.

El aglutinante no está particularmente limitado siempre que sólo sea un aglutinante general usado cuando se prepara una suspensión de material activo de electrodo negativo, y por ejemplo, puede usarse un aglutinante no acuoso tal como PVdF (poli(fluoruro de vinilideno)), poli(alcohol vinílico), carboximetilcelulosa, hidroxietilpropilencelulosa, diacetilen-celulosa, poli(cloruro de vinilo), polivinilpirrolidona, politetrafluoroetileno, poli(fluoruro de vinilideno), polietileno, o polipropileno, y como aglutinante acuoso, puede usarse uno cualquiera seleccionado del grupo que consiste en caucho de acrilonitrilo-butadieno, caucho de estireno-butadieno, y caucho acrílico, o una mezcla de dos o más de los mismos.

El aglutinante puede incluirse, con respecto al peso total de la suspensión de material activo de electrodo negativo, en una cantidad del 10 % en peso o menos, y específicamente del 0,1 % en peso al 10 % en peso. Cuando el contenido del aglutinante es menor del 0,1 % en peso, el efecto del uso del aglutinante es desfavorablemente pequeño, y cuando el contenido del aglutinante es mayor del 10 % en peso, existe la preocupación de que disminuye desfavorablemente la capacidad por volumen debido a una disminución relativa del contenido del material activo según el aumento del contenido del aglutinante.

Un conductor de este tipo puede ser, pero no se limita particularmente a, un material que tiene conductividad sin provocar ningún cambio químico en la batería, por ejemplo, puede ser un grafito tal como grafito natural o grafito artificial; un negro de carbono tal como negro de acetileno, negro de Ketjen, negro de canal, negro de horno, negro de lámpara, o negro térmico; una fibra conductora tal como una fibra de carbono o una fibra de metal; polvo de metal tal como fluorocarbono, polvo de aluminio, o polvo de níquel; una fibra corta monocristalina conductora tal como óxido de zinc o titanato de potasio; un óxido de metal conductor tal como óxido de titanio; un derivado de polifenileno; o similares. El conductor puede usarse en una cantidad del 1 % en peso al 9 % en peso con respecto al peso total de la suspensión de material activo de electrodo negativo.

El colector de corriente de electrodo negativo usado para el electrodo negativo según una realización de la presente invención puede tener un grosor de 3  $\mu\text{m}$  a 500  $\mu\text{m}$ . El colector de corriente de electrodo negativo no está particularmente limitado si sólo tiene conductividad sin provocar ningún cambio químico en el electrodo negativo, y por ejemplo, para el colector de corriente de electrodo negativo puede usarse cobre, acero inoxidable, aluminio, níquel, titanio, carbono sinterizado, un material en el que la superficie de cobre o acero inoxidable se trata con carbono, níquel, titanio, plata, o similares, una aleación de aluminio-cadmio, o similares. Además, también pueden formarse protuberancias y rebajes finos sobre la superficie del colector de corriente para reforzar la fuerza de unión del material activo de electrodo negativo, y el colector de corriente puede usarse en diversas formas, tales como películas, láminas, redes, cuerpos porosos, cuerpos espumados, cuerpos de material textil no tejido.

El electrodo positivo puede prepararse a través de un método general bien conocido en la técnica. Por ejemplo, el electrodo positivo puede prepararse de manera que se añaden un disolvente y, si es necesario, un aglutinante, un conductor y un dispersante y se agitan con un material activo de electrodo positivo y de ese modo se prepara una suspensión, y luego se aplica (recubre) el resultante a un colector de corriente fabricado de metal, se comprime, y luego se seca.

El colector de corriente fabricado de metal no está particularmente limitado si sólo es un metal al que puede adherirse fácilmente la suspensión de material activo de electrodo positivo, y que tiene alta conductividad sin provocar ningún cambio químico en la batería dentro del intervalo de tensión de la batería. Por ejemplo, para el colector de corriente puede usarse acero inoxidable, aluminio, níquel, titanio, carbono sinterizado, un material en el que la superficie de aluminio o acero inoxidable se trata con carbono, níquel, titanio, plata, o similares. Además, también pueden formarse protuberancias y rebajes finos sobre la superficie del colector de corriente para aumentar la fuerza de adhesión del material activo de electrodo positivo. El colector de corriente puede usarse en diversas formas, tales como películas, láminas, redes, cuerpos porosos, cuerpos espumados, cuerpos de material textil no tejido, y puede tener un grosor de 3  $\mu\text{m}$  a 500  $\mu\text{m}$ .

El material activo de electrodo positivo puede incluir, por ejemplo, un compuesto laminado tal como: un óxido de litio-cobalto ( $\text{LiCoO}_2$ ); un óxido de litio-níquel ( $\text{LiNiO}_2$ );  $\text{Li}[\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c\text{M}^1_d]\text{O}_2$  (en la fórmula,  $\text{M}^1$  es uno cualquiera seleccionado del grupo que consiste en Al, Ga e In, o dos o más de los mismos, y  $0,3 \leq a < 1,0$ ,  $0 \leq b \leq 0,5$ ,  $0 \leq c \leq 0,5$ ,  $0 \leq d \leq 0,1$ ,  $a+b+c+d=1$ );  $\text{Li}(\text{Li}_e\text{M}^2_{f-e-f}\text{M}^3_f)\text{O}_{2-g}\text{A}_g$  (en la fórmula,  $0 \leq e \leq 0,2$ ,  $0,6 \leq f \leq 1$ ,  $0 \leq f \leq 0,2$ ,  $0 \leq g \leq 0,2$ , y  $\text{M}^2$  incluye uno o más seleccionados del grupo que consiste en Mn, Ni, Co, Fe, Cr, V, Cu, Zn y Ti,  $\text{M}^3$  es uno o más seleccionados del grupo que consiste en Al, Mg y B, y A es uno o más seleccionados del grupo que consiste en P, F, S y N); o similares; o un compuesto de los mismos sustituido con uno o más metales de transición; un óxido de litio-manganeso tal como  $\text{Li}_{1+h}\text{Mn}_{2-h}\text{O}_4$  (en la fórmula,  $0 \leq h \leq 0,33$ ),  $\text{LiMnO}_3$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{LiMnO}_2$ ; un óxido de litio-cobre ( $\text{Li}_2\text{CuO}_2$ ); un óxido de vanadio tal como  $\text{LiV}_3\text{O}_8$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ ; un óxido de litio-níquel de tipo sitio de Ni representado por la fórmula  $\text{LiNi}_{1-i}\text{M}^4_i\text{O}_2$  (en la fórmula,  $\text{M}^4$  es Co, Mn, Al, Cu, Fe, Mg, B o Ga,  $0,01 \leq i \leq 0,3$ ); un óxido compuesto de litio-manganeso representado por la fórmula  $\text{LiMn}_{2-j}\text{M}^5_j\text{O}_2$  (en la fórmula,  $\text{M}^5 = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Zn}$  o Ta, y  $0,01 \leq j \leq 0,1$ ) o  $\text{Li}_2\text{Mn}_3\text{M}^6\text{O}_8$  (en la fórmula,  $\text{M}^6 = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$  o Zn);  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  en el que parte del Li se sustituye por iones de metales alcalinotérreos; un compuesto de disulfuro;  $\text{LiFe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ ; o similares, pero las realizaciones no se limitan a los mismos.

El disolvente para formar el electrodo positivo puede ser un disolvente orgánico, tal como N-metilpirrolidona (NMP), dimetilformamida (DMF), acetona, y dimetilacetamida, o agua, y el disolvente puede usarse individualmente o usarse como una combinación de dos o más disolventes. Teniendo en cuenta el grosor de aplicación y el rendimiento de preparación de la suspensión, la cantidad de uso del disolvente puede ser suficiente si la cantidad es un grado que puede disolver y dispersar el material activo positivo, el aglutinante, y el conductor.

Como aglutinante, pueden usarse diversos polímeros aglutinantes tales como: copolímero de poli(fluoruro de vinilideno)-hexafluoropropileno (PVdF-co-HFP), poli(fluoruro de vinilideno), poli(acrilonitrilo), poli(metacrilato de metilo), poli(alcohol vinílico), carboximetilcelulosa (CMC), almidón, hidroxipropilcelulosa, celulosa regenerada, polivinilpirrolidona, tetrafluoroetileno, polietileno, polipropileno, poli(ácido acrílico), monómero de etileno-propileno-dieno (EPDM), EPDM sulfonado, caucho de estireno-butadieno (SBR), caucho fluorado, y poli(ácido acrílico); y un polímero en el que el hidrógeno del mismo se sustituye por Li, Na, Ca, o similares; y diversos copolímeros de los mismos.

Un conductor de este tipo puede ser, pero no se limita particularmente a, un material que tiene conductividad sin provocar ningún cambio químico en la batería, por ejemplo, puede ser: un grafito tal como grafito natural o grafito artificial; un negro de carbono tal como negro de acetileno, negro de Ketjen, negro de canal, negro de horno, negro de lámpara, o negro térmico; una fibra conductora tal como fibra de carbono o fibra de metal; polvo de metal tal como fluorocarbono, polvo de aluminio, o polvo de níquel; una fibra corta monocristalina conductora tal como óxido de zinc o titanato de potasio; un óxido de metal conductor tal como óxido de titanio; un derivado de polifenileno; o similares. El conductor puede usarse en una cantidad del 1 % en peso al 20 % en peso con respecto al peso total de la suspensión de material activo de electrodo positivo.

Como dispersante, puede usarse un dispersante acuoso o un dispersante orgánico tal como N-metil-2-pirrolidona.

Como separador, puede usarse sola una película polimérica porosa usada convencionalmente como separador, por ejemplo, una película polimérica porosa fabricada de un polímero a base de poliolefina tal como homopolímero de etileno, homopolímero de propileno, copolímero de etileno-buteno, copolímero de etileno-hexeno y copolímero de etileno-metacrilato, o usarse de manera que se apilen dos o más películas porosas. Alternativamente, puede usarse un material textil no tejido general tal como un material textil no tejido fabricado de fibra de vidrio, fibra de poli(tereftalato de etileno), o similares, que tienen altos puntos de fusión, pero las realizaciones no se limitan a los mismos.

Como sal de litio que puede incluirse como electrolito en la presente invención, puede usarse sin limitación una sal de litio generalmente usada como electrolitos para baterías secundarias de litio. Por ejemplo, un ion negativo de la sal de litio puede ser uno cualquiera seleccionado del grupo que consiste en  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{N}(\text{CN})_2^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $(\text{CF}_3)_2\text{PF}_4^-$ ,  $(\text{CF}_3)_3\text{PF}_3^-$ ,  $(\text{CF}_3)_4\text{PF}_2^-$ ,  $(\text{CF}_3)_5\text{PF}^-$ ,  $(\text{CF}_3)_6\text{P}^-$ ,  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ,  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_3^-$ ,  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ ,  $(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$ ,  $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_3)_2\text{CO}^-$ ,  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{CH}^-$ ,  $(\text{SF}_5)_3\text{C}^-$ ,  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$ ,  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$ ,  $\text{CF}_3\text{CO}_2^-$ ,  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ ,  $\text{SCN}^-$ , y  $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ .

El electrolito usado en la presente invención pueden ser electrolitos líquidos orgánicos que pueden usarse en la fabricación de baterías secundarias de litio, electrolitos líquidos inorgánicos, electrolitos poliméricos sólidos, electrolitos de polímero en gel, electrolitos inorgánicos sólidos, o electrolitos inorgánicos de tipo que funde, o similares, pero las realizaciones no se limitan a los mismos.

La forma externa de la batería secundaria de litio de la invención puede ser, pero no se limita particularmente a, una forma cilíndrica que usa una lata, una forma prismática, una forma de bolsa, una forma de botón, o similares.

La batería secundaria de litio según la presente invención no sólo puede usarse para la celda de batería usada como fuente de alimentación de un dispositivo compacto, sino también usarse preferiblemente como celda unitaria en un módulo de batería de tamaño mediano o grande que incluye una pluralidad de celdas de batería.

Ejemplos preferidos de los dispositivos de tamaño mediano o grande pueden ser, pero no se limitan a, un vehículo eléctrico, un vehículo híbrido eléctrico, un vehículo híbrido eléctrico enchufable, un sistema de almacenamiento de energía, o similares.

## Ejemplos

A continuación en el presente documento, con el fin de ilustrar con detalle la presente invención, se proporcionará una descripción más detallada con ejemplos y ejemplos experimentales, pero la presente invención no está limitada por estos ejemplos y ejemplos experimentales. Los ejemplos según la presente invención pueden modificarse de diversas formas, y el alcance de la presente invención no debe considerarse como limitado a los ejemplos que se describirán a continuación. Los ejemplos de la presente invención se proporcionarán a los expertos en la técnica para explicar más completamente la invención.

### Ejemplo 1: Preparación de material compuesto de polímero-material activo a base de silicio

Se mezclaron suavemente nanopartículas de silicio (de KCC Korea) que tenían un diámetro de partícula promedio de 70 nm y, como polímero conductor, politiofeno con forma de partícula (de Sigma-Aldrich) que tenía un diámetro de partícula promedio de 100 nm y un módulo volumétrico de elasticidad de 50 Pa (a 25 °C) con una razón en masa de 60:40 y, por tanto, se preparó una mezcla de las partículas a base de silicio y el polímero conductor.

Se molió mecánicamente la mezcla mediante el uso de un molino de bolas de tipo giratorio.

La molienda mecánica se realizó bajo una atmósfera de gas de Ar mediante el uso de un recipiente de molino de acero inoxidable con el diámetro interno de 70 mm y la longitud de 100 mm y bolas de acero inoxidable con diámetros de 6 mm, mientras que la cantidad de bolas cargadas fue el 50 % del volumen del recipiente de molino y la razón de carga de las bolas con respecto al polvo fue de 50:1.

La molienda mecánica se realizó durante 24 horas y 100 horas y se preparó un material compuesto de polímero-material activo a base de silicio.

### Ejemplo 2: Preparación de material compuesto de polímero-material activo a base de silicio

Se preparó un material compuesto de polímero-material activo a base de silicio usando el mismo método que el ejemplo 1, excepto porque como polímero conductor se usó politiofeno con forma de partícula (de Sigma-Aldrich) que tenía un diámetro de partícula promedio de aproximadamente 100 nm y un módulo volumétrico de elasticidad de 25 Pa (a 25 °C).

### Ejemplo 3: Preparación de material compuesto de polímero-material activo a base de silicio

Se preparó un material compuesto de polímero-material activo a base de silicio usando el mismo método que el ejemplo 1, excepto porque como polímero conductor se usó politiofeno con forma de partícula (de Sigma-Aldrich) que tenía un diámetro de partícula promedio de aproximadamente 100 nm y un módulo volumétrico de elasticidad de 90 Pa (a 25 °C).

### Ejemplo 1-1: Fabricación de semicelda de botón

Se mezclaron el material compuesto de polímero-material activo a base de silicio preparado en el ejemplo 1 como material activo de electrodo negativo, carbono como conductor y poli(fluoruro de vinilideno) (PVdF) como aglutinante, con una razón en peso de 90:3:7, luego se añadió el resultante a N-metil-2-pirrolidona como disolvente y, por tanto, se preparó una suspensión. Se aplicó la suspensión preparada en un grosor de 180 µm sobre una superficie de un colector de corriente de cobre, luego se laminó el resultante y se secó en un horno de vacío a 130 °C durante 6 horas o más y, por tanto, se preparó un electrodo negativo.

Se preparó una celda electroquímica mediante el uso del electrodo negativo preparado tal como se describió anteriormente. Como contraelectrodo, se usó una lámina de metal de litio.

Como electrolito, se añadió LiPF<sub>6</sub> a un disolvente electrolítico no acuoso preparado mezclando carbonato de etileno y carbonato de dietilo con una razón en volumen de 1:1 para preparar de ese modo una disolución electrolítica no acuosa de LiPF<sub>6</sub> 1 M, y luego se fabricó una semicelda de botón en una cabina de bioseguridad con guantes bajo una atmósfera de argón.

### Ejemplos 2-1 y 3-1: Fabricación de semicelda de botón

Se fabricó una semicelda de botón usando el mismo método que el ejemplo 1-1, excepto porque como material activo de electrodo negativo se usaron los materiales compuestos de polímero-material activo a base de silicio

preparados respectivamente en los ejemplos 2 y 3 en lugar del material compuesto de polímero-material activo a base de silicio preparado en el ejemplo 1.

#### Ejemplo comparativo 1: Fabricación de semicelda de botón

Se fabricó una semicelda de botón usando el mismo método que el ejemplo 1-1, excepto porque como material activo de electrodo negativo se usó una mezcla en la que se mezclaron nanopartículas de silicio (de KCC Korea) que tenían un diámetro de partícula promedio de 70 nm y grafito natural que tenía un diámetro de partícula promedio de 15  $\mu\text{m}$  con una razón en masa de 50:50 en lugar del material compuesto de polímero-material activo a base de silicio preparado en el ejemplo 1.

#### Ejemplo comparativo 2: Fabricación de semicelda de botón

Se preparó una mezcla de reacción mezclando 60 g de estireno, 40 g de divinilbenceno, 20 g de negro de carbono, 60 g de polvo de silicio (diámetro de partícula promedio de 2  $\mu\text{m}$ ), 100 g de ciclohexano, y 1 g de azobisisobutironitrilo.

Se añadió la mezcla a una dispersión acuosa que se preparó añadiendo 510 ml de disolución de fosfato de sodio 0,1 M y 75 ml de disolución de cloruro de calcio 1 M a 1 litro de agua destilada, luego se homogeneizó mediante el uso de un homogeneizador, y luego se dejó reaccionar durante un día a 70 °C con agitación.

Después de finalizar la reacción, se ajustó el pH del baño de reacción a 1, y luego se filtró el reactante mediante el uso de un filtro. Se lavó el resultante con agua destilada, y luego se secó en un horno de vacío para obtener partículas de material compuesto de polímero-material activo a base de silicio. El diámetro de partícula promedio de las partículas de material compuesto de polímero-material activo a base de silicio fue de aproximadamente 10  $\mu\text{m}$ .

Posteriormente, se fabricó una semicelda de botón usando el mismo método que el ejemplo 1-1, excepto porque como material activo de electrodo negativo se usaron las partículas de material compuesto de polímero-material activo a base de silicio.

#### Ejemplo comparativo 3: Fabricación de semicelda de botón

Se preparó un material compuesto de polímero-material activo a base de silicio usando el mismo método que el ejemplo 1, excepto porque como polímero conductor se usó politiofeno con forma de partícula (de Sigma-Aldrich) que tenía un diámetro de partícula promedio de aproximadamente 100 nm y un módulo volumétrico de elasticidad de 5 Pa (a 25 °C).

Posteriormente, se fabricó una semicelda de botón usando el mismo método que el ejemplo 1-1, excepto porque como material activo de electrodo negativo se usaron las partículas de material compuesto de polímero-material activo a base de silicio obtenidas.

#### Ejemplo comparativo 4: Fabricación de semicelda de botón

Se preparó un material compuesto de polímero-material activo a base de silicio usando el mismo método que el ejemplo 1, excepto porque como polímero conductor se usó politiofeno con forma de partícula (de Sigma-Aldrich) que tenía un diámetro de partícula promedio de aproximadamente 100 nm y un módulo volumétrico de elasticidad de 200 Pa (a 25 °C).

Posteriormente, se fabricó una semicelda de botón usando el mismo método que el ejemplo 1-1, excepto porque como material activo de electrodo negativo se usaron las partículas de material compuesto de polímero-material activo a base de silicio obtenidas.

#### Ejemplo experimental 1: Evaluación de características electroquímicas

Con el fin de investigar la eficiencia relativa según el número de ciclos con respecto a semibaterías obtenidas respectivamente a partir de los ejemplos 1-1 a 3-1 y los ejemplos comparativos 1 a 4, se realizó un experimento de evaluación electroquímica de la siguiente manera.

Con respecto a cada una de las semiceldas de botón, se realizaron 50 ciclos de carga y descarga a de 0,01 V a 1,5 V con 0,1 C, y se midieron la capacidad de descarga y la eficiencia coulombica. Mientras tanto, se compararon las capacidades después de 1 ciclo y 50 ciclos y se midió la tasa de mantenimiento de capacidad después de 50 ciclos. Los resultados se muestran respectivamente en la tabla 1 y las figuras 1 y 2.

Además, se midieron respectivamente el grosor del electrodo negativo de la batería completamente cargada después de 1 ciclo y el grosor del electrodo negativo de la batería completamente cargada después de 50 ciclos, y se calculó la tasa de expansión de electrodo negativo según la ecuación 1 a continuación.

[Ecuación 1]

Tasa de expansión de grosor (%) =  $\frac{[(\text{grosor de electrodo negativo de la batería completamente cargada después de 50 ciclos} - \text{grosor de electrodo negativo de la batería completamente cargada después de 1 ciclo}) / (\text{grosor de electrodo negativo de la batería completamente cargada después de 1 ciclo} - \text{grosor de colector de corriente de cobre})] \times 100}$

Los resultados se muestran conjuntamente en la tabla 1 a continuación.

[Tabla 1]

|                       | Capacidad de descarga (mAh/g) | Eficiencia inicial (%) | Tasa de mantenimiento de capacidad después de 50 ciclos (%) | Tasa de expansión de electrodo negativo (%) |
|-----------------------|-------------------------------|------------------------|-------------------------------------------------------------|---------------------------------------------|
| Ejemplo 1-1           | 1797                          | 84,8                   | 86                                                          | 283                                         |
| Ejemplo 2-1           | 1735                          | 84,5                   | 71                                                          | 331                                         |
| Ejemplo 3-1           | 1741                          | 84,9                   | 65                                                          | 318                                         |
| Ejemplo comparativo 1 | 1755                          | 76,5                   | 31                                                          | 486                                         |
| Ejemplo comparativo 2 | 1743                          | 74,5                   | 35                                                          | 501                                         |
| Ejemplo comparativo 3 | 1023                          | 48,3                   | 44                                                          | 467                                         |
| Ejemplo comparativo 4 | 1801                          | 84,3                   | 35                                                          | 454                                         |

Haciendo referencia a los resultados en la tabla 1 y las figuras 1 y 2, dado que las semiceldas de botón según los ejemplos 1-1 a 3-1 incluyen respectivamente los materiales compuestos de polímero-material activo a base de silicio de los ejemplos 1 a 3, se suprimen sustancialmente las disminuciones de eficiencia inicial provocadas por la reacción con el electrolito debido a la alta área de superficie específica de las partículas a base de silicio, y, por tanto, puede confirmarse que se muestra una eficiencia inicial notablemente mayor que las semiceldas de botón de los ejemplos comparativos 1 a 4 que incluyen, como materiales activos negativos, partículas a base de silicio y grafito.

Además, mientras que las semiceldas de botón de los ejemplos comparativos 1 a 4 muestran una capacidad muy baja y una alta tasa de expansión de electrodo negativo después de 50 ciclos debido a que se produce un problema de expansión de volumen debido a la reacción entre el material activo a base de silicio y la disolución electrolítica, las semiceldas de botón de los ejemplos 1-1 a 3-1 mantienen una alta capacidad y muestran una tasa de expansión de electrodo negativo relativamente muy baja incluso después de 50 ciclos debido a que incluyen respectivamente los materiales compuestos de polímero-material activo a base de silicio de los ejemplos 1 a 3. Por tanto, puede entenderse que el material compuesto de polímero-material activo a base de silicio según una realización de la presente invención puede resolver sustancialmente el problema provocado por el área de superficie específica del material activo a base de silicio.

Mientras tanto, en el caso de las semiceldas de botón de los ejemplos comparativos 3 y 4, sólo los módulos volumétricos de elasticidad de los polímeros conductores usados difieren de los de los materiales compuestos de polímero-material activo a base de silicio de los ejemplos 1 a 3, pero debido a la diferencia en el módulo volumétrico de elasticidad, la tasa de mantenimiento de capacidad y la tasa de expansión de electrodo negativo muestran diferencias. Por tanto, puede confirmarse que se requieren los polímeros conductores para satisfacer un módulo volumétrico de elasticidad dentro de un intervalo específico.

# REIVINDICACIONES

1. Material compuesto de polímero-material activo a base de silicio que son partículas secundarias en las que se mezclan partículas a base de silicio como partículas primarias y partículas de polímero conductor, en el que las partículas de polímero conductor tienen un módulo volumétrico de elasticidad de 10 Pa a 100 Pa a una temperatura de 25 °C, midiéndose el módulo volumétrico de elasticidad tal como se describe en la memoria descriptiva.
2. Material compuesto de polímero-material activo a base de silicio según la reivindicación 1, en el que las partículas a base de silicio se posicionan en poros formados por las partículas de polímero conductor.
3. Material compuesto de polímero-material activo a base de silicio según la reivindicación 1, en el que las partículas de polímero conductor se posicionan en poros formados por las partículas a base de silicio.
4. Material compuesto de polímero-material activo a base de silicio según la reivindicación 1, en el que las partículas a base de silicio comprenden uno o más de Si, partículas de óxido de silicio ( $\text{SiO}_x$ ,  $0 < x \leq 2$ ), una aleación de Si-metal, y una aleación de Si y partículas de óxido de silicio ( $\text{SiO}_x$ ,  $0 < x \leq 2$ ), y en el que la partícula de óxido de silicio ( $\text{SiO}_x$ ,  $0 < x \leq 2$ ) es un material compuesto que comprende  $\text{SiO}_2$  cristalino y Si amorfo.
5. Material compuesto de polímero-material activo a base de silicio según la reivindicación 1, en el que el diámetro promedio (D50) de las partículas a base de silicio es de 5 nm a 30  $\mu\text{m}$ , y el diámetro promedio (D50) de las partículas de polímero conductor es de 10 nm a 20  $\mu\text{m}$ , determinándose los diámetros promedio mediante difracción láser.
6. Material compuesto de polímero-material activo a base de silicio según la reivindicación 1, en el que las partículas de polímero conductor comprenden uno o más de polipirrol, politiofeno, polianilina, poliacetileno, poli(sulfuro de fenileno), poli(fenileno-vinileno), poliindol, polipireno, polivinilcarbazol, poliajulreno, poliazepina, polifluoreno, y polinaftaleno.
7. Material compuesto de polímero-material activo a base de silicio según la reivindicación 1, que comprende de 5 partes en peso a 90 partes en peso de las partículas a base de silicio con respecto a 100 partes en peso del material compuesto de polímero-material activo a base de silicio.
8. Material compuesto de polímero-material activo a base de silicio según la reivindicación 1, que comprende de 10 partes en peso a 95 partes en peso de las partículas de polímero conductor con respecto a 100 partes en peso del material compuesto de polímero-material activo a base de silicio.
9. Material compuesto de polímero-material activo a base de silicio según la reivindicación 1, en el que las partículas a base de silicio y las partículas de polímero conductor se mezclan en una razón en peso de 5:95 a 90:10.
10. Material compuesto de polímero-material activo a base de silicio según la reivindicación 1, que tiene un diámetro de partícula promedio (D50) de 0,05  $\mu\text{m}$  a 50  $\mu\text{m}$ , tal como se determina mediante difracción láser.
11. Método para preparar un material compuesto de polímero-material activo a base de silicio, comprendiendo el método las etapas de:
  - (1) añadir preliminarmente, a partículas a base de silicio que son partículas primarias, un polímero conductor que tiene un módulo volumétrico de elasticidad de 10 Pa a 100 Pa a una temperatura de 25 °C para preparar una mezcla de las partículas a base de silicio y el polímero conductor; y
  - (2) moler mecánicamente la mezcla para preparar partículas secundarias en las que se mezclan uniformemente las partículas a base de silicio y el polímero conductor.
12. Método según la reivindicación 11, en el que el polímero conductor mezclado en las partículas secundarias preparadas en la etapa (2) tiene forma de partícula a través de la molienda mecánica, y el polímero conductor con forma de partícula tiene un diámetro de partícula promedio (D50) de 10 nm a 20  $\mu\text{m}$ , tal como se determina mediante difracción láser.
13. Material activo negativo para una batería secundaria de litio, comprendiendo el material el material compuesto de polímero-material activo a base de silicio según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.
14. Batería secundaria de litio que comprende el material activo negativo según la reivindicación 13.