

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 970 957**

51 Int. Cl.:

<b>H01M 4/134</b>	(2010.01)
<b>H01M 4/131</b>	(2010.01)
<b>H01M 4/133</b>	(2010.01)
<b>H01M 4/36</b>	(2006.01)
<b>H01M 4/48</b>	(2010.01)
<b>H01M 4/587</b>	(2010.01)
<b>H01M 4/62</b>	(2006.01)
<b>H01M 4/38</b>	(2006.01)
<b>H01M 4/485</b>	(2010.01)
<b>H01M 4/02</b>	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.09.2020 PCT/KR2020/013218**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **08.04.2021 WO21066458**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.09.2020 E 20872176 (1)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.01.2024 EP 4009400**

54 Título: **Material activo de ánodo compuesto, método de preparación del mismo y ánodo que comprende el mismo**

30 Prioridad:

**30.09.2019 KR 20190120840**

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

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**OH, IL GEUN;  
LEE, YONG JU;  
KIM, DONG HYUK;  
KIM, YOUNG JAE y  
KIM, YE LIN**

74 Agente/Representante:

**BERTRÁN VALLS, Silvia**

**ES 2 970 957 T3**

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

## DESCRIPCIÓN

Material activo de ánodo compuesto, método de preparación del mismo y ánodo que comprende el mismo

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

10 Esta solicitud reivindica la prioridad a y el beneficio de la solicitud de patente coreana n.º 10-2019-0120840, presentada el 30 de septiembre de 2019.

**Campo técnico**

15 La presente invención se refiere a un material activo de electrodo negativo compuesto, a un método de fabricación del mismo y a un electrodo negativo que incluye el mismo.

**Antecedentes de la técnica**

20 Recientemente, con la rápida expansión de los dispositivos electrónicos que usan baterías, tales como teléfonos móviles, ordenadores portátiles y vehículos eléctricos, está aumentando rápidamente la demanda de baterías secundarias que sean pequeñas, livianas y tengan una capacidad relativamente alta. En particular, las baterías secundarias de litio son livianas y tienen una alta densidad de energía y, por tanto, están en el centro de atención como fuente de alimentación motriz para dispositivos portátiles. Por consiguiente, están realizándose esfuerzos activos de investigación y desarrollo para mejorar el rendimiento de las baterías secundarias de litio.

25 En general, las baterías secundarias de litio incluyen un electrodo positivo, un electrodo negativo, un separador interpuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo, un electrolito, un disolvente orgánico, y similares. Además, en cada uno del electrodo positivo y el electrodo negativo, puede formarse una capa de material activo que incluye un material activo de electrodo positivo o un material activo de electrodo negativo sobre un colector de corriente. En el electrodo positivo, como material activo de electrodo positivo generalmente se usa un óxido metálico que contiene litio, tal como  $\text{LiCoO}_2$  o  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , y, por consiguiente, en el electrodo negativo, como material activo de electrodo negativo se usa un material activo a base de carbono o un material activo de electrodo negativo a base de silicio que no contiene litio.

35 En particular, entre los materiales activos de electrodo negativo, los materiales activos de electrodo negativo a base de silicio están atrayendo la atención porque los materiales activos de electrodo negativo a base de silicio tienen una capacidad aproximadamente 10 veces mayor que los materiales activos de electrodo negativo a base de carbono, y debido a la alta capacidad, existe la ventaja de que puede lograrse una alta densidad de energía incluso con un electrodo delgado. Sin embargo, los materiales activos de electrodo negativo a base de silicio presentan problemas tales como la expansión de volumen provocada por la carga y la descarga, el agrietamiento/daño resultante de las partículas de material activo y la degradación resultante de las características de vida útil y, por tanto, no se han usado ampliamente.

45 En particular, los materiales activos de electrodo negativo a base de silicio presentan el problema de que, a medida que el volumen se expande o contrae debido a la carga y la descarga, aumenta la distancia entre las partículas de material activo y se produce un cortocircuito eléctrico, lo que provoca que desaparezcan las trayectorias de transferencia de carga y queden atrapados los iones de litio y, como resultado, puede reducirse la capacidad y puede acelerarse la reducción de la vida útil.

50 Por tanto, existe la necesidad de desarrollar una batería secundaria que tenga características de vida útil mejoradas y en la que se logren la alta capacidad y la densidad de energía de un material activo de electrodo negativo a base de silicio.

55 La publicación de patente coreana n.º 10-2017-0074030 se refiere a un material activo de electrodo negativo para una batería secundaria de litio, a un método de fabricación del mismo y a una batería secundaria de litio que incluye el mismo, y aunque se divulga un material activo de electrodo negativo que incluye un material compuesto poroso de silicio-carbono, existen limitaciones a la hora de resolver los problemas descritos anteriormente.

60 Los documentos WO2018146865 y CN109638229 divulgan materiales de electrodo negativo compuestos de Si-C que comprenden estructuras reticuladas.

**Documento de la técnica relacionada****Documento de patente**

65 Publicación de patente coreana n.º 10-2017-0074030

**Divulgación**

**Problema técnico**

5 La presente invención se refiere a proporcionar un material activo de electrodo negativo compuesto en el que un material activo a base de silicio y que sea capaz de impedir eficazmente la aparición de un cortocircuito eléctrico en el material activo debido a la carga y la descarga y mejorar las características de vida útil.

10 Además, la presente invención se refiere a proporcionar un método de fabricación del material activo de electrodo negativo compuesto.

Además, la presente invención se refiere a proporcionar un electrodo negativo que incluya el material activo de electrodo negativo compuesto.

15 **Solución técnica**

Un aspecto de la presente invención proporciona un material activo de electrodo negativo compuesto.

20 Otro aspecto de la presente invención proporciona un método de fabricación del material activo de electrodo negativo compuesto descrito anteriormente.

25 Todavía otro aspecto de la presente invención proporciona un electrodo negativo que incluye: un colector de corriente de electrodo negativo; y una capa de material activo de electrodo negativo formada sobre el colector de corriente de electrodo negativo, en el que la capa de material activo de electrodo negativo incluye: un material de electrodo negativo que incluye el material activo de electrodo negativo compuesto descrito anteriormente; un aglutinante; y un material conductor. La invención se divulga en las reivindicaciones adjuntas.

30 **Efectos ventajosos**

Un material activo de electrodo negativo compuesto de la presente invención incluye: una partícula de núcleo a base de silicio; una capa de recubrimiento de carbono exterior posicionada sobre la partícula de núcleo a base de silicio; primeros nanotubos de carbono de pared simple en contacto con la capa de recubrimiento de carbono exterior y que sobresalen de la capa de recubrimiento de carbono exterior; una estructura conductora separada de la capa de recubrimiento de carbono exterior y que incluye segundos nanotubos de carbono de pared simple; y un material de reticulación unido al primer nanotubo de carbono de pared simple y a al menos uno de los segundos nanotubos de carbono de pared simple, en el que el al menos uno de los segundos nanotubos de carbono de pared simple está reticulado con el primer nanotubo de carbono de pared simple mediante el material de reticulación y, por tanto, la estructura conductora y el primer nanotubo de carbono de pared simple están conectados entre sí. La estructura conductora está conectada a la capa de recubrimiento de carbono exterior mediante una estructura reticulada del primer nanotubo de carbono de pared simple y el segundo nanotubo de carbono de pared simple y fijada. Debido a que está conectada a la capa de recubrimiento de carbono exterior y fijada, la estructura conductora forma de manera uniforme y estable una red conductora en un electrodo negativo y, por tanto, mejora las características de vida útil del electrodo negativo y de una batería secundaria. Además, puesto que la estructura conductora forma una red conductora al tiempo que está expuesta en el exterior del material activo de electrodo negativo compuesto, se impide la aparición de un cortocircuito eléctrico entre los materiales activos y, por tanto, incluso cuando el volumen del material activo se expande o contrae debido a la carga y la descarga, puede impedirse la aparición de un cortocircuito eléctrico entre los materiales activos. El material de reticulación sirve como agente de puente para la reticulación de los dos o más nanotubos de carbono de pared simple (el/los primer(os) nanotubo(s) de carbono de pared simple y/o el/los segundo(s) nanotubo(s) de carbono de pared simple) y puede ayudar a que los nanotubos de carbono de pared simple formen la red conductora de manera más estable y uniforme.

Además, según un método de fabricación del material activo de electrodo negativo compuesto de la presente invención, el material activo de electrodo negativo compuesto se fabrica mezclando partículas de núcleo a base de silicio, un material precursor para formar una capa de recubrimiento de carbono exterior, dos o más nanotubos de carbono de pared simple y un material de reticulación para formar una mezcla; y sometiendo a tratamiento térmico la mezcla y, por tanto, formando un material compuesto. Con este procedimiento, es posible fabricar el material activo de electrodo negativo compuesto descrito anteriormente, y la formación de un material compuesto mediante tratamiento térmico permite que una estructura conductora que incluye segundos nanotubos de carbono de pared simple se una a una capa de recubrimiento de carbono exterior a través del primer nanotubo de carbono de pared simple y permite que la estructura conductora forme una red conductora entre los materiales activos.

**Descripción de los dibujos**

65 La figura 1 es una vista en sección transversal para ilustrar esquemáticamente un material activo de electrodo negativo compuesto de la presente invención.

La figura 2 es una imagen de microscopio electrónico de barrido (SEM) de un electrodo negativo del ejemplo 1.

La figura 3 es una imagen de SEM de un electrodo negativo del ejemplo comparativo 4.

### Modos de la invención

Los términos y las palabras usados en esta memoria descriptiva y las reivindicaciones no deben interpretarse como limitados a los significados comúnmente usados ni a los significados en diccionarios, y, basándose en el principio de que los inventores pueden definir de manera apropiada los conceptos de términos con el fin de describir su invención del mejor modo, los términos y las palabras deben interpretarse con los significados y conceptos que son compatibles con la presente invención.

Los términos usados en el presente documento sólo se usan para describir realizaciones a modo de ejemplo, y no se pretende que limiten la presente invención. Las expresiones en singular incluyen las expresiones en plural a menos que el contexto indique claramente lo contrario.

Se entenderá que los términos “que comprende”, “que incluye” y/o “que tiene”, cuando se usan en el presente documento, especifican la presencia de las características, los números enteros, las etapas, los elementos y/o los grupos de los mismos indicados y no excluyen la presencia o adición de una o más de otras características, números enteros, etapas, elementos y/o grupos de los mismos.

Tal como se usa en el presente documento, un diámetro de partícula promedio ( $D_{50}$ ) se define como un diámetro de partícula correspondiente a un volumen acumulado del 50 % en la curva de distribución de diámetros de partícula. El diámetro de partícula promedio ( $D_{50}$ ) se mide usando un método de difracción láser. El método de difracción láser generalmente permite la medición de un diámetro de partícula que oscila desde un nivel submicrométrico hasta varios milímetros y es capaz de producir un resultado que tiene alta reproducibilidad y alta resolución.

A continuación en el presente documento, se describirá en detalle la presente invención.

<Material activo de electrodo negativo compuesto>

Un aspecto de la presente invención proporciona un material activo de electrodo negativo compuesto. El material activo de electrodo negativo compuesto puede usarse de manera apropiada para una batería secundaria de litio.

A continuación en el presente documento, se describirá en detalle un material activo negativo compuesto de la presente invención con referencia a los dibujos. A la hora proporcionar números de referencia a los elementos de cada dibujo, los mismos elementos pueden tener los mismos números en la medida de los posible incluso cuando los elementos se ilustran en dibujos diferentes.

La figura 1 es una vista en sección transversal para ilustrar esquemáticamente un material 10 activo de electrodo negativo compuesto de la presente invención.

Haciendo referencia a la figura 1, un material 10 activo de electrodo negativo compuesto de la presente invención incluye: una partícula 100 de núcleo a base de silicio; una capa 200 de recubrimiento de carbono exterior posicionada sobre la partícula 100 de núcleo a base de silicio; primeros nanotubos 300 de carbono de pared simple en contacto con la capa 200 de recubrimiento de carbono exterior y que sobresalen de la capa 200 de recubrimiento de carbono exterior; una estructura 400 conductora separada de la capa 200 de recubrimiento de carbono exterior y que incluye segundos nanotubos 450 de carbono de pared simple; y un material 500 de reticulación unido al primer nanotubo 300 de carbono de pared simple y a al menos uno de los segundos nanotubos 450 de carbono de pared simple, en el que el al menos uno de los segundos nanotubos 450 de carbono de pared simple está reticulado con el primer nanotubo 300 de carbono de pared simple mediante el material 500 de reticulación y, por tanto, la estructura 400 conductora y el primer nanotubo 300 de carbono de pared simple están conectados entre sí.

Se sabe generalmente que los materiales activos de electrodo negativo a base de silicio tienen una capacidad aproximadamente 10 veces mayor que los materiales activos a base de carbono y, por consiguiente, cuando se usa un material activo de electrodo negativo a base de silicio en un electrodo negativo, se espera que pueda implementarse un electrodo de película delgada que tenga un alto nivel de densidad de energía a pesar de tener un grosor pequeño. Sin embargo, los materiales activos de electrodo negativo a base de silicio presentan el problema de que, a medida que el volumen se expande o contrae debido a la intercalación/desintercalación de litio durante la carga y la descarga, se reduce la vida útil. En particular, cuando el volumen de los materiales activos a base de silicio se expande o contrae debido a la carga y la descarga, puesto que aumenta la distancia entre los materiales activos, disminuye el contacto eléctrico y se produce un cortocircuito eléctrico y, por consiguiente, puesto que desaparecen las trayectorias de transferencia de carga y quedan atrapados los iones de litio, pueden reducirse rápidamente la vida útil y la capacidad de un electrodo negativo.

Por tanto, el material activo de electrodo negativo compuesto de la presente invención incluye una partícula de núcleo a base de silicio, una capa de recubrimiento de carbono exterior posicionada sobre la partícula de núcleo a base de silicio, primeros nanotubos de carbono de pared simple (a continuación en el presente documento denominados primeros SWCNT) parcialmente unidos a la capa de recubrimiento de carbono exterior, una estructura conductora que incluye segundos nanotubos de carbono de pared simple (a continuación en el presente documento denominados segundos SWCNT) y un material de reticulación, y el primer SWCNT puede estar reticulado con al menos uno de los segundos SWCNT mediante el material de reticulación y, por tanto, la estructura conductora, que está separada de la capa de recubrimiento de carbono exterior, puede conectarse a la capa de recubrimiento de carbono exterior mediante el primer SWCNT y fijarse. Debido a que está conectada a la capa de recubrimiento de carbono exterior y fijada, la estructura conductora forma de manera uniforme y estable una red conductora en un electrodo negativo y, por tanto, mejora las características de vida útil del electrodo negativo y de una batería secundaria. Además, la estructura conductora forma una red conductora al tiempo que está expuesta en el exterior del material activo de electrodo negativo compuesto que, por tanto, impide la aparición de un cortocircuito eléctrico entre los materiales activos y, por tanto, incluso cuando el volumen del material activo se expande o contrae debido a la carga y la descarga, puede impedirse la aparición de un cortocircuito eléctrico entre los materiales activos. El material de reticulación sirve como agente de puente para la reticulación de los dos o más SWCNT (el/los primer(os) SWCNT y/o el/los segundo(s) SWCNT) y puede ayudar a que los SWCNT formen la red conductora de manera más estable y uniforme.

Además, puesto que la estructura conductora está conectada a la capa de recubrimiento de carbono exterior y fijada al tiempo que está separada de la capa de recubrimiento de carbono exterior, incluso cuando el volumen de la partícula de núcleo a base de silicio se expande debido a la carga y la descarga, se impide la aparición de un cortocircuito eléctrico entre los materiales activos debido a una red conductora formada mediante el material conductor y, por tanto, se mejoran las características de vida útil de un electrodo negativo y se reduce la resistencia.

Además, según la presente invención, puesto que la estructura conductora está conectada a la capa de recubrimiento de carbono exterior mediante el primer SWCNT y fijada, cuando el material activo de electrodo negativo compuesto se incluye en un electrodo negativo, la estructura conductora se dispone de manera uniforme en el electrodo negativo y, por tanto, se forma una red conductora uniforme y estable en el electrodo negativo.

La partícula 100 de núcleo a base de silicio es capaz de intercalar/desintercalar litio y puede funcionar como partícula de núcleo del material activo de electrodo negativo compuesto.

La partícula 100 de núcleo a base de silicio puede incluir un compuesto representado por la fórmula química 1.

[Fórmula química 1]



En la fórmula química 1, M puede ser uno o más seleccionados del grupo que consiste en Li, Mg y Al, y  $0 \leq x \leq 0,4$  y  $0 \leq y < 2$ .

Cuando el compuesto es  $SiO_2$  (es decir,  $x=0$  y  $y=2$  en la fórmula química 1), puesto que  $SiO_2$  no reacciona con los iones de litio y no almacena litio, es preferible que, en la fórmula química 1, y satisfaga el intervalo descrito anteriormente. Específicamente, en la fórmula química 1,  $0,5 \leq y \leq 1,5$  en aras de la estabilidad estructural del material activo.

En la fórmula química 1, M puede incluirse en aras de mejorar la eficiencia del material activo reduciendo la proporción de una fase irreversible (por ejemplo,  $SiO_2$ ) en la partícula de núcleo a base de silicio y puede ser uno o más seleccionados del grupo que consiste en Li, Mg y Al, preferiblemente uno o más seleccionados del grupo que consiste en Li y Mg y más preferiblemente Mg. En la fórmula química 1,  $0 < x \leq 0,5$ .

El diámetro de partícula promedio ( $D_{50}$ ) de la partícula 100 de núcleo a base de silicio puede ser de  $1 \mu m$  a  $10 \mu m$  y preferiblemente de  $3 \mu m$  a  $8 \mu m$  en aras de garantizar la estabilidad estructural del material activo durante la carga y la descarga, mantener mejor el contacto eléctrico cuando la partícula 100 de núcleo a base de silicio se usa con SWCNT e impedir los problemas de que el grado de expansión/contracción de volumen aumenta a medida que el diámetro de partícula se vuelve excesivamente grande y que la eficiencia inicial disminuye debido a un diámetro de partícula excesivamente pequeño.

La partícula 100 de núcleo a base de silicio puede incluirse en una cantidad del 90 % en peso al 99,9 % en peso y preferiblemente del 93 % en peso al 99 % en peso en el material activo de electrodo negativo compuesto. Cuando se satisface este intervalo, es preferible porque puede mejorarse la capacidad de un electrodo negativo, y puesto que una red conductora, que se describirá a continuación, puede formarse sin problemas mediante los SWCNT y el material de reticulación, puede impedirse la aparición de un cortocircuito eléctrico debido a la expansión de volumen del material activo y pueden mejorarse las características de vida útil.

La capa 200 de recubrimiento de carbono exterior está posicionada sobre la partícula 100 de núcleo a base de silicio y permite que se controle de manera apropiada la expansión/contracción de volumen de la partícula 100 de núcleo a base de silicio debido a la carga y la descarga, y al estar conectada a la estructura 400 conductora, que se describirá a continuación, a través del primer SWCNT 300, permite que la partícula 100 de núcleo a base de silicio y la estructura 400 conductora se combinen como material compuesto.

La capa 200 de recubrimiento de carbono exterior incluye un elemento de carbono (C). Además, la capa 200 de recubrimiento de carbono exterior incluye un elemento de oxígeno (O), puede incluir hidrógeno (H) y similares además del elemento de carbono (C).

Específicamente, la capa 200 de recubrimiento de carbono exterior incluye oxígeno (O) y, específicamente, el oxígeno se incluye en una cantidad del 35 % en peso al 55 % en peso en la capa 200 de recubrimiento de carbono exterior. Específicamente, la capa 200 de recubrimiento de carbono exterior puede formarse mezclando partículas de núcleo a base de silicio, dos o más SWCNT, un material de reticulación y un material precursor para formar una capa de recubrimiento de carbono exterior y luego sometiendo a tratamiento térmico la mezcla, y como resultado del tratamiento térmico, puede reducirse el contenido de oxígeno en el material precursor para formar una capa de recubrimiento de carbono exterior. Puesto que el material 10 activo de electrodo negativo compuesto incluye una capa 200 de recubrimiento de carbono exterior cuyo contenido de oxígeno se ha ajustado para estar dentro del intervalo descrito anteriormente, puesto que resulta fácil permitir que el primer SWCNT 300 sobresalga de la capa 200 de recubrimiento de carbono exterior al tiempo que está en contacto con la misma, puede formarse fácilmente una estructura que conecta la capa 200 de recubrimiento de carbono exterior y la estructura 400 conductora y, por tanto, puede formarse de manera más uniforme y estable una red conductora entre los materiales activos de electrodo negativo compuestos mediante la estructura 400 conductora. Además, puesto que el material 10 activo de electrodo negativo compuesto incluye una capa 200 de recubrimiento de carbono exterior cuyo contenido de oxígeno se ha ajustado para estar dentro del intervalo descrito anteriormente, puesto que dos o más SWCNT (el/los primer(os) SWCNT y/o el/los segundo(s) SWCNT) pueden reticularse sin problemas entre sí mediante el material 500 de reticulación, puede formarse de manera estable una red conductora.

Preferiblemente, el oxígeno se incluye en una cantidad del 40 % en peso al 55 % en peso en la capa de recubrimiento de carbono exterior, y cuando se satisface este intervalo, una parte del primer SWCNT 300 puede unirse de manera apropiada a la capa 200 de recubrimiento de carbono exterior de modo que una parte del cuerpo del primer SWCNT 300 sobresale o está separada de la capa de recubrimiento de carbono exterior, y se permite la formación de una red conductora que tiene un alto grado de libertad y alta flexibilidad mediante la conexión del primer SWCNT 300 y la estructura 400 conductora.

El contenido de oxígeno descrito anteriormente puede lograrse a través de la selección de un material precursor para formar una capa de recubrimiento de carbono exterior y del control de la temperatura de tratamiento térmico.

El contenido de oxígeno en la capa 200 de recubrimiento de carbono exterior se mide mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).

La capa 200 de recubrimiento de carbono exterior puede incluirse en una cantidad del 0,001 % en peso al 0,2 % en peso y preferiblemente del 0,01 % en peso al 0,1 % en peso en el material 10 activo de electrodo negativo compuesto, y cuando se satisface este intervalo, es preferible porque los SWCNT pueden unirse suficientemente a la capa de recubrimiento de carbono exterior de modo que una parte del cuerpo de los SWCNT puede sobresalir y estar separada de la capa de recubrimiento de carbono exterior.

El material activo de electrodo negativo compuesto incluye primeros SWCNT 300. Tal como se muestra en la figura 1, el primer SWCNT 300 está en contacto con la capa 200 de recubrimiento de carbono exterior y sobresale de la capa 200 de recubrimiento de carbono exterior. Por consiguiente, el primer SWCNT 300 permite que la estructura 400 conductora, que está separada de la capa 200 de recubrimiento de carbono exterior, esté conectada a la capa 200 de recubrimiento de carbono exterior mediante el material 500 de reticulación y fijada.

Los nanotubos de carbono de pared simple (SWCNT) son un tipo de nanotubo de carbono que tiene una pared cilíndrica simple, y tienen forma de fibra. En comparación con los nanotubos de carbono de pared múltiple (a continuación en el presente documento denominados MWCNT), los SWCNT tienen una longitud de fibra larga porque no se cortan durante el crecimiento, y tienen altos grados de grafitización y cristalinidad.

Tal como se muestra en la figura 1, el primer SWCNT 300 está en contacto con la capa 200 de recubrimiento de carbono exterior y sobresale de la capa 200 de recubrimiento de carbono exterior.

Además, el primer SWCNT 300 está en contacto con la capa 200 de recubrimiento de carbono exterior y sobresale de tal manera que una parte del cuerpo del primer SWCNT 300 está separada de la capa 200 de recubrimiento de carbono exterior. Específicamente, tal como se muestra en la figura 1, una parte del cuerpo del primer SWCNT 300 está en contacto con, o unida a, la capa 200 de recubrimiento de carbono exterior, mientras que el resto del cuerpo que no está en contacto con la capa 200 de recubrimiento de carbono exterior está separado o sobresale de la capa

200 de recubrimiento de carbono exterior.

La longitud promedio del primer SWCNT 300 puede ser de 1  $\mu\text{m}$  o más, preferiblemente de 3  $\mu\text{m}$  o más, más preferiblemente de 4  $\mu\text{m}$  o más e incluso más preferiblemente en el intervalo de 4,5  $\mu\text{m}$  a 10  $\mu\text{m}$ . Cuando se satisface este intervalo, es preferible porque puede garantizarse una longitud suficiente para facilitar la unión parcial a la capa 200 de recubrimiento de carbono exterior y la conexión y reticulación con la estructura 400 conductora y, por tanto, puede mantenerse fácilmente una red conductora formada entre los materiales activos mediante la estructura 400 conductora.

En la presente memoria descriptiva, la longitud promedio del primer SWCNT 300 se mide de la siguiente manera. Se diluye 1.000x en agua una disolución en la que se añaden a agua los primeros SWCNT y carboximetilcelulosa (CMC), en una razón en peso de 40:60 (el contenido de sólidos es del 1 % en peso basado en el peso total de la disolución). Posteriormente, se hacen pasar 20 ml de la disolución diluida a través de un filtro, y se seca el filtro que contiene el residuo de SWCNT. Después de tomar 100 imágenes del filtro seco con un SEM, se miden las longitudes de los primeros SWCNT usando el software ImageJ y se toma un valor promedio de las longitudes como longitud promedio de los primeros SWCNT.

El diámetro promedio del primer SWCNT 300 puede estar en el intervalo de 0,1 nm a 15 nm y preferiblemente de 2 nm a 7 nm. Cuando el diámetro promedio del primer SWCNT satisface este intervalo, es preferible porque puede impedirse la rotura del primer SWCNT y puede garantizarse una alta flexibilidad.

En la presente memoria descriptiva, el diámetro promedio del primer SWCNT 300 se mide de la siguiente manera. Se diluye 1.000x en agua una disolución en la que se añaden a agua los primeros SWCNT y CMC, en una razón en peso de 40:60 (el contenido de sólidos es del 1 % en peso basado en el peso total de la disolución). Se aplica una gota de la disolución diluida sobre una rejilla de microscopio electrónico de transmisión (TEM) y se seca la rejilla de TEM. Se observa la rejilla de TEM seca con un instrumento de TEM (H7650 fabricado por Hitachi High-Tech Corporation) y se mide el diámetro promedio de los primeros SWCNT.

La razón de la longitud promedio y el diámetro promedio del primer SWCNT 300 puede ser de 500:1 o más, preferiblemente en el intervalo de 500:1 a 10.000:1 y más preferiblemente en el intervalo de 750:1 a 2.000:1, y cuando se satisface este intervalo, es preferible porque el primer SWCNT tiene una alta conductividad, se impide la rotura y se mejora la flexibilidad.

El material activo de electrodo negativo compuesto incluye una estructura 400 conductora. Tal como se muestra en la figura 1, el número de estructuras 400 conductoras incluidas en el material activo de electrodo negativo compuesto puede ser una o más.

La estructura 400 conductora está separada de la capa 200 de recubrimiento de carbono exterior.

La estructura 400 conductora incluye un segundo SWCNT 450. El número de los segundos SWCNT 450 incluidos en la estructura 400 conductora puede ser uno o más, y preferiblemente se incluyen una pluralidad de los segundos SWCNT 450 en la estructura 400 conductora. Tal como se describirá a continuación, dos o más segundos SWCNT 450 pueden estar reticulados entre sí mediante el material 500 de reticulación.

Tal como se describirá a continuación, la estructura 400 conductora está conectada a la capa 200 de recubrimiento de carbono exterior mediante una estructura reticulada entre al menos uno de los segundos SWCNT 450 y el primer SWCNT 300, y puede estar fijada mediante el primer SWCNT 300. Debido a la longitud de fibra larga, a la alta flexibilidad y a la alta cristalinidad de los SWCNT, puede formarse una red conductora que ayuda al contacto eléctrico entre los materiales activos de electrodo negativo compuestos mediante la estructura conductora. Por consiguiente, en el material activo de electrodo negativo compuesto de la presente invención, incluso cuando el volumen del material activo en un electrodo negativo se expande debido a la carga y la descarga, puede mantenerse de manera estable el contacto eléctrico mediante los SWCNT. Por tanto, el material activo de electrodo negativo compuesto de la presente invención es preferible porque se impiden eficazmente la aparición de un cortocircuito eléctrico debido a la expansión de volumen del material activo y la degradación resultante de la vida útil del material activo, se mejoran las características de vida útil de un electrodo negativo y, puesto que se mantiene fácilmente un contacto eléctrico entre los materiales activos mediante los SWCNT, se reduce la resistencia y se mejora la eficiencia.

La longitud promedio del segundo SWCNT 450 puede ser de 1  $\mu\text{m}$  o más, preferiblemente de 3  $\mu\text{m}$  o más, más preferiblemente de 4  $\mu\text{m}$  o más e incluso más preferiblemente en el intervalo de 4,5  $\mu\text{m}$  a 10  $\mu\text{m}$ . Cuando se satisface este intervalo, puesto que puede formarse sin problemas una red conductora entre los materiales activos de electrodo negativo compuestos mediante la estructura conductora, puede impedirse hasta un grado significativo el problema de un cortocircuito eléctrico que puede producirse entre los materiales activos de electrodo negativo compuestos.

El diámetro promedio del segundo SWCNT 450 puede estar en el intervalo de 0,1 nm a 15 nm y preferiblemente de

2 nm a 7 nm. Cuando el diámetro promedio del segundo SWCNT satisface este intervalo, es preferible porque puede impedirse la rotura del segundo SWCNT y puede garantizarse una alta flexibilidad.

La razón de la longitud promedio y el diámetro promedio del segundo SWCNT 450 puede ser de 500:1 o más, preferiblemente en el intervalo de 500:1 a 10.000:1 y más preferiblemente en el intervalo de 750:1 a 2.000: 1, y cuando se satisface este intervalo, es preferible porque el segundo SWCNT puede tener una alta conductividad, puede impedirse la rotura y puede mejorarse la flexibilidad.

El segundo SWCNT puede ser igual que el primer SWCNT.

La longitud promedio y el diámetro promedio del segundo SWCNT pueden medirse de la misma manera que la longitud promedio y el diámetro promedio del primer SWCNT descrito anteriormente.

El material 500 de reticulación está unido al primer SWCNT y a al menos uno de los segundos SWCNT. El material 500 de reticulación puede estar unido al primer SWCNT y a al menos uno de los segundos SWCNT mediante una fuerza de Van der Waals.

Cuando se forma una red conductora sólo con SWCNT sin el material de reticulación, existe la preocupación de que, dado el enredo y la agrupación de dos o más SWCNT, puede resultar difícil formar sin problemas la red conductora. Además, cuando se forma una red conductora sólo con SWCNT sin el material de reticulación, existe la posibilidad de que los SWCNT se adsorban excesivamente en la partícula de núcleo a base de silicio, dificultando que los primeros SWCNT sobresalgan. Puesto que los SWCNT se reticulan en el material activo de electrodo negativo compuesto de la presente invención mediante el material de reticulación, pueden impedirse el enredo y la agrupación de los SWCNT y puede formarse y mantenerse una red conductora más extensa en un electrodo negativo.

Tal como se muestra en la figura 1, puesto que el material 500 de reticulación está unido al primer SWCNT 300 y a al menos uno de los segundos SWCNT 450, son posibles la reticulación entre el primer SWCNT 300 y el segundo SWCNT 450, la reticulación entre dos o más primeros SWCNT 300 y la reticulación entre dos o más segundos SWCNT 450.

Específicamente, el material 500 de reticulación permite que el primer SWCNT 300 y el segundo SWCNT 450 se reticulen entre sí. Según la presente invención, uno o más segundos SWCNT 450 se reticulan con el primer SWCNT 300 mediante el material 500 de reticulación y, por tanto, la estructura 400 conductora y el primer SWCNT 300 están conectados entre sí. A través de esto, puesto que la estructura 400 conductora puede estar conectada a la capa 200 de recubrimiento de carbono exterior mediante el primer SWCNT 300 al tiempo que está separada de la capa 200 de recubrimiento de carbono exterior, en el material 10 activo de electrodo negativo compuesto, puede formarse una red conductora uniforme y estable entre los materiales activos y, por consiguiente, puede impedirse un cortocircuito eléctrico, que puede producirse durante la carga y la descarga de un electrodo negativo, y pueden mejorarse las características de vida útil.

Además, el material 500 de reticulación permite que dos o más primeros SWCNT 300 se reticulan entre sí. Tal como se muestra en la figura 1, el primer SWCNT 300 puede incluir dos o más primeros SWCNT 300 reticulados entre sí mediante el material 500 de reticulación. Cuando se reticulan dos o más primeros SWCNT 300, puesto que la estructura 400 conductora y la capa 200 de recubrimiento de carbono exterior pueden conectarse de manera más estable, puede mantenerse de manera apropiada una red conductora.

Además, el material 500 de reticulación permite que dos o más segundos SWCNT 450 se reticulan entre sí. Específicamente, el segundo SWCNT 450 puede incluir un segundo SWCNT 450 que no está reticulado con el primer SWCNT 300, y tal como se muestra en la figura 1, dos o más segundos SWCNT 450 que no están reticulados con el primer SWCNT 300 pueden reticularse entre sí mediante el material 500 de reticulación, o un segundo SWCNT 450 de este tipo puede reticularse con un segundo SWCNT 450 que está reticulado con el primer SWCNT 300. Más específicamente, el segundo SWCNT 450 puede incluir un segundo SWCNT 450 no reticulado con el primer SWCNT 300, y el segundo SWCNT 450 no reticulado con el primer SWCNT 300 puede estar reticulado con otro segundo SWCNT 450 no reticulado con el primer SWCNT 300, el segundo SWCNT 450 reticulado con el primer SWCNT 300 o el otro segundo SWCNT 450 no reticulado con el primer SWCNT 300 y el segundo SWCNT 450 reticulado con el primer SWCNT 300. Por tanto, puede extenderse la estructura 400 conductora y, por consiguiente, puede formarse de manera apropiada una red conductora entre los materiales activos y puede mejorarse adicionalmente un efecto de impedir un cortocircuito eléctrico.

Tal como se usa en el presente documento, expresiones tales como “segundo SWCNT que no está reticulado con el primer SWCNT” y “otro segundo SWCNT que no está reticulado con el primer SWCNT” se usan para especificar que los SWCNT primeros y segundos son SWCNT diferentes que son independientes entre sí.

El material 500 de reticulación es uno o más seleccionados del grupo que consiste en negro de carbono, grafito natural y grafito artificial y es preferiblemente negro de carbono porque el negro de carbono tiene características de

agrupación adecuadas y, por tanto, tiene una excelente capacidad adhesiva y de reticulación con los SWCNT.

El material 500 de reticulación puede ser esférico. Cuando el material de reticulación es esférico, el material de reticulación puede reticularse o adherirse más fácilmente con los SWCNT, que son lineales. Específicamente, aunque el material activo de electrodo negativo compuesto de la presente invención puede formarse mezclando partículas de núcleo a base de silicio, dos o más SWCNT, un material de reticulación y un material precursor para una capa de recubrimiento de carbono exterior y luego sometiendo a tratamiento térmico la mezcla, cuando el material de reticulación es esférico, puesto que es más fácil que el material de reticulación se adhiera a los SWCNT lineales que a las partículas de núcleo a base de silicio que pueden ser esféricas, puede formarse de manera más estable la red conductora deseada mediante los SWCNT y el material de reticulación. Tal como se usa en el presente documento, puede entenderse que el término "esférico" incluye no sólo una forma completamente esférica, sino también una forma sustancialmente esférica. En este caso, "sustancialmente esférico" puede entenderse como un concepto que incluye casos en los que las partículas son casi esféricas o tienen la forma de una esfera ligeramente deformada.

El material 500 de reticulación puede incluirse en el material activo de electrodo negativo compuesto en una forma combinada en la que se agregan o unen dos o más materiales de reticulación, que es preferible porque, puesto que aumenta el número de sitios a los que pueden unirse los SWCNT, pueden reticularse fácilmente dos o más SWCNT.

El material 500 de reticulación puede incluirse en una cantidad del 0,6 % en peso al 5 % en peso y preferiblemente del 0,8 % en peso al 3 % en peso en el material activo de electrodo negativo compuesto. Cuando se satisface este intervalo, dos o más SWCNT pueden reticularse suficientemente mediante el material de reticulación y puede impedirse la agrupación de los SWCNT debido a una reticulación excesiva, y puesto que no se reduce el grado de libertad de los SWCNT en el material activo de electrodo negativo compuesto, puede mantenerse de manera estable una red conductora.

El diámetro de partícula promedio ( $D_{50}$ ) del material 500 de reticulación puede estar en el intervalo de 0,01  $\mu\text{m}$  a 3  $\mu\text{m}$  y preferiblemente de 0,05  $\mu\text{m}$  a 0,5  $\mu\text{m}$ . Cuando se satisface este intervalo, dos o más SWCNT pueden reticularse fácilmente y adherirse entre sí, y puede impedirse la agrupación de los SWCNT.

La suma de los pesos del primer SWCNT 300 y el segundo SWCNT 450 puede ser del 0,04 % en peso al 0,7 % en peso y preferiblemente del 0,055 % en peso al 0,45 % en peso basado en el material activo de electrodo negativo compuesto, y cuando se satisface este intervalo, es preferible porque se impide un fenómeno en el que los SWCNT se enredan entre sí debido a una adición excesiva de los SWCNT y también hacen que se agrupen los materiales activos, y puede formarse una red conductora de manera más uniforme al tiempo que se mejora suficientemente la conductividad.

La razón de la suma de los pesos del primer SWCNT 300 y el segundo SWCNT 450 con respecto al peso del material de reticulación puede estar en el intervalo de 1:99 a 40:60, preferiblemente de 2,5:97,5 a 30:70 y más preferiblemente de 10:90 a 25:75, y cuando se satisface este intervalo, puesto que se forma una estructura reticulada óptima en una estructura conductora, puede mantenerse de manera estable una red conductora y puede impedirse eficazmente el riesgo de un cortocircuito eléctrico de un material activo a base de silicio debido a la carga y la descarga.

Tal como se muestra en la figura 1, el material 10 activo de electrodo negativo compuesto de la presente invención puede incluir adicionalmente una capa 600 de recubrimiento de carbono interior formada entre la partícula 100 de núcleo a base de silicio y la capa 200 de recubrimiento de carbono exterior. La capa 600 de recubrimiento de carbono interior puede funcionar como capa protectora para suprimir la expansión de volumen de la partícula de núcleo a base de silicio e impedir reacciones secundarias con un electrolito.

La capa 600 de recubrimiento de carbono interior puede incluirse en una cantidad del 1 % en peso al 10 % en peso y preferiblemente del 3 % en peso al 7 % en peso en el material 10 activo de electrodo negativo compuesto, y cuando se satisface este intervalo, es preferible porque la capa 600 de recubrimiento de carbono interior puede controlar eficazmente la expansión de volumen de la partícula 100 de núcleo a base de silicio y, al mismo tiempo, impedir reacciones secundarias con un electrolito.

La capa 600 de recubrimiento de carbono interior puede incluirse en una cantidad del 1 % en peso al 10 % en peso y preferiblemente del 3 % en peso al 7 % en peso basado en la suma de los pesos de la partícula 100 de núcleo a base de silicio y la capa 600 de recubrimiento de carbono interior, y cuando se satisface este intervalo, es preferible porque la capa de recubrimiento de carbono interior puede controlar eficazmente la expansión de volumen de la partícula 100 de núcleo a base de silicio y, al mismo tiempo, impedir reacciones secundarias con un electrolito.

<Método de fabricación de material activo de electrodo negativo compuesto>

Otro aspecto de la presente invención proporciona un método de fabricación del material activo de electrodo negativo compuesto descrito anteriormente.

Específicamente, un método de fabricación del material activo de electrodo negativo compuesto de la presente invención incluye: mezclar partículas de núcleo a base de silicio, un material precursor para formar una capa de recubrimiento de carbono exterior, dos o más SWCNT y un material de reticulación para formar una mezcla; y someter a tratamiento térmico la mezcla.

Según el método de fabricación del material activo de electrodo negativo compuesto de la presente invención, puesto que se mezclan partículas de núcleo a base de silicio, un material precursor para formar una capa de recubrimiento de carbono exterior, dos o más SWCNT y un material de reticulación y luego se someten a tratamiento térmico, se forma una capa de recubrimiento de carbono exterior posicionada sobre una partícula de núcleo a base de silicio, y pueden formarse simultáneamente primeros SWCNT en contacto con la capa de recubrimiento de carbono exterior y que sobresalen de la capa de recubrimiento de carbono exterior, una estructura conductora separada de la capa de recubrimiento de carbono exterior y que incluye segundos SWCNT, y un material de reticulación unido al primer SWCNT y a al menos uno de los segundos SWCNT. En este caso, puesto que el primer SWCNT y el al menos uno de los segundos SWCNT se reticular mediante el material de reticulación, la estructura conductora y el primer SWCNT están conectados entre sí y, por tanto, puede fabricarse el material activo de electrodo negativo compuesto descrito anteriormente.

El método de fabricación del material activo de electrodo negativo compuesto de la presente invención incluye mezclar partículas de núcleo a base de silicio, un material precursor para formar una capa de recubrimiento de carbono exterior, dos o más SWCNT y un material de reticulación.

Anteriormente se han descrito los tipos, las características, las cantidades y similares de la partícula de núcleo a base de silicio y el material de reticulación.

El material precursor para formar una capa de recubrimiento de carbono exterior es un material capaz de formar una capa de recubrimiento de carbono exterior del material activo de electrodo negativo compuesto.

El material precursor para formar una capa de recubrimiento de carbono exterior es uno o más seleccionados del grupo que consiste en CMC, metilcelulosa (MC), hidroxipropilcelulosa (HPC), metilhidroxipropilcelulosa (MHPC), etilhidroxietilcelulosa (EHEC), metiletilhidroxietilcelulosa (MEHEC) y goma de celulosa, y es preferiblemente CMC.

Con el fin de fabricar el material activo de electrodo negativo compuesto de la presente invención, se requiere un procedimiento de mezclar un material de reticulación con partículas de núcleo a base de silicio, un material precursor para formar una capa de recubrimiento de carbono exterior y dos o más SWCNT. Cuando se forma un material compuesto mezclando y sometiendo a tratamiento térmico partículas de núcleo a base de silicio, un material precursor para formar una capa de recubrimiento de carbono exterior y dos o más SWCNT sin la adición del material de reticulación, existe el problema de que, puesto que los SWCNT se unen a la totalidad de la superficie de capa de recubrimiento de carbono exterior y/o del núcleo a base de silicio o se unen excesivamente al núcleo a base de silicio y/o a la superficie de capa de recubrimiento de carbono exterior, una parte del cuerpo de los SWCNT no puede estar separada o no puede sobresalir de la capa de recubrimiento de carbono exterior y, por tanto, resulta difícil formar los primeros SWCNT para el material activo de electrodo negativo compuesto de la presente invención y permitir que la estructura conductora y la capa de recubrimiento de carbono exterior estén conectadas. Además, cuando se forma un material compuesto mezclando y sometiendo a tratamiento térmico partículas de núcleo a base de silicio, un material precursor para formar una capa de recubrimiento de carbono exterior y dos o más tipos de SWCNT sin la adición del material de reticulación y luego se añade el material de reticulación al material compuesto, puesto que es probable que los SWCNT ya estén unidos a la totalidad de la superficie de capa de recubrimiento de carbono exterior y/o del núcleo a base de silicio, una parte del cuerpo de los dos o más SWCNT no puede reticularse entre sí mediante el material de reticulación, por lo que resultado difícil formar la estructura conductora según la presente invención.

El método de fabricación del material activo de electrodo negativo compuesto de la presente invención puede incluir adicionalmente formar una capa de recubrimiento de carbono interior sobre la partícula de núcleo a base de silicio antes de la etapa de mezclado. La capa de recubrimiento de carbono interior se forma sobre la partícula de núcleo a base de silicio y puede funcionar como capa protectora para suprimir la expansión de volumen de la partícula de núcleo a base de silicio debido a la carga y la descarga e impedir reacciones secundarias con un electrolito.

La etapa de formar la capa de recubrimiento de carbono interior puede llevarse a cabo mediante un método de deposición química en fase de vapor (CVD) y específicamente un método de CVD usando uno o más tipos de gas de hidrocarburo seleccionados del grupo que consiste en metano, etano y acetileno. De este modo, puesto que puede formarse de manera uniforme una capa de recubrimiento de carbono interior sobre la partícula de núcleo a base de silicio, puede controlarse sin problemas la expansión de volumen de la partícula de núcleo a base de silicio y pueden impedirse las reacciones secundarias debidas a un electrolito.

La etapa de formar la capa de recubrimiento de carbono interior puede llevarse a cabo a una temperatura de 800 °C a 1.100 °C y preferiblemente de 900 °C a 1.000 °C.

Anteriormente se han descrito otros detalles de la capa de recubrimiento de carbono interior.

5 El método de fabricación del material activo de electrodo negativo compuesto de la presente invención incluye someter a tratamiento térmico la mezcla descrita anteriormente. Los componentes del material activo de electrodo negativo compuesto fabricado mediante el método de fabricación de la presente invención pueden combinarse como un material compuesto mediante la etapa de tratamiento térmico. Cuando la mezcla no se somete a tratamiento térmico, no pueden llevarse a cabo sin problemas la formación de la capa de recubrimiento de carbono exterior, la unión de los SWCNT a la capa de recubrimiento de carbono exterior ni la reticulación del material de reticulación con los SWCNT.

15 Como resultado del tratamiento térmico, se forman una capa de recubrimiento de carbono exterior, primeros SWCNT, una estructura conductora (que incluye segundos SWCNT) y un material de reticulación. En particular, como resultado del tratamiento térmico, algunos de los SWCNT incluidos en la mezcla forman los primeros SWCNT que están en contacto con la capa de recubrimiento de carbono exterior y sobresalen de la capa de recubrimiento de carbono exterior, y el resto de los SWCNT incluidos en la mezcla forman los segundos SWCNT que forman una estructura conductora mediante el material de reticulación. El primer SWCNT y al menos uno de los segundos SWCNT se reticulan mediante el material de reticulación y, por tanto, la estructura conductora y el primer SWCNT están conectados entre sí. Adicionalmente, mediante el material de reticulación, se implementan la reticulación entre el primer SWCNT y el segundo SWCNT, la reticulación entre los primeros SWCNT y la reticulación entre los segundos SWCNT.

25 Específicamente, el tratamiento térmico se lleva a cabo mediante un procedimiento de secado por pulverización. El procedimiento de secado por pulverización es un método de pulverizar una alimentación líquida mientras se somete a tratamiento térmico o se seca la misma a alta velocidad con un gas caliente para producir un polvo seco. Cuando el material activo de electrodo negativo compuesto de la presente invención se somete a tratamiento térmico mediante el procedimiento de secado por pulverización, es preferible porque puesto que la mezcla puede someterse a tratamiento térmico o secarse a alta velocidad, puede impedirse la agrupación de partículas y puede mejorarse la uniformidad de la calidad del material activo de electrodo negativo compuesto, y puede impedirse la adsorción excesiva de los SWCNT a las partículas de núcleo a base de silicio.

35 El procedimiento de secado por pulverización se lleva a cabo mediante un método de pulverizar la mezcla en una cámara de secado mientras se inyecta un gas inerte a de 150 °C a 350 °C en la cámara de secado para someter a tratamiento térmico la mezcla.

En el procedimiento de secado por pulverización, el gas inerte puede ser uno o más tipos de gas no reactivo seleccionados del grupo que consiste en helio, nitrógeno y argón.

40 En el procedimiento de secado por pulverización, la temperatura del gas inerte está en el intervalo de 150 °C a 350 °C y preferiblemente de 180 °C a 250 °C. Cuando el tratamiento térmico se realiza dentro de este intervalo de temperatura, puesto que los SWCNT pueden fijarse suficientemente en la capa de recubrimiento de carbono, puede formarse de manera uniforme una red conductora en un electrodo negativo y puede impedirse la carbonización de la capa de recubrimiento de carbono debido a un tratamiento térmico a alta temperatura, y puesto que puede impedirse la adsorción excesiva de los SWCNT a la partícula de núcleo a base de silicio, pueden mejorarse la flexibilidad y el grado de libertad de los SWCNT.

50 Según el método de fabricación del material activo de electrodo negativo compuesto de la presente invención, como resultado del tratamiento térmico, puede reducirse la cantidad de oxígeno en el material precursor para formar una capa de recubrimiento de carbono exterior, y el material precursor para formar una capa de recubrimiento de carbono exterior puede formar una capa de recubrimiento de carbono exterior de modo que una parte de los SWCNT está unida y fijada en la capa de recubrimiento de carbono exterior. Específicamente, la capa de recubrimiento de carbono exterior contiene oxígeno en una cantidad del 35 % en peso al 55 % en peso y preferiblemente del 40 % en peso al 55 % en peso. Cuando se satisface este intervalo de contenido de oxígeno, una parte de los SWCNT puede unirse y fijarse de manera apropiada a la capa de recubrimiento de carbono exterior y, por tanto, puede determinarse que se ha formado de manera apropiada el primer SWCNT del material activo de electrodo negativo compuesto de la presente invención.

<Electrodo negativo>

60 Todavía otro aspecto de la presente invención proporciona un electrodo negativo que incluye el material activo de electrodo negativo compuesto descrito anteriormente.

65 Específicamente, un electrodo negativo de la presente invención incluye: un colector de corriente de electrodo negativo; y una capa de material activo de electrodo negativo formada sobre el colector de corriente de electrodo negativo, y la capa de material activo de electrodo negativo incluye un material de electrodo negativo, un aglutinante y un material conductor, y el material de electrodo negativo incluye el material activo de electrodo negativo

compuesto descrito anteriormente.

5 El colector de corriente de electrodo negativo no está particularmente limitado siempre que no provoque ningún cambio químico en la batería y tenga alta conductividad. Específicamente, el colector de corriente de electrodo negativo puede incluir uno o más seleccionados del grupo que consiste en cobre, acero inoxidable, aluminio, níquel, titanio, carbono calcinado y una aleación de aluminio-cadmio, y preferiblemente cobre.

El colector de corriente de electrodo negativo normalmente puede tener un grosor de 3 a 500  $\mu\text{m}$ .

10 El colector de corriente de electrodo negativo puede tener irregularidades finas formadas en una superficie del mismo para aumentar la adherencia del material activo de electrodo negativo. Por ejemplo, el colector de corriente de electrodo negativo puede usarse en cualquiera de diversas formas tales como una película, una hoja, una lámina, una red, un material poroso, una espuma y un material textil no tejido.

15 La capa de material activo de electrodo negativo se forma sobre el colector de corriente de electrodo negativo.

La capa de material activo de electrodo negativo puede incluir un material de electrodo negativo y un aglutinante, y el material de electrodo negativo puede incluir el material activo de electrodo negativo compuesto descrito anteriormente.

20 El material activo de electrodo negativo compuesto se incluye en el electrodo negativo y puede presentar excelentes características de capacidad, y debido a que incluye una red conductora formada por los SWCNT y el material de reticulación, el material activo de electrodo negativo compuesto puede contribuir a la mejora de las características de vida útil del electrodo negativo.

25 Anteriormente se han descrito los detalles del material activo de electrodo negativo compuesto.

30 El material de electrodo negativo puede incluir adicionalmente un material activo a base de carbono además del material activo de electrodo negativo compuesto descrito anteriormente. En este caso, puesto que el grado de expansión de volumen del material activo a base de carbono debido a la carga y la descarga es bajo, puede reducirse el grado global de expansión de volumen del material de electrodo negativo, y puesto que el material activo a base de carbono puede estar rodeado por una red conductora formada en el material activo de electrodo negativo compuesto por los SWCNT, la adición del material activo a base de carbono es preferible en aras de mejorar la resistencia y la eficiencia.

35 El material activo a base de carbono puede incluir uno o más seleccionados del grupo que consiste en grafito artificial, grafito natural, carbono duro, carbono blando, negro de carbono, negro de acetileno, negro de Ketjen, Super P, grafeno y carbono fibroso, y preferiblemente uno o más seleccionados del grupo que consiste en grafito artificial y grafito natural.

40 El diámetro de partícula ( $D_{50}$ ) del material activo a base de carbono puede estar en el intervalo de 5  $\mu\text{m}$  a 35  $\mu\text{m}$  y preferiblemente de 10  $\mu\text{m}$  a 20  $\mu\text{m}$  en aras de garantizar la estabilidad estructural durante la carga y la descarga y suprimir las reacciones secundarias con un electrolito.

45 Específicamente, es preferible que se usen tanto el material activo de electrodo negativo compuesto como el material activo a base de carbono en el material de electrodo negativo en aras de mejorar simultáneamente las características de capacidad y las características de ciclo, y más específicamente, es preferible que el material de electrodo negativo incluya el material activo de electrodo negativo compuesto y el material activo a base de carbono en una razón en peso que oscila desde 1:99 hasta 35:65, preferiblemente desde 5:95 hasta 30:70 y más preferiblemente desde 10:90 hasta 20:80. Cuando se satisface este intervalo, es preferible porque se mejoran simultáneamente las características de capacidad y las características de ciclo.

50 El material de electrodo negativo puede incluirse en una cantidad del 80 % en peso al 99 % en peso y preferiblemente del 90 % en peso al 98,5 % en peso en la capa de material activo de electrodo negativo.

55 La capa de material activo de electrodo negativo incluye un aglutinante.

60 El aglutinante puede incluir uno o más seleccionados del grupo que consiste en caucho de estireno-butadieno (SBR), caucho de acrilonitrilo-butadieno, caucho acrílico, caucho butílico, caucho fluorado, poli(alcohol vinílico) (PVA), CMC, almidón, HPC, celulosa regenerada, poli(ácido acrílico) (PAA), polietilenglicol (PEG), poli(acrilonitrilo) (PAN) y poli(acrilamida) (PAM) en aras de mejorar adicionalmente la adherencia del electrodo e impartir una resistencia suficiente a la expansión/contracción de volumen del material activo. El aglutinante incluye preferiblemente SBR porque el SBR tiene una alta resistencia mecánica, una alta resistencia a la expansión/contracción de volumen del material activo de electrodo negativo a base de silicio y la capacidad de impedir la distorsión o deformación del electrodo al impartir una excelente flexibilidad al aglutinante.

65

El aglutinante puede incluirse en una cantidad del 0,5 % en peso al 10 % en peso en la capa de material activo de electrodo negativo, y cuando se satisface este intervalo, es preferible porque puede controlarse más eficazmente la expansión de volumen del material activo.

5 Cuando sea necesario, la capa de material activo de electrodo negativo puede incluir adicionalmente un material conductor. El material conductor puede usarse para mejorar la conductividad del electrodo negativo y es preferiblemente un material que no provoca ningún cambio químico en la batería y tiene conductividad. Específicamente, el material conductor puede ser uno o más seleccionados del grupo que consiste en grafito natural, grafito artificial, negro de carbono, negro de acetileno, negro de Ketjen, negro de canal, negro de horno, negro de lámpara, negro térmico, una fibra conductora, fluorocarbono, un polvo de aluminio, un polvo de níquel, óxido de zinc, titanato de potasio, óxido de titanio y un derivado de polifenileno y preferiblemente incluye negro de carbono en aras de lograr una alta conductividad.

10 El material conductor puede incluirse en una cantidad del 0,5 % en peso al 10 % en peso en la capa de material activo de electrodo negativo.

15 Considerando la influencia descrita anteriormente de los SWCNT y similares, el grosor de la capa de material activo de electrodo negativo puede estar en el intervalo de 30  $\mu\text{m}$  a 100  $\mu\text{m}$  y preferiblemente de 40  $\mu\text{m}$  a 80  $\mu\text{m}$  en aras de aumentar el contacto eléctrico con los componentes del material de electrodo negativo.

20 El electrodo negativo puede fabricarse preparando una suspensión de electrodo negativo dispersando un material de electrodo negativo, un aglutinante y un material conductor en un disolvente para formar una suspensión de electrodo negativo, aplicando la suspensión de electrodo negativo sobre el colector de corriente de electrodo negativo y luego llevando a cabo secado y laminación.

25 El disolvente para formar una suspensión de electrodo negativo puede incluir uno o más seleccionados del grupo que consiste en agua destilada, etanol, metanol y alcohol isopropílico y preferiblemente agua destilada en aras de facilitar la dispersión de los componentes.

30 <Batería secundaria>

Aún otro aspecto de la presente invención proporciona una batería secundaria que incluye el electrodo negativo descrito anteriormente, específicamente una batería secundaria de litio.

35 Específicamente, una batería secundaria de la presente invención incluye: el electrodo negativo descrito anteriormente; un electrodo positivo opuesto al electrodo negativo; un separador interpuesto entre el electrodo negativo y el electrodo positivo; y un electrolito.

40 El electrodo positivo puede incluir: un colector de corriente de electrodo positivo; y una capa de material activo de electrodo positivo formada sobre el colector de corriente de electrodo positivo.

45 El colector de corriente de electrodo positivo no está particularmente limitado siempre que no provoque ningún cambio químico en la batería y tenga conductividad. Específicamente, el colector de corriente de electrodo positivo puede incluir uno o más seleccionados del grupo que consiste en cobre, acero inoxidable, aluminio, níquel, titanio, carbono calcinado y una aleación de aluminio-cadmio, y preferiblemente aluminio.

El colector de corriente de electrodo positivo normalmente puede tener un grosor de 3 a 500  $\mu\text{m}$ .

50 El colector de corriente de electrodo positivo puede tener irregularidades finas formadas en una superficie del mismo para aumentar la adherencia del material activo de electrodo positivo. Por ejemplo, el colector de corriente de electrodo positivo puede usarse en cualquiera de diversas formas tales como una película, una hoja, una lámina, una red, un material poroso, una espuma y un material textil no tejido.

La capa de material activo de electrodo positivo puede incluir un material activo de electrodo positivo.

55 El material activo de electrodo positivo es un compuesto capaz de permitir la intercalación y la desintercalación reversibles de litio, y puede incluir específicamente un óxido compuesto de litio-metal de transición que contiene litio y uno o más metales de transición seleccionados del grupo que consiste en níquel, cobalto, manganeso y aluminio, y preferiblemente un óxido compuesto de litio-metal de transición que contiene litio y un metal de transición tal como níquel, cobalto y manganeso.

60 Más específicamente, el óxido compuesto de litio-metal de transición puede ser un óxido de litio-manganeso (por ejemplo,  $\text{LiMnO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , etc.), un óxido de litio-cobalto (por ejemplo,  $\text{LiCoO}_2$ , etc.), un óxido de litio-níquel (por ejemplo,  $\text{LiNiO}_2$ , etc.), un óxido de litio-níquel-manganeso (por ejemplo,  $\text{LiNi}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$  (en este caso,  $0 < Y < 1$ ),  $\text{LiMn}_2-z\text{Ni}_z\text{O}_4$  (en este caso,  $0 < Z < 2$ ), etc.), un óxido de litio-níquel-cobalto (por ejemplo,  $\text{LiNi}_{1-y_1}\text{Co}_{y_1}\text{O}_2$  (en este caso,  $0 < Y_1 < 1$ ), etc.), un óxido de litio-manganeso-cobalto (por ejemplo,  $\text{LiCo}_{1-y_2}\text{Mn}_{y_2}\text{O}_2$  (en este caso,  $0 < Y_2 < 1$ ),  $\text{LiMn}_2$

- 5  $z_1\text{Co}_{z_1}\text{O}_4$  (en este caso,  $0 < z_1 < 2$ ), etc.), un óxido de litio-níquel-manganeso-cobalto (por ejemplo,  $\text{Li}(\text{Ni}_p\text{Co}_q\text{Mn}_{r_1})\text{O}_2$  (en este caso,  $0 < p < 1$ ,  $0 < q < 1$ ,  $0 < r_1 < 1$  y  $p+q+r_1=1$ ),  $\text{Li}(\text{Ni}_{p_1}\text{Co}_{q_1}\text{Mn}_{r_2})\text{O}_4$  (en este caso,  $0 < p_1 < 2$ ,  $0 < q_1 < 2$ ,  $0 < r_2 < 2$  y  $p_1+q_1+r_2=2$ ), etc.) o un óxido de litio-níquel-cobalto-metal de transición (M) (por ejemplo,  $\text{Li}(\text{Ni}_{p_2}\text{Co}_{q_2}\text{Mn}_{r_3}\text{M}_{s_2})\text{O}_2$  (en este caso, M se selecciona del grupo que consiste en Al, Fe, V, Cr, Ti, Ta, Mg y Mo, y para  $p_2$ ,  $q_2$ ,  $r_3$  y  $s_2$ , que son fracciones atómicas de elementos que son independientes entre sí,  $0 < p_2 < 1$ ,  $0 < q_2 < 1$ ,  $0 < r_3 < 1$ ,  $0 < s_2 < 1$  y  $p_2+q_2+r_3+s_2=1$ ), etc.), o similares, y pueden incluirse uno cualquiera o más de estos compuestos. Entre estos, el óxido compuesto de litio-metal de transición puede ser  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiMnO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$ , un óxido de litio-níquel-manganeso-cobalto (por ejemplo,  $\text{Li}(\text{Ni}_{0,6}\text{Mn}_{0,2}\text{Co}_{0,2})\text{O}_2$ ,  $\text{Li}(\text{Ni}_{0,5}\text{Mn}_{0,3}\text{Co}_{0,2})\text{O}_2$ ,  $\text{Li}(\text{Ni}_{0,7}\text{Mn}_{0,15}\text{Co}_{0,15})\text{O}_2$ ,  $\text{Li}(\text{Ni}_{0,8}\text{Mn}_{0,1}\text{Co}_{0,1})\text{O}_2$ , etc.), un óxido de litio-níquel-cobalto-aluminio (por ejemplo,  $\text{Li}(\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05})\text{O}_2$ , etc.) o similares en aras de mejorar las características de capacidad y la estabilidad de una batería, y considerando que el control de los tipos y las razones de contenido de los elementos constituyentes del óxido compuesto de litio-metal de transición tiene un gran efecto sobre la mejora de las características de capacidad y la estabilidad de una batería, el óxido compuesto de litio-metal de transición puede ser  $\text{Li}(\text{Ni}_{0,6}\text{Mn}_{0,2}\text{Co}_{0,2})\text{O}_2$ ,  $\text{Li}(\text{Ni}_{0,5}\text{Mn}_{0,3}\text{Co}_{0,2})\text{O}_2$ ,  $\text{Li}(\text{Ni}_{0,7}\text{Mn}_{0,15}\text{Co}_{0,15})\text{O}_2$ ,  $\text{Li}(\text{Ni}_{0,8}\text{Mn}_{0,1}\text{Co}_{0,1})\text{O}_2$  o similares, y puede usarse uno cualquiera o una combinación de dos o más de los mismos.
- 10 El material activo de electrodo positivo puede incluirse en una cantidad del 80 % en peso al 99 % en peso y preferiblemente del 92 % en peso al 98,5 % en peso en la capa de material activo de electrodo positivo en aras de permitir que el material activo de electrodo positivo presente una capacidad suficiente.
- 15 La capa de material activo de electrodo positivo puede incluir un aglutinante y/o un material conductor además del material activo de electrodo positivo descrito anteriormente.
- 20 El aglutinante es un componente que ayuda en la unión del material activo, un material conductor y similares entre sí y a un colector de corriente, y específicamente, el aglutinante puede incluir uno o más seleccionados del grupo que consiste en poli(fluoruro de vinilideno), PVA, CMC, almidón, HPC, celulosa regenerada, polivinilpirrolidona, politetrafluoroetileno, polietileno, polipropileno, un monómero de etileno-propileno-dieno (EPDM), un EPDM sulfonado, SBR y caucho fluorado, y preferiblemente poli(fluoruro de vinilideno).
- 25 El aglutinante puede incluirse en una cantidad del 1 % en peso al 20 % en peso y preferiblemente del 1,2 % en peso al 10 % en peso en la capa de material activo de electrodo positivo en aras de garantizar una unión suficiente entre componentes tales como el material activo de electrodo positivo.
- 30 El material conductor puede usarse para complementar y mejorar la conductividad de la batería secundaria, y no está particularmente limitado siempre que no provoque ningún cambio químico en la batería y tenga conductividad. Específicamente, el material conductor puede incluir uno o más seleccionados del grupo que consiste en: grafito tal como grafito natural o grafito artificial; 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 metálica; un tubo conductor tal como un nanotubo de carbono; fluorocarbono; un polvo metálico tal como un polvo de aluminio o un polvo de níquel; una fibra corta monocristalina conductora tal como óxido de zinc o titanato de potasio; un óxido metálico conductor tal como óxido de titanio; y un derivado de polifenileno, y preferiblemente incluye negro de carbono en aras de mejorar la conductividad.
- 35 El material conductor puede incluirse en una cantidad del 1 % en peso al 20 % en peso y preferiblemente del 1,2 % en peso al 10 % en peso en la capa de material activo de electrodo positivo en aras de garantizar una conductividad eléctrica suficiente.
- 40 El grosor de la capa de material activo de electrodo positivo puede estar en el intervalo de 30  $\mu\text{m}$  a 400  $\mu\text{m}$  y preferiblemente de 50  $\mu\text{m}$  a 110  $\mu\text{m}$ .
- 45 El electrodo positivo puede fabricarse aplicando una suspensión de electrodo positivo que incluye un material activo de electrodo positivo y que incluye opcionalmente un aglutinante, un material conductor y un disolvente para formar una suspensión de electrodo positivo sobre el colector de corriente de electrodo positivo, y luego llevando a cabo secado y laminación.
- 50 El disolvente para formar una suspensión de electrodo positivo puede incluir un disolvente orgánico tal como N-metil-2-pirrolidona (NMP) y puede usarse en una cantidad que da como resultado una viscosidad deseable cuando se añaden el material activo de electrodo positivo y opcionalmente un aglutinante, un material conductor y similares. Por ejemplo, en la suspensión de electrodo positivo, el disolvente para formar una suspensión de electrodo positivo puede incluirse en una cantidad de manera que la concentración del contenido de sólidos que incluye el material activo de electrodo positivo y opcionalmente un aglutinante y un material conductor esté en el intervalo del 50 % en peso al 95 % en peso y preferiblemente del 70 % en peso al 90 % en peso.
- 55 El separador se usa para separar el electrodo negativo y el electrodo positivo y proporcionar un paso para la migración de iones de litio. Como separador, puede usarse sin particular limitación un separador comúnmente usado en una batería secundaria, y en particular, se prefiere un separador que presente baja resistencia a la migración de iones del electrolito y tenga una excelente capacidad de impregnación del electrolito. Específicamente, puede usarse
- 60
- 65

una película polimérica porosa, por ejemplo, una película polimérica porosa formada por 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 o un copolímero de etileno/metacrilato, o una estructura apilada que tiene dos o más capas de los mismos. Además, puede usarse un material textil no tejido poroso común, por ejemplo, un material textil no tejido fabricado de fibra de vidrio de alto punto de fusión, fibra de poli(tereftalato de etileno) o similares. Además, con el fin de garantizar la resistencia al calor o la resistencia mecánica, puede usarse un separador recubierto que incluye un componente cerámico o material polimérico y que está opcionalmente en una estructura de una sola capa o de múltiples capas.

Además, los ejemplos del electrolito usado en la presente invención pueden incluir un electrolito líquido orgánico, un electrolito líquido inorgánico, un electrolito polimérico sólido, un electrolito polimérico de tipo gel, un electrolito sólido inorgánico, un electrolito inorgánico de tipo fundido y similares que pueden usarse para fabricar una batería secundaria, pero la presente invención no se limita a los mismos.

Específicamente, el electrolito puede incluir un disolvente orgánico y una sal de litio.

Como disolvente orgánico, puede usarse sin particular limitación cualquier disolvente orgánico que pueda servir como medio a través del cual puedan moverse los iones implicados en la reacción eléctrica de una batería. Específicamente, como disolvente orgánico, puede usarse un disolvente a base de éster tal como acetato de metilo, acetato de etilo, gamma-butirolactona o ε-caprolactona, un disolvente a base de éter tal como dibutil éter o tetrahidrofurano, un disolvente a base de cetona tal como ciclohexanona, un disolvente a base de hidrocarburo aromático tal como benceno o fluorobenceno, un disolvente a base de carbonato tal como carbonato de dimetilo (DMC), carbonato de dietilo (DEC), carbonato de etilmetilo (EMC), carbonato de etileno (EC) o carbonato de propileno (PC), un disolvente a base de alcohol tal como alcohol etílico o alcohol isopropílico, un nitrilo tal como R-CN (R es un hidrocarburo C2-C20 lineal, ramificado o cíclico y puede contener un anillo aromático con dobles enlaces o un enlace éter), una amida tal como dimetilformamida, un dioxolano tal como 1,3-dioxolano, un sulfolano, o similares. Entre éstos, es preferible un disolvente a base de carbonato y es más preferible una mezcla de un carbonato cíclico que tiene alta conductividad iónica y alta constante dieléctrica, que es capaz de mejorar el rendimiento de carga/descarga de una batería (por ejemplo, carbonato de etileno, carbonato de propileno, etc.), y un compuesto de carbonato lineal que tiene baja viscosidad (por ejemplo, carbonato de etilmetilo, carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, etc.). En este caso, cuando el carbonato cíclico y el carbonato en cadena se mezclan y se usan en una razón en volumen que oscila desde aproximadamente 1:1 hasta aproximadamente 1:9, el rendimiento del electrolito puede ser excelente.

Como sal de litio, puede usarse sin particular limitación cualquier compuesto capaz de proporcionar los iones de litio usados en una batería secundaria de litio. Específicamente, como sal de litio, puede usarse  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiSbF}_6$ ,  $\text{LiAlO}_4$ ,  $\text{LiAlCl}_4$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ ,  $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_3)_2$ ,  $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ ,  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ ,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{LiI}$ ,  $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$  o similares. La sal de litio se usa preferiblemente a una concentración dentro del intervalo de 0,1 a 2,0 M. Cuando la concentración de la sal de litio satisface este intervalo, puesto que el electrolito tiene una conductividad y una viscosidad apropiadas, el rendimiento del electrolito puede ser excelente y los iones de litio pueden moverse eficazmente.

La batería secundaria puede fabricarse según un método convencional para fabricar una batería secundaria, interponiendo un separador entre el electrodo negativo y el electrodo positivo descritos anteriormente y luego inyectando un electrolito.

La batería secundaria de la presente invención es útil en el campo de dispositivos portátiles tales como teléfonos móviles, ordenadores portátiles, cámaras digitales y vehículos eléctricos (VE) tales como vehículos híbridos eléctricos (VHE), y preferiblemente es particularmente útil como batería constituyente para un módulo de batería de tamaño mediano a grande. Por tanto, la presente invención también proporciona un módulo de batería de tamaño mediano a grande que incluye la batería secundaria como batería unitaria.

Un módulo de batería de tamaño mediano a grande de este tipo es preferiblemente aplicable a una fuente de alimentación que requiere alta salida y gran capacidad, tal como un VE, un VHE o un dispositivo de almacenamiento de energía.

A continuación en el presente documento, se describirán en detalle realizaciones a modo de ejemplo de la presente invención de modo que los expertos habituales en la técnica puedan implementar fácilmente la presente invención. Sin embargo, la presente invención puede implementarse de diversas formas diferentes y no se limita a las realizaciones descritas en el presente documento.

## Ejemplos

### Ejemplo 1: Fabricación de material activo de electrodo negativo compuesto

Como partículas de núcleo a base de silicio, se proporcionaron partículas de  $\text{Mg}_{0,1}\text{SiO}$  (diámetro de partícula

promedio ( $D_{50}$ ): 6  $\mu\text{m}$ ) dopadas con Mg.

Se depositó metano, que es un gas de hidrocarburo, sobre las partículas de núcleo a base de silicio mediante CVD a 950 °C, formando una capa de recubrimiento de carbono interior sobre la partícula de núcleo a base de silicio. La capa de recubrimiento de carbono interior formada tenía un peso del 5 % en peso basado en el peso total de la partícula de núcleo a base de silicio y la capa de recubrimiento de carbono interior.

Se mezclaron las partículas de núcleo a base de silicio sobre las que se formó la capa de recubrimiento de carbono interior, CMC como material precursor para formar una capa de recubrimiento de carbono exterior, SWCNT y negro de carbono esférico (diámetro de partícula promedio ( $D_{50}$ ): 0,1  $\mu\text{m}$ ) como material de reticulación en una razón en peso de 98,85:0,09:0,06:1,00.

Los SWCNT tenían una longitud promedio de 5  $\mu\text{m}$  y un diámetro promedio de 5 nm, y la razón de la longitud promedio con respecto al diámetro promedio fue de 1.000.

Se sometió a tratamiento térmico la mezcla anterior mediante un método de secado por pulverización. Específicamente, se pulverizó la mezcla en una cámara de secado a través de un pulverizador mientras se inyectaba gas de argón a 200 °C en la cámara de secado y, por tanto, se sometió a tratamiento térmico a alta velocidad. Se recogió la mezcla sometida a tratamiento térmico para obtener un material activo de electrodo negativo compuesto del ejemplo 1.

En el material activo de electrodo negativo compuesto del ejemplo 1, se formó una capa de recubrimiento de carbono exterior sobre la capa de recubrimiento de carbono interior, algunos de los SWCNT formaron primeros SWCNT que están en contacto con la capa de recubrimiento de carbono exterior y sobresalen de la capa de recubrimiento de carbono exterior, y como el resto de los SWCNT formaron segundos SWCNT que están separados de la capa de recubrimiento de carbono exterior, se formó una estructura conductora. Como los primeros SWCNT se reticularon con al menos uno de los segundos SWCNT mediante el material de reticulación, los primeros SWCNT quedaron conectados con la estructura conductora. Además, los primeros SWCNT se reticularon entre sí y los segundos SWCNT se reticularon entre sí a través del material de reticulación.

El material activo de electrodo negativo compuesto incluía la partícula de núcleo a base de silicio sobre la que se formó la capa de recubrimiento de carbono interior, la capa de recubrimiento de carbono exterior, los SWCNT (los primeros SWCNT y los segundos SWCNT) y el material de reticulación en una razón en peso de 98,87:0,07:0,06:1.

Además, el contenido de oxígeno en la capa de recubrimiento de carbono exterior fue del 45 % en peso basado en el peso total de la capa de recubrimiento de carbono exterior. El contenido de oxígeno en la capa de recubrimiento de carbono exterior se determinó a través de la obtención de perfiles de profundidad por XPS. Usando un perfil de profundidad por XPS, se determinó el límite entre la capa de recubrimiento de carbono interior y la capa de recubrimiento de carbono exterior basándose en si se detectaba oxígeno o no, y se determinó el contenido de oxígeno en la capa de recubrimiento de carbono exterior.

## Ejemplo 2: Fabricación de material activo de electrodo negativo compuesto

Se fabricó un material activo de electrodo negativo compuesto del ejemplo 2 de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se mezclaron las partículas de núcleo a base de silicio sobre las que se formó una capa de recubrimiento de carbono interior, CMC como material precursor para formar una capa de recubrimiento de carbono exterior, SWCNT y negro de carbono esférico (diámetro de partícula promedio ( $D_{50}$ ): 0,1  $\mu\text{m}$ ) como material de reticulación en una razón en peso de 98,25:0,45:0,30:1,00.

El material activo de electrodo negativo compuesto incluía la partícula de núcleo a base de silicio sobre la que se formó la capa de recubrimiento de carbono interior, una capa de recubrimiento de carbono exterior, los SWCNT (primeros SWCNT y segundos SWCNT) y el material de reticulación en una razón en peso de 98,34:0,36:0,30:1.

## Ejemplo 3: Fabricación de material activo de electrodo negativo compuesto

Se fabricó un material activo de electrodo negativo compuesto del ejemplo 3 de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se mezclaron las partículas de núcleo a base de silicio sobre las que se formó una capa de recubrimiento de carbono interior, CMC como material precursor para formar una capa de recubrimiento de carbono exterior, SWCNT y negro de carbono esférico (diámetro de partícula promedio ( $D_{50}$ ): 0,1  $\mu\text{m}$ ) como material de reticulación en una razón en peso de 97,85:0,09:0,06:2,00.

El material activo de electrodo negativo compuesto incluía la partícula de núcleo a base de silicio sobre la que se formó la capa de recubrimiento de carbono interior, una capa de recubrimiento de carbono exterior, los SWCNT (primeros SWCNT y segundos SWCNT) y el material de reticulación en una razón en peso de 97,87:0,07:0,06:2.

Ejemplo 4: Fabricación de material activo de electrodo negativo compuesto

Se fabricó un material activo de electrodo negativo compuesto del ejemplo 4 de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se mezclaron las partículas de núcleo a base de silicio sobre las que se formó una capa de recubrimiento de carbono interior, CMC como material precursor para formar una capa de recubrimiento de carbono exterior, SWCNT y negro de carbono esférico (diámetro de partícula promedio ( $D_{50}$ ): 0,1  $\mu\text{m}$ ) como material de reticulación en una razón en peso de 97,5:0,9:0,6:1,0.

El material activo de electrodo negativo compuesto incluía la partícula de núcleo a base de silicio sobre la que se formó la capa de recubrimiento de carbono interior, una capa de recubrimiento de carbono exterior, los SWCNT (primeros SWCNT y segundos SWCNT) y el material de reticulación en una razón en peso de 97,68:0,72:0,60:1.

Ejemplo 5: Fabricación de material activo de electrodo negativo compuesto

Se fabricó un material activo de electrodo negativo compuesto del ejemplo 5 de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se mezclaron las partículas de núcleo a base de silicio sobre las que se formó una capa de recubrimiento de carbono interior, CMC como material precursor para formar una capa de recubrimiento de carbono exterior, SWCNT y negro de carbono esférico (diámetro de partícula promedio ( $D_{50}$ ): 0,1  $\mu\text{m}$ ) como material de reticulación en una razón en peso de 98,8875:0,0675:0,0450:1,0000.

El material activo de electrodo negativo compuesto incluía la partícula de núcleo a base de silicio sobre la que se formó la capa de recubrimiento de carbono interior, una capa de recubrimiento de carbono exterior, los SWCNT (primeros SWCNT y segundos SWCNT) y el material de reticulación en una razón en peso de 98,90:0,05:0,05:1.

Ejemplo 6: Fabricación de material activo de electrodo negativo compuesto

Se fabricó un material activo de electrodo negativo compuesto del ejemplo 6 de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se mezclaron las partículas de núcleo a base de silicio sobre las que se formó una capa de recubrimiento de carbono interior, CMC como material precursor para formar una capa de recubrimiento de carbono exterior, SWCNT y negro de carbono esférico (diámetro de partícula promedio ( $D_{50}$ ): 0,1  $\mu\text{m}$ ) como material de reticulación en una razón en peso de 95,85:0,09:0,06:4,00.

El material activo de electrodo negativo compuesto incluía la partícula de núcleo a base de silicio sobre la que se formó la capa de recubrimiento de carbono interior, una capa de recubrimiento de carbono exterior, los SWCNT (primeros SWCNT y segundos SWCNT) y el material de reticulación en una razón en peso de 95,87:0,07:0,06:4.

Ejemplo 7: Fabricación de material activo de electrodo negativo compuesto

Se fabricó un material activo de electrodo negativo compuesto del ejemplo 7 de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se mezclaron las partículas de núcleo a base de silicio sobre las que se formó una capa de recubrimiento de carbono interior, CMC como material precursor para formar una capa de recubrimiento de carbono exterior, SWCNT y negro de carbono esférico (diámetro de partícula promedio ( $D_{50}$ ): 0,1  $\mu\text{m}$ ) como material de reticulación en una razón en peso de 99,15:0,09:0,06:0,70.

El material activo de electrodo negativo compuesto incluía la partícula de núcleo a base de silicio sobre la que se formó la capa de recubrimiento de carbono interior, una capa de recubrimiento de carbono exterior, los SWCNT (primeros SWCNT y segundos SWCNT) y el material de reticulación en una razón en peso de 99,17:0,07:0,06:0,70.

Ejemplo comparativo 1: Fabricación de material activo de electrodo negativo

Se mezclaron las partículas de núcleo a base de silicio usadas en el ejemplo 1, sobre las que se formó una capa de recubrimiento de carbono interior, CMC como material precursor para formar una capa de recubrimiento de carbono exterior, SWCNT y negro de carbono esférico (diámetro de partícula promedio ( $D_{50}$ ): 0,1  $\mu\text{m}$ ) como material de reticulación en una razón en peso de 98,85:0,09:0,06:1,00, y de ese modo se obtuvo un material activo de electrodo negativo del ejemplo comparativo 1. En el caso del material activo de electrodo negativo del ejemplo comparativo 1, puesto que no se realizó tratamiento térmico, no se formaron una estructura conductora ni una capa de recubrimiento de carbono exterior.

Ejemplo comparativo 2: Fabricación de material activo de electrodo negativo

Se fabricó un material activo de electrodo negativo del ejemplo comparativo 2 de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se mezclaron las partículas de núcleo a base de silicio sobre las que se formó una capa de recubrimiento de carbono interior, CMC como material precursor para formar una capa de recubrimiento de carbono exterior y SWCNT en una razón en peso de 99,85:0,09:0,06 y no se usó ningún material de reticulación.

En el caso del material activo de electrodo negativo del ejemplo comparativo 2, puesto que los SWCNT en el material activo de electrodo negativo estaban unidos a toda la superficie del material activo de electrodo negativo y no se usó ningún material de reticulación para la reticulación de dos o más SWCNT entre sí, no se formó una estructura conductora.

5

Ejemplo comparativo 3: Fabricación de material activo de electrodo negativo

Se fabricó un material activo de electrodo negativo del ejemplo comparativo 3 de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se mezclaron las partículas de núcleo a base de silicio sobre las que se formó una capa de recubrimiento de carbono interior y negro de carbono (diámetro de partícula promedio ( $D_{50}$ ): 0,1  $\mu\text{m}$ ) en una razón en peso de 99:1 y no se usaron ningún material precursor para formar una capa de recubrimiento de carbono exterior ni SWCNT.

10

En el caso del material activo de electrodo negativo del ejemplo comparativo 3, no se formaron una capa de recubrimiento de carbono exterior ni una red conductora formada por los SWCNT.

15

Ejemplo comparativo 4: Fabricación de material activo de electrodo negativo

Se fabricó un material activo de electrodo negativo realizando tratamiento térmico de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se mezclaron las partículas de núcleo a base de silicio sobre las que se formó una capa de recubrimiento de carbono interior, CMC como material precursor para formar una capa de recubrimiento de carbono exterior y SWCNT en una razón en peso de 98,85:0,09:0,06 y no se usó ningún material de reticulación. El material activo de electrodo negativo incluía la partícula de núcleo a base de silicio, una capa de recubrimiento de carbono exterior y los SWCNT en una razón en peso de 98,87:0,07:0,06.

20

25

Posteriormente, se mezclaron el material activo de electrodo negativo y el material de reticulación usado en el ejemplo 1 en una razón en peso de 99:1 y se usaron como material activo de electrodo negativo del ejemplo comparativo 4.

30

Tal como se describirá a continuación, en el caso del ejemplo comparativo 4, puesto que se realizó tratamiento térmico sin ningún material de reticulación, los SWCNT estaban unidos a toda la capa de recubrimiento de carbono exterior y, por tanto, incluso después de añadir por separado un material de reticulación, no pudieron formarse ni la estructura reticulada ni la estructura conductora buscadas en la presente invención.

35

En el presente documento, la longitud promedio y el diámetro promedio de los SWCNT se midieron mediante los métodos descritos a continuación.

1) Longitud promedio

40

Se diluyó 1.000x en agua una disolución en la que se añadieron a agua los SWCNT y la CMC usados en los ejemplos y ejemplos comparativos, en una razón en peso de 40:60 (el contenido de sólidos es del 1 % en peso basado en el peso total de la disolución). Posteriormente, se hicieron pasar 20 ml de la disolución diluida a través de un filtro, y se secó el filtro que contenía el residuo de SWCNT. Después de tomar 100 imágenes del filtro seco con un SEM, se midieron las longitudes de los SWCNT usando el software ImageJ, y se tomó un valor promedio de las longitudes como longitud promedio de los SWCNT.

45

2) Diámetro promedio

Se diluyó 1.000x en agua una disolución en la que se añadieron a agua los SWCNT y la CMC usados en los ejemplos y ejemplos comparativos, en una razón en peso de 40:60 (el contenido de sólidos es del 1 % en peso basado en el peso total de la disolución). Se aplicó una gota de la disolución diluida sobre una rejilla de TEM y se secó la rejilla de TEM. Se observó la rejilla de TEM seca con un instrumento de TEM (H7650 fabricado por Hitachi High-Tech Corporation) y se midió el diámetro promedio de los SWCNT.

50

**Ejemplo experimental**

55

Ejemplo experimental 1: Evaluación basada en observación por SEM

<Fabricación de electrodo negativo>

60

Se mezclaron el material activo de electrodo negativo compuesto fabricado en el ejemplo 1 y grafito natural (diámetro de partícula promedio ( $D_{50}$ ): 15  $\mu\text{m}$ ) como material activo a base de carbono en una razón en peso de 15:85 y se proporcionaron como material de electrodo negativo.

65

Se mezclaron el material de electrodo negativo, SBR como aglutinante y CMC como espesante en una razón en peso de 98:1:1 y se añadieron a agua destilada usada como disolvente para formar una suspensión de electrodo

negativo, y de ese modo se obtuvo una suspensión de electrodo negativo.

Después de aplicar la suspensión de electrodo negativo, con una cantidad de carga de 3 mAh/cm<sup>2</sup>, sobre un lado de un colector de corriente de cobre (grosor: 15 μm) usado como colector de corriente de electrodo negativo, se prensó con rodillo la suspensión y luego se secó en un horno de vacío a 130 °C durante 10 horas para formar una capa de material activo de electrodo negativo (grosor: 42 μm), y se usó el resultante como electrodo negativo del ejemplo 1 (grosor de electrodo negativo: 57 μm, área: 1,4875 cm<sup>2</sup>, circular).

Además, se fabricó un electrodo negativo del ejemplo comparativo 4 de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se usó el material activo de electrodo negativo del ejemplo comparativo 4 en lugar del material activo de electrodo negativo compuesto del ejemplo 1.

<Observación por SEM>

Se observaron los electrodos negativos fabricados en el ejemplo 1 y el ejemplo comparativo 4 con un SEM (fabricado por JEOL Ltd.).

En la figura 2 se muestra una imagen de SEM del electrodo negativo del ejemplo 1 y en la figura 3 se muestra una imagen de SEM del electrodo negativo del ejemplo comparativo 4.

Haciendo referencia a las figuras 2 y 3, puede observarse que, en el material activo de electrodo negativo compuesto del ejemplo 1, se formaron primeros SWCNT de manera que una parte del cuerpo de los mismos está en contacto con una capa de recubrimiento de carbono exterior y el resto del cuerpo que no está en contacto con la capa de recubrimiento de carbono exterior está separado y sobresale de la capa de recubrimiento de carbono exterior, y los primeros SWCNT y los segundos SWCNT se reticularon entre sí mediante el material de reticulación y, por tanto, se formó una estructura conductora. Por otro lado, puede observarse que, basándose en la observación de que los SWCNT están unidos a toda la superficie de una capa de recubrimiento de carbono exterior y el negro de carbono está presente independientemente en el material activo de electrodo negativo del ejemplo comparativo 4, no se formaron ni la estructura conductora ni la estructura reticulada buscadas en la presente invención.

#### Ejemplo experimental 2: Evaluación de las características de vida útil

<Fabricación de electrodo negativo>

Se mezclaron el material activo de electrodo negativo compuesto fabricado en el ejemplo 1 y grafito natural (diámetro de partícula promedio (D<sub>50</sub>): 15 μm) como material activo a base de carbono en una razón en peso de 15:85 y se proporcionaron como material de electrodo negativo.

Se mezclaron el material de electrodo negativo, SBR como aglutinante y CMC como espesante en una razón en peso de 98:1:1 y se añadieron a agua destilada usada como disolvente para formar una suspensión de electrodo negativo, y de ese modo se obtuvo una suspensión de electrodo negativo.

Después de aplicar la suspensión de electrodo negativo, con una cantidad de carga de 3 mAh/cm<sup>2</sup>, sobre un lado de un colector de corriente de cobre (grosor: 15 μm) usado como colector de corriente de electrodo negativo, se prensó con rodillo la suspensión y luego se secó en un horno de vacío a 130 °C durante 10 horas para formar una capa de material activo de electrodo negativo (grosor: 42 μm), y se usó el resultante como electrodo negativo del ejemplo 1 (grosor de electrodo negativo: 57 μm, área: 1,4875 cm<sup>2</sup>, circular).

Además, se fabricaron los electrodos negativos de los ejemplos 2 a 7 y los ejemplos comparativos 1 a 4 de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se usaron respectivamente los materiales activos de electrodo negativo compuestos de los ejemplos 2 a 7 y los ejemplos comparativos 1 a 4 en lugar del material activo de electrodo negativo compuesto del ejemplo 1.

<Fabricación de batería secundaria>

Se usó una película delgada de metal de litio circular que tenía un área de 1,7671 cm<sup>2</sup> como electrodo positivo.

Después de interponer un separador de polietileno poroso entre cada uno de los electrodos negativos fabricados en los ejemplos 1 a 7 y los ejemplos comparativos 1 a 4 y el electrodo positivo, se inyectó un electrolito, y de ese modo se fabricó una semicelda secundaria de tipo botón.

Como electrolito, se usó una disolución preparada disolviendo, en un disolvente en el que se mezclan EMC y EC en una razón en volumen de 7:3, carbonato de vinileno (VC) a una concentración del 0,5 % en peso y luego LiPF<sub>6</sub> a una concentración de 1 M.

<Evaluación de la tasa de retención de capacidad>

Se evaluaron las tasas de retención de capacidad por ciclo de las baterías secundarias fabricadas en los ejemplos 1 a 7 y los ejemplos comparativos 1 a 4 usando un dispositivo electroquímico de carga/descarga.

Se evaluaron las tasas de retención de capacidad por ciclo mientras se cargaba y descargaba a 0,1 C en los ciclos primero y segundo y a 0,5 C desde el tercer ciclo (condiciones de carga: CC/CV, 5 mV/0,005 C de corte; condiciones de descarga: CC, 1,5 V de corte).

Se calcularon las tasas de retención de capacidad de la siguiente manera.

$$\text{Tasa de retención de capacidad (\%)} = \left\{ \frac{\text{capacidad de descarga en el } N^{\text{ésimo}} \text{ ciclo}}{\text{capacidad de descarga en el primer ciclo}} \right\} \times 100$$

(En el presente documento, N es un número entero mayor de o igual a 1)

En la siguiente tabla 1 se muestran las tasas de retención de capacidad en el 50º ciclo (%).

[Tabla 1]

	Tasa de retención de capacidad en el 50º ciclo (%)
Ejemplo 1	97,5
Ejemplo 2	98,1
Ejemplo 3	97,4
Ejemplo 4	92,3
Ejemplo 5	92,0
Ejemplo 6	92,9
Ejemplo 7	93,8
Ejemplo comparativo 1	84,9
Ejemplo comparativo 2	89,9
Ejemplo comparativo 3	79,5
Ejemplo comparativo 4	88,9

Haciendo referencia a la tabla 1, puede observarse que, en comparación con los ejemplos comparativos 1 a 4, los electrodos negativos y las baterías secundarias de los ejemplos 1 a 7, en los que se usó un material activo de electrodo negativo compuesto, muestran tasas de retención de capacidad por ciclo excelentes y mejoradas.

**Descripción de números de referencia**

10: material activo de electrodo negativo compuesto

100: partícula de núcleo a base de silicio

200: capa de recubrimiento de carbono exterior

300: primer nanotubo de carbono de pared simple

400: estructura conductora

450: segundo nanotubo de carbono de pared simple

500: material de reticulación

600: capa de recubrimiento de carbono interior

REIVINDICACIONES

1. Material activo de electrodo negativo compuesto, que comprende:
- 5 una partícula de núcleo a base de silicio;
- una capa de recubrimiento de carbono exterior posicionada sobre la partícula de núcleo a base de silicio;
- 10 primeros nanotubos de carbono de pared simple en contacto con la capa de recubrimiento de carbono exterior, en el que los primeros nanotubos de carbono de pared simple sobresalen de la capa de recubrimiento de carbono exterior;
- una estructura conductora separada de la capa de recubrimiento de carbono exterior y que incluye segundos nanotubos de carbono de pared simple; y
- 15 un material de reticulación unido al primer nanotubo de carbono de pared simple y a al menos uno de los segundos nanotubos de carbono de pared simple,
- en el que el al menos uno de los segundos nanotubos de carbono de pared simple está reticulado con el primer nanotubo de carbono de pared simple mediante el material de reticulación,
- 20 en el que la estructura conductora y el primer nanotubo de carbono de pared simple están conectados entre sí,
- en el que el material de reticulación es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en negro de carbono, grafito natural y grafito artificial, y
- 25 en el que la capa de recubrimiento de carbono exterior contiene oxígeno en una cantidad, medida según la descripción, del 35 % en peso al 55 % en peso.
- 30
2. Material activo de electrodo negativo compuesto según la reivindicación 1, en el que la partícula de núcleo a base de silicio comprende un compuesto representado por la siguiente fórmula química 1:
- [Fórmula química 1]
- 35  $M_xSiO_y$
- en el que, en la fórmula química 1, M es uno o más seleccionados del grupo que consiste en Li, Mg y Al, y  $0 \leq x \leq 0,4$  y  $0 \leq y < 2$ .
- 40
3. Material activo de electrodo negativo compuesto según la reivindicación 1, que comprende además una capa de recubrimiento de carbono interior formada entre la partícula de núcleo a base de silicio y la capa de recubrimiento de carbono exterior.
- 45
4. Material activo de electrodo negativo compuesto según la reivindicación 1, en el que la suma de pesos de los primeros nanotubos de carbono de pared simple y los segundos nanotubos de carbono de pared simple es del 0,04 % en peso al 0,7 % en peso basado en el material activo de electrodo negativo compuesto.
- 50
5. Material activo de electrodo negativo compuesto según la reivindicación 1, en el que el material de reticulación se incluye en una cantidad del 0,6 % en peso al 5 % en peso en el material activo de electrodo negativo compuesto.
6. Material activo de electrodo negativo compuesto según la reivindicación 1, en el que el material de reticulación es esférico.
- 55
7. Material activo de electrodo negativo compuesto según la reivindicación 1, en el que el diámetro de partícula promedio  $D_{50}$ , definido como un diámetro de partícula correspondiente a un volumen acumulado del 50 % en la curva de distribución de diámetros de partícula y medido según la descripción del material de reticulación, está en un intervalo de 0,01  $\mu\text{m}$  a 3  $\mu\text{m}$ .
- 60
8. Material activo de electrodo negativo compuesto según la reivindicación 1, en el que la razón de la suma de pesos de los primeros nanotubos de carbono de pared simple y los segundos nanotubos de carbono de pared simple con respecto al peso del material de reticulación está en un intervalo de 1:99 a 40:60.
- 65
9. Método de fabricación del material activo de electrodo negativo compuesto según la reivindicación 1, que comprende:

mezclar partículas de núcleo a base de silicio, un material precursor para formar la capa de recubrimiento de carbono exterior, al menos dos nanotubos de carbono de pared simple y el material de reticulación para formar una mezcla; y

5  
someter a tratamiento térmico la mezcla,  
en el que someter a tratamiento térmico la mezcla se lleva a cabo mediante un procedimiento de secado por pulverización, en el que la temperatura de un gas inerte de secado por pulverización está en el intervalo de 150 °C a 350 °C,

y

15  
en el que el material precursor para formar la capa de recubrimiento de carbono exterior es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en carboximetilcelulosa, metilcelulosa, hidroxipropilcelulosa, metilhidroxipropilcelulosa, etilhidroxietilcelulosa, metiletilhidroxietilcelulosa y goma de celulosa.

10. Método según la reivindicación 9, que comprende además, antes de mezclar, formar la capa de recubrimiento de carbono interior sobre la partícula de núcleo a base de silicio,

20  
en el que formar la capa de recubrimiento de carbono interior se lleva a cabo mediante un método de deposición química en fase de vapor usando al menos un tipo de gas de hidrocarburo seleccionado del grupo que consiste en metano, etano y acetileno.

25 11. Electrodo negativo que comprende:

un colector de corriente de electrodo negativo; y

30  
una capa de material activo de electrodo negativo formada sobre el colector de corriente de electrodo negativo,

en el que la capa de material activo de electrodo negativo comprende:

35  
un material de electrodo negativo que comprende el material activo de electrodo negativo compuesto según la reivindicación 1;

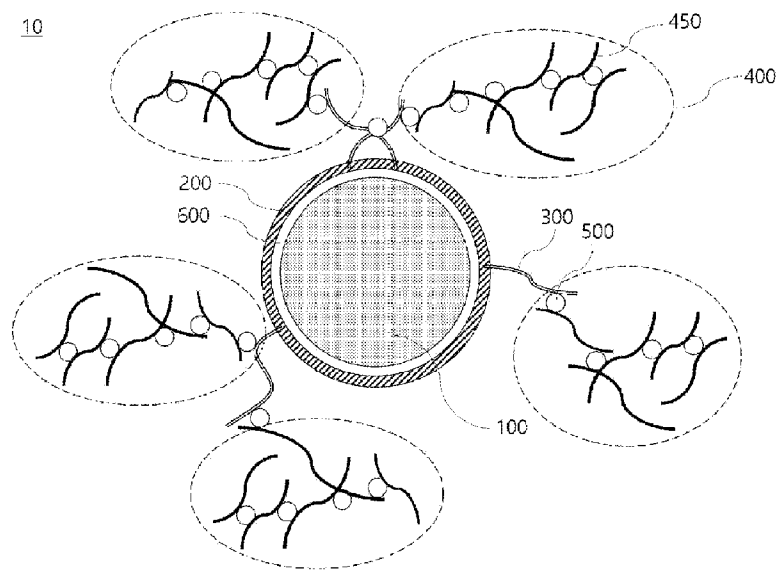
un aglutinante; y

40  
un material conductor.

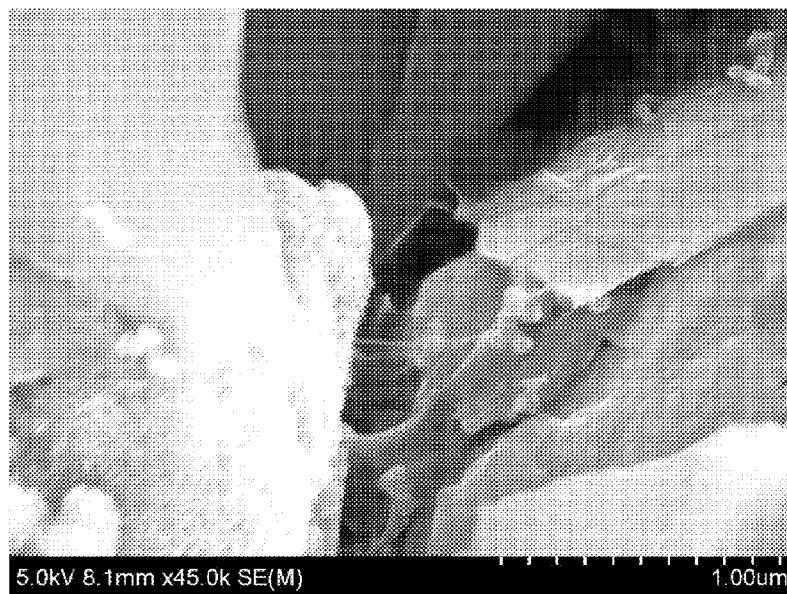
12. Electrodo negativo según la reivindicación 11, en el que el material de electrodo negativo comprende además un material activo a base de carbono, y el material de electrodo negativo comprende el material activo de electrodo negativo compuesto y el material activo a base de carbono en una razón en peso que oscila desde 1:99 hasta 35:65.

45

[FIG. 1]



[FIG. 2]



[FIG. 3]

